

Обеспечение безопасности производств алюминийорганических соединений и складов органических перекисей



Ф.С. Константинова,
гл. специалист



В.А. Слуцкий,
канд. техн. наук,
директор,
proekt@plastpolymer.su



С.Г. Габриэлян,
канд. техн.
наук, ст. науч.
сотрудник

АО «НПО «Пластполимер», Санкт-Петербург,
Россия

ФГБУ ВНИИПО
МЧС России,
Балашиха, Россия

Представлены область применения и основные опасности алюминийорганических соединений и органических перекисей. В отношении первых — способность загораться при контакте с кислородом воздуха и взрываться при контакте с влагой; вторых — они термически неустойчивы, взрывоопасны, обладают высоким уровнем реактивности. Обоснована необходимость разработки методических рекомендаций по обеспечению безопасности производств алюминийорганических соединений и складов органических перекисей.

Ключевые слова: безопасность, производство, алюминийорганические соединения, органические перекиси, склад, взрывопожаробезопасность, методические рекомендации по обеспечению безопасности.

DOI: 10.24000/0409-2961-2018-2-58-62

Введение

Алюминийорганические соединения (АОС) и органические перекиси (ОП) находят применение в синтезе полиолефинов и синтетических каучуков, в различных каталитических системах полимеризации. Они обладают повышенной взрывопожароопасностью, которая характеризуется: способностью к самовоспламенению на открытом воздухе (пирофорность), взрывным взаимодействием с водой, углекислотой и хладонами, что не позволяет

использовать их в качестве традиционных средств тушения.

Алюминийорганические соединения

Основные свойства АОС приведены в [1–3] и сгруппированы в таблице.

Склонность к ассоциации с образованием комплексов позволяет широко применять АОС в качестве компонентов металлокомплексных катализаторов, используемых в различных процессах синтеза. Многообразие АОС обеспечивает

Свойства	Триизобутилалюминий	Триэтилалюминий	Диэтилалюминийхлорид
Химическая формула	$i-(C_4H_9)_3Al$	$(C_2H_5)_3Al$	$(C_2H_5)_2AlCl$
Плотность, т/м ³	0,786–0,790	0,837–0,846	1,006
Молекулярная масса	198,33–202	104–229	239–247
Температура замерзания, °С	2,5–4,3	(–52,5)–(–50,7)	—
Температура кристаллизации, °С	1	–52,5	–74
Температура кипения, °С (при давлении, мм рт. ст.)	86 (10); 73 (5); 47 (1); 32–34 (0,5)	48–49 (1)	125–126 (50); 55 (5–10); 79–81 (1)
Показатель преломления	1,4494 ²⁰	1,48 ^{6,5}	—
Вязкость, сПз (при температуре):			
20 °С	2,39	11,59	—
30 °С	1,70	2,10	1,4
90 °С	0,70	0,80	0,6
Температура начала разложения, °С	49	163	—
Удельная теплоемкость при 25 °С, кДж/(кг·град)	2,13	2,10	1,72
Теплопроводность при 30 °С, Вт/(м·град)	0,013	0,129	—
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С	2,32	2,58	—
Коэффициент объемного расширения при 25 °С, 1·10 ^{–3} К ^{–1}	1,153	0,815	1,01

разнообразии и возможность получения различных продуктов из одного и того же мономера. Использование катализатора на основе АОС при получении синтетических каучуков позволило синтезировать полиизопреновый каучук, по прочностным и эластичным свойствам превосходящий каучук, получаемый с применением других систем.

Большой интерес представляет использование АОС в качестве компонентов комплексных каталитических систем полимеризации олефинов (этилен, пропилен и их сополимеры) или донорских добавок к этим катализаторам в целях повышения эффективности их действия (активность или улучшение свойств полимеров). Полимеры, полученные с использованием АОС, обладают более широким молекулярно-массовым распределением.

В связи с необходимостью организации отечественного производства полиолефинов и синтетических каучуков с использованием АОС разработаны технологии получения: триэтилалюминия (ТЭА), триизобутилалюминия (ТИБА), диэтилалюминий-хлорида (ДЭАХ).

