

3. *Стан техногенної та природної безпеки в Україні за період 1997 – 2007 років. Звіт МНС та НАН.*
4. *Бегун В.В. Ризик – плата за комфорт. "Дзеркало тижня", № 15, № 18. - 2002.*
5. *Концепція освіти з напрямку "Безпека життя і діяльності людини". Затверджена МОН 12.03.2001 року.*
6. *Лола І.О., Севбо О.Е. Впровадження ризик орієнтованих підходів у регулюючу діяльність в Україні. Ядерная и радиационная безопасность. – 2002. – № 2.*
7. *Качинський А.Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення. – Київ, 2001.*

УДК 504:54

Л.О. Яришкіна, к.х.н., доцент, Х.О. Кузьмич, Л.Д. Тарасова, к.х.н., доцент, Л.В. Шевченко, к.х.н., доцент (Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна)

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛІКВІДАЦІЇ НАСЛІДКІВ АВАРІЙ ПРИ ПЕРЕВЕЗЕННІ ГІДРОГЕНФТОРИДУ

Аварії на транспорті з викидом хімічних отруйних речовин відносяться до розповсюджених техногенних катастроф. Безводний гідрогенфторид (HF) є одним з найкисліших із відомих речовин. Вибір оптимального варіанта ліквідації аварійної ситуації вимагає диференційованого підходу. У результаті проведеної роботи визначені екологічні наслідки забруднення навколишнього середовища при аваріях з HF.

Аварії на транспорті з викидом хімічних отруйних речовин відносяться до розповсюджених техногенних катастроф. Діяльність по перевезенню небезпечних вантажів [1] всіма видами транспорту регламентується Законом України "Про перевезення небезпечних вантажів" [2], в якому приведені вимоги, що забезпечують безпечно перевезення небезпечних вантажів, і заходи, забезпечуючи зменшення наслідків аварій.

Значна кількість вантажів, що перевозяться, висока вантажонапруженість окремих ділянок, розширення асортименту вантажів, що транспортуються, природна тенденція до збільшення швидкостей руху, нестача засобів для придбання і своєчасного якісного ремонту рухомого складу і ряд інших причин зумовлюють неможливість повного виключення транспортних аварій з екологічно небезпечними вантажами. До цього слід додати виникнення аварій при зберіганні і на виробництві. У разі виникнення аварій масштаби залпових емісій токсичних речовин в навколишнє середовище дуже значні.

Головна ідея роботи - створення фізико-хімічних основ процесів, обґрунтування оптимального вибору реагентів і методів концентрування та знешкодження окремих хімічних сполук та, на підставі проведеного аналізу і отриманих технічних вимог, розробка базової концепції та принципової схеми установки ліквідації екологічних наслідків аварій.

Безводний гідрогенфторид (HF) є одним з токсичних речовин. Він легко відщеплює протони і розчиняється навіть в неосновних сполуках, таких як спирти, кетони і мінеральні кислоти. Він є сильним зневоднюючим агентом; деревина і папір обвуглюються при контакті з ним, а альдегіди піддаються конденсації за рахунок видалення води.

Екологічна безпека при аваріях у разі перевезення гідрогенфториду полягає у високій токсичній дії самої кислоти при попаданні її в природні водоймища і на ґрунт, а також забрудненням фтористим воднем повітряного середовища.

HF – безбарвна рідина з температурою кипіння 19,6°C. Фторидна кислота є розчином HF у воді. HF змішується з водою у всіх відносинах. Подібно більшості неорганічних кислот він утворює із водою азеотропну суміш, що містить 38,26% HF, і киплячу при 112°C. При низьких температурах гідрогенфторид утворює нестійкі сполуки з водою. Вже давно було виявлено, що калориметрично визначена теплота нейтралізації розбавлених розчинів гідрогенфториду суттєво перевищує теплоту нейтралізації сильних кислот сильними лугами. Це вказує на екзотермічність дисоціації гідрогенфториду.

Кислота (HF) енергійно реагує з більшістю металів. Однак у багатьох випадках реакція протікає лише на поверхні, після чого метал виявляється захищеним від подальшої дії кислоти шаром важкорозчинної солі, що утворився. Так поводить ся, зокрема, свинець, що й дозволяє користуватися ним для виготовлення частин апаратури, стійкої до дії HF.

Основним споживачем HF та плавикової кислоти є алюмінієва промисловість та виробництво фторвуглеводів. HF застосовується у вигляді газоподібного HF в атомній промисловості, плавикової кислоти для виробництва елементарного флюору та інших цілей.

Гідрогенфторид має досить низьку температуру кипіння, а парціальний тиск пари над розчином кислоти (HF) досить високий і суттєво залежить від температури, тому при аваріях з даною кислотою відбувається інтенсивне виділення пари в атмосферу.

