

# Анализ риска

УДК 662.73/.74:331.461

© С.М. Лыков, А.В. Савина, Е.В. Ханин, 2007

## ОСОБЕННОСТИ ДЕКЛАРИРОВАНИЯ ЦЕХОВ УЛАВЛИВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

С.М. ЛЫКОВ, канд. техн. наук, А.В. САВИНА, Е.В. ХАНИН (НТЦ «Промышленная безопасность»)

**В** данной работе рассматриваются особенности декларирования и типичные ошибки, допускаемые при разработке деклараций промышленной безопасности (далее — декларация) цехов улавливания химических продуктов (ЦУХП) в составе коксохимических производств металлургических предприятий, которые в соответствии с п. 13.3 Перечня [1] идентифицируются по признаку использования и переработки воспламеняющихся газов и токсичных веществ.

С 1997 г. разработано 25 деклараций промышленной безопасности на опасные производственные объекты металлургической и коксохимической промышленности, среди которых декларации на ЦУХП таких предприятий, как ОАО «Северсталь», ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», ОАО «Уральская сталь», ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат», ОАО «Челябинский металлургический комбинат», НФ «Кузбасс-НИИОГР».

В соответствии со статьей 14 Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.97 № 116-ФЗ [2] разработка декларации промышленной безопасности «...предполагает всестороннюю оценку риска аварии и связанной с ней угрозы...». Однако не все декларации, разработанные на вышеуказанные ЦУХП, в полной мере отвечают этим требованиям.

На полноту и обоснованность оценки безопасности ЦУХП могут влиять:

ошибки, сделанные при обосновании декларирования, в результате чего из состава ЦУХП, как правило, выделяются установка по производству бензола и (или) склад сырого бензола и далее рассматриваются только эти составляющие (ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»);

неверная оценка количества веществ, участвующих в аварии и в создании поражающих факторов (ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ОАО «Северсталь»);

выборочный (неполный) учет возможных сценариев развития аварий и проведение расчетов их последствий только по отдельным веществам (как правило, бензолу), без учета наличия в технологической аппаратуре других опасных веществ — коксового газа, ка-

менноугольной смолы и др. (ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ОАО «Челябинский металлургический комбинат»);

ошибки при расчете зон действия поражающих факторов аварии (ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат»).

Эти ошибки существенно сказываются на объективности результатов оценки опасности декларируемого объекта и могут привести к неправильным выводам о состоянии его промышленной безопасности, принятию неверных технических решений по снижению вероятности возникновения аварий и повышению уровня промышленной безопасности в ЦУХП.

Ниже приведен пример оценки опасности типичного ЦУХП с учетом специфики производственного процесса и особенностей обрабатываемых опасных веществ.

Коксование — это метод переработки каменных углей нагреванием до температуры 900–1050 °С (без доступа воздуха) в коксовых печах (батареях). Первичными продуктами коксования являются твердый остаток (кокс) и летучие вещества (коксовый газ). Сырьем для коксования служат коксующиеся угли, способные при температуре 350–400 °С переходить в пластичное состояние и дающие прочный и пористый металлургический кокс. Одновременно с коксом вырабатываются сотни химических продуктов и полупродуктов, используемых в качестве сырья в химической промышленности. Из коксующегося угля в среднем получается 60–80 % кокса; 1–1,1 % сырого бензола; 1–1,2 % сульфата аммония; 15–18 % коксового газа (310–340 м<sup>3</sup> на 1 т сухой шихты).

Переработка газа, непрерывно отводимого из коксовых печей, осуществляется по следующей схеме. Газ, имеющий температуру около 800 °С, попадает в газосборник, где охлаждается до температуры 70–80 °С интенсивным орошением холодной надсмольной водой. Охлажденный газ, вода и сконденсировавшаяся каменноугольная смола отводятся в сепараторы на разделение. Смолу направляют в сборники. Часть надсмольной воды возвращается на орошение в газосборник, а остальная вода поступает на переработку, состоящую в выделении из нее аммиака и фенолов отгонкой водяным паром.

Отделившийся в сепараторах газ через холодильники, где он охлаждается до температуры 30 °С, направ-

ляется в электрофильтры для отделения смоляного тумана. В газосборнике и холодильниках при конденсации водяных паров содержащиеся в газе аммиак и фенол частично растворяются.

