

УДК 355.58

А. С. Мельниченко, викл. каф. (ORCID 0000-0002-7229-6926)

М. В. Кустов, д.т.н., доцент, заст. нач. каф. (ORCID 0000-0002-6960-6399)

О. О. Кіреєв, д.т.н., доцент, проф. каф. (ORCID 0000-0002-8819-3999)

В. А. Лещова, здобувач вищої освіти (ORCID 0000-0001-8569-4782)

Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

АНАЛІЗ СТАНУ НЕБЕЗПЕКИ НА ОБ'ЄКТАХ ЗБЕРІГАННЯ ХЛОРУ

В роботі проаналізовано основні причини та перебіг надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору як в світі так і в Україні. Аналіз показав, що велика кількість об'єктів зберігання хлору в Україні на ряду з низьким рівнем технічного оснащення таких підприємств, створюють потенційну загрозу надзвичайних ситуацій з викидом хлору. Основними факторами що зумовлюють надзвичайні ситуації з викидом хлору є: низький рівень або несправність систем автоматизованого виявлення небезпечних хімічних речовин у повітрі, кисневого або повітряного підпору, засобів первинного пожежогашіння та осадження небезпечних хімічних речовин, систем оповіщення тощо. Фізико – хімічні властивості хлору, а саме його молярна маса та високі окисні властивості зумовлюють його високу небезпеку для людей та інших живих організмів. Проведено розрахунок зони ураження при аварії на підприємстві «Хімпром». Результати прогнозування показали що площа зони можливого хімічного зараження перевищує 8787 км², в цю зону потрапляють шість населених пунктів Харківської області, без організації евакуації населення, аварія може призвести до смертельних наслідків більш ніж 3885 людей. Прогнозування наслідків аварії з викидом хлору показало необхідність удосконалення системи забезпечення безпеки експлуатації об'єктів із зберігання хлору. Визначено, що одним з шляхів зниження небезпек аварій з викидом хлору є ізоляція зон викиду за допомогою швидкотвердіючої піни. Експериментальним шляхом визначено оптимальний концентраційний склад швидкотвердіючої піни, який забезпечує великий час ізоляції рідкого хлору. Отримано регресійне рівняння залежності швидкості застигання піни на основі двокомпонентного гелеутворюючого складу $\text{Na}_2 \times 2,5\text{SiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Ключові слова: надзвичайні ситуації техногенного характеру, небезпечні хімічні речовини, хлор, зона ураження, потенціальна загроза, швидкотвердіючі піни

1. Вступ

В Україні існує високий рівень ризику виникнення надзвичайних ситуацій (НС), пов'язаних із аваріями з викидом або загрозою викиду небезпечних хімічних речовин. Він пов'язаний з функціонуванням 711 об'єктів, на яких зберігається або використовується у виробничій діяльності більше 285 тис. т небезпечних хімічних речовин, у тому числі: більше 3 тис. т хлору, 183 тис. т аміаку та близько 99 тис. т інших небезпечних хімікалій.

Особливостями аварії на хімічно небезпечних об'єктах є потужні вражаючі фактори й більша швидкість розвитку зони поразки небезпечної хімічної речовини (НХР), що вимагає проведення швидкої евакуації (виводу) працівників, службовців, населення міста, де відбулася аварія. Найбільш достовірною причиною аварії є зношеність устаткування, несвоєчасність контрольно–профілактичних заходів, порушення технології, правил техніки безпеки, правил перевезення НХР і таке інше. Виходячи з цього актуальною проблемою, що вимагає рішення з удосконалення систем та методів попередження та ліквідації аварій з викидом хлору.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблем

Серед об'єктів, які зберігають або використовують у своїй діяльності хімічні речовини, найбільш потенційно небезпечними є:

- виробництва вибухових речовин та утилізації непридатних боєприпасів;
- великотоннажні виробництва неорганічних речовин (мінеральні добрива, хлор, аміак, кислоти);
- виробництва продуктів органічного синтезу;

виробництва, що використовують хлор та аміак;
склади і бази із запасами отрутохімікатів для сільського господарства;
магістральний аміако- та етиленопровід [1]. Всі ці об'єкти відносяться до об'єктів підвищеної небезпеки.

За останні п'ять років в світі сталося більше 100 аварій на хімічно небезпечних підприємствах [2]. Аналіз основних причин аварій, що сталися на хімічно-небезпечних об'єктах (ХНО), дозволив виділити наступні взаємопов'язані групи НС, викликані: – відмовами (неполадками) обладнання (21%); помилковими діями персоналу (38%); зовнішніми впливами природного і техногенного характеру (4%); розгерметизація (розрив) сховища (37%) (рис. 1).

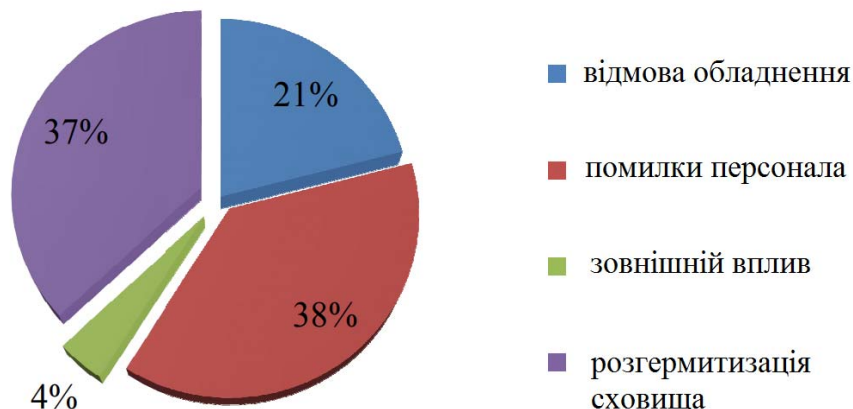


Рис. 1. Характер аварій на хімічних небезпечні підприємства

Аналіз рис. 1 показав, що найсуттєвішою причиною аварій залишається людський фактор, а саме помилка персоналу. Однак поряд з цим вагомою причиною виникнення надзвичайних ситуацій на хімічно небезпечних об'єктах є розгерметизація різних ємностей для зберігання хімічно небезпечних речовин [3], що призводить до великих розмірів зони уражень і, як наслідок, значних людських жертв.