Гідрогенфторид не лише різко подразнює дихальні шляхи, але й має специфічну отруйну дію, характерну для всіх сполук флюору. Концентрована кислота, потрапляючи на шкіру, викликає болючі опіки. Однак дія HF пов'язана не лише з його зневоднюючими властивостями, але і специфічною дією флюору.

Потрапляючи в ґрунт і ґрунтові води флюор поступово фіксується, головним чином у формі важкорозчинної CaF_2 . Одночасно він накопичується в корінні рослин. Листя поглинає флюор безпосередньо з атмосфери. Природний вміст фторидів в рослинах не перевищує 20 частин на млн. сухої речовини.

На рівні низьких концентрацій (накопичення з води і ґрунту із вмістом флюору 4-10% з повітря - наближено ГДК, тобто 0,02 мг/м³) фторид не порушує метаболізму рослин, пасивний по відношенню до нього, лише в деяких випадках надає стимулюючий ефект.

Слід зазначити, що рівень вмісту флюору в споживаній людиною воді і їжі, має позитивний вплив на організм у досить вузькому концентраційному інтервалі. Так, в питній воді фторидів повинно бути не менше 0,7 мг/л і не більше 1,5 мг/л.

У світовій практиці задача боротьби з розливами мінеральних кислот вирішується методами хімічної обробки нейтралізуючими реагентами та водою, фізико-хімічного (обробка поверхні ґрунту й води сорбційними матеріалами, екстракція ґрунту розчинниками) і біологічного (доочищення ґрунту мікробними препаратами, що містять різноманітні бактерії) впливу на елементи довкілля. При цьому науково обґрунтовані методи і засоби для цих цілей майже відсутні. Виходячи з вищезазначеного, вибір оптимального варіанта ліквідації аварійної ситуації вимагає диференційованого підходу, при якому треба керуватися рівнем забруднення, кліматичними, ландшафтними та метеорологічними умовами району аварійної ситуації і, що найважливіше, принципом повного відновлення екосистеми.[3]

У якості сорбентів для утилізації розливів мінеральних кислот використовують активоване вугілля, цеоліти (природні і модифіковані), іонообмінні матеріали та ін. [4-7].

Існуючі методи ізоляції випарів кислот від природного середовища мають суттєвий недолік: через деякий час необхідно ліквідувати засоби ізоляції, необхідно знайти екологічно безпечний підхід для вирішення цієї проблеми.

При виборі хімічних методів нейтралізації мінеральних кислот необхідно враховувати їх хімічні властивості. Нами було проведено аналіз реакцій нейтралізації HF та вибір найбільш доступних та дешевих нейтралізуючих реагентів. При цьому було враховано витрати реагентів і складено матеріальні баланси.

Нейтралізації витоків HF:

вапном, вапняним молоком, крейдою - $2\text{HF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

розчинами соди і лугів - $2\text{HF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$; $\text{NaOH} + \text{HF} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$;

аміачною водою - $\text{HF} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$

У таблиці 1 наведені експериментальні дані щодо витрат різних реагентів на нейтралізацію гідрогенфториду.

Були взяті розчини кислот для підтвердження на практиці теоретичних даних. Для проведення експерименту були використані наступні індикатори:

- Лакмус рН= 5,0 - 8,0, перехід забарвлення - із червоного в синій.
- Фенолфталеїн рН= 8,0 - 10,0, перехід забарвлення - із безкольорового в малиновий.

Як зазначено раніше, для утилізації витоків HF найчастіше застосовують вапно, вапняне молоко, крейду, кальцію хлорид. Одержаний в результаті реакції кальцію фторид (флюорит) використовується в металургійній промисловості, у виробництві гуми та ін.

Таблиця 1

Кількість лужного реагенту,
яка необхідна для нейтралізації гідроген фториду

Реагент	Кількість реагенту, г., при нейтралізації 1 г HF					
	Лакмус			Фенолфталеїн		
Активний оксид кальцію CaO	1,45	1,45	1,45	1,52	1,53	1,53
Кальцій гідроксид (вапно гашене) Ca(OH) ₂	1,88	1,87	1,88	1,94	1,93	1,93
Натрій гідроксид NaOH	2,00	2,00	2,00	2,04	2,05	2,04
Калій гідроксид KOH	2,79	2,80	2,80	2,86	2,85	2,85
Кальцій карбонат (вапняк, мармур) CaCO ₃	2,55	2,55	2,56	2,60	2,60	2,59
Магній карбонат (магнезит) MgCO ₃	2,10	2,11	2,11	2,14	2,14	2,14
Натрій карбонат (кальцинована сода) K ₂ CO ₃	2,65	2,64	2,65	2,70	2,69	2,70

Для отримання вапняного молока використовують грудкове (бажано без інертних добавок) або порошкоподібне будівельне вапно (по ГОСТ 9179-90). Найбільш ефективно грудкове вапно подрібнити до частинок розміром 5-10 мкм (всього 60-70%) і 10-100 мкм (30-40 %).