Аммиак, оставшийся в газе после полного отделения смолы, перерабатывают в минеральное удобрение — сульфат аммония — взаимодействием с серной кислотой. Для этого газ, предварительно подогретый в теплообменнике (для ускорения процесса), барботируют в сатураторах через слой концентрированной серной кислоты.

Для выделения бензолных углеводородов газ сначала охлаждают водой в холодильниках непосредственного смешения. Охлаждение сопровождается удалением брызг серной кислоты и отделением твердого нафталина. Охлажденный газ промывают в колоннах с насадкой поглотительным маслом (соляровым или каменноугольным), в результате чего происходит абсорбция бензолных углеводородов. Затем раствор бензола в поглотительном масле подвергают дистилляции и получают сырой бензол и регенерированное поглотительное масло.

Из приведенного описания видно, что в ЦУХП обращается целый ряд опасных веществ и их смесей, краткая характеристика которых, с учетом характера их воздействия на организм человека и окружающую природную среду, в том числе при возникновении аварии, представлена ниже.

Прямой коксовый газ представляет собой смесь различных веществ и соединений и относится к воспламеняющимся газам и высокотоксичным веществам (приложение 1 к Федеральному закону [2]). По степени воздействия на организм человека относится к 1-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007—76 [3] (вещества чрезвычайно опасные). ПДК в воздухе рабочей зоны — 0,3 мг/м<sup>3</sup> (по цианистым соединениям). При отравлении возникают головная боль, головокружение, тошнота, рвота, общая слабость, удушье. В более тяжелых случаях может наступить потеря сознания и смерть.

После очистки в ЦУХП прямого коксового газа (конденсации смолы, бензолных углеводородов, воды и абсорбции аммиака) получается обратный коксовый газ, в состав которого входят: Н<sub>2</sub> — 54–59%; СН<sub>4</sub> — 23–28%; СО — 5–7%; N<sub>2</sub> — 3–5%; С<sub>m</sub>Н<sub>n</sub> — 2–3%; СО<sub>2</sub> — 1,5–2,5%; О<sub>2</sub> — 0,3–0,8%. Теплота сгорания обратного коксового газа составляет 16 700–17 200 кДж/м<sup>3</sup>.

Каменноугольная смола представляет собой смесь различных углеводородов и относится к горючим жидкостям и токсичным веществам (приложение 1 к Федеральному закону [2]). В условиях технологического процесса (при температуре 70–90 °С) по пожароопасным свойствам она близка к ЛВЖ. По степени воздействия на организм человека относится к 2-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007—76 [3] (вещества высокоопасные). ПДК в воздухе рабочей зоны: 0,1 мг/м<sup>3</sup> (антрацен); 0,3 мг/м<sup>3</sup> (фенол); 0,8 мг/м<sup>3</sup> (фенантрен); 5 мг/м<sup>3</sup> (пиридин); 20 мг/м<sup>3</sup> (нафталин).

При систематическом воздействии паров смолы и длительном контакте с жидким продуктом могут возникнуть отравления, раздражение кожных покровов, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, легких, печени. При этом наблюдаются головная боль, головокружение, тошнота, рвота, потеря сознания, судороги. Представляет опасность для окружающей среды, в основном для почв и водных объектов. Оказывает токсическое действие на гидробионты. При горении каменноугольной смолы в атмосферу выделяются полициклические ароматические углеводороды (бензо(а)пирен и др.), которые являются канцерогенами и рассматриваются как опасные экотоксиканты.

Сырой бензол относится к горючим жидкостям и токсичным веществам [2]. По степени воздействия на организм человека относится к 2-му классу опасности (вещества высокоопасные) [3]. ПДК в воздухе рабочей зоны — 15 мг/м<sup>3</sup> (максимальная), 5 мг/м<sup>3</sup> (среднесменная); в атмосферном воздухе — 0,3 мг/м<sup>3</sup>.

Пары бензола оказывают наркотическое действие. Многократное их воздействие может вызвать изменения в крови и кроветворных органах. Жидкий бензол сильно раздражает кожу.

При очень высоких концентрациях бензола — почти мгновенная потеря сознания и смерть в течение нескольких минут. При меньших концентрациях — возбуждение, подобное алкогольному, затем сонливость, общая слабость, головокружение, тошнота, головная боль, потеря сознания. Наблюдаются мышечные подергивания. Зрачки часто расширены, не реагируют на свет. Дыхание сначала учащенное, затем замедленное. Температура тела резко снижается. Пульс учащенный малого наполнения. Кровяное давление пониженное. При тяжелых случаях отравления развиваются упорные кровотечения из слизистой оболочки рта и носа, кровоизлияние в сетчатку. В воде и почве бензол разлагается медленно, оказывает токсическое действие на гидробионты.

