

высоких температурах в реакции образования кордиерита. Выход кордиерита при этом снижается на 25–35 % в зависимости от величины модуля $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ за счет увеличения содержания в продуктах кристаллизации ($T = 1300^\circ\text{C}$) муллита и несвязанного в реакции корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повышенное содержание указанных кристаллических фаз не приводит, однако, к существенному росту ТКЛР продуктов обжига, поскольку одновременно существенно снижается количество в обжиге расплава, формирующего после охлаждения стеклофазу с довольно значительным значением $\alpha \approx 70 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Составы 4 и 5 характеризуются расширенным температурным интервалом спекания, отсутствием деформации образцов даже при температуре обжига 1350°C и могут быть рекомендованы для производства изделий с повышенной температурой эксплуатации.

Основные выводы по результатам исследований следующие: для всей области изученных составов в качестве основной кристаллической фазы в продуктах обжига выделяется высокотемпературная гексагональная модификация кордиерита – индиалит. Устойчивость этой модификации кордиерита при комнатных температурах объясняется стабилизирующим действием ионов Fe^{+2} , встраивающихся в кристаллическую решетку кордиерита.

Полученная в ходе работы информация не позволяет однозначно сделать выводы об образовании твердых растворов кордиерита с SiO_2 и Al_2O_3 , необходимым является проведение исследований по изучению влияния состава на параметры кристаллической ячейки кордиерита.

Показана возможность сосуществования кордиерита и корунда в кордиеритсодержащих материалах, длительное время отрицаяшаяся, что создает предпосылки синтеза термостойких материалов с повышенной температурой эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sen Mei, Juan Yang, J. M. F. Ferreira. Cordierite – based glass-ceramics processed by slip casting // Journal of European Ceramic Society, 2001. – № 21. – P. 185–193.
2. Prieur C. La cordierite et ses produits // L'industrie ceramique. – 1976. – № 693. – P. 175–177.

УДК 614.868

А.Н. Вислович, доцент; А.С. Дмитриченко, доцент; С.А. Лодята, мл. науч. сотрудник;
С.Л. Соболевский, ст. науч. сотрудник

РАСЧЕТ ПОСЛЕДСТВИЙ ВЫБРОСА ТОКСИЧНОГО СЖИЖЕННОГО ГАЗА В АТМОСФЕРУ

It is results of numerical research of environmental impact of a toxic ejection of chlorine in view of meteorological conditions, relief and amount of the local inhabitants.

Введение. В связи со стремительными темпами развития современной промышленности положение химической отрасли существенно изменилось. Значительно увеличилась доля нефти и газа среди первичных энергоисточников. Постоянно интенсифицируются и обновляются технологии, растут и приближаются к критическим значениям такие параметры, как температура, давление, содержание опасных веществ. Во всех отраслях химической промышленности происходит укрупнение производственных установок, которое обусловлено увеличением выпуска продукции. Экономическая выгода приводит к размещению в местах проживания населения промышленных объ-

ектов. Перечисленные особенности развития современной промышленности увеличивают масштабы аварийности и последствий аварий, а это изменяет систему взглядов на вопросы безопасности.

Анализ статистики реальных аварий в условиях быстрой смены используемых технологий не позволяет решить проблем безопасности. Специфика проблемы ограничивает также использование экспериментального подхода в ее изучении. Поэтому растет значимость расчетно-теоретического подхода на основе вероятностного анализа. Развитие данного подхода привело к формированию новой крупной научно-технической проблемы – количественной оценки риска для промышленных предприятий. Разработками различных аспектов проблемы количественной оценки риска в сфере химической промышленности занимаются многие ученые ближнего и дальнего зарубежья. Весьма интенсивные исследования по данной тематике ведутся в Англии, Германии, Италии, США, России, Японии [1–8, 13].

Традиционной задачей техники безопасности являются события с большой вероятностью реализации [9–12, 16]. При оценке риска особое внимание следует уделять проблемам с малой вероятностью реализации, но приводящим к серьезным последствиям.

