

Технология утилизации аварийных сосудов с жидким хлором

В.К. Новиков, зав. кафедрой, д-р техн. наук, профессор¹

А.К. Новиков, главный химик-технолог, канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник²

С.В. Новиков, зам. директора, д-р хим. наук, доцент³

¹Московская государственная академия водного транспорта

²ООО «Промышленные новации»

³ФГУП НПЦ «Фармзащита» Федерального медико-биологического агентства России

e-mail: tsbmgawt@yandex.ru

Ключевые слова:

жидкий хлор,
сосуд для хранения хлора,
аварийный сосуд,
утилизация.

С введением новых технологий для обеззараживания питьевой воды необходимость в жидком хлоре отпала, однако проблемой утилизации его остатков в сосудах (баллонах, контейнерах) никто не занимался. Предложена технология опорожнения аварийных сосудов и нейтрализации хлора химическим методом.

1. Введение

С введением новых технологий обеззараживания питьевой воды потребность в жидком хлоре отпала, однако на многих предприятиях «Водоканала» он остался на хранении в сосудах (баллонах, контейнерах) с истекшими сроками технического освидетельствования и хранения, не открывающимися вентилями, т.е. в аварийных сосудах, без должного соблюдения условий безопасного хранения. В соответствии с п. 9.4 ПБ 09-594-03 [1] транспортировка таких сосудов не допускается, поэтому они должны утилизироваться в местах их хранения.

Работы, связанные с опорожением аварийных сосудов от хлора и его нейтрализацией, относятся к нештатными и могут выполняться только по специально разработанному, согласованному и утвержденному на соответствующем уровне технологическому регламенту с применением безопасных технологий. Промышленной технологии с использованием соответствующего мобильного технического оборудования, позволяющей осуществлять утилизацию аварийных сосудов с хлором в местах их хранения, не существует.

Хлор является высокотоксичным веществом остронаправленного удушающего действия [2], его хранение в аварийных сосудах представляет большую опасность для населения и окружающей среды, поэтому руководством МЧС по Московской области было принято решение о разработке специ-

альной технологии по утилизации аварийных сосудов в местах их хранения. Специалистами МЧС по Московской области, Российского центра «Хлор-безопасность», ООО «Промышленные новации» с участием представителей РАН такая технология была разработана. В основу технологии положены два взаимосвязанных процесса утилизации сосудов с хлором — опорожнение сосудов и последующая нейтрализация извлеченного из сосудов хлора химическим методом.

2. Оборудование и реагенты для проведения работ

Основным оборудованием для проведения работ является:

- специальные устройства (хомуты) с размерами, соответствующими диаметрам баллона и контейнера, вентилем марки 15С64-ВК и барботажной системой, позволяющие безопасно проделывать отверстие в сосуде для опорожнения его от хлора (рис. 1);
- резервуар (емкость) с размерами порядка 4×2×2,5 м с барботажной перфорированной трубой, проложенной по его дну для приготовления раствора и непосредственного осуществления процесса нейтрализации хлора;
- набор инструментов для проведения практических работ (дрель, «болгарка», набор гаечных ключей, молоток и др.);
- водяная помпа для откачивания раствора;

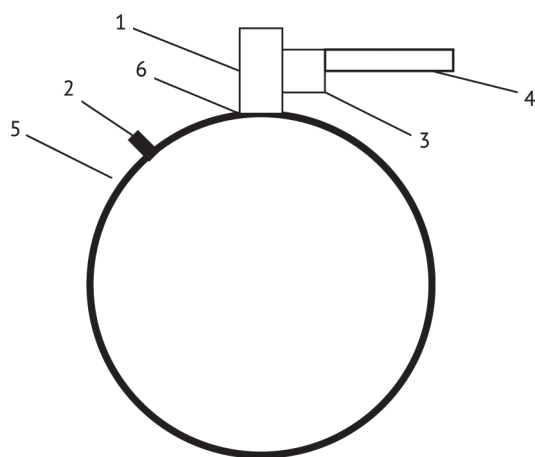


Рис. 1. Специальное устройство:

1 – приспособление (клапан 15 С 64-ВК) для проделывания отверстия в сосуде; 2 – специальный хомут (бандаж) для крепления устройства к сосуду; 3 – перепускной вентиль; 4 – магистраль для соединения устройства с барботером; 5 – конструкция для крепления бандажа (стяжные болты); 6. – уплотнительная хлорстойкая резина.

- автокран для работы с баллонами и контейнерами;
- пожарная машина с водой для приготовления раствора и постановки водяной завесы в случае несанкционированного выброса хлора в атмосферу;
- кальцинированная сода (Na_2CO_3) или гидроксид натрия (NaOH) — реагенты для нейтрализации хлора. Стехиометрический коэффициент расхода кальцинированной соды — 1,47, с учетом необходимости запаса — 1,7, а гидроксида натрия — 1,13, с учетом запаса — 1,5 на 1 кг хлора.

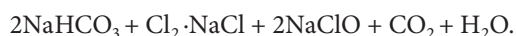
3. Сущность химического процесса нейтрализации хлора

С применением водного раствора кальцинированной соды.