Серная кислота относится к токсичным и окисляющим веществам [2]. По степени воздействия на организм человека относится к 2-му классу опасности (вещества высокоопасные) [3]. ПДК в воздухе рабочей зоны — 1,0 мг/м<sup>3</sup>; в атмосферном воздухе — 0,3 мг/м<sup>3</sup>. Раздражает верхние дыхательные пути, затрудняет дыхание, вызывает спазмы голосовой щели. При высоких концентрациях возможна кровяная мокрота, рвота, позже тяжелые воспалительные заболевания бронхов и легких. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги. При попадании в водные объекты оказывает токсическое действие на гидробионты.

Нефтяное поглотительное масло представляет собой смесь различных углеводородов и относится к горючим жидкостям [2]. По степени воздействия на организм человека относится к 4-му классу опасности (вещества малоопасные) [3]. ПДК в воздухе рабочей зоны — 300 мг/м<sup>3</sup> (пары углеводородов), 5 мг/м<sup>3</sup> (масляный туман). Оказывает умеренно раздражающее действие на кожу и глаза, способствует возникновению

дерматитов и экзем, вызывает атрофические изменения слизистых оболочек дыхательных путей. Пары нефтяных углеводородов в высоких концентрациях действуют на центральную нервную систему.

Надсмольная вода — слабый раствор аммиака и аммонийных солей с примесью фенолов, пиридиновых оснований и др. Продукт переработки надсмольной воды — аммиак, который совместно с аммиаком, извлекаемым из коксового газа, служит для получения сульфата аммония и концентрированной аммиачной воды.

Из анализа представленных свойств можно сделать вывод, что аварийная разгерметизация оборудования или трубопроводов в ЦУХП может привести к выбросу опасных веществ (горючих, токсичных) в производственных помещениях (насосные, машинный зал и др.) и на открытых производственных площадках с возможностью последующего воспламенения, взрыва, токсического поражения.

Ниже рассматриваются основные опасности, связанные с технологией ЦУХП.

В ЦУХП протекают гидродинамические, тепломассообменные, диффузионные и реакционные процессы.

К гидродинамическим относятся процессы разделения газов, жидкостей и твердых частиц в сепараторах, циклонах и других аппаратах центробежного типа (газовые сепараторы, сепараторы бензола, разделительные колонны, скруббер «Вентури», осветлители смолы, сборники, отстойники и др.). Основная опасность — возможность изменения состава фаз с образованием взрывоопасных смесей в рабочем режиме, и особенно в пусковом и остановочном периодах.

Транспортирование горючих и агрессивных жидкостей по трубопроводам характеризуется вероятностью возникновения гидравлических ударов вследствие попадания газов в транспортную среду, закупорки трубопроводов, замерзания жидкости, что способствует разрушению конструкции трубопроводов.

Нагнетание жидкостей центробежными насосами характеризуется возможностью разгерметизации уплотнений насоса и залпового выброса транспортируемой среды, особенно во время пусков в работу и остановок насосов; образования взрывоопасных смесей в результате подсоса воздуха в систему или неполного удаления воздуха перед заполнением горючей средой.

При транспортировании коксового газа по трубопроводам существует возможность возникновения пневматических или гидравлических ударов при попадании жидкостей в транспортную газовую систему или конденсации паров в случае нарушения температурного режима с последующим разрушением конструкции трубопроводов.

Тепломассообменные и диффузионные процессы (охлаждение, конденсация, нагрев, сушка, абсорбция, десорбция, дистилляция и др.) происходят на всех технологических стадиях ЦУХП. Опасность данных процессов заключается в возможности нарушения за-

данных и взаимосвязанных материальных и тепловых балансов, неправильности выбора режимных параметров процессов, превышения допустимой нормы опасных примесей в материальных потоках и др. При этом может произойти повышение температуры и давления выше критических значений с последующей потерей механической прочности корпусов технологической аппаратуры и разгерметизацией последних. Это приведет к высвобождению значительных объемов нагретых опасных веществ с образованием токсичных и пожаровзрывоопасных газозвушных смесей.