Разработку и освоение АОС активно осуществляли с 1952 г. и до конца 1980-х годов в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС) — крупном комплексном научном центре по разработке научных основ и созданию промышленных технологий. В 1960-е годы отечественные технологии ТЭА, ТИБА и ДЭАХ успешно освоили в промышленном масштабе на предприятиях нефтехимической промышленности. Так, в суспензионном процессе производства полипропилена ООО «Сибур» использует каталитическую систему, включающую треххлористый титан (ТХТ) и ДЭАХ. Завод полипропилена, имеющий в составе цех по производству обоих компонентов катализатора, закуплен в конце 1970-х годов у итальянской фирмы «Монтэдисон» (в настоящее время — ООО «Текнимонт Россия»). Проектирование, а также дальнейшее приведение к действующим нормам и наращивание мощности осуществляло АО «НПО «Пластполимер».

Все виды производимых АОС прошли успешную разностороннюю и многолетнюю проверку при полимеризации полиолефинов. При этом в качестве твердого компонента использовали алюмотермический и микросферический ТХТ (при вариации химического состава и кристаллических модификаций), различные варианты применения катализаторов. Результаты тестирования каталитических систем в лабораторных, пилотных и промышленных условиях указывают на достаточно низкую концентрацию микропримесей в составе АОС. При незначительной реконструкции установки (в том числе создание узлов налива и хранения ТЭА) предприятие готово удовлетворить всю текущую потребность производства полиолефинов в Российской Федерации.

В настоящее время планируется техническое перевооружение установки по производству катализаторов, подготовке сырья и склада на площадке производства полипропилена. Основная цель технического перевооружения — увеличение мощности производства ТЭА за счет интенсификации технологического процесса, а также повышения уровня автоматизации, сокращения времени на проведение процесса.

Обеспечение безопасности использования алюминийорганических соединений

В ООО «Газпром нефтехим Салават» по проекту АО «НПО «Пластполимер» построено производство полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с использованием алюминийорганических катализаторов (АОК). Вопросы обеспечения пожарной безопасности использования АОС на этом объекте решались совместно со специалистами ФГБУ ВНИИПО МЧС России [4–6]. В частности, на производстве ПЭВП в Салавате разработан комплекс мероприятий по снижению взрывопожароопасности и даны рекомендации по проектированию установок автоматического пожаротушения для каждого участка, устройству дренажа для аварийного слива в специально оборудованный приямок (яму) для выгорания, использованию средств пожаротушения, утилизации отходов пожаротушения. Все рекомендации учтены в проекте и реализованы при строительстве объекта.

Основные компоненты каталитических комплексов обладают исключительно высокой реакционной способностью по отношению к различным соединениям, в том числе к воде и кислороду. Поэтому требования к технологическому процессу производства АОК принимаются исходя из основных свойств АОС: способности загораться при контакте с кислородом (воздухом) и взрываться при контакте с влагой (предотвращение возможности контакта с влагой и кислородом воздуха и разгерметизации оборудования и трубопроводов).

Критическими параметрами процесса, при которых возможны возникновение взрыва в технологической системе или разгерметизация технологического оборудования и выброс рабочей среды в атмосферу, считаются: максимальное давление в аппаратах (предотвращение его разгерметизации) и минимальное давление азота в аппаратах (предупреждение попадания в него воздуха).

В соответствии с требованиями Правил безопасности для производств элементоорганических соединений (1980 г.) предусматривались сигнализация и блокировка работы оборудования при повышении давления и температуры, аварийной остановке насосов и мешалки, автоматическом отключении подачи сырья в реактор, а также в целях контроля за загазованностью воздушной среды по нижнему концентрационному пределу распространения пламени сигнализация в систему противоаварийной защиты и регистрация всех случаев загазованности.