Всього за останні сто років виникло більше 70 масштабних аварій з викидом хімічно небезпечно речовин. Результати аналізу проведеного нами таких аварій по рокам представлені на рис. 2.

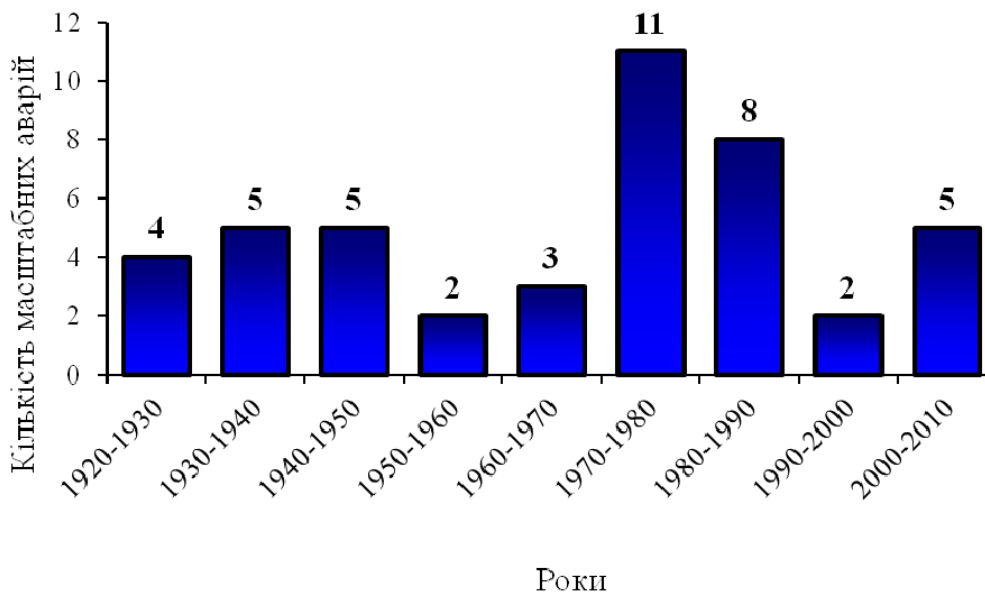


Рис. 2. Аварії, пов'язані з хімічними речовинами за 1920-2010 роки

Аналіз рис.2 показав, що за останні сто років найбільша кількість аварій було у 1970-1980 роках. Це пояснюється швидким зростанням хімічної промисловості у світі, при цьому розробка нових ефективних заходів безпеки не встигала за темпом індустріалізації, в ці же роки спостерігається найбільша кількість загиблих при аваріях на хімічно небезпечних об'єктах [4].

Лише при одній аварії Бхопал загинуло близько 3000 осіб. Також аналіз показав, що активна розробка нових ефективних заходів контролю та безпеки призвели до зниженню кількості масштабів на ХНО. Так наприклад на всіх аварій з викидом небезпечно хімічних речовин за останні 15 років загинуло менше 40 осіб.

При аварії з викидом хлору на хімічному заводі у м. Чунцін (Китай) в квітні 2004 року викликала потребу у проведенні термінової евакуації 200 тис. осіб. Значні екологічні наслідки викликала аварія на хімічному комбінаті «Солана - Нератовіце» (Чехія), внаслідок якої у водоймище потрапило 80 тонн хлору, 30 тонн мазуту, 13 тис. літрів інших нафтопродуктів, 10 тонн сірчаної кислоти, а в повітря було викинуто 100 кг хлору, 71 т вуглекислоти, і 40 т етилену. Тільки вчасно проведені аварійно-рятувальні роботи дозволили зберегти життя багатьом тисячам людей, проте 19 рятувальників загинули .

У серпні 1991 року в Мексиці під час залізничної катастрофи з рейок зійшли 32 цистерни з рідким хлором. В атмосферу було викинуто близько 300 тонн хлору. У зоні поширення зараженого повітря отримали ураження різного ступеня тяжкості близько 500 осіб, з них 17 людей загинули на місці. З найближчих населених пунктів було евакуйовані понад тисячу жителів [5].

З вересня 2018 року, у селі Радуже, що поблизу Кривого Рогу, стався масштабний витік хлору на одному з підприємств. Під час переливання рідкого хлору з танку місткістю 96 куб. м в транспортівочну місткість об'ємом 0,8 куб. м на засувці між танком та місткістю не витримав ущільнювач, що спричинило витік 25-30 кг хлору. В результаті аварії утворилась хмара газоподібного хлору, люди відчули ознаки отруєння хлором – першіння в горлі та запаморочення [3], що свідчить про низьку ефективність існуючих систем безпеки.