Порошкоподібне вапно поділяється на мелене і гідратне (порохняку), що одержується шляхом гідратації (гасіння) кальцієвого, магнезійного, доломітового вапна.

Продукти переробки негашеного, грудкового і порошкоподібного вапна, а також гашене гідратне вапно класифікують таким чином:

- вапняне тісто, що містить 40-60 % кальцій і магній гідроксид, і одержуване при співвідношенні негашене вапно: вода, рівному 1:(1-4) за масою;

- вапняний шлам (концентроване вапняне молоко), що містить 20-35% твердої речовини. Шлам одержують при гасінні однієї частини товарного вапна і двома частинами води за масою;

- вапняне молоко, що включає 1-20% вапна, одержуване при співвідношенні вапно: вода, рівному (1:3)-(1:4.5). Вапняне молоко готують переважно з негашеного, грудкового або порошкоподібного вапна, рідше з гашеного вапна.

При використанні грудкового вапна 70% активності для приготування вапняного молока 5%-ої концентрації на 1т товарного вапна потрібен 13-14 м³ з температурою не менше 25°C. До використання молоко витримують не менше 12 годин, безперервно перемішуючи гідравлічним або механічним способом.

При використанні у якості нейтралізуючих реагентів розчинів соди та лугів, а також аміачної води утворюються натрій та амоній, фториди або дифториди, які можуть спричинити вторинне забруднення ґрунтів та підземних вод.

Також проведено дослідження випаровування розливів розчинів фтористого водню з поверхні інертних матеріалів. Встановлено, що для цієї речовини швидкість випаровування залежить від площі розливу, температури, питомої поверхні розливу та швидкості вітру. Відмічено, що у випадку розчинів фтористого водню при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ випаровується азеотропна суміш, тому, при незмінній концентрації розливу розчину HF, його маса зменшується, що необхідно враховувати при визначенні кількості нейтралізуючої речовини при ліквідації наслідків аварії з HF.

Гідрогенфторид добре розчиняється у воді та водних розчинах, тому парціальний тиск HF над водою та водними розчинами має першочергове значення при абсорбційному уловлюванні. Для розрахунку та проектування абсорбційної апаратури для видалення HF необхідні дані щодо рівноважного парціального тиску його в різних системах, що містять HF–H₂O. Нами вивчено рівноважний тиск HF при відносно низьких температурах.

Результати досліджень наведені на рис. 1.

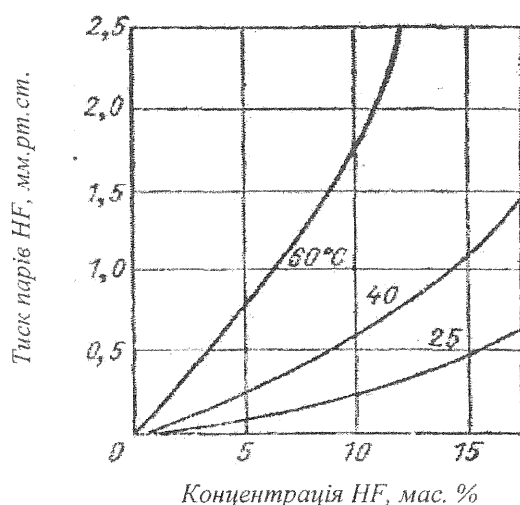


Рис. 1. Тиск HF над розчинами фторидної кислоти при різних температурах

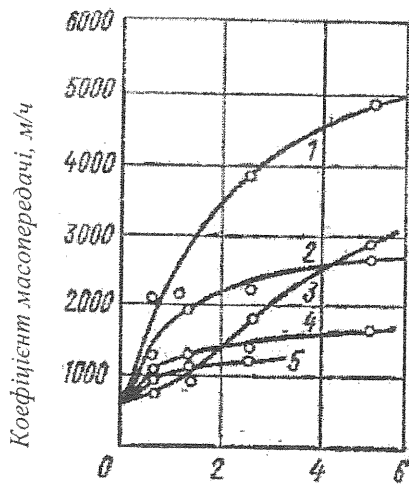
Як видно з наведених даних, при концентрації HF у воді 5% його парціальний тиск над розчином при 25°C складає всього 0,5 мм.рт.ст. Таким чином HF можна уловлювати водою та розведеними розчинами фторидної кислоти.