К реакционным процессам в ЦУХП относится получение сульфата аммония, осуществляемое полупрямым способом в сатураторах барботажного типа. Реакция образования сульфата аммония протекает с выделением тепла. Данный реакционный процесс не сопровождается неуправляемыми химическими превращениями и образованием нестабильных соединений, способных к спонтанному разложению.

Опасности, связанные с технологическими процессами, присущи всем стадиям ЦУХП, и аварийная ситуация может возникнуть на любом технологическом элементе или оборудовании, входящем в состав ЦУХП.

Однако в большинстве деклараций ЦУХП рассмотрены только сценарии с процессами и аппаратурой, в которых обращается бензол, что не дает реального представления о масштабах и последствиях возможных аварий в ЦУХП. Всесторонняя оценка риска показывает, что аварии с участием коксового газа, каменноугольной смолы в нагретом состоянии и других опасных веществ по своим последствиям близки к авариям с участием бензола.

Для иллюстрации вышесказанного рассмотрим ЦУХП коксохимического производства крупного металлургического комбината полного цикла, на котором обращается до 1300 т бензола, 2,5 т коксового газа, 12 000 т каменноугольной смолы, 3600 т серной кислоты, 1600 т поглотительного масла.

В состав ЦУХП входят: отделение охлаждения коксового газа и конденсации смолы; отделение обезвоживания и обеззоливания каменноугольной смолы; производства сульфата аммония, сырого бензола. Кроме этого, в ЦУХП имеются хранилища серной кислоты, каменноугольной смолы, бензола и поглотительного масла, а также железнодорожные сливноналивные эстакады.

Основными поражающими факторами, в случае аварий в ЦУХП, являются: ударная волна, тепловое излучение, открытое пламя, токсическое воздействие и химический ожог при контакте с серной кислотой ( $H_2SO_4$ ). Для оценки размеров возможных зон поражения использовались методические документы, рекомендованные Ростехнадзором: РД 03-409—01 [4] — для определения зон поражения при горении и взрыве облаков топливно-воздушных смесей; ГОСТ Р 12.3.047—98 ССБТ [5] — для определения зон поражения тепловым излучением при горении пролива; методика Всемирного банка [6] — для расчета факельно-

го горения; методика «ТОКСИ-3» [7] — для расчета распространения газообразных веществ (коксовый газ, пары бензола) в атмосфере при промышленных авариях, определении размеров зон токсического поражения и зон рассеяния топливно-воздушных смесей (ТВС) до концентрационных пределов воспламенения.

Наиболее вероятными являются аварии с частичной разгерметизацией оборудования и возникновением пожара пролива. Данные расчетов показывают, что размеры зон возможного поражения от пожаров пролива бензола, поглотительного масла и каменноугольной смолы будут приблизительно одинаковы и не превысят 20 м от края разлития.

При выбросе серной кислоты размер зоны поражения (химический ожог) ограничится зоной пролива.

Наиболее тяжелые последствия возможны при авариях с выбросами бензола и его нагретых паров: протяженность зоны рассеяния паров бензола до 0,5 НКПВ составит 77 м, зона смертельного воздействия при рассеянии токсичного облака бензола — 84 м.

Существенную опасность представляют также выбросы коксового газа: при взрыве облака коксового газа на месте выброса повреждение стен ударной волной возможно на расстоянии до 60 м; зона поражения

человека открытым пламенем при горении факела может достигать 35 м вдоль оси.

Типичные зоны поражения при авариях в ЦУХП представлены на рис. 1.

Частота возникновения аварий с появлением поражающих факторов на различном оборудовании, содержащем бензол, коксовый газ, серную кислоту, поглотительное масло и каменноугольную смолу (см. таблицу), определялась с учетом данных по статистике аварий на подобных объектах, протяженности трубопроводов, а также типа и количества оборудования.

Результаты расчетов частоты возникновения аварий показали, что наиболее вероятными являются (в порядке убывания частоты) аварии: на трубопроводах, железнодорожных цистернах, складах. Это объясняется разветвленной сетью газопроводов с коксовым газом и большим годовым грузооборотом цистерн (более 1800 цистерн с каменноугольной смолой, около 750 — с серной кислотой, более 300 — с бензолом, около 120 — с поглотительным маслом).

Соотношение частот возникновения аварий с поражающими факторами с участием обрабатываемых опасных веществ на различном оборудовании приведено на рис. 2.

