

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров
на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Промышленная безопасность получения водного раствора ацетата
хрома**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Кривенко Ирины Владимировны

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Т.А.Байбурдов
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

А.Б.Шиповская
инициалы, фамилия

Саратов 2018

ВВЕДЕНИЕ

Уксусная кислота, CH_3COOH , бесцветная горючая жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде. Имеет характерный кислый вкус, проводит электрический ток.

Уксусная кислота была единственной, которую знали древние греки. Отсюда и ее название: "оксос" - кислое, кислый вкус. Уксусная кислота - это простейший вид органических кислот, которые являются неотъемлемой частью растительных и животных жиров. Этановая кислота принимает участие в обменных процессах, осуществляющихся в организме человека. Кислую жидкость, кроме того, используют для приготовления консервации, маринадов. Определенные свойства продукта делают его незаменимым во множестве химических соединений, средствах бытового значения.

Уксусная кислота – горючая жидкость 3 класса опасности с резким запахом (приложение 1 №116-ФЗ от 21.07.97) ПДК паров в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м^3 , в атмосферном воздухе – $0,2/0,06 \text{ мг}$. Пары раздражают органы дыхания; попадание в глаза и на кожу вызывает ожоги. Выброс при аварии больших количеств уксусной кислоты ведет к интоксикации людей, наносит вред окружающей среде. При выбросе возможны взрывы, пожары, что также наносит ущерб окружающей среде и может привести к поражению людей. Поэтому его хранение и транспортировка требуют особых мер предосторожности и являются предметом техносферной безопасности предприятия.

Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Действие уксусной кислоты на биологические ткани зависит от степени ее разбавления водой. Опасными считаются растворы, в которых концентрация кислоты превышает 30 %. Концентрированная уксусная кислота способна вызывать химические ожоги, инициирующие развитие коагуляционных некрозов прилегающих тканей.

При работе с уксусной кислотой следует применять индивидуальные средства защиты (фильтрующие противогазы марок А1Р1).

Токсикологические свойства уксусной кислоты не зависят от способа, которым она была получена. Смертельная доза составляет примерно 20 мл. Последствиями приема концентрированной уксусной кислоты являются тяжелый ожог слизистой оболочки полости рта, глотки, пищевода и желудка; последствия всасывания уксусной эссенции - ацидоз, гемолиз, гемоглобинурия, нарушение свертываемости крови, сопровождающееся тяжелыми желудочно-кишечными кровотечениями. Характерно значительное сгущение крови из-за потери плазмы через обожженную слизистую оболочку, что может вызвать шок. К опасным осложнениям отравления уксусной эссенцией относятся острая почечная недостаточность и токсическая дистрофия печени.

Целью работы является разработка мероприятий по уменьшению риска аварий и обеспечение безопасности при получении ацетат хрома на Саратовском ООО "АКРИПОЛ", а также выработка технически и экономически обоснованных предложений по оптимизации производства и обеспечение безопасности сотрудников при работе с уксусной кислотой.

Раздел 1. Общие сведения об ацетате хрома

Водный раствор ацетата хрома является малоопасным веществом, темно-зеленого цвета. Экологически безвредный продукт, подвергается биологическому разложению, не образуя вредных веществ. Эмпирическая формула $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$.

ОСОБЕННОСТИ

Совместим с большинством используемых гелеобразующих составов (на основе полиакриламидов, полисахаридов). Способствует образованию прочных эластичных гелей. Путем варьирования концентрацией можно управлять скоростью и динамикой сшивки;

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Ацетат хрома по степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относится к умеренно опасным веществам (третий класс опасности). В соответствии с ГОСТ 12.1.005 и ГН 2.2.5.1313-03 ПДК в воздухе рабочей зоны ацетата хрома по Cr_3^+ составляет 3/1 мг/м³.

Предельно допустимая концентрация ацетата хрома в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03 (по Cr_3^+) составляет 0,5 мг/л.

Водный раствор ацетата хрома пожаро- и взрывобезопасен. При воздействии высоких температур может выделять уксусную кислоту.

Ацетат хрома, водный раствор обладает раздражающим действием, поражает слизистые глаз и верхних дыхательных путей, раздражающе действует на кожу.

