

110.33
А47

архив

М. В. АЛЕКСЕЕВ

**ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

«СТРОЙИЗДАТ»

Москва—1964

М. В. АЛЕКСЕЕВ

ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

А.Т. Игудалинов
Башкирскому госуниверситету
27.8.64



ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ

Москва—1964

В книге освещены причины возникновения пожаров и способы их предупреждения в технологических процессах некоторых широко распространенных многотоннажных производств промышленности органического синтеза.

Книга рассчитана на работников пожарной охраны, пожарно-технических учебных заведений и инженерно-технический персонал химических производств.

Михаил Васильевич Алексеев

Пожарная профилактика на предприятиях органического синтеза

Редактор *В. М. Смирнов*

Редактор издательства *З. П. Злобина*

Техн. редактор *А. А. Лелюхин*

Корректор *Е. Л. Быстрицкая*

Сдано в набор 21/XI 1963 г.

Подписано к печати 4/IV 1964 г.

Формат бум. 60×90^{1/16} 4,625 б. л.

Печ. л. 9,25

Уч.-изд. 9, 5 л.

Т-04954

Изд. № 1734

Тираж

2200 экз.

Цена 48 коп.

Заказ 2916

Издательство литературы по строительству «Стройиздат»
Москва, К-12, Ипатьевский пер., 14

Московская типография № 28 Главполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР по печати,
Москва, Е-398, ул. Плещеева, 22.

ВВЕДЕНИЕ

Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют большое внимание развитию химической промышленности в целом и особенно производству синтетических веществ и материалов. Ускоренное развитие промышленности синтетических веществ, наряду с металлургией, топливной и энергетической промышленностью, машиностроением и строительной индустрией, обеспечивает решение основной экономической задачи — построения материально-технической базы коммунизма в СССР.

Из огромного количества производств синтетических веществ могут быть выделены производства основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений, технология которых характерна крупнотоннажностью и повышенной пожарной опасностью.

К промышленности основного органического синтеза относят производства этилена, ацетиленов, водорода, спиртов, стирола, органических кислот, эфиров и т. д.

К промышленности высокомолекулярных веществ относят производство синтетических смол, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, пленкообразующих веществ и т. д. Ниже приводится общая характеристика пожарной опасности технологического процесса указанных производств.

При оценке пожарной опасности производств учитывают количество обращающихся в технологии горючих веществ и материалов, их пожаро- и взрывоопасные свойства, режим работы производственных аппаратов (температуры и давления), наличие или возможность появления источников воспламенения, особенности развития пожара.

Сырьем для получения почти всех продуктов основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений являются горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости.

В настоящее время широко используют такое дешевое сырье, как природный газ, попутные нефтяные газы, газы нефтеперерабатывающих заводов, а также продукты нефтепереработки и коксо-бензольной промышленности.

Известно, что газы и пары жидкостей могут давать в смеси с воздухом огнеопасные концентрации только при определенном соотношении¹.

Эти вещества характерны небольшой величиной нижнего предела взрываемости, т. е. они способны даже при малых количествах в смеси с воздухом (примерно от 1 до 3%) давать взрывоопасные концентрации.

Во время переработки сырье претерпевает многообразные превращения и видоизменения, образуя промежуточные соединения, представляющие собой в большинстве случаев также горючие газы и огнеопасные жидкости, которые при определенных условиях могут выходить из аппаратов наружу или создавать внутри их взрывоопасные концентрации.

Пожароопасность используемых в производстве жидкостей удобнее оценивать не по концентрационным пределам взрываемости, а по температурным пределам воспламенения. Нижний температурный предел воспламенения ($t_{н. п. в.}$) — это та температура жидкости, при которой образуется смесь паров с воздухом, соответствующая нижнему концентрационному пределу взрываемости, а верхний температурный предел воспламенения ($t_{в. п. в.}$) — та температура жидкости, при которой концентрация паров соответствует верхнему концентрационному пределу взрываемости.

Следовательно, взрывоопасная концентрация паров над жидкостью в замкнутом объеме может быть только при условии, если

$$t_{н. п. в.} \leq t_{ж} \leq t_{в. п. в.}$$

Таким образом, зная температуру жидкости в аппарате, резервуаре или емкости и ее температурные пределы воспламенения, можно сразу же сделать вывод об огнеопасности паровоздушной смеси.