В Україні за ступенем хімічної небезпеки об'єкти розподіляються таким чином: високий рівень хімічної небезпеки спостерігається в Дніпропетровській та Донецькій областях, підвищений рівень у Луганській, Харківській, Одеській та Запорізькій областях, середній – у Черкаській, Сумській, Івано-Франківській, Полтавській областях та м. Київ, низький рівень – у 5 регіонах (Тернопільська, Хмельницька, Чернівецька, Закарпатська, Волинська області). Решта регіонів має помірний рівень небезпеки. Всього в зону можливого хімічного забруднення повністю або частково потрапляє 308 адміністративно-територіальних одиниць, в яких мешкає понад 7 млн. осіб (18% від усього населення України) [2].

Незважаючи на певний прогрес, досягнутий в останні роки на хімічному виробництві, хімічно небезпечні об'єкти залишаються одними з найбільш небезпечних об'єктів.

Таким чином, невирішеною частиною проблеми є встановлення перспективних шляхів удосконалення системи безпеки об'єктів зберігання хлору.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є аналіз небезпек об'єктів зберігання хлору в Україні та визначення ефективності використання гелеутворюючих систем для локалізації зони

розливу НХР. Досягнення поставленої мети потребує вирішення наступних завдань:

- проаналізувати причини виникнення надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору.
- спрогнозувати наслідки надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору.
- визначити концентраційний склад гелеутворюючої системи: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2$, який забезпечить ефективну локалізацію зони розливу та зручність його застосування.

4. Матеріали та методи дослідження ефективності ізоляції викидів хлору швидкотвердіючими пінами

З метою пошуку найбільш дешевої, ефективної та екологічно безпечної системи, для дослідів було обрано ГУС – $\text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Робочі розчини каталізаторів гелеутворення готувались об'ємним методом з насичених розчинів NH_4Cl (концентрати).

Робочі розчини гелеутворювача готувались об'ємним методом з рідкого скла з концентрацій 36 мас. %. Густина розчинів гелеутворювача та каталізатора гелеутворення визначалися аерометричним методом.

Процедура визначення часу втрати текучості була наступною. Зливали однакові об'єми робочих розчинів (по 10 мл) каталізатора гелеутворення та гелеутворювача і змішували їх протягом 5 с. Після розмішування компонентів спостерігали за поведінкою системи, та візуально фіксували час втрати системою текучості. Дослідження проводились при температурі навколишнього середовища $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Для кожної комбінації концентрацій компонентів ГУС дослід проводився три рази.

Метою оптимізації концентраційного складу швидкотвердіючих пін на основі гелеутворюючих систем було проведено експериментальні дослідження. В якості плану експерименту обрано двох факторний рото табельний план с зірковими точками.

5. Аналіз причин виникнення надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору

Основними фактами, які систематично виявляються під час перевірок, є негерметичність сховищ, невідповідність їх улаштування вимогам нормативів, відсутність засобів контролю складу повітря, кисневого або повітряного підпору, засобів первинного пожежогасіння, зв'язку, наявності ґрунтових вод у сховищах. Такі недоліки спостерігаються на кожному другому перевіреному підприємстві. На більше ніж 80% підприємств фільтровентиляційні установки сховищ через брак або застарілість регенераційних патронів не працюють у режимі регенерації повітря.

Великою проблемою для України, на сьогоднішній день, залишається низький рівень оснащення ХНО системами автоматизованого виявлення НХР у повітрі. Наявність таких систем складає лише 19%.

Локальними системами оповіщення обладнанні в середньому 60% підприємств, але на більшості з них вони не мають достатнього забезпечення приладами: автоматичного зв'язку з локальними системами виявлення, метеоприладами, автоматичної обробки інформації та подання сигналу про зараження, що передбачено Правилами експлуатації аміачних холодильних установок та іншими нормативними документами. До цього слід додати, що працюючий персонал перева-

жної більшості підприємств недостатньо проінформований про сигнали оповіщення та про дії після їх подання. Об'єктові спеціалізовані формування створені практично на всіх підприємствах, але, як свідчать результати перевірки їх готовності до дій за призначенням, на майже 70% підприємств вони не спроможні у повному обсязі забезпечити локалізацію та первинну ліквідацію наслідків можливої аварії, пов'язаної з викидом НХР, у зв'язку зі скороченням штату працюючого персоналу, брак або застарілість необхідної для цього техніки та майна.

У Харківській області налічується 81 стаціонарних хімічно небезпечних об'єктів (ХНО), які роблять, зберігають, транспортують і використовують до 15000 тонн аміаку, 1000 тонн хлору, 2000 тонн інших хімічних речовин 1525 тонн. (23 листопада 2013 повідомила прес-служба Харківської обласної державної адміністрації).

Найнебезпечнішим у Харківській області є держпідприємство "Хімпром" (м. Першотравневе) – 1 ступень хімічної безпеки, на якому роблять, зберігають і транспортують НХР хлор.

Дані щодо рівня хімічної безпеки в Харківській області (табл. 1)

Табл.1. Рівень хімічної безпеки в Харківській області

| Кількість хімічно небезпечних об'єктів, одиниць | | | | | Кількість небезпечних хімічних речовин(НХР, (тис. тонн) | | | | Кількість населення в зонах можливого хімічного зараження | |
|---|--|----|-----|----|---|---------------|--------|-------|---|------|
| Всього | у тому числі за ступенем хімічної безпеки: | | | | Всього | у тому числі: | | | тис. осіб | % |
| | I | II | III | IV | | хлор | аміак | інші | | |
| 80 | 2 | 1 | 14 | 53 | 21,26 | 1,463 | 17,022 | 2,771 | 676,70 | 86,2 |

На державному підприємстві (ДП) "Хімпром" (м. Першотравневе) загальний обсяг хлору становить близько 1200 тонн, зберігається хлор у танках (одинична максимальна ємність 150 тонн – 2 одиниці), які мають висоту обвалування 1,2 метра; залізничних цистернах ємністю 50 тонн; у балонах – 50 кг; у контейнерах – 1 тонна й у трубопроводах до 8 тонн.