Основные причины возникновения аварийных ситуаций при производстве АОК: прекращение подачи энергоресурсов или азота с регламентированным содержанием кислорода и влаги; несоответствие применяемых при производстве веществ регламентируемым показателям (содержание кислорода и влаги); разгерметизация оборудования, сопровождающаяся проливом продукта; загазованность помещения; нарушение контроля за содержанием кислорода и влаги при заполнении емкостей и контейнеров; пожар или взрыв.

Для обеспечения безопасности при хранении и применении АОС необходимо:

исключить контакты с воздухом и влагой при всех операциях, в том числе при отборе проб;

обеспечить герметичность оборудования и трубопроводов;

размещать оборудование для производства катализаторов в специальных изолированных кабинах, оборудованных легкобрасываемыми конструкциями;

предусмотреть мероприятия против проливов и растекания продуктов;

исключить использование водяного и парового отопления;

предусмотреть специальные средства и способы пожаротушения, в том числе порошок марки Вексон-ДЗ (применение для этих целей воды, воздушно-механической пены и газовых огнетушащих составов недопустимо).

Для снижения пожарной опасности и уменьшения отрицательных последствий при возможных проливе и загорании рекомендуется обеспечить общий дренаж пролитых АОК и растворов, их отвод по сливным трубам для контролируемого выгорания в специально оборудованную яму (прямоук) глубиной до 0,5 м и объемом, позволяющим вместить максимально возможный пролив (при полном вскрытии) из аппарата (резервуара).

В период проектирования и строительства действующих в настоящее время производств АОС ГНИИХТЭОС и Государственный проектный и научно-исследовательский институт промышленности синтетического каучука (Гипрокаучук) разработали Правила безопасности для производств элементоорганических соединений, которые согласованы с министерствами химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР, Госстроем СССР и утверждены в 1980 г. Госгортехнадзором СССР (в настоящее время — Ростехнадзор). Правила устанавливали основные требования к различным процессам производства элементоорганических соединений, оснащению производств контрольно-измерительными приборами и автоматическими системами управления, защитными устройствами, блокировками, сигнализацией; к территории, зданиям и сооружениям, транспортным путям и проездам, расположению оборудования,

трубопроводов, арматуры и рабочих мест; обеспечению пожарной безопасности и индивидуальной защиты работающих.

О совершенствовании нормативно-правовой базы

В 1988 г. Госгортехнадзор СССР в стремлении гармонизировать нормативную базу с требованиями европейских норм ввел в действие Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (ОПВ—88), основанные на количественной оценке взрывоопасности технологических блоков. Постановлениями Госгортехнадзора России в 2003 г. отменены 26 ведомственных норм и правил, в которых содержалось множество конкретных и обязательных требований по безопасности для различных производств, не вошедших в ОПВ—88, в том числе и Правила безопасности для производств элементоорганических соединений.

Исходя из производственной необходимости некоторые из них, например Правила безопасности для производств пластических масс, утвержденные Госгортехнадзором СССР и Минхимпромом СССР, позднее легитимизировали.

В настоящее время в действующей нормативной документации не отражены требования к обеспечению промышленной безопасности, учитывающие особенности физико-химических и взрывопожароопасных свойств применяемых веществ. То есть производство есть, а нормативов нет. Поэтому актуален вопрос разработки и утверждения (в установленном порядке) Руководства по безопасности «Методические рекомендации по безопасности производств алюминийорганических соединений».

Рекомендации по безопасности необходимо разработать в развитие требований федеральных норм и правил в области промышленной безопасности, строительных норм и правил, других нормативных документов, утвержденных в установленном порядке. Они должны отражать специфические особенности хранения, транспортирования и применения АОС, учитывать накопившийся опыт эксплуатации производств, использующих указанные продукты, содержать требования по обеспечению промышленной безопасности при проектировании, строительстве, реконструкции, техническом перевооружении и эксплуатации объектов по производству АОС.

Для обеспечения безопасного размещения производств необходимо установить: нормативные расстояния от емкостей по хранению АОС, здания склада АОС до других объектов; допустимые расстояния от зданий и сооружений до площадки утилизации (сжигания) отходов.