Технологические процессы органического синтеза нередко протекают при больших давлениях и высоких температурах. В частности, при получении этилена методом пиролиза нефтяных газов давление поддерживается в пределах 40 атм, а температура — 850°; при получении полиэтилена методом высокого давления — давление достигает 1500 атм и температура — 200° и т. д. Нарушение таких режимов работы создает предпосылки для образования неплотностей и повреждений в аппаратах и трубопроводах, а также вызывают тяжелые последствия при повреждениях и авариях.

Следует также иметь в виду, что высокие рабочие параметры, особенно высокая температура, заметно изменяют пожароопасные свойства веществ: промежуток взрыва при этом расширяется, а температура самовоспламенения снижается. Так, например, при

¹ Наименьшая концентрация газов и паров в воздухе, при которой возможно воспламенение, называется нижним концентрационным пределом взрыва. Наибольшая концентрация паров и газов в воздухе, при которой еще возможно воспламенение, называется верхним концентрационным пределом взрыва.

повышении температуры против нормальной на каждые 100° нижний предел взрыва снижается на 8—10%, а верхний повышается на 15—18%.

Высокомолекулярные органические соединения образуются в результате процессов полимеризации и поликонденсации, которые очень часто представляют собой быстро протекающие экзотермические реакции. Избыток тепла и газов, выделяющихся при реакциях, отводят от аппаратов, поддерживая тем самым заданный режим работы. Нарушение процессов охлаждения аппаратов и срабатывания избыточных газов способствует образованию опасных температур и давлений. При отклонении от установленного температурного режима полимеризации иногда образуются соединения с незамещенными непредельными связями, так называемые термополимеры, которые склонны к самовозгоранию на воздухе.

Образование высокомолекулярных соединений требует наличия так называемых инициаторов или металлоорганических катализаторов. Инициаторами являются обычно сильные окислители (перекись водорода, перекись бензоила, персульфаты аммония и калия, гидроперекись изопропилбензола и т. п.), которые при хранении и использовании могут быть причиной взрывов и пожаров.

Металлоорганические катализаторы (например, триэтилалюминий) при малейшем соприкосновении с воздухом или влагой воспламеняются, также вызывая взрывы и пожары.

Одним из основных методов получения многих ценных химических веществ (ацетилена, этилена, формалина, аммиака, уксусного альдегида и т. п.) из естественных и нефтяных газов является процесс термоокислительного пиролиза. При этом горючие газы или пары жидкостей смешиваются с кислородом и в присутствии соответствующих катализаторов подвергаются воздействию высоких температур, чаще всего значительно превышающих температуры самовоспламенения используемых веществ.

Естественно, что отсутствие автоматических систем дозировки кислорода или недостаточно строгий контроль за его содержанием в смеси может привести к образованию взрывоопасных концентраций и их самовоспламенению. Кроме того, ацетилен, образующийся при термоокислительном пиролизе, являясь эндотермическим соединением, и его полимеры могут саморазлагаться со взрывом под воздействием высоких температур и давления даже без наличия кислорода в системе.

Процессы органического синтеза в некоторых случаях связаны с необходимостью разделения газовых смесей для получения чистых газов или отдельных узких фракций. Разделение газовых смесей требует наличия сжиженных газов.

Сжижение газов достигается ведением процесса при низких температурах и повышенных давлениях. Низкие температуры (от минус 10 до минус 100°) получают чаще всего испарением жидкого аммиака, пропана и этилена. Таким образом, на подобных установках циркулирует значительное количество сжиженных го-

рючих газов, способных создать большие зоны загазованности при утечках через неплотности и повреждения.

Нарушение режима охлаждения может привести к резкому повышению температуры и давления в аппаратах. Кроме того, постоянное воздействие низких температур (порядка -40° и ниже) снижает качество обычных конструкционных мартеновских сталей, из которых могут быть выполнены аппараты и трубопроводы. Металл при этом теряет пластичность и вязкость, становится более хрупким, чувствительным к различного рода динамическим воздействиям. У таких аппаратов чаще могут возникать повреждения и аварии.

Производственные аппараты и трубопроводы на установках органического синтеза нередко подвергаются интенсивной химической или электрохимической коррозии. Например, при получении этилбензола в результате гидролиза треххлористого алюминия (применяемого в качестве катализатора) образуется соляная кислота, которая сильно разъедает обычные прокладочные материалы и стенки аппаратов, в результате чего утечки огнеопасных жидкостей становятся весьма частым явлением.