Найпоширенішою НХР в Україні є хлор, який має високий ступень безпеки при забрудненні населення та території.

Хлор (Cl₂) відноситься до сильнодіючих токсичних речовин, запаси якого на об'єктах народного господарства особливо великі. Так, на водоочисній станції великого міста може знаходитись більше 10 т цієї речовини. При руйнуванні такого об'єкта формується вогнище хімічного ураження, де кількість отруєних може перевищити декілька тисяч.

Знаходить широке застосування через інтенсивну окислювальну дію (відбілювач, дезінсекційний і дезінфікуючий засіб). Транспортуються в рідкому стані.

Хлор використовують для промислового одержання HCl, синтезу хлороорганічних сполук (пестицидів, розчинників, лікарських засобів) та дезінфекції води [6].

До перших ознаках отруєння хлором відносяться:

- дискомфорт і подразнення слизової дихальних шляхів;
- підвищене слиновиділення і спазм голосових зв'язок;
- кашель і утруднене дихання;
- відчуття різі та печіння в очах, слезотеча;
- нудота і гіркота у роті;

– головні болі і можливі судоми.

При попаданні на шкірний покрив або слизові спостерігається значний свербіж і гіперемія (почервоніння), вірогідні підшкірні крововиливи без пошкодження цілісності шкіри.

Тяжкість патологічного процесу та симптоми отруєння хлором знаходяться в прямій залежності від дози отруйної речовини (хлору) і тривалості його дії.

6. Прогнозування наслідків надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору

Найбільшим осередком зберігання хлору в Харківській області є ДП «Хімпром», тому в якості прикладу оцінки зон НС з викидом хлору обрано саме цей ХНО.

При розрахунках кількості населення, яка підлягає евакуації (частковому виводу) у випадку аварії на ДП «Хімпром», беремо умови для довгострокового (завчасного) прогнозування, вони відбиті в Плані реагування на НС):

- а) загальна кількість НХР на момент аварії (в одиничній максимальній ємності);
- б) характер розливу на поверхню, що підстилає, - «вільно» або «піддон»; в) висота обвалування;
- г) метеорологічні умови беруться для довгострокового (завчасного) прогнозування – вони стандартні (температура – +20 град, вітер менш 1м/сек, інверсія).
- д) середня щільність населення, над який розповсюджується хмара НХР;

Для вищезгаданого хімічного об'єкта «найгірший варіант аварії», коли розлив хлору відбувається на залізничній колії виробничого майданчика із залізничної цистерни. У випадку розливу НХР із залізничної цистерни глибина зони зараження буде більше чим при розливі з обвалованого танка, а характер розливу на поверхню, що підстилає, – «вільно».

Глибина зони хімічного зараження при розливі НХР із залізничної цистерни (одиничної максимальної ємності 50 тонн) і становить (швидкість руху вітру в приземному шарі – 1 м/с, Т повітря – +20^{оc}, інверсія) 52,9 км [7].

Площа зони можливого хімічного зараження (ЗМХЗ) становить:

$$S_{(ЗМХЗ)} \equiv 3,14 \times \Gamma^2; \quad (1)$$

$$S_{(ЗМХЗ)} \equiv 3,14 \times (52,9)^2 \equiv 8787,0 \text{ км}^2.$$

Площа зони прогнозованого хімічного зараження (ЗМХЗ) становить:

$$S_{(ЗМХЗ)} \equiv 0,11 \times \Gamma^2; \quad (2)$$

$$S_{(ЗМХЗ)} \equiv 0,11 \times (52,9)^2 \equiv 307,8 \text{ км}^2.$$

Середня щільність населення для зон прогнозованого хімічного зараження (ПХЗ) становить 36 осіб на 1 км².

Середня кількість населення (тис. чіл.), яке мешкає у ЗМХЗ становить:

$$N_{(ЗМХЗ)} \equiv S_{(ЗМХЗ)} \times n, \quad (3)$$

де N – середня кількість населення; S_(ЗМХЗ) – площа зони можливого хімічного

забруднення; n – середня щільність населення на 1 км^2 ;

Середня кількість населення (тис. чіл.), яке мешкає в ЗМХЗ становить:
 $N_{(ЗМХЗ)} \cong 307,8 \times 36 \cong 11,1$.

Розрахунки підходу хмари зараженого повітря до багатонаселених міст, селищ міського типу проводиться за формулою:

$$t \cong \frac{X}{V} \text{ годин,} \quad (4)$$

де t – час підходу фронту зараженого повітря презентовано в табл. 2.; X – відстань від місця аварії до населеного пункту презентовано в табл. 2.; V – швидкість переносу переднього фронту зараженого повітря до пункту при швидкості вітру 1 м/с і інверсії становить 5 км/год [7] і залишає 5 км/годину .

Табл. 2. Час підходу зараженого повітря

| № н/п | Населені пункти | Відстань від місця аварії (км) | Час підходу зараженого повітря (годин) |
|-------|------------------|--------------------------------|--|
| 1. | м. Першотравневе | 2 | 0,4 годин =24 хв |
| 2. | сmt. Н.Водолага | 44 | 8,8 |
| 3. | м. Зміїв | 34 | 6,8 |
| 4. | сmt. Сахновщина | 34 | 6,8 |
| 5. | сmt. Кегичівка | 34 | 6,8 |
| 6. | м. Балаклея | 48 | 9,6 |

Розрахунки підходу хмари зараженого повітря до багатонаселених міст, селищ міського типу проводиться по формулі (4), час підходу зараженого повітря (табл. 2).