Нами також були проведені дослідження абсорбції гідрогенфториду розчинами K₂CO₃, NH₄OH, NH₄F, KF. Концентрація HF в газовій фазі змінювалась від 0,2 до 400 г/м³. Контакт абсорбенту з HF здійснювали у нікельовому реакторі d=40 мм. На рис. 2 та 3 наведені результати абсорбції HF різними абсорбентами та кінетичні криві абсорбції HF водою.

У результаті проведеної роботи визначені екологічні наслідки забруднення навколишнього середовища при аваріях з HF, з врахуванням нормативів забруднення елементів біосфери. Це дозволить у подальшому визначити порядок та тривалість проведення ліквідаційних заходів та забезпечити умови праці в районі аварії.

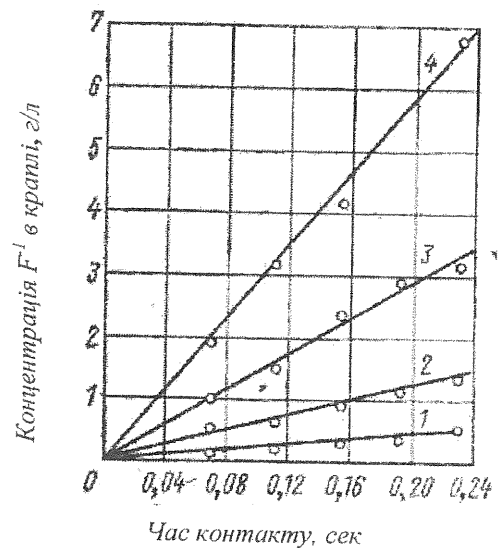
Також при проведенні аналізу науково-технічної літератури, патентів, аналізу нормативно-технічної документації з теми ліквідації аварійних розливів мінеральних кислот, при транспортуванні їх залізничним транспортом, вибрані основні напрямки та підходи до розробки технологічних схем та обладнання для ліквідації наслідків аварій з вищезазначеними вантажами.

Визначено рівноважний парціальний тиск HF, а також розглянута абсорбція гідрогенфториду лужними та фторидними розчинами. Встановлено, що найбільше значення коефіцієнтів масопередачі досягається при абсорбції HF розчинами K₂CO₃ та NH₄OH, що дозволить у подальшому оптимізувати процес ліквідації аварій при перевезенні HF.



Концентрація реагенту

Рис. 2. Абсорбція HF різними абсорбентами: 1 – NH_4OH ; 2 – K_2CO_3 ; 3 – NH_4F ; 4 – KHF_2 ; 5 – KF



Час контакту, сек

Рис. 3. Кінетичні криві абсорбції HF водою при його концентрації в газовій фазі, $\text{г}/\text{м}^3$: 1 – 10; 2 – 40; 3 – 90; 4 – 180

Проведено вибір оптимальних реагентів для нейтралізації HF, розраховані матеріальні баланси процесів його нейтралізації, складені номограми витрат нейтралізуючих реагентів в залежності від масштабу емісії забруднювача у навколишнє середовище.

Проведений аналіз засобів ліквідації наслідків аварій показав, що:

- устаткування космічного ракетного комплексу для термостабілізації, заправки, зливу і нейтралізації агресивних компонентів ракетного палива може бути адаптовано для створення мобільної установки ліквідації екологічних наслідків аварій з хімічним забрудненням навколишнього середовища.
- універсальну багатофункціональну установку для ліквідації екологічних наслідків аварій доцільно розробляти на базі обмивально-нейтралізаційного агрегату, який використовується в ракетних технологіях, що дозволить ефективно застосовувати її при перекачуванні агресивних рідин, нейтралізації їх проливів, заборі шкідливих промислових стоків. Як шасі для установки, що розробляється, можливо використовувати потужний вантажний автомобіль підвищеної прохідності виробництва України.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка.
2. Закон України "Про перевезення небезпечних вантажів". Введений в дію Верховною Радою України, постанова від 06.04.2000.
3. Правила безпеки та порядок ліквідації наслідків аварійних ситуацій з небезпечними вантажами при перевезенні їх залізничним транспортом. - Київ: Міністерство транспорту України, Укрзалізниця, 2001. - 805 с.
4. www.obzh.ru, «Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций».
5. Патент Российской Федерации № 97118563, Флегонтов Н.С., Финоченко В.А., Способ локализации и ликвидации последствий аварийных разливов жидкостей, 10.10.1999.
6. Патент Российской Федерации № 93027018, Громов О.Б., Способ обезвреживания газов, содержащих фториды хлора, 20.01.1996.
7. Патент Российской Федерации № 94317539, Бурдаевский В.В., Способ локализации аварийных выбросов нитрозилхлорида, хлора, трифторида хлора, трифторида бора, 15.03.1997.