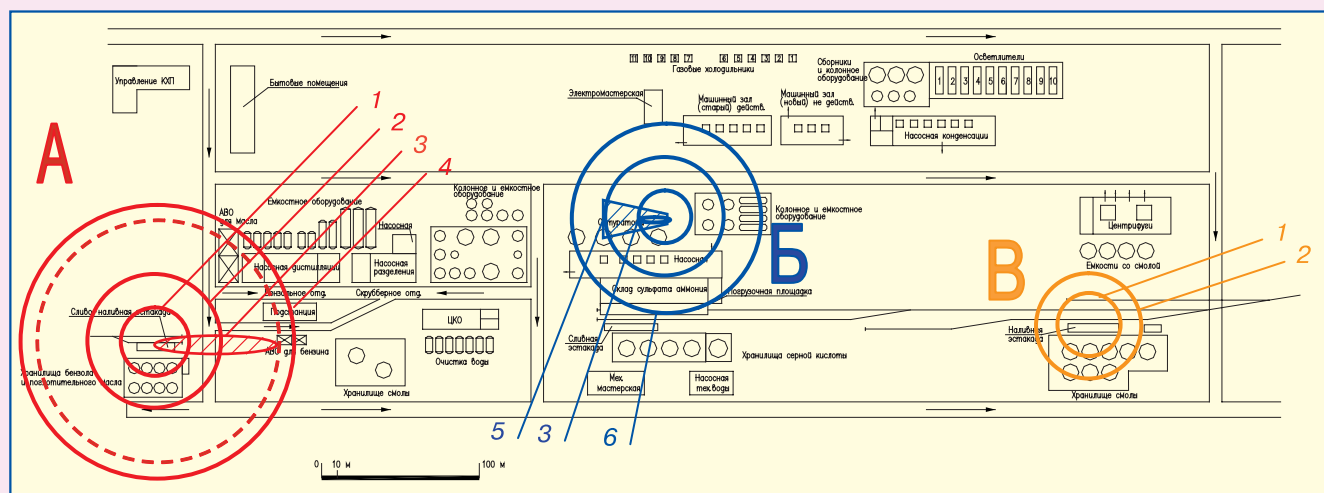
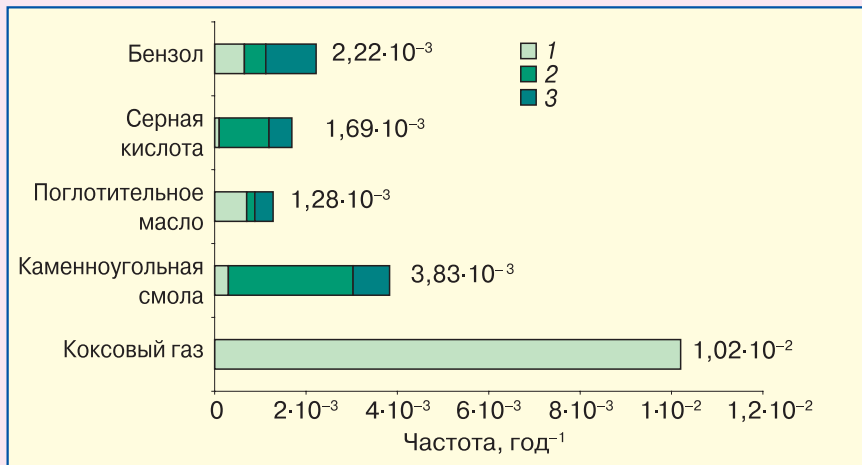


Рис. 1. Типичные зоны поражения при авариях в ЦУХП:

А — с участием бензола; Б — с участием коксового газа; В — с участием каменноугольной смолы (поглотительного масла);

1 — зона смертельного поражения человека (с вероятностью 0,1) тепловым излучением при пожаре пролива; 2 — безопасное расстояние при воздействии излучения на объекты и людей при пожаре пролива; 3 — зона смертельного поражения токсичным облаком (при 30 мин экспозиции); 4 — расстояние рассеяния до 0,5 НКПВ; 5 — безопасное расстояние для объектов и людей при горении факела; 6 — зона повреждения стен ударной волной с вероятностью 0,1 при сгорании (взрыве) облака ТВС

Оборудование	Частота возникновения аварий с поражающими факторами на различном типе оборудования с участием опасных веществ					Всего по оборудованию
	коксового газа	каменноугольной смолы	поглотительного масла	серной кислоты	бензола	
Емкостное	—	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
Железнодорожные цистерны	—	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$
Технологическое и трубопроводы	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
Итого	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$



**Рис. 2. Соотношение частот возникновения аварийных ситуаций с участием обрабатываемых опасных веществ на различном оборудовании:**

1 — технологическом и трубопроводах; 2 — железнодорожных цистернах; 3 — емкостном оборудовании

Согласно проведенному анализу, частота возникновения аварийной ситуации, сопровождающейся выбросом опасного вещества на всем технологическом оборудовании, составляет около  $1,92 \cdot 10^{-2}$  событий в год.