При попадании продукта на кожу, его необходимо удалить водой с мылом; при попадании в глаза - промыть проточной водой в течение 15 минут, в

случае необходимости обратиться к врачу; при вдыхании – вывести пострадавшего на свежий воздух, обеспечить покой, тепло; при поступлении через рот – обильное питье воды, активированный уголь, солевое слабительное.

ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ

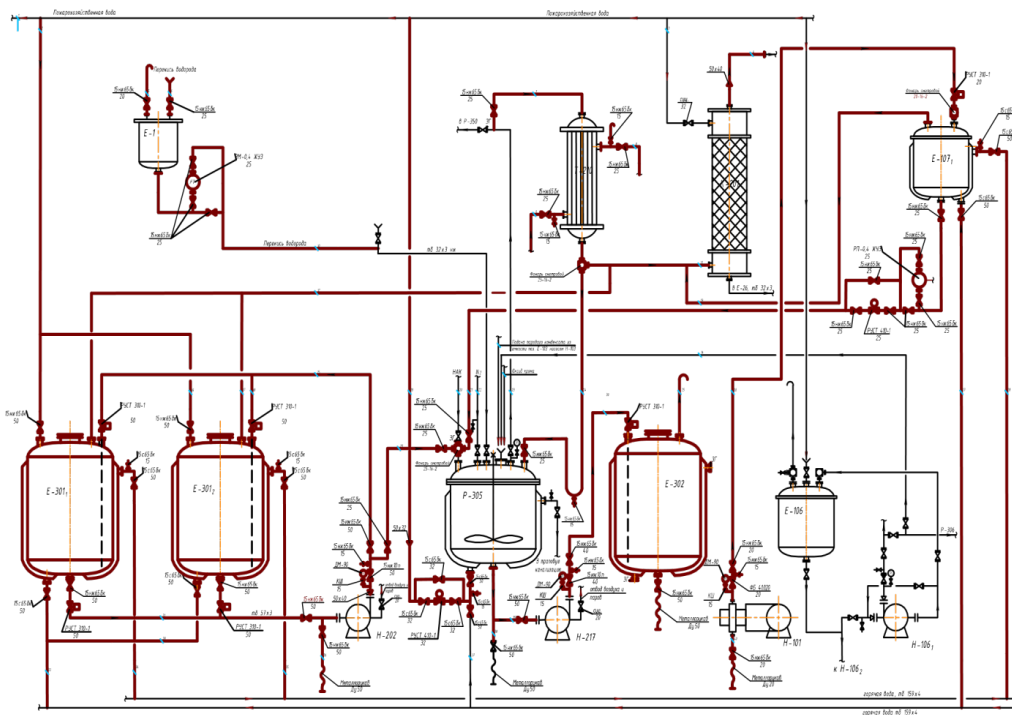
Транспортируют всеми видами транспорта, в крытых транспортных средствах, в соответствии с правилами перевозок грузов. Гарантийный срок хранения Ацетата хрома составляет 12 месяцев со дня изготовления.

Раздел 2. Получение ацетат хрома

Прием и подготовка сырья и вспомогательных веществ

Сырье, поступающее в цех, должно соответствовать требованиям ГОСТ и ТУ. Перед приемом сырье подвергается аналитическому контролю. Сырье и материалы, для которых не предусмотрены обязательные для проверки показатели, принимаются в производство на основании паспорта завода-изготовителя. Паровой конденсат получают в корпусе 393 на узле подготовки горячей воды и парового конденсата. Возможен прием конденсата из корпуса 366. Уксусная кислота поступает на установку в автоцистерне или контейнерах вместимостью 1,0 м³ и перекачивается насосом поз. Н-202 в приемную емкость поз. Е-301_{1,2} вместимостью 16 м³, где и хранится. Формалин поступает на установку в контейнерах вместимостью 1,0 м³ и хранится в производственном помещении на отметке 0.000.

Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема производства раствора ацетата хрома.



Перекись водорода получают со склада предприятия в полиэтиленовых канистрах вместимостью 30 дм³ и хранят на складе цеха.

Оксид хрома (VI) поступает в железных бочках по 50 кг и хранится в специальном помещении с вентиляцией.