Розрахунки часу випаровування (термін дії хлору), становить $1,5$ годин.

Розрахунки можливих втрат середньої кількості населення, робітників, службовців, які опинилися в ЗМХЗ [7], тис. чіл. (табл. 3):

легкі – до $(11,1.25 \div 100) = 2,775$;

середньої важкості – до $(11,1.40 \div 100) = 4,44$;

смертельні наслідки – до $(11,1.35 \div 100) = 3,885$.

Табл. 3. Розрахунки можливих втрат середньої кількості населення, робітників, службовців, які опинилися в ЗМХЗ

| Структура втрат | Без протигазів, у будівлях або у найпростіших притулках |
|---------------------|---|
| Легкі | 2,775 |
| Середньої важкості | 4,44 |
| Смертельні наслідки | 3,885 |

7. Дослідження ефективності методу локалізація зони хімічного ураження швидкотвердіючими пінами

Головною метою та завданням аварійно-рятувальних підрозділів ДСНС є евакуацією людей з небезпечного місця та локалізація зони хімічного ураження та припинення виходу НХР в навколишнє середовище.

Завдяки локалізації розливів токсичних рідин, проблемою з якою стикаються

аварійно – рятувальні підрозділи, є короткий час дії ізолюючих засобів (пін) і високі витрати поглинаючих речовин (розсіяних струменів).

Отже, актуальність даної теми обумовлена тим, що існує потреба в поліпшенні ізоляційних властивостей і збільшенні терміну дії пін, як засобу локалізації вогнищ з розливом токсичних рідин.

Одним з шляхів вирішення проблеми локалізації розливів небезпечно хімічних речовин є використання швидкотвердіючих пін різного хімічного складу. Швидкотвердіюча піна (ШТП) це грубо концентровані дисперсні системи, в яких газ є дисперсною фазою, а рідина є дисперсійним середовищем.

Швидкотвердіючі піни не можна отримати шляхом самовільного диспергування [6]. Метод інтенсивного струшування ШТП застосовується для вивчення властивостей, кратності, дисперсності, стійкості та ізолююча здатність.

Так наприклад, в якості швидкотвердіючої піни для ліквідації надзвичайних ситуацій в роботі [8] запропоновано використовувати гелеутворюючі систему на основі $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2$ с додавання піноутворювача «Морський 6 %». Перевагою цього складу є низька собі вартість, що дозволяє використовувати його в значній кількості при ліквідації масштабних розливів небезпечно хімічних речовин. Але основним недоліком, який знижує ефективність ШТП великий час твердіння. Вирішити цю проблему дозволяє заміна солі CaCl_2 на NH_4Cl_2 , що призводить до суттєвого зменшення часу твердіння піни. Але в цьому випадку можна зіткнутися з проблемою надшвидкого твердіння гелеутворюючої системи, що ускладнює подачу піни на поверхню розливу та псує технічні обладнання. Час твердіння гелеутворюючих систем визначається не лише хімічним складом, а її концентрацією компонент системи.

Для побудови полінома другого порядку використовували метод, запропонований Г.Е.П. Боксом і К.Б. Вільсоном [9]. У роботі використовували ротатабельні плани другого порядку, так як вони, на відміну від ортогональних, дозволяють передбачити значення функції відгуку з дисперсією, однаковою на рівних відстанях від центру плану [10]. Для цього додатково проводили експерименти в центрі плану (на нульовому рівні) і на відстані d від центра. В цьому випадку зоряне плече d вибирали з умови інваріантності плану до звернення. В умовах проведення двухфакторного експерименту для побудови центрального композиційного ротатабельного плану брали 4 зіркові точки і 5 точок на нульовому рівні. Величина плеча d для зіркових точок дорівнює 1,414.

Планування експерименту проводилося з використанням ротатабельного плану Бокса для двофакторного експерименту ($k_{1,2} = 2$), який рекомендуються при $k_{1,2} \leq 5$ [10].

Загальна кількість дослідів визначається за формулою [9]:

$$N_{1,2} = 2^2 + 2 \times 2 + 5 = 13. \quad (5)$$

Кодування, іменування значення факторів та інтервали їх варіювання наведено в табл. 4, значення яких визначалися з використанням співвідношень:

$$X_1 = \frac{x_i - 4,35}{1} \quad X_2 = \frac{x_i - 2,5}{0,5}. \quad (6)$$

Табл. 4. Таблиця рівнів та інтервалів варіювання діючих факторів, які підлягають дослідженню

| Фактори | Рівні варіювання | | | | | Інтервал варіювання фактору |
|--|------------------|-----|-----|-----|--------|-----------------------------|
| | - | -1 | 0 | +1 | +1,414 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| C(NH ₄ Cl),% (x ₁) | 4,1 | 4,5 | 5,5 | 6,5 | 6,9 | 1 |
| C(Na ₂ O* 2,5SiO ₂),% (x ₂) | 3,1 | 3,5 | 4,5 | 5,5 | 5,9 | 1 |

Результати експериментів представлені в табл. 5.

Проведемо обробку даних експерименту з визначення сумарної величини втрат при твердінні гелеутворюючої системи. Матриця планування двофакторного експерименту наведено в табл. 5 [10].

При визначенні числа вимірів для кожного досліді проводилося п'ять повторних вимірювань на нульовому рівні (досліди 9–13) і визначалося наближене значення середньоквадратичної похибки.