Исходя из физико-химических и взрывопожароопасных свойств АОС должны быть установлены

основные требования к аппаратурному оформлению процесса:

работу с АОС проводить в условиях, исключающих их контакт с воздухом и влагой;

трубопроводы и аппараты, по которым транспортируют продукты, необходимо изготавливать из углеродистой и легированной стали;

оборудование, трубопроводы и арматуру следует герметизировать;

продувку аппаратов и установок нужно проводить сухим, очищенным от кислорода и влаги азотом или аргоном;

для аппаратов с АОС необходимо предусмотреть аварийный слив (передавливание) в специально подготовленную наземную горизонтальную аварийную емкость;

на производстве АОС должны устанавливать аварийный душ и раковины самопомощи, а также ванночки самопомощи, заполненные вазелиновым маслом;

перемещение чистых АОС и их растворов по трубопроводам допускается проводить передавливанием азотом;

нефрас, используемый для разбавления ТЭА или промывки оборудования, не должен содержать более 0,002 % влаги;

в качестве теплоносителей можно использовать только инертные углеводороды (пентан, минеральное масло и др.);

все жидкие и газообразные сбросы, содержащие алюминийорганические вещества, должны направляться (передавливаясь азотом) в специально подготовленную аварийную емкость.

Кроме того, руководство по безопасности должно содержать требования к объемно-планировочным решениям и инженерному оборудованию (системы отопления, вентиляции, контроля, сигнализации и связи; водопровод и канализация; электроснабжение и электрооборудование), а также специфические требования, учитывающие особенности АОС (выполнение лабораторных работ, утилизация отходов, мероприятия по предупреждению и тушению пожаров и снижению их последствий).

В настоящее время АО «НПО «Пластполимер» (в инициативном порядке) при поддержке эксплуатирующих организаций разрабатывает Руководство по безопасности «Методические рекомендации по безопасности производств алюминийорганических соединений и складов органических перекисей».

Органические перекиси

Органические перекиси применяют в качестве инициаторов различных химических реакций, требующих использования радикалов, в том числе в синтезе полистиролов, полиолефинов (полиэтилен высокого давления), представляют собой химические соединения, содержащие неустойчивую связь —О—О— в своей молекулярной структуре. Они способны в определенных условиях к самоускоряюще-

муся экзотермическому разложению с выделением большого количества тепла [7, 8].

Органические перекиси — вещества, неустойчивые к температуре, обладают опасными свойствами: высокий уровень реактивности, склонность к взрывному разложению, чувствительность к ударным нагрузкам и трению, токсичность и коррозионность, образование опасных реакций с другими материалами. Факторы, создающие повышенную опасность складов ОП: термическая нестабильность, взрывоопасные и огнеопасные свойства, большой объем органической перекиси, одновременно находящейся на складе хранения. В связи с чем необходимо учитывать специфические требования при хранении, транспортировании и подаче в производство ОП: поддержание температуры, охлаждение, определение безопасных расстояний, ограничение массы перекисей, подлежащей хранению и транспортированию.

В 1968 г. разработаны и утверждены Миннефтехимпромом СССР Временные технические условия проектирования складов органических перекисей, применяемых в производстве полистирола и полиэтилена высокого давления. По вышеприведенным причинам в 1988 г. этот нормативный документ также отменили. В настоящее время, например, ни в одних нормах не содержатся ограничения и рекомендации по доставке в цех ОП в количестве, рассчитанном на одну загрузку в аппарат, запрет на хранение их в производственном помещении, а это — одно из ключевых требований по обеспечению безопасности производств, на которых применяют органические перекиси.

Акционерное общество «НПО «Пластполимер» имеет достаточный инженерный потенциал и многолетний опыт по проектированию производств, применяющих катализаторы, содержащие АОС и ОП. В качестве исходных данных используют рекомендации специализированных организаций по свойствам, способам получения, применению, основным правилам обращения и пожаротушению указанных продуктов, информацию инофирм [9–11].

В настоящее время работы с применением АОС осуществляют ООО «Сибур», ОАО «ТАИФ», ПАО «Татнефть», ПАО «НК «Роснефть» и др., всего около 40 предприятий.