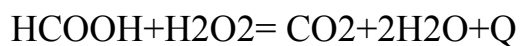
Приготовление реакционной смеси

Процесс получения водного раствора ацетата хрома происходит в реактор поз. Р-305, представляющий собой вертикальный цилиндрический эмалированный аппарат вместимостью 3,2 м³, оборудованный мешалкой и рубашкой, в которую подается холодная вода для съема тепла реакции. В реактор поз. Р-305 из мерной емкости поз. Е-106 насосом поз. Н-106 закачивается расчетный объем пожарохозяйственной воды. Емкость поз. Е-106, представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат вместимостью 2,5 м³. Вода в мерную емкость поз. Е-106 принимается из цехового коллектора по трубопроводу, имеющему разрыв струи. Контроль принимаемой пожарохозяйственной воды осуществляется по уровнемеру установленной на емкости поз. Е-106. Допускается использовать для приготовления реакционной смеси паровой конденсат. Расчетный объем парового конденсата закачивается из емкости поз. Е-103 насосом поз. Н-103. Контроль принимаемого объема конденсата осуществляется по уровнемеру емкости поз. Е-103.

Затем из емкости поз. Е-301_{1,2} насосом поз. Н-202 в реактор поз. Р-305 закачивается расчетный объем уксусной кислоты. Далее через люк реактора загружается расчетная масса оксида хрома (VI). Люк по окончании загрузки закрывается, включается мешалка, и реакционная масса перемешивается в течение 20-30 мин.

Восстановление хрома (VI) формалином и перекисью водорода





Расчетное количество формалина дозировочным насосом поз. Н-101 закачивается из полиэтиленовых контейнеров в емкость поз. Е-107₁, представляющую собой вертикальный цилиндрический эмалированный аппарат вместимостью 0,63 м³, снабженную рубашкой, в которую при необходимости подается горячая вода с температурой 50-60 °С узла приготовления горячей воды. Расчетное количество перекиси водорода загружается из переносной пластиковой тары в емкость поз. Е-1, представляющую собой вертикальный цилиндрический эмалированный аппарат вместимостью 0,1 м³, снабженный воронкой.

В реактор поз. Р-305 из емкости поз. Р-107₁ дозируется формалин с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 75 °С.

Процесс восстановления хрома (VI) протекает с выделением большого количества тепла, избыток которого снимается подачей холодной воды в рубашку реактора. По окончании дозирования формалина реакционная смесь выдерживается в течение 30 мин при температуре 70-76 °С.

Довосстановление хрома (VI) осуществляется перекисью водорода, которая дозируется из емкости поз. Е-1 через в течение 20-30 мин при температуре 70-76 °С. По окончании дозирования перекиси водорода производится выдержка реакционной массы в течение 2,0 ч при температуре 65-75 °С. Затем раствор ацетата хрома охлаждается до температуры 40-20 °С холодной водой, подаваемой в рубашку реактора.

Раздел 3. Определение сценариев аварий с участием опасных веществ

Типовые сценарии возможных аварий на объекте ООО «АКРИПОЛ» определялись с точки зрения развития ситуаций, при которых возможны выбросы из оборудования токсичных веществ с последующим формированием полей поражающих факторов.

Определение типовых сценариев возможных аварий на объекте – Площадка цеха получения полифенола и сополимеров акриловой кислоты и ее производных (корпус 393, 366)

Сценарии аварий с наиболее тяжелыми последствиями. В качестве таковых рассмотрим сценарии, связанные с разгерметизацией наиболее крупных аппаратов и емкостного оборудования объекта с мгновенным выбросом в окружающую среду всего количества опасных веществ, содержащихся или обращающихся в них, сопровождающиеся формированием зон действия поражающих факторов (токсического поражения, избыточного давления ударной волны, теплового излучения, химического поражения) с риском нанесения социального, материального, экологического ущерба.

А°-1.1.1 – разрушение реактора Р-305, выброс всего содержащегося опасного вещества уксусной кислоты при атмосферном давлении и $t = 20 \div 75$ С), разлив опасного вещества, наличие источника зажигания, пожар, поражение тепловым излучением.

А°-1.1.2 – разрушение емкости для хранения уксусной кислоты Е-301_{1,2}, выброс всего содержащегося опасного вещества (13,7 т уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, наличие источника зажигания, пожар, поражение тепловым излучением.

- **А°-1.1.3** – разрушение емкости для формалина Е-107₁, выброс всего содержащегося опасного вещества (0,45 т формалина при атмосферном

давлении и $t = 10 \div 15$ °C), разлив опасного вещества, наличие источника зажигания, пожар разлития, поражение тепловым излучением.