Постановка задачи. Рассмотрим случай опасного выброса газа при разгерметизации емкости, предназначенной для хранения и транспортировки сжиженного газа и его последующее рассеивание в атмосфере. Протекание процесса в основном определяется следующими параметрами: высотой источника выброса относительно поверхности земли h , массой сжиженного продукта в емкости $Q_{ж}$, массой газообразного продукта в емкости $Q_{г}$ и его давлением, температурой воздуха $T_{в}$, подстилающей поверхности $T_{п}$ и продукта T , шероховатостью подстилающей поверхности Z_0 , классом стабильности атмосферы и скоростью перемещения воздушных масс U .

Выделим следующие этапы развития аварии подобного типа: разрыв емкости и выброс сжиженного и газообразного продукта, находившегося при температуре T окружающей среды и давлении P , мгновенное выкипание части (массой $Q_{к}$) продукта за счет перегрева $\Delta T = T - T_{кип}$ и охлаждение его остальной части до температуры кипения $T_{кип}$ при атмосферном давлении; мгновенный выброс части (массой $Q_{а}$) продукта в виде аэрозоля; пролив жидкой фазы на подстилающую поверхность и быстрое выкипание части (массой $Q_{кп}$) продукта за счет подвода тепла от подстилающей поверхности в течение времени $\tau_{кип}$; образование первичного облака массой $Q_1 = Q_{г} + Q_{к} + Q_{а} + Q_{кп}$; рассеивание первичного облака в атмосфере и воздействие его на окружающую среду; испарение продукта с поверхности пролива $F_{конт}$ в течение времени $\tau_{и}$ и образование вторичного облака, его рассеивание в атмосфере и воздействие на окружающую среду; прекращение аварии после полного испарения пролива либо путем его ликвидации.

Основные положения физико-математической модели. Масса продукта, переходящего в первичное облако в виде газа при мгновенном вскипании и испарении,

$$Q_{к} = Q_{ж} \left(1 - e^{-\frac{c_p \Delta T}{\Delta H}} \right), \quad (1)$$

где c_p – удельная теплоемкость; ΔH – теплота испарения.

Максимальная масса продукта $Q_{мп}$, который может испариться при кипении пролива вследствие подвода тепла от подстилающей поверхности,

$$Q_{\text{мкп}} = 2 \cdot \Delta T_{\text{п}} \cdot I \cdot \sqrt{\tau_{\text{кип}}} \cdot F, \quad Q_{\text{мкп}} = 2 \cdot q_{\text{и}} \cdot F \cdot \tau_{\text{кип}}, \quad (2)$$

где $I = \frac{1}{\Delta H_{\text{кип}}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{\text{п}} \cdot \lambda_{\text{п}} \cdot C_{\text{п}}}{\pi}}$ – теплофизический комплекс, определяющий интенсивность испарения, $\rho_{\text{п}}$, $\lambda_{\text{п}}$, $C_{\text{п}}$ – плотность, коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость поверхности соответственно; $F = \frac{Q_{\text{п}}}{h_0 \cdot \rho_{\text{ж}}}$ – площадь контакта пролива с твердой поверхностью; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность сжиженного газа, свойства которого можно полагать независимыми от температуры и давления; h_0 – высота слоя разлива (предполагается, что разлив происходит на твердой, непитывающей поверхности).

Плотность потока массы газа при испарении пролива (определяющая также время кипения пролива)

$$q_{\text{и}} = \sqrt{\mu_r} \cdot 10^{-9} \cdot (7,7 + 5,4 \cdot U) \cdot P_{\text{н}}, \quad (3)$$

$$P_{\text{н}} = e^{\frac{\Delta H_{\text{кип}} \cdot \mu_{\text{к}} \cdot \Delta T_{\text{возд}}}{R T_{\text{кин}} T_{\text{возд}}}}, \quad (4)$$