Отримане рівняння регресії має:

$$y = 445,9917 - 101,0241 \times x_1 - 46,1576 \times x_2 + 5,8851 \times x_1^2 + 5 \times x_1 \times x_2 + 1,5484 \times x_2^2. (7)$$

Табл. 5. Матриця планування двофакторного експерименту визначення часу сумарної величини втрат при твердінні гелеутворюючої системи

| № | Матриця планування | | Робоча матриця | | | Дані до розрахунку | |
|----|--------------------|----------------|--|---|--------------------|---------------------|---|
| | x ₁ | x ₂ | C(NH ₄ Cl) | C(Na ₂ O* 2,5SiO ₂) | Час y _u | Час y' _u | Час (y _u -y' _u) ² |
| 0 | | | | | | | |
| 1 | 1 | 1 | 6,5 | 5,5 | 10 | 10,3 | 0,09 |
| 2 | -1 | 1 | 4,5 | 5,5 | 28 | 29,1 | 1,21 |
| 3 | 1 | -1 | 6,5 | 3,5 | 11 | 10,8 | 0,04 |
| 4 | -1 | -1 | 4,5 | 3,5 | 51 | 50,7 | 0,09 |
| 5 | -1,414 | 0 | 4,1 | 4,5 | 45 | 45,7 | 0,49 |
| 6 | 1,414 | 0 | 6,9 | 4,5 | 7 | 7,4 | 0,16 |
| 7 | 0 | -1,414 | 5,5 | 3,1 | 23 | 23,2 | 0,04 |
| 8 | 0 | 1,414 | 5,5 | 5,9 | 12 | 12,9 | 0,81 |
| 9 | 0 | 0 | 5,5 | 4,5 | 19 | 17,3 | 2,89 |
| 10 | 0 | 0 | 5,5 | 4,5 | 16 | 17,3 | 1,69 |
| 11 | 0 | 0 | 5,5 | 4,5 | 16 | 17,3 | 1,69 |
| 12 | 0 | 0 | 5,5 | 4,5 | 15 | 17,3 | 5,29 |
| 13 | 0 | 0 | 5,5 | 4,5 | 13 | 17,3 | 18,49 |
| | | | $\sum_{i=1}^{13} = 266 \quad \sum_{i=1}^{13} (y - y')^2 = 32,98$ | | | | |

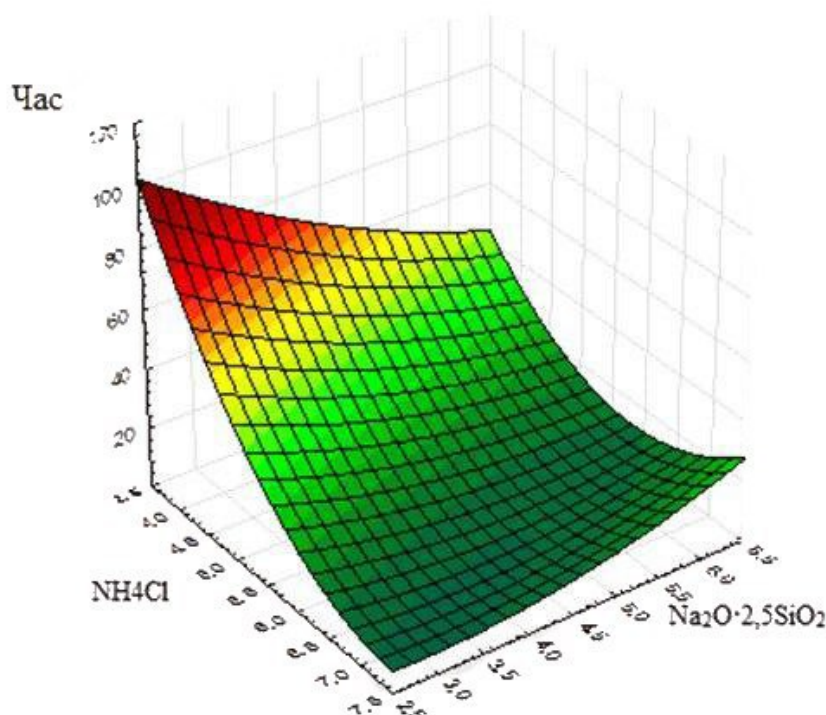


Рис. 3. Результати експерименту досліджень оброблені за допомогою програмного комплексу «STATISTICA»

Гіпотеза про адекватність рівняння перевіряється в такій послідовності.

Так як досліди дублювалися тільки в нульовій точці, то дисперсія адекватності згідно рівняння [9]:

$$S_{ad}^2 = \frac{37,8234 - 16,024}{3} = 7,266. \quad (8)$$

Дисперсія відтворюваності для цього випадку визначається за формулою [9]:

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{16,024}{4} = 4,01. \quad (9)$$