Взаимодействие кальцинированной соды с хлором осуществляется по реакции, протекающей в щелочной среде:



Образующийся гидрокарбонат натрия NaHCO_3 вступает в реакцию с хлором:



Выделение пузырьков углекислого газа по всему объему свидетельствует о переходе среды из щелочной в нейтральную или кислую. При pH раствора < 7 пойдут обратные реакции, сопровождающиеся выделением газообразного хлора из раствора.

С применением водного раствора гидроксида натрия.

Взаимодействие гидроксида натрия с хлором протекает по следующей реакции:



Образовавшиеся хлорид натрия и хлорат натрия являются нетоксичными и поэтому могут быть вместе с отработанным раствором гидроксида натрия слиты на рельеф местности или в канализацию на очистных сооружениях, в которой не применяются микробиологические организмы.

4. Условия приготовления нейтрализующего раствора

Концентрация реагентов в нейтрализующем растворе определяется его растворимостью в воде. При температуре приготовления и хранения раствора от $+3$ до $+10^\circ\text{C}$ концентрация кальцинированной соды в растворе составляет 70–122 г/л (8,5–10,9% масс.), гидроксида натрия — 200–250 г/л (18–20% масс.).

Раствор гидроксида натрия должен содержать 200–250 г/л (18–20% масс.) NaOH . Концентрация NaOH в отработанном растворе должна быть не менее 5–10 г/л. Температура хранения раствора по условиям кристаллизации не должна быть ниже -25°C .

При приготовлении нейтрализующего раствора исходные реагенты необходимо загружать только в интенсивно перемешиваемую в резервуаре воду в целях исключения образования на его дне и стенках твердых отложений исходных реагентов.

5. Порядок проведения работ

Для утилизации сосудов с жидким хлором с неисправной запорной арматурой разработаны и применены на практике две технологии.

Первая технология предназначена для проведения работ при отрицательных температурах окружающего воздуха на специально выбранных площадках, расположенных на удалении не менее 500 м от жилых домов.

Для опорожнения баллона с неисправной запорной арматурой от жидкого хлора он помещается на рабочую площадку у резервуара с нейтрализующим раствором, заглубленного в землю на 2/3 своей высоты. Надрезается «болгаркой» патрубок вентилея по окружности, обламывается, и баллон сбрасывается в резервуар с нейтрализующим раствором. Через 15–20 мин такая же операция выполняется со следующим баллоном. В процессе загрузки баллонов необходимо производить контроль pH рабочего раствора.

После загрузки 8–12 баллонов (при этом общее количество жидкого хлора не должно превышать

количество растворенной, например, кальцинированной соды с учетом стехиометрического коэффициента, равного 1,7) они выдерживаются в растворе в течение 6–8 ч. Затем рабочий раствор сливается с использованием водяной помпы в канализацию или на грунт, баллоны автокраном вытаскиваются из емкости. При этом через вентиляльное отверстие баллона необходимо убедиться, что хлор из каждого баллона вышел. В случае если в каком-либо баллоне хлор остался, резервуар заполняется водой на высоту не менее 1,5 м и добавляется соответствующий реагент до $pH \geq 7$. После того как прекратится выделение пузырьков из баллона, откачивается раствор из резервуара и продолжается выемка оставшихся баллонов.

В опорожненных от хлора баллонах «болгаркой» делается вырез в виде треугольника со сторонами 4–6 см, через который баллон заполняется рабочим раствором и выдерживается в течение 2–3 часов, после чего раствор сливается и баллон промывается водой для полного его обезвреживания с целью последующей сдачи на вторчермет.

Более подробно описанная технология изложена в Технологическом регламенте по нейтрализации хлора из аварийных сосудов [3].

Вторая технология разработана для проведения работ по утилизации сосудов с хлором при температурных условиях окружающего воздуха от -30 до $+35^\circ\text{C}$. Практическая отработка данной технологии была проведена в Республике Абхазия при оказании Правительством Российской Федерации гуманитарной помощи в 2008 г. в части утилизации аварийных сосудов с жидким хлором по специально разработанному технологическому регламенту [4].

Опорожнение аварийного баллона с неисправной арматурой от жидкого хлора проводится с использованием специального устройства (рис. 1), при установке которого между его кольцом и емкостью помещается специальная прокладка из стойкой к действию хлора резины толщиной 4–6 мм, и при помощи крепежных болтов данная конструкция плотно притягивается к баллону.

Для проведения работ по данной технологии баллон размещается перед резервуаром с нейтрализующим раствором на горизонтально установленную подставку под углом 30 – 40° . Участок верхней части баллона размером 15×15 см зачищается от ржавчины, на него закрепляется специальное устройство с вентиляем и барботажной системой. Через верхнее отверстие вентиля специального устройства в баллоне просверливается отверстие диаметром 3–4 мм, а после извлечения сверла верхнее отверстие вентиля закрывается клинообразной пробкой для предотвращения выхода хлора в атмосферу. Газообразный хлор из баллона через боковой патрубков закрепленного

устройства и барботажную систему поступает в емкость с нейтрализующим раствором.