где $P_{\text{н}}$ – давление насыщенных паров газа, выраженное в нормальных атмосферах; $\mu_{\text{к}}$ – молекулярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Время подвода тепла от подстилающей поверхности находится следующим образом:

$$\tau_{\text{кип}} = \left(\frac{\Delta T_{\text{п}} \cdot I}{q_{\text{и}}} \right)^2. \quad (5)$$

Начальные плотность, объем и радиус первичного облака рассчитываются соответственно по следующим формулам (здесь предполагается, что в первичном облаке находится только газ без примеси воздуха):

$$\rho_{\text{выб}} = \frac{\rho_{\text{кип}} \cdot Q_1}{Q_1 - Q_{\text{а}}}, \quad V_1 = \frac{Q_1}{\rho_{\text{выб}}}, \quad R_1 = 3 \sqrt{\frac{3 \cdot V_1}{4\pi}}, \quad (6)$$

где $\rho_{\text{кип}}$ – плотность газа при температуре кипения и нормальном атмосферном давлении, которая легко находится из предположения, что газообразный продукт является идеальным газом.

При расчете рассеяния выброса в атмосфере используется Гауссова модель диффузии пассивной примеси. Концентрация газа при прохождении первичного облака

$$C_1 = \frac{1}{2} \cdot \rho_{\text{выб}} \cdot e^{-\frac{(x-Ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \cdot \left(e^{-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}} \right) \cdot \left(1 + \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{2 \cdot V_1} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \right)^{-1}, \quad (7)$$

где σ_x , σ_y , σ_z – величины дисперсии, которые определяются в зависимости от расстояния $x = U \cdot t$, пройденного облаком, и состояния атмосферы [17].

Максимальная концентрация (наблюдается в центре облака):

$$C_{1 \max} = \frac{\rho_{\text{выб}}}{1 + \frac{\sqrt{(2\pi)^3}}{2 \cdot V_1} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z}$$

Составляющая токсодозы после прохождения первичного облака D_1 получается путем интегрирования (7) по времени

$$D_1 = \frac{\sqrt{2\pi} \cdot \rho_{\text{выб}} \cdot \sigma_x \cdot e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}}}{2 \cdot U \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{(2\pi)^3}}{2 \cdot V_1} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \right)} \cdot \left(e^{-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}} \right). \quad (3)$$

Очевидно, что максимальная токсодоза наблюдается у поверхности земли на прямой, вдоль которой движется центр первичного облака. Легко найти $D_{1 \max}$, полагая $y = 0, z = 0$ в (8).

Процесс образования вторичного облака рассматривается как последовательность мгновенных выбросов, и концентрация рассчитывается по принципу суперпозиций концентраций каждого выброса.

Общая токсодоза, которую можно получить на зараженной местности, равна сумме токсодоз при прохождении первичного и вторичного облаков: $D = D_1 + D_2$.

Результаты расчетов. В качестве примера рассмотрим рассеивание выброса для следующей ситуации. Пусть полное разрушение емкости, содержащей сжиженный хлор, происходит на поверхности земли ($h = 0$). Массу газообразного вещества в емкости считаем пренебрежительно малой ($Q_r = 0$). Температуры продукта T , воздуха T_b и подстилающей поверхности T_n одинаковы. Метеоусловия остаются неизменными в течение времени экспозиции, а характеристики атмосферы по высоте постоянны. Масса сжиженного газа, находящегося в емкости при давлении $P = 6$ атм и температуре окружающей среды $T = 279$ К, равна $Q_{ж} = 1000$ кг.

Некоторые характеристики пространственного распределения токсодозы представлены на рис. 1–3. Ключевыми параметрами этих распределений являются: пороговая токсодоза $PCT_{50} = 0,036 \frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}$ – наименьшая ингаляционная токсодоза хлора, вызывающая у человека, не оснащенного средствами защиты органов дыхания, начальные признаки поражения организма; летальная токсодоза $LCT_{50} = 0,36 \frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}$ – наименьшая ингаляционная токсодоза хлора, вызывающая у человека, не оснащенного средствами защиты органов дыхания, смерть с 50 %-ной вероятностью. На рис. 1 приведено характерное распределение зон значений токсодозы на местности. Здесь внешняя линия является изолинией пороговой токсодозы, а внутренняя – летальной токсодозы.