То же наблюдается на установках при получении хлористого винила, изопропилбензола, при сернокислотной гидратации этилена в этиловый спирт и т. д. Из-за коррозии повреждаются аппараты. Все это создает дополнительную пожарную опасность.

Многие процессы органического синтеза происходят в аппаратах огневого действия в виде трубчатых печей, печей пиролиза, топков высокого давления, огневых реакторов, нагревательных котлов и т. п. Наличие источников открытого огня или раскаленных электроспиралей в непосредственной близости от аппаратов с огнеопасными газами и жидкостями увеличивает возможность возникновения пожара при утечках и особенно при авариях.

Производственные процессы органического синтеза нередко сопровождаются образованием самовозгорающихся на воздухе веществ: сернистых соединений железа, термополимеров, непредельных смол и т. п. Кроме того, обращающиеся в производстве жидкости и газы часто бывают нагреты до температур, превышающих температуру их самовоспламенения.

Выход таких продуктов наружу при указанных условиях и соприкосновении с воздухом приводит к возникновению горения.

Пожар на заводах органического синтеза может развиваться до больших масштабов, так как в производственных помещениях, на открытых этажерках и площадках, а также на складах обычно сосредоточено большое количество легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, сжиженных и сжатых газов, а также твердых горючих веществ.

Распространению пожара способствует взаимосвязь установок с системами трубопроводов, тоннелей, лотков и заводской канализации. Пожары нередко сопровождаются взрывами, разрушающими аппараты и коммуникации, и вызывают выход наружу большого количества горючих веществ.

Из всего сказанного видно, что пожарная опасность на заводах органического синтеза действительно велика. Снизить эту пожарную опасность, обеспечив тем самым сохранность и нормальную работу сложного технологического оборудования, можно путем технически грамотного проектирования и строгого выполнения противопожарных требований как в процессе строительства, так и в процессе эксплуатации установок. Естественно, что эффективные технически грамотные решения, обеспечивающие пожарную безопасность производства, могут быть разработаны только после достаточно глубокого изучения пожарной опасности технологического процесса.

Предупреждение пожаров на промышленных объектах представляет собой единый комплекс технических и организационных решений. Не умаляя роли организационных мер по предупреждению пожаров на предприятиях, в работе главное внимание обращено на раскрытие причин технического характера, специфичных для данной стадии технологического процесса.

Глава I. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛЕНА ИЗ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Этилен является основным видом сырья для многих производств органического синтеза. Он является непредельным углеводородом олефинового ряда (C_2H_4) с одной двойной связью: $CH_2=CH_2$; при нормальной температуре и давлении — он газ, не имеющий запаха, слабо растворимый в воде, с молекулярным весом 28.

Наличие двойной связи в молекуле позволяет этилену вступать в разнообразные химические реакции и полимеризоваться. Благодаря этому он применяется для получения большого количества синтетических продуктов.

Для того, чтобы оценить значение этилена как химического сырья, достаточно сказать, что в настоящее время из него получают этиловый спирт, этилбензол, этиленгликоль, дихлорэтан, полиэтилен и другие органические продукты. На рис. 1 показаны главные направления химической переработки этилена, а также виды продукции, получаемые из него.

Основное количество этилена, потребного для промышленности, получают из газов нефтепереработки и легких нефтяных фракций, путем их разложения при воздействии высоких температур. Таким же способом можно получить этилен из естественных и попутных нефтяных газов. Процесс обработки углеводородных продуктов воздействием высоких температур называют пиролизом, а образующуюся при этом сложную газообразную смесь продуктов термического разложения — пиролизным газом, или пирогазом.

Процесс пиролиза используют в технике весьма широко. Так, изменяя условия воздействия высоких температур на то или иное сырье, можно получить углеводороды бензольного ряда, пропилен, ацетилен и другие вещества. В данном случае процесс пиролиза направлен на получение этилена.

Общее представление о получении этилена из природного газа и газов нефтепереработки дают схемы, приведенные на рис. 2.

Из приведенных схем видно, что прежде чем сырье будет подвергнуто пиролизу, его соответствующим образом готовят, т. е. из природного газа улавливают вещества, содержащие два

углеродных атома (этан, этилен) и больше, испаряют сжиженные газы и жидкости, а при наличии нежелательных примесей производят химическую очистку газа. Полученная после пиролиза газовая смесь содержит до 25—30% этилена, на извлечение которого и направлен весь последующий технологический процесс производства.