- **А°-1.1.4** – разрушение контейнера формалина, выброс всего содержащегося опасного вещества (1,1 т формалина при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, наличие источника зажигания, пожар разлития, поражение тепловым излучением.

- **В°-1.2.1** – разрушение реактора Р-305, выброс всего содержащегося опасного вещества (1,32 т уксусной кислоты при атмосферном давлении и $t = 20 \div 75$ °C), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, наличие источника зажигания, взрыв паровоздушной смеси в помещении корпуса 393, поражение избыточным давлением ударной волны.

- **В°-1.2.2** – разрушение емкости для хранения уксусной кислоты Е-301_{1,2}, выброс всего содержащегося опасного вещества (13,7 т уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, наличие источника зажигания, взрыв паровоздушной смеси на открытой площадке корпуса 393, поражение избыточным давлением ударной волны.

- **В°-1.2.3** – разрушение емкости для формалина Е-107₁, выброс всего содержащегося опасного вещества (0,45 т формалина при атмосферном давлении и $t = 10 \div 15$ °C), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, наличие источника зажигания, взрыв паровоздушной смеси в помещении корпуса 393, поражение избыточным давлением ударной волны.

- **В°-1.2.4** – разрушение контейнера формалина, выброс всего содержащегося опасного вещества (1,1 т формалина при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, наличие источника зажигания, взрыв паровоздушной смеси на открытой площадке корпуса 393, поражение избыточным давлением ударной волны.

Ж°-1.3.1 – разрушение емкости для формалина Е-107₁, выброс всего содержащегося опасного вещества (0,45 т формалина при атмосферном давлении и $t = 10 \div 15$ °С), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, загазованность помещения корпуса 393, токсическое поражение.

Ж°-1.3.2 – разрушение контейнера формалина, выброс всего содержащегося опасного вещества (1,1 т формалина при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, образование токсичного облака, распространение токсичного облака по направлению ветра, токсическое поражение.

Раздел 4. Расчет избыточного давления для горючих жидкостей в помещении

При расчете критериев взрывопожарной опасности в качестве расчетного следует выбирать наиболее неблагоприятный вариант аварии или период нормальной работы аппаратов. Определение пожароопасных свойств веществ и материалов проводят на основании результатов испытаний или расчетов по стандартным методикам с учетом параметров состояния. Допускается использование справочных данных и показателей пожарной опасности для смесей веществ, и материалов по наиболее опасному компоненту.

Избыточное давление для индивидуальных горючих веществ, состоящих из атомов H, C, O, N, Cl, Br, I, F, определяется по формуле:

$$\Delta P = (P_{max} - P_0) \cdot \frac{m \cdot Z}{V_{св} \cdot \rho_{г.п.}} \cdot \frac{100}{C_{ст}} \cdot \frac{1}{K_n}, \quad (1)$$

где: ΔP - максимальное давление, развиваемое при сгорании стехиометрической газовой или паровой смеси в замкнутом объеме, определяемое экспериментально или по справочным данным в соответствии с требованиями. При отсутствии данных допускается принимать равным 900 кПа;

P_0 - начальное давление, кПа (допускается принимать равным 101 кПа);

m - масса горючего газа (ГГ) или паров легко воспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ);

Z - коэффициент участия горючих газов и паров в горении, который может быть рассчитан на основе характера распределения газов и паров в объеме помещения, для горючих жидкостей Z принимается равным 0.3;

$V_{св}$ - свободный объем помещения, м³; Помещение корпуса 393 составляет 3780 м³

$\rho_{г.п.}$ - плотность газа или пара при расчетной температуре t_p , кг·м⁻³, вычисляемая по формуле:

$$P_{\text{с.н.}} = \frac{M}{V_0 \cdot (1 + 0,00366 \cdot t_p)}, \quad (2)$$

где M - молярная масса, кг·кмоль⁻¹;

V_0 - мольный объем, равный 22,413 м³·кмоль⁻¹;

t_p - расчетная температура, °C.