На рис. 2, 3 представлены распределения токсодозы вдоль оси облака. Границы летальной и пороговой токсодоз определяются как пересечение графиков токсодозы с горизонтальными линиями, задающими значения пороговой и летальной токсодоз (табл. 1, 2).

Таблица 1

U	x_{PC150}	x_{LC150}
0,6	3165	850
1	2500	645
3	1340	340
5	980	255
10	645	210
20	430	-
35	310	-
50	255	-

Таблица 2

Z_0	x_{PC150}	x_{LC150}
1	3890	1150
4	3670	1060
10	3480	985
40	3860	1020
100	3160	845

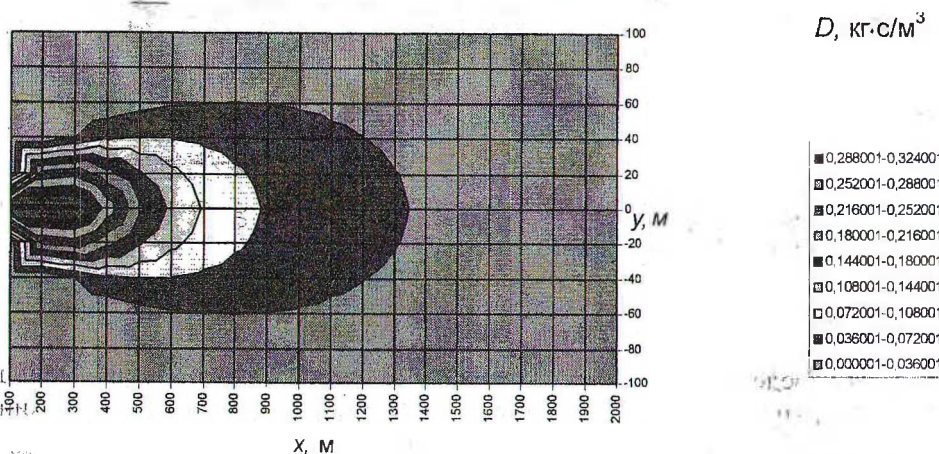


Рис. 1. Изолинии токсодозы D на местности при скорости ветра $U = 3$ м/с, шероховатости поверхности $Z_0 = 100$ см и классе стабильности атмосферы «инверсия».

Авария произошла в начале координат, направление абсциссы совпадает с направлением ветра

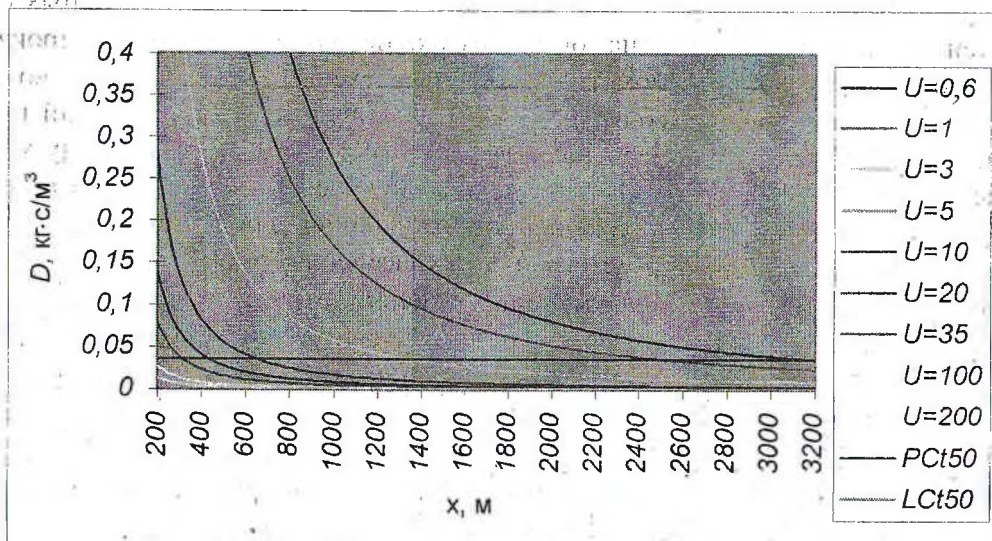


Рис. 2. Распределение токсодозы D на оси облака для различных значений скорости движения воздушных масс U при $Z_0 = 100$ см и классе стабильности атмосферы «инверсия»