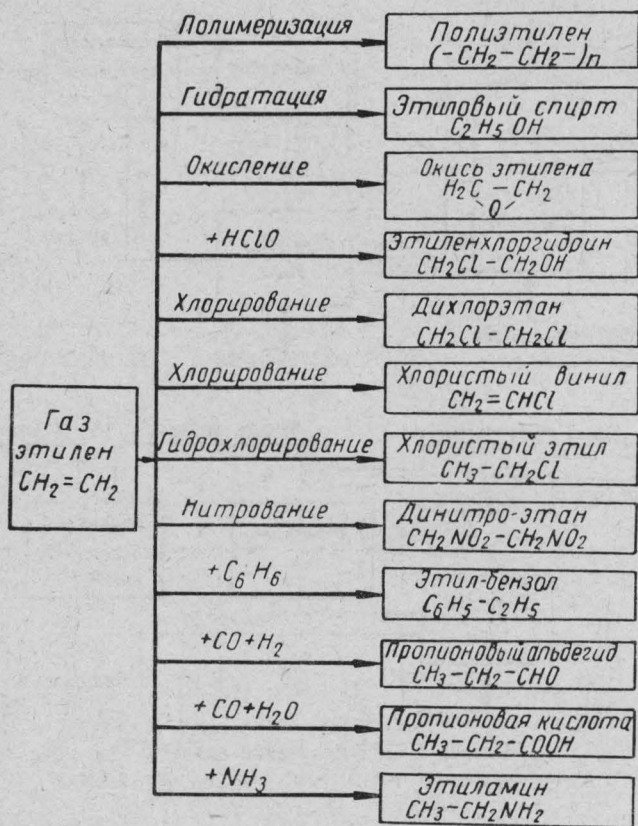


Рис. 1. Основные направления химической переработки этилена.

Для разделения пирогаза (чтобы осуществить процессы абсорбции и ректификации) его подвергают сжатию в компрессорах и охлаждению до температур порядка минус 30°.

Таким образом, процесс производства этилена пиролизом нефтяного сырья включает следующие основные производственные стадии:

1. Подготовка сырья к пиролизу.
2. Пиролиз и охлаждение пирогаза.
3. Сжатие пирогаза компрессорами.
4. Разделение газов пиролиза и ректификация этилена.

Технологический процесс получения этилена по указанному методу весьма опасен в пожарном отношении, так как связан с обращением в производстве большого количества горючих газов и жидкостей, наличием разнообразной производственной аппара-

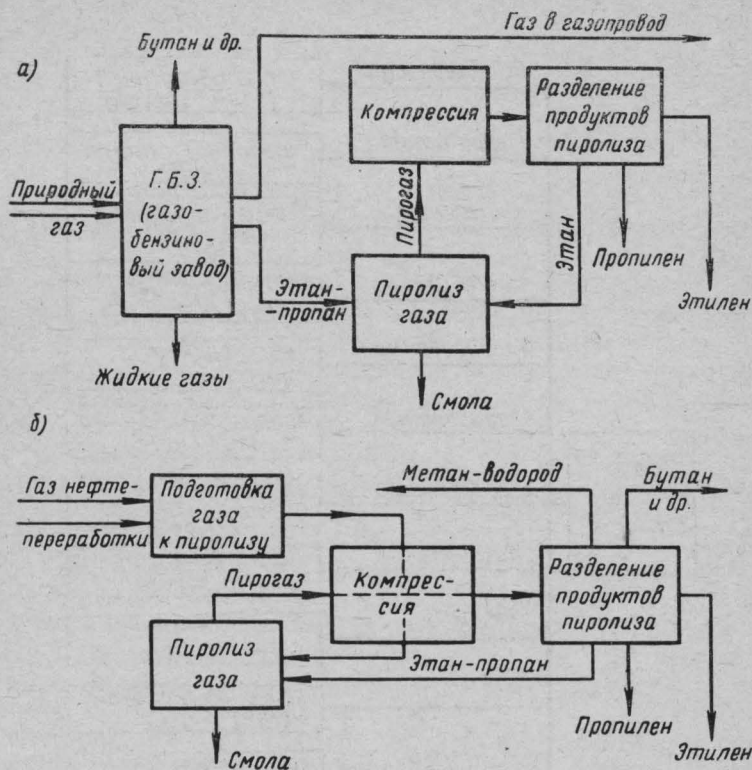


Рис. 2. Схема получения этилена:
а — из природного газа; б — из газов нефтепереработки.