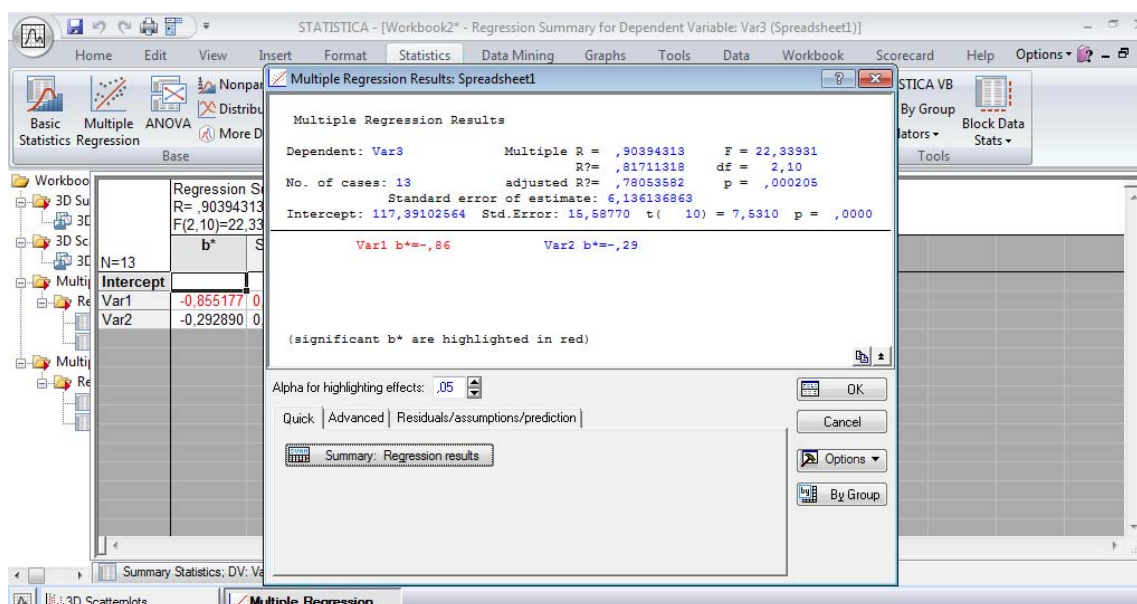


Рис. 4. Розрахункове значення критерію Фішера

Знаючи число ступенів свободи для більшої – 2 і меншої – 10 дисперсії. Для таких параметрів коефіцієнт $P = 0,000205$. Так, як $P < 0,05$ можна зробити висновок, що отримана модель вкладається в довірчий інтервал 0,95 за критерієм Фішера.

8. Обговорення результатів дослідження ефективності ізоляції викидів хлору швидкотвердіючими пінами

Так як хімічно-небезпечні об'єкти, що використовують у своєму технологічному процесі хлор, є у всіх областях та знаходяться у безпосередній близькості до великих населених пунктів, то існує велика потенційна небезпека аварій з викидом хлору. Результати прогнозування аварії з викидом хлору на прикладі держпідприємства «Хімпром» показало, що у випадку вільного розвитку аварії без активної локалізації викиду небезпечної хімічної речовини зона надзвичайної ситуації може сягнути декількох кілометрів. Одним з ефективних методів локалізації викиду небезпечних хімічних речовин є швидкотвердіючі піни.

Розроблено гелеутворюючі системи із заданим часом втрати текучості. Для забезпечення процесу твердіння запропоновано використовувати процес гелеутворення. На основі дослідження процесу утворення та твердіння пін підібрано систему $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2$, яка забезпечує час твердіння пін від 30 с до 60 с. Встановлено, що для отримання процесу твердіння піни необхідно використовувати речовини в масових відсотках, що вказані в таблицях 1 та 2. Експериментально встановлений факт, що час гелеутворення для обраних систем близький до часу втрати текучості пін. Це вказує на те, що додавання піноутворювача мало впливає на процес гелеутворення.

Отримано безпечну для екосистем тверду піну на основі гелеутворюючої системи та поверхнево-активних речовин з необхідним діапазоном часу твердіння піни. Оптимізований склад швидкотвердіючої піни включає: поверхнево-активні речовини (6 %), воду (82–90 %), рідке скло ($\text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2$) (4,5–6,5 %), хлорид амонія (NH_4Cl) (3,5–5,5 %).

9. Висновки

1. Проаналізовано основні причини та перебіг надзвичайних ситуацій на об'єктах зберігання хлору. Головними причинами можливого виникнення надзвичайних ситуацій, пов'язаних із небезпечними хімічними речовинами та незадовільної екологічної ситуації, в місцях розташування хімічно небезпечних об'єктів, є: високий рівень концентрації хімічно небезпечних об'єктів; великий відсоток застарілих технологій та низький рівень застосування прогресивних ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій; зношення основних фондів підприємств; низька ефективність очисних споруд; низький рівень культури виробництва та порушення проектних технологічних режимів; фінансові труднощі, як хімічно небезпечних об'єктів так і держави загалом.

2. У Харківській області налічується 80 стаціонарних ХНО, які проводять, зберігають, транспортують і використовують до 15000 тонн аміаку, 1000 тонн хлора, 2000 тонн інших хімічних речовин 1525 тонн. Найбільш небезпечним в Харківській області є держпідприємство «Хімпром» (м. Першотравневе) – 1 ступень хімічної небезпеки, на якому проводять, зберігають і транспортують НХР хлор. На прикладі цього об'єкта було проведено розрахунок зони ураження у випадку аварії без активної локалізації зони ураження. При цьому в зоні можливого хімічного зараження може опинитися більше 11 тисяч осіб.

3. Експериментально визначено концентраційний склад гелеутворюючої системи: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{O} \times 2,5\text{SiO}_2$, який забезпечує час тверднення від 30 до 60 хвилин. Досліджена поведінка піни швидкого тверднення в часі. Визначені конкретні часові показники існування піни. Встановлено, що час існування таких пін можна змінювати від декількох годин до декількох діб. Показано, що піни швидкого тверднення за кількома характеристиками переважають над повітряно-механічними пінами, на що вказують дані отримані під час експерименту. Таким чином піни з часом твердіння, що регулюється за часом втрати текучості і часом існування відповідають вимогам для процесу локалізації надзвичайних ситуацій пов'язаних з розливом летучих токсичних рідин.