Из-за отсутствия действующих нормативных документов по безопасности, учитывающих специфические свойства АОС и ОП и обеспечивающих промышленную и пожарную безопасность, при разработке документации на техническое перевооружение для успешного прохождения экспертизы промышленной безопасности требуются специальные технические условия и обоснование безопасности опасного производственного объекта для каждого из подобных объектов. Но это очень затратный в денежном выражении путь, требующий много времени, а производство живет и развивается сейчас.

Заклучение

В связи с необходимостью технического перевооружения и реконструкции действующих предприятий, а также создания новых производств весьма актуальны и целесообразны разработка и утверждение в установленном порядке нормативного документа по обеспечению безопасности производств, а именно Руководства по безопасности «Методические рекомендации по безопасности производств алюминийорганических соединений и складов органических пероксидов».

Список литературы

1. *Алюминийорганические соединения*. Каталог. — М.: НИИТЭХИМ, 1988. — 12 с.
2. *Корнеев Н.Н., Говоров Н.Н., Томашевский М.В.* Алюминийорганические соединения (Свойства, способы получения, применение, методы аналитического контроля, основные правила обращения). — М.: НИИТЭХИМ, 1988. — 48 с.
3. *Техника безопасности и противопожарные мероприятия при работе с алюминийорганическими соединениями*. — М.: НИИТЭХИМ, 1978. — 38 с.
4. *Габриэлян С.Г., Вогман Л.П., Шебеко Ю.Н.* Ингибирование процессов окисления самовоспламеняющихся алюминийорганических соединений// Пожарная безопасность. — 2017. — № 1. — С. 80–84.
5. *Габриэлян С.Г.* Границы самовоспламенения растворов металлорганических соединений// Пожарная безопасность. — 2011. — № 2. — С. 36–37.
6. *Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств: федер. нормы и правила в обл. пром. безопасности*. — Сер. 09. — Вып. 37. — М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2017. — 130 с.
7. *Crompton T.R., Belcher R., Freiser H.* Analysis of organoaluminium and organozinc compounds. — Manchester: Oldham&Son Ltd., 2013. — 377 p.
8. *Woodward S., Daborne S.* Modern organoaluminium reagents: preparation, structure, reactivity and use. — Berlin: Springer, 2013. — 306 p.
9. *Lewinski J., Wheatley A.E.H.* Simple trivalent organoaluminium species: perspectives on structure, bonding and reactivity// Modern organoaluminium reagents: preparation, structure, reactivity and use. — Berlin: Springer, 2013. — P. 1–58.
10. *Organic peroxides safe handling guideline*. URL: <http://www-group.slac.stanford.edu/esh/eshmanual/references/chemsafetyGuidePeroxides.pdf> (дата обращения: 10.10.2017).
11. *Organic peroxides chemical hazards & risk minimization*. URL: https://ehs.unl.edu/sop/s-organic_peroxides_chem_haz_risk_min.pdf (дата обращения: 10.10.2017).

proekt@plastpolymer.su

Материал поступил в редакцию 17 октября 2017 г.

«Bezопасnost Truda v Promyshlennosti»/ «Occupational Safety in Industry», 2018, № 2, pp. 58–62.
DOI: 10.24000/0409-2961-2018-2-58-62

Ensuring Safety of Organoaluminum Compounds and Organic Peroxide Warehouses

Information about the Author

F.S. Konstantinova, Chief Specialist
V.A. Slutsky, Cand. Sci. (Eng.), Dir., proekt@plastpolymer.su
AO «NPO» Plastpolymer», Saint-Petersburg, Russia
S.G. Gabrielyan, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
FGBU VNIPO EMERCOM of Russia, Balashikha, Russia

Abstract

The article is devoted to the application of organoaluminum compounds and organic peroxides in the synthesis of polyolefins and synthetic rubbers, in various catalytic polymerization systems. They possess higher explosion and fire hazard, which is characterized by the following: ability to spontaneous ignition in the open air (pyrophoricity), explosive interaction with water, carbon dioxide and chlorides that makes it impossible to use them as conventional extinguishing agents.