туры, работающей под большими давлениями и высокими температурами, а также наличием производственных источников открытого огня. Рассмотрим кратко сущность технологического процесса и пожарную опасность отдельных стадий:

1. Подготовка сырья к пиролизу

Сущность процесса. Как уже сказано, для пиролиза используют обычно крекинг-газ, попутный газ и сжиженные газы: пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции (рис. 3). В некоторых случаях для пиролиза используют газовый бензин. Химический состав сырья, поступающего на заводы, указан в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырья, поступающего на пиролиз

Составляющие газ углеводороды	Температура кипения, град.	Состав газов в процентах по весу		
		крекинг-газ	пропан-пропиленовая фракция	бутан-бутиленовая фракция
Метан	-161,6	24,0	—	—
Этилен	-103,8	5,0	} 1,8	—
Этан	-88,7	27,0		—
Пропилен	-47,7	13,0	24,2	—
Пропан	-42,2	17,0	50,1	—
Бутилен	-6,3	} 6,0	10,0	6,20
Бутан	-0,5		10,6	88,6
Пентан и выше C_5	+36	—	—	5,20
Сероводород и CO_2	—	8,0	3,3	0,001

Как видно из табл. 1 в составе крекинг-газов и пропан-пропиленовой фракции, кроме основных компонентов, содержится значительное количество сероводорода (в газах могут находиться так-

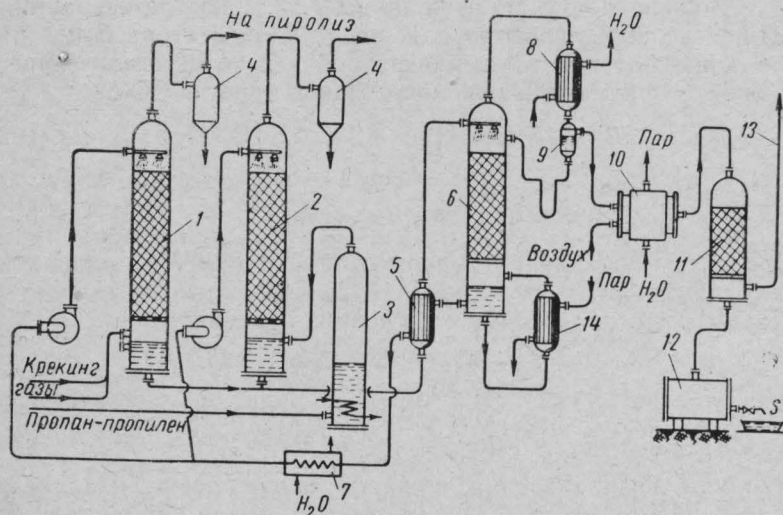


Рис. 3. Технологическая схема установки химической очистки газов:

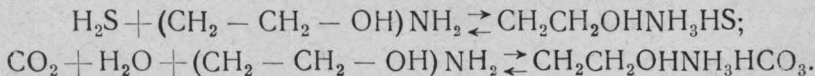
1, 2 — абсорбционные колонны; 3 — испаритель; 4 — каплеотбойник; 5 — подогреватель; 6 — десорбер; 7 — холодильник абсорбента; 8 — конденсатор; 9 — сепаратор; 10 — котел-утилизатор; 11 — реактор; 12 — сборник расплавленной серы; 13 — вытяжная труба; 14 — выносной подогреватель-кипятильник.

же сероокись углерода COS_4 и меркаптаны $C_2H_5SH_4$ и C_6H_5SH), что приводит к интенсивной коррозии аппаратов, к образованию самовозгорающихся сернистых соединений железа.

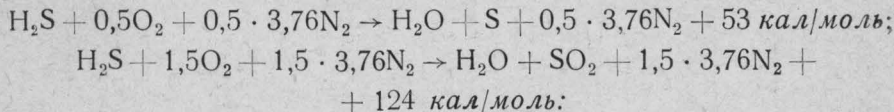
Такие пары и газы подвергают химической очистке на установке, технологическая схема которой представлена на рис. 3.

Подлежащие очистке газы подаются в нижнюю часть абсорбционной колонны 1, заполненной керамическими кольцами. Сверху в колонну насосом подают поглотительный раствор — водный раствор моно- или диэтанолamina концентрацией 10—18%. Сжиженные газы и жидкости перед поступлением в абсорбционную колонну 2 проходят испаритель 3. Давление в абсорберах — 6—8 атм, а температура плюс 30°.