С наибольшей частотой можно ожидать возникновения аварий с участием коксового газа ( $1,02 \cdot 10^{-2}$  год<sup>-1</sup>), каменноугольной смолы ( $3,83 \cdot 10^{-3}$  год<sup>-1</sup>) и поглотительного масла ( $1,28 \cdot 10^{-3}$  год<sup>-1</sup>). Аварийные ситуации при эксплуатации емкостного оборудования, трубопроводов и железнодорожных цистерн с бензолом являются наименее вероятным событием с частотой появления поражающих факторов  $2,22 \cdot 10^{-3}$  год<sup>-1</sup>.

С учетом частоты аварий и размера зон поражения было определено пространственное распределение потенциального территориального риска, показывающее частоту реализации поражающего фактора, приводящего к смертельному для человека исходу (год<sup>-1</sup>), а также, учитывая распределение людей по территории, оценен коллективный риск гибели людей (ожидаемое число пострадавших в год). На рис. 3 приведены полученные значения коллективного риска гибели людей при возникновении аварий в ЦУХП.

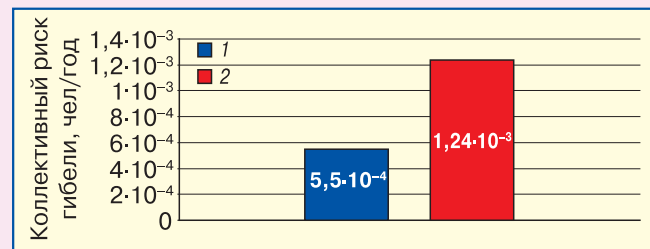
Как видно из рис. 3, при оценке риска аварий на всем оборудовании в ЦУХП, содержащем опасные вещества, общий коллективный риск, т.е. ожидаемое количество пораженных среди персонала ЦУХП и третьих лиц, составит  $1,24 \cdot 10^{-3}$  чел/год. Отсутствие всесторонней оценки риска аварий при рассмотрении только оборудования, в котором обращается бензол, приведет к уменьшению величины коллективного риска более чем в 2 раза.

Таким образом, можно сделать вывод, что проведение идентификации и анализ безопасности ЦУХП только по одному опасному веществу — бензолу — неверно. Это занижает опасность объекта и масштабы

возможных аварий на нем, а также приводит к неверным выводам о состоянии промышленной безопасности декларируемого объекта, а декларация промышленной безопасности опасного производственного объекта, разработанная при отсутствии всесторонней оценки риска аварий и связанной с ней угрозы, не имеет практического смысла.

Упрощенное применение теории вероятностей и математической статистики без строгой системы сбора и анализа информации об авариях и инцидентах на декларируемом объекте, оценки всех его технологических особенностей и специфики приводит к абстрактным выводам и не позволяет принять правильные

технические решения по обеспечению безопасности объекта.



**Рис. 3. Значения коллективного риска гибели людей при возникновении аварий в ЦУХП:**

1 — на оборудовании, содержащем бензол; 2 — на всем оборудовании, содержащем опасные вещества

### Список литературы

1. Перечень типовых видов опасных производственных объектов для целей регистрации в государственном реестре // Сер. 21. — Вып. 4. — Колл. авт. — М.: ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», 2006. — 24 с.
2. *Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»* от 21.07.97 № 116-ФЗ с изм. на 18.12.06 // *Собрание законодательства Российской Федерации*. — 1997. — № 30. — Ст. 3588.
3. *ГОСТ 12.1.007–76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.*
4. *РД 03-409–01. Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей (с изменениями и дополнениями).*
5. *ГОСТ Р 12.3.047–98. ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.*
6. *Techniques for Assessing Industrial Hazards: a Manual.* World Bank Tech. Paper № 55. The World Bank Group, 1988.
7. *Методика оценки последствий аварийных выбросов опасных веществ. Методика «ТОКСИ».* Редакция 3.1 (ТОКСИ-3).