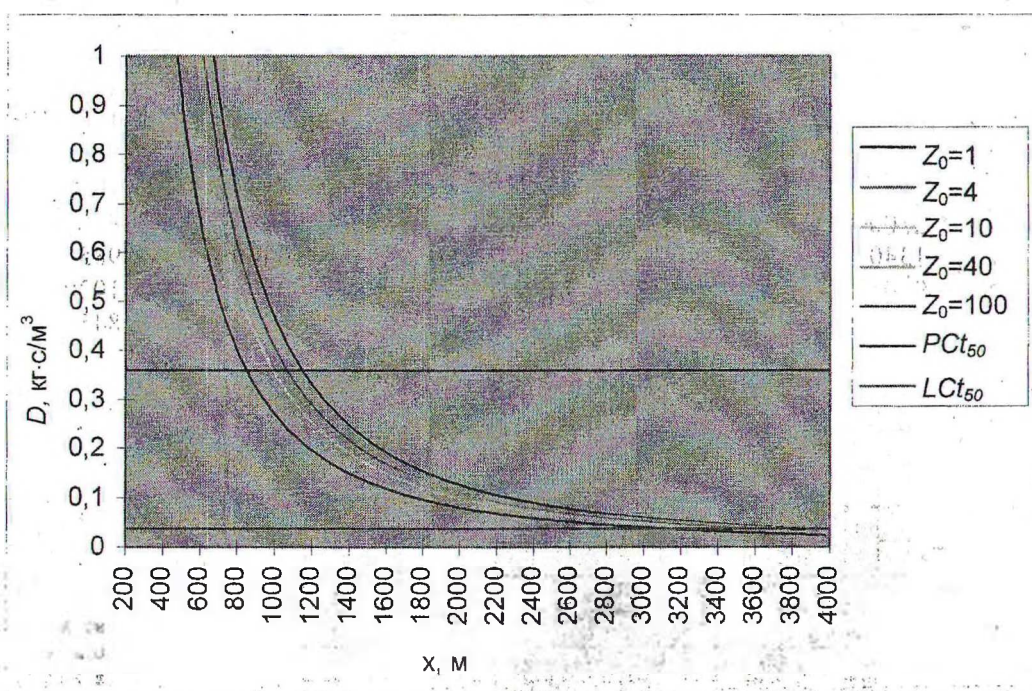


Рис. 3. Распределение токсодозы D на оси облака для различных значений шероховатости поверхности Z_0 при $U = 0,6$ м/с и классе стабильности атмосферы «инверсия»

Заключение. Поле токсодозы определяет условную вероятность поражения как функцию пространственных переменных. На основании вероятности поражения с учетом вероятности нахождения населения и различных категорий персонала предприятий в каждой точке территории и частоты аварий производится оценка риска. При этом численно исследуются тысячи вариантов аварий, различающихся особенностями и местом расположения выброса, метеорологическими условиями и другими факторами с учетом их вероятности.

Обсудим некоторые результаты расчета последствий аварий, связанных с разгерметизацией емкости с хлором на очистной водопроводной станции производства «Минскводопровод». При разгерметизации одной емкости (1 т) в зону возможных смертельных поражений при неблагоприятном варианте погодных условий городское население не попадает. Кроме персонала водоочистой станции, в эту зону может попасть часть сотрудников ТЭЦ-4, а также часть жителей с. Дегтяревка. При типовых погодных условиях смертельные поражения возможны лишь для персонала водоочистой станции. Несмертельное поражение городского населения при неблагоприятных условиях возможно на расстоянии 3–4 км в направлении ветра от точки аварии. При различных направлениях ветра в эту зону могут попасть улицы Горецкого, Янковского, Есенина.