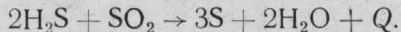
Сероводород и углекислый газ, взаимодействуя с этаноламином, образуют химические соединения по уравнению:



Полученные соединения являются химически нестойкими и легко распадаются под воздействием тепла на первоначальные вещества (этанолaмин и H_2S). Очищенные газы, пройдя каплеотбойники 4, поступают на пиролиз, а насыщенный абсорбент из нижней части абсорберов через подогреватель 5 подается в десорберы 6. При температуре 110—130° в десорбере происходит обратное выделение из абсорбента уловленных газов (H_2S и CO_2). Очищенный раствор этаноламина после охлаждения в аппаратах 5 и 7 снова поступает в колонны 1, 2. Газы регенерации, содержащие до 80% сероводорода, после конденсатора 8 и сепаратора 9 попадают в котел-утилизатор 10. В котел-утилизаторе сероводород сгорает с образованием паров серы и CO_2 .



Продукты сгорания с температурой 310—320° из котла-утилизатора поступают в реакторы 11, заполненные катализатором (бокситом), где происходит следующая реакция:



Расплавленную серу сливают в сборник 12, а остаток газов после разбавления воздухом до санитарно-допустимых норм по трубе 13 выбрасывают в атмосферу.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Пожарная опасность процесса подготовки сырья к пиролизу определяется во всех аппаратах наличием большого количества огнеопасных газов и характерных источников воспламенения. Испарители, абсорберы и десорберы всегда заполнены горючими газами под давлением 6—8 атм без наличия в них воздуха; следовательно, внутри их при нормальной работе не могут образовываться взрывоопасные концентрации.

Основная опасность заключается в том, что может быть утечка газов через неплотности и повреждения. Аппараты установки чаще всего располагают на открытой площадке, поэтому небольшие утечки газа могут создавать только локальные (местные) взрыво-

опасные концентрации, которые быстро рассеиваются, особенно при ветре.

Значительные утечки газа (тем более в нижних частях аппаратов) приводят к образованию взрывоопасных смесей с воздухом на территории площадки, так как газы, выделяющиеся на установке, тяжелее воздуха и имеют низкие нижние пределы взрываемости. Пожароопасные свойства основных компонентов газов, проходящих сероочистку, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Пожароопасные свойства углеводородных газов

Газ	Теплота горения, ккал/кг	Плотность по отношению к воздуху	Пределы взрываемости, проц.		Температура самовоспламенения, град.
			нижний	верхний	
Метан (CH_4)	11 931	0,55	5,0	15,0	650
Этилен (C_2H_4)	11 360	0,97	3,1	32,0	540
Этан (C_2H_6)	11 330	1,05	3,2	12,5	530
Пропилен (C_3H_6)	11 000	1,45	2,0	11,0	455
Пропан (C_3H_8)	11 070	1,52	2,4	9,5	510
Бутилен (C_4H_8)	10 860	1,94	2,0	9,6	485
Бутан (C_4H_{10})	10 920	2,09	1,86	8,5	490
Пентан (C_5H_{12})	10 840	2,48	1,40	7,8	476
Сероводород (H_2S)	3 680	1,17	4,3	45,5	246
Водород (H_2)	28 570	0,07	4,1	75,0	570

Из таблицы видно, что нижний предел взрываемости крекинг-газа (в основном метана, этана, пропана и пропилена) и пропан-пропиленовой фракции не превышает $4 \div 2\%$. Таким образом, если газ при выходе через неплотности аппаратов сразу не воспламенится, то он образует взрывоопасную смесь в больших объемах.

Рабочие температуры в аппаратах абсорбции (30°) и десорбции (130°) значительно ниже температур самовоспламенения очищаемых газов. Воспламенение взрывоопасной смеси или струи газа, выходящего через неплотности, может произойти от пламени топок котла-утилизатора и реактора, от источников огня при ремонтных работах, от самовозгорания сульфидов железа, от неисправности или неправильного выбора электрооборудования и т. д.

Как уже сказано выше, наибольшая пожарная опасность установки возникает при значительных неплотностях и повреждениях аппаратов.

Неплотности и повреждения вообще возникают при работе на повышенных против нормы давлениях, при температурных и динамических воздействиях, на которые аппарат не рассчитан, при износе материала коррозией и эрозией.