В процессе интенсивного освобождения баллона от хлора происходит его обледенение, так как испарение хлора сопровождается поглощением тепла, приводящим к понижению температуры жидкого хлора в баллоне, вследствие чего замедляется его испарение и постепенно прекращается выход хлора из баллона. Поэтому для продолжения процесса освобождения баллона от хлора его необходимо прогревать до 35 – 40°C , используя для этого тепловую пушку, паяльную лампу или теплую воду. По окончании полного освобождения баллона от хлора подготовка его к сдаче на вторчермет аналогична описанной в первой технологии.

Технология опорожнения аварийных контейнеров с неисправной арматурой от жидкого хлора по данному варианту основана на том же принципе, что и опорожнение баллонов, с той лишь разницей, что специальное устройство (хомут) должно соответствовать диаметру контейнера, как это показано на рис. 2. В остальном процессы опорожнения контейнера от хлора и нейтрализации хлора аналогичны процессам, описанным применительно к баллону.

После полного освобождения от хлора контейнер устанавливается в вертикальное положение, вывертываются оба вентиля и проводится его подготовка (промывка) к сдаче во вторчермет, так же, как и баллонов. Более подробное описание порядка проведе-



Рис. 2. Крепление специального устройства на контейнере

ния работ по утилизации сосудов с жидким хлором с неисправной запорной арматурой изложено в Технологическом регламенте [4].

6. Меры безопасности и мониторинг окружающей среды

Порядок обучения, аттестации и допуска персонала к проведению работ по утилизации сосудов с жидким хлором осуществляется в соответствии с требованиями Правил ПБ-09-540-03 [1]. При работе следует строго руководствоваться технологическим регламентом, разработанным на конкретную работу, и соответствующими руководящими и методическими документами [1, 5, 6].

При ведении работ необходимо использовать противогазы с коробкой В или БКФ, изолирующие дыхательные аппараты, самоспасатели и герметичные изолирующие костюмы.

Кроме того, при выполнении работ необходимо:

- постоянно контролировать наличие хлора в окружающем воздухе на месте проведения работ;
- приготовление раствора, выполнение всех операций по нейтрализации хлора и дегазации сосудов производить в защитном костюме Л-1 и противогазе или изолирующем костюме с дыхательным аппаратом;

ЛИТЕРАТУРА

1. Правила безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора (ПБ 09-594-03). Серия 09. Выпуск 5. ФГУП «НТЦ по безопасности в промышленности Ростехнадзора России», 2004.
2. Шаталов А.А., Ягуд Б.Ю., Перовщиков В.Я., Сегаль М.Д., Кёниг М. Безопасность при обращении с хлором. — М.: Институт риска и безопасности, 2002.
3. Новиков В.К. Порядок проведения работ по нейтрализации хлора из аварийных сосудов. Утвержден министром МЧС по Московской области и согласован с главным государственным санитарным врачом по Мо-

- следить за своевременной заменой отработанного нейтрализующего реагента на концентрированный;
- обеспечить охрану территории от посторонних лиц в радиусе не менее 50 м от места проведения работ;
- обеспечить, в случае необходимости, ликвидацию аварийного выброса хлора в атмосферу путем создания водяной завесы;
- организовать медицинский пост, оснащенный всем необходимым для оказания медицинской помощи при ведении работ.

7. Заключение

По изложенным технологиям в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 10 сентября 2007 г. № 1206-РС МЧС России в период с февраля по июнь 2008 г. были проведены практические работы по нейтрализации около 400 т хлора, находившегося в аварийных сосудах (350 баллонов и 425 контейнеров) на территории Республики Абхазия, по распоряжению Правительства Московской области проведены работы по утилизации сосудов с жидким хлором в 11 районах области, а также в Псковской, Тверской и Смоленской областях.

сковской области и директором Российского центра «Хлорбезопасность». — М., 2004.

4. Новиков А.К. Технологический регламент проведения работ по нейтрализации хлора из аварийных сосудов на территории Республики Абхазия. — М., 2008.
5. Руководство по ликвидации аварий на объектах производства, хранения, транспортирования и применения хлора. — М.: Российский центр «Хлорбезопасность», 1997.
6. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. (ПБ 03-576-03). Серия 03. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2003.

Recycling Technology of Abnormal Vessels with Liquid Chlorine

V.K. Novikov, Head of Chair, Doctor of Engineering, Professor, Moscow State Academy of Water Transport

A.K. Novikov, Main Chemical Technologist, Ph.D. of Chemistry, Senior Researcher, Industrial Novations LLC

S.V. Novikov, Deputy Director, Doctor of Chemistry, Associate Professor, FSUE SPC "Farmzashhita" of Federal Medical and Biological Agency of Russia

With introduction of new technologies for drinking water disinfecting the need for liquid chlorine disappeared, however, nobody was engaged in the problem related to utilization of its remains in vessels (cylinders, containers). The technology of emergency vessel bleeding and chlorine neutralization by a chemical method is offered.

Keywords: liquid chlorine, chlorine storage vessel, abnormal vessel, recycling.