Література

1. European Commission Enterprise and Industry Directorate-General (2009) 'Final Report of the High Level Group on the Competitiveness of the European chemicals industry'. URL: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/final_report/hlg_final_report_july09.pdf
2. Аналітичний огляд стану техногенної та природної безпеки в Україні за 2016 рік [Електронний ресурс]. URL: <http://cn.dsns.gov.ua>
3. Malmén Y., Nissila M., Virolainen K. and Repola P. 'Process chemicals – An ever present concern during plant shutdowns', Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2010 V. 23. P. 249–252.
4. Koteswara Reddy G1, Kiran Y. Analysis of Accidents in Chemical Process Industries in the period 1998-2015, International Journal of ChemTech Research, 2016, V. 9. № 4. P. 177–191.
5. Duarte-Davidson, R, Orford, R, Wyke, S, Griffiths, M, Amlôt, R, Chilcott, R. Recent advances to address European Union Health Security from cross border chemical health threats. Environ Int. 2014. № 72. P. 3–14.
6. International Programme on Chemical Safety. International chemical safety card entry for chlorine. ICSC 0126, 2009. World Health Organization: Geneva.
7. Наказ міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків чорнобильської катастрофи № 73/82/64/122 від 27.03.2001 «Про затвердження Методики прогнозування наслідків вилливу (викиду) небезпечних хімічних речовин при аваріях на промислових об'єктах і транспорті».
8. Dadashov I., Kireev A., Kirichenko I., Kovalev, A., Sharshanov A. Simulation of the properties two-layer material // Functional Materials. 2018. V. 25. № 4. P. 774–779.
9. Natalie Grimm. G.E.P. Box and K.B. Wilson – On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. Breakthroughs in Statistical Methodology. 2014. P. 14.
10. Herle M. McGowan Planning a Comparative Experiment in Educational Settings. Journal of Statistics Education, 2011. V. 19. № 2. p. 19.

A. Melnichenko, Lecturer of the Department
M. Kustov, DSc, Associate Professor, Deputy Head of Department
A. Kireev, DSc, Associate Professor, Professor of the Department
V. Leshcheva, Applicant for Higher Education
National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

ANALYSIS OF THE DANGEROUS CONDITION AT CHLORINE STORAGE OBJECTS

The paper analyzes the main causes and course of emergencies at chlorine storage facilities both in the world and in Ukraine. The analysis showed that a large number of chlorine storage facilities in Ukraine, along with the low level of technical equipment of such enterprises, pose a potential threat of civil security. DOI: 10.5281/zenodo.3901982

emergency situations with the release of chlorine. The main factors causing emergency situations with the release of chlorine are: low level or malfunction of automated detection systems for hazardous chemicals in the air, oxygen or air pressure, means of primary fire extinguishing and deposition of hazardous chemicals, warning systems and the like. The physicochemical properties of chlorine, namely its molar mass and high oxidative potential, make it highly hazardous to humans and other living organisms. Calculation of the affected area in the event of an accident at the Khimprom enterprise. The forecasting results showed that the area of the zone of possible chemical contamination exceeds 8787 км², six settlements of the Kharkov region fall into this zone, without organizing the evacuation of the population, an accident can lead to death of more than 3885 people. Prediction of the consequences of the accident with the release of chlorine showed the need to improve the system for ensuring the safety of the operation of chlorine storage facilities. It is certain that one of the ways to reduce the dangers of accidents involving chlorine emissions is to isolate the emission zones using quick-hardening foam. The optimal concentration composition of high-speed foam, which provides a long time of isolation of liquid chlorine, was experimentally determined. The regression equation of the dependence of the foam pour point on the basis of a two-component gel-forming composition was obtained $\text{Na}_2 \times 2,5\text{SiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Keywords: technological emergencies, hazardous chemicals, chlorine, affected area, potential threat, quick-hardening foam

References

1. European Commission Enterprise and Industry Directorate-General. (2009). 'Final Report of the High Level Group on the Competitiveness of the European chemicals industry'. Available on line at: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/final_report/hlg_final_report_july09.pdf
2. Analytical review of the state of technogenic and natural security in Ukraine for. (2016). [Electronic resource]. Log access mode: <http://cn.dsns.gov.ua>
3. Malmén, Y., Nissila, M., Virolainen, K. and Repola, P. (2010). 'Process chemicals – An ever present concern during plant shutdowns', *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23, 249–252.
4. Koteswara, Reddy G1, Kiran, Y. (2016). Analysis of Accidents in Chemical Process Industries in the period 1998-2015, *International Journal of ChemTech Research*, 9, 4, 177–191.
5. Duarte-Davidson, R., Orford, R., Wyke, S., Griffiths, M., Amlôt, R., Chilcott, R. (2014). Recent advances to address European Union Health Security from cross border chemical health threats. *Environ Int*, 72, 3–14.
6. International Programme on Chemical Safety. International chemical safety card entry for chlorine. ICSC 0126. (2009). World Health Organization: Geneva.
7. Order of the Ministry of Emergencies and for the Protection of the Population from the Consequences of the Chornobyl Catastrophe № 73/82/64/122 of 27.03.2001 "On Approval of the Methodology for Predicting the Consequences of Discharge (Release) of Hazardous Chemicals in Industrial Accidents and transport".
8. Dadashov, I., Kireev, A. Kirichenko, I., Kovalev, A., Sharshanov, A. (2018). Simulation of the properties two-layer material. *Functional Materials*, 25, 4, 774–779.
9. Natalie Grimm. (2014). G.E.P. Box and K.B. Wilson – On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Breakthroughs in Statistical Methodology*, 14.
10. Herle, M. McGowan. (2011). Planning a Comparative Experiment in Educational Settings. *Journal of Statistics Education*, 19, 2, 19.

Надійшла до редколегії: 17.02.2020

Прийнята до друку: 25.02.2020