Для данного случая локальный риск не превышает предельно допустимого значения 10^{-6} год⁻¹ на расстоянии 500 м от точки аварии. Индивидуальный риск превышает 10^{-6} год⁻¹ лишь для персонала ОВС. Коллективный риск составляет $1,37 \cdot 10^{-2}$ чел/год, т. е. в результате аварий на объекте может погибнуть в среднем примерно 1 человек в 70 лет.

При катастрофе, вызванной чрезвычайными происшествными природного или техногенного характера, приводящей к разгерметизации всего запаса хлора на очистной

станции при нормальных погодных условиях летальная токсодоза достигается на расстоянии 6,3 км от точки выброса в направлении ветра, а пороговая токсодоза – на расстоянии 28,7 км. При этом ширина зоны с летальной токсодозой составляет порядка 400 м, а площадь зоны летального поражения – около 2 км², большая часть которой при восточном и северо-восточном направлении ветра приходится на территорию г. Минска. На этой территории может проживать до 14 тыс. человек. Вместе с тем рассмотренный случай не вносит заметных изменений в характеристики риска объекта ввиду пренебрежимо малой частоты его реализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Хенли, Х. Кумамото. Надежность технических систем и оценка риска. – М.: Машиностроение, 1984.
2. Jager Peter. The Question of Quality of Risk Analysis for Chemical Plants. Discussing the Results for a Sulphuric Acid Plant // Inst. Chim. Eng. Symp. Ser. – 1983. № 80. – В9-В19.
3. Маршалл В. Основные опасности химических производств / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 672 с., ил.
4. Лыков С.М., Гражданкин А.И., Лисанов М.В., Печеркин А.С., Ханин Е.В., Сумской С.И. Анализ риска газонаполнительной станции // Безопасность труда в промышленности. – № 8. – 2001. – С. 25–30.
5. Методическое обоснование и анализ риска процессов доставки, хранения, переработки и распределения нефтепродуктов, сжиженного природного газов на технологических объектах в районе г. Приморска: Отчет хим. фак. МГУ / Науч. рук. темы А.А. Швыряев. – М., 1993.
6. Beveridge G.S.G. Note on spillage of refrigerated ammonia on land // Loss Prevention Bulletin. – 1981. – Vol. 45.
7. Blackmore D.R., Herman M.N., Woodward J.L. Heavy gas dispersion models // Journal of hazardous materials. – 1982. – Vol. 6.
8. Buschmann C.H. Experiments on the dispersion of heavy gases and the abatement of chlorine clouds. Proc. Symposium Transport of Hazardous Cargoes by Sea, Jacksonville, USA, 1975.
9. Cardillo P., Girella A., Ferrariolo G. The Seveso case and the safety problem in the production of 2, 4, 5 trichlorophenol // Journal of Hazardous Materials. – 1984. – Vol. 8.
10. Gans M. The A to Z of plant start up // The Chemical Engineering. – 1976. – Vol. 83.
11. Booth N. «Industrial gases». Pergamon Press, 1973.
12. Kates R.W. (Ed.) «Managing technological hazard». University of Colorado, 1977.
13. Kunreuther H.C., Linnerooth J. «Risk analysis and decision processes». Springer-Verlag, Berlin, 1983.
14. Lees F.P. «Loss prevention in the process industries». Butterworths, London, 1980.
15. Легасов В.А., Чайванов Б.Б., Черноплеков А.Н. Научные проблемы безопасности техносферы // Безопасность труда в промышленности. – 1988. – №1. С. 44–51.
16. Обнаружение и диагностика неполадок в химических и нефтехимических процессах / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1983.
17. Методика оценки последствий химических аварий (методика «ТОКСИ»). – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 1993.