To ensure safety during storage and use of organoaluminum compounds, it is required to: eliminate contacts with air and moisture during all the operations, including sampling; ensure tightness of equipment and pipelines. Equipment for catalysts production shall be placed in the special insulated cabins equipped with blast relief panels. In this case, it is required to provide for measures against spills and spreading of products; eliminate the use of water and steam heating; provide for special means and methods of fire extinguishing.

Specific requirements during peroxides storage, transportation and delivery to production: temperature maintenance, cooling, determination of safe distances, limitation of mass peroxides to be stored and transported.

In this article the need is substantiated concerning the development of the methodological recommendations for ensuring safety of production of the organoaluminum compounds and organic peroxide warehouses. Substantiation was made based on many years of experience in designing plants using catalysts containing the above compounds. As the basic data the specialized organizations recommendations were used on properties, methods of production and application. General rules for handling and fire extinguishing of these products, as well as the foreign companies experience were also applied.

Key words: safety, production, organoaluminum compounds, organic peroxides, warehouse, fire and explosion safety, methodical recommendations on ensuring safety.

References

1. *Alyuminiyorganicheskie soedineniya. Katalog* (Organoaluminum Compounds. Catalog). Moscow: NIITEKhIM, 1988. 12 p.
2. *Korneev N.N., Govorov N.N., Tomashevskiy M.V.* *Alyuminiyorganicheskie soedineniya (Svoystva, sposoby polucheniya, primeneniye, metody analiticheskogo kontrolya, osnovnye pravila obrashcheniya)* (Organoaluminum Compounds (Properties, Methods of Preparation, Application, Methods of Analytical Control, General Rules for Handling)). Moscow: NIITEKhIM, 1988. 48 p.
3. *Tekhnika bezопасnosti i protivopozharnye meropriyatiya pri rabote s alyuminiyorganicheskimi soedineniyami* (Safety and Fire-fighting Measures When Working with Organoaluminum Compounds). Moscow: NIITEKhIM, 1978. 38 p.
4. *Gabrielyan S.G., Vogman L.P., Shebeko Yu.N.* Inhibition of oxidation processes of self-inflammatory organoaluminum compounds. *Pozharnaya bezопасnost = Fire Safety*. 2017. № 1. pp. 80–84.
5. *Gabrielyan S.G.* Boundaries of solutions spontaneous ignition of organometallic compounds. *Pozharnaya bezопасnost = Fire Safety*. 2011. № 2. pp. 36–37.
6. *Obshchie pravila vzryvobezопасnosti dlya vzryvoopasnykh khimicheskikh, neftekhimicheskikh i neftepererabatyvayushchikh proizvodstv: feder. normy i pravila v obl. prom. bezопасnosti* (General Rules of Explosion Safety for Explosion Hazardous Chemical, Petrochemical and Oil Processing Plants: Federal Norms and Rules in the Field of Industrial Safety). Ser. 09. Iss. 37. Moscow: ZAO NTTs PB, 2017. 130 p.
7. *Crompton T.R., Belcher R., Fraser H.* Analysis of organoaluminium and organozinc compounds. Manchester: Oldham&Son Ltd, 2013. 377 p.
8. *Woodward S., Daborne S.* Modern organoaluminium reagents: preparation, structure, reactivity and use. Berlin: Springer, 2013. 306 p.
9. *Lewinski J., Wheatley A.E.H.* Simple trivalent organoaluminium species: perspectives on structure, bonding and reactivity// Modern organoaluminium reagents: preparation, structure, reactivity and use. Berlin: Springer, 2013. pp. 1–58.
10. *Organic peroxides safe handling guideline*. Available at: <http://www-group.slac.stanford.edu/esh/eshmanual/references/chemsafetyGuidePeroxides.pdf> (accessed: October 10, 2017).
11. *Organic peroxides chemical hazards & risk minimization*. Available at: https://ehs.unl.edu/sop/s-organic_peroxides_chem_haz_risk_min.pdf (accessed: October 10, 2017).