В качестве расчетной температуры следует принимать максимально возможную температуру воздуха в данном помещении в соответствующей климатической зоне или максимально возможную температуру воздуха по технологическому регламенту с учетом возможного повышения температуры в аварийной ситуации. Если такого t_p по каким-либо причинам определить не удастся, значения расчетной температуры допускается принимать ее равной 61°C;

$C_{\text{ст}}$ - стехиометрическая концентрация ГГ или паров ЛВЖ и ГЖ, % (объемных), вычисляемая по формуле:

$$C_{\text{ст}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta}, \quad (3)$$

где $\beta = n_c + \frac{n_n - n_x}{4} - \frac{n_0}{2}$ - стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания;

n_c, n_n, n_0, n_x - число атомов С, Н, О и галогенов в молекуле горючего;

K_n - коэффициент, учитывающий не герметичность помещения и неадиабатичность процесса горения. Допускает K_n равное трем.

По формуле (3) определяем стехиометрическую концентрацию горючей жидкости:

$$\beta = 2 + \frac{4}{4} - \frac{2}{2} = 2$$

$$C_{ст} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 2} = 9,36 \% (\text{объемных})$$

По формуле (2) находим плотность пара при расчётной температуре t_p

$$P_{г.п.} = \frac{60}{22,4 \cdot (1 + 0,00366 \cdot 61)} = 2,18 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$$

По формуле (1) определяем избыточное давление ΔP

$$\Delta P = (900 - 101) \cdot \frac{1320 \cdot 0,3}{3024 \cdot 2,18} \cdot \frac{100}{9,36} \cdot \frac{1}{3} = 169 \text{ кПа}$$

Определим степень поражения (см. табл. 2).

Таблица 2 - Типичные предельно допустимые значения избыточного давления с точки зрения повреждения зданий.

Степень поражения	Типичные предельно допустимые значения избыточного давления, кПа
Полное разрушение зданий	100
50%-ное разрушение зданий	53
Средние повреждения зданий	28
Умеренные повреждения зданий (повреждение внутренних перегородок, рам, дверей и т.п.)	12
Нижний порог повреждения человека волной давления	5
Малые повреждения (разбита часть остекления)	3

Наибольшую опасность на объекте ООО Акрипол – Площадка получения полифенола и сополимеров акриловой кислоты и ее производных (корпус 393,) – представляет реализация сценария взрыва по схеме: Разрушение реактора Р-, выброс всего содержащегося опасного вещества (1,32 т уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре окружающей среды), разлив опасного вещества, испарение с поверхности пролива, наличие источника зажигания, взрыв паровоздушной смеси на открытой

площадке корпуса 393, поражение избыточным давлением ударной волны.
Полное разрушение зданий и смертельное поражение персонала.

Раздел 5.. Мероприятия по защите рабочих и служащих цеха

В целях уменьшения риска аварий планируется и выполняется комплекс инженерно-технических мероприятий, в соответствии с планами модернизации и повышения надежности работы оборудования, направленных на повышение уровня промышленной безопасности ООО «АКРИПОЛ».

Для того чтобы аварии на химически опасных объектах не застигли врасплох, необходимо заранее принимать нужные меры. К ним можно отнести:

- Контроль за тем, чтобы индивидуальные защитные средства были наготове.
- Установить блокировки и сигнализации
- Установка отсекающих клапанов, а также устройство для дегазации
- На случай разрушения емкостей предусматриваются мероприятия по оповещению и защите рабочих и служащих, близко расположенных цехов, которые могут попасть в зону взрыва
- Разработка наиболее эффективных мер по защите населения в тех или иных случаях.

Так же составлен перечень планируемых к внедрению мер, направленных на уменьшение риска аварий на объекте ООО «АКРИПОЛ»

- Разработка и утверждение графиков проверок соблюдения требований промышленной безопасности на ОПО
- Разработка графиков технического освидетельствования, диагностирования, испытания технических устройств
- Проводить с технологическим персоналом ОПО тренировочные занятия по ПМЛА
- Своевременно по плану проводить аттестацию
- Анализ причин возникновения аварий и инцидентов на опасных производственных объектах

- Разработка и утверждение графиков поверки контрольных средств измерений, приборов безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного анализа литературных источников и статистических данных показано, что имеется возможность возникновения аварийных и чрезвычайных ситуаций, связанных с пожарами и взрывами на объекте исследования. В результате проведенной работы проанализированы вероятные сценарии аварийных ситуаций .

Установлено , что возникновение и развитие аварийных ситуаций на производстве повлечет за собой ущерб здоровью и жизни людей, загрязнение окружающей среды.

Для уменьшения возникновения аварийной ситуации представлены мероприятия по защите рабочих цеха.