Наиболее характерными причинами образования неплотностей в аппаратах и трубопроводах процесса сероочистки являются кор-

розия стенок и образование повышенных давлений. Благоприятными условиями для коррозии являются влажная среда (водный раствор моноэтаноламина) и сероводород.

Повышенные давления могут образоваться в результате нарушения режима подачи газа из испарителей пропан-пропиленовой фракции, так как давление в них (20 атм) выше, чем в абсорберах (6 атм), а также в результате закупорки газопроводов кристаллогидратными пробками. На заводах были случаи повышения давления по этим причинам и выход газов через фланцевые соединения, сальники и места усиленной коррозии. Чтобы снизить образование кристаллогидратных пробок, отстаивают от воды пропан-пропиленовую и другие жидкие фракции в емкостях и, кроме того, все магистральные трубопроводы подогревают, прокладывая их с паровыми спутниками.

Чтобы избежать повышенных давлений, на линиях подачи газа устанавливают регуляторы, а между испарителями и абсорберами — редуцирующее устройство. Давление крекинг-газа не должно превышать 6 атм, а пропан-пропиленовой фракции — 8 атм. Аппараты, работающие под повышенным давлением, защищают предохранительными клапанами, срабатывающими при давлении, которое превышает рабочее на 10—15%. Стравливаемые газы отводят через свечи в атмосферу или заводскую факельную линию.

Применяемые абсорбенты — этаноламины — являются горючими жидкостями со следующими свойствами (табл. 3).

Таблица 3

Пожароопасные свойства этаноламинов

Абсорбенты	Химическая формула	Удельный вес, г/см ³	Температура вспышки, град.	Температура самовоспламенения, град.
Моноэтаноламин . . .	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$	1,037	120	450
Диэтаноламин . . .	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$	1,090	220	405
Триэтаноламин . . .	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$	1,121	232	395

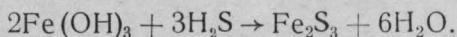
Водный раствор моноэтаноламина — негорючая жидкость, ее утечка пожарной опасности не представляет. Поглотительный раствор подают в абсорберы непрерывно и в определенном количестве. Уменьшение подачи раствора не только скажется на чистоте очистки газов от сероводорода и CO_2 , но и может привести к попаданию газа по линии насыщенного абсорбента в десорбционную колонну и в котел-утилизатор. Чтобы этого не произошло, поддерживают постоянный уровень жидкости в абсорбционных колоннах, применяя для этого автоматические регуляторы типа РУКЦ (регулятор уровня — камерный, цилиндрический).

Сероводородная фракция из-за коррозионных свойств и окислов серы, образующихся при горении, не должна подаваться на обще-

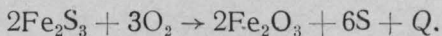
заводскую факельную линию. В случае необходимости аварийного срабатывания (при неисправностях котла-утилизатора) сероводород подается на сжигание в реакторы и продукты горения выбрасываются через дымовую трубу установки утилизации серы, имеющую высоту не менее 80 м.

Большое значение для установки имеет соблюдение сроков планово-предупредительных ремонтов и осмотров аппаратов. После каждого планово-предупредительного ремонта или ремонта, вызванного аварией, оборудование проверяют на герметичность и прочность гидравлическим испытанием на давление, которое в 1,5 раза больше рабочего.

Если остановка аппаратов на ремонт и пуск в эксплуатацию проводится с нарушением правил пожарной безопасности и техники безопасности, т. е. без отключения линий заглушками или без достаточно тщательной продувки внутреннего объема аппаратов водяным паром, то внутри их могут образоваться взрывоопасные газовоздушные концентрации. Характерным источником воспламенения, кроме открытого огня котла-утилизатора, реактора и дожигательной печи, является самовозгорание сульфидов железа. Сульфиды железа образуются в испарителях, абсорберах и десорберах по следующей схеме:



При соприкосновении с воздухом сульфиды железа, окисляясь, самовозгораются:



В практике эксплуатации заводов были случаи самовоспламенения сульфидов железа в абсорберах и в верхней части реакторов при доступе в них воздуха. Во избежание самовозгорания сернистого железа поверхность аппаратов во время очистки необходимо поддерживать во влажном состоянии. Можно применять методы медленного окисления сульфидов, используя для этого продувку водяным паром с добавлением к нему небольшого количества воздуха или медленное снижение уровня воды. Зачистки со стенок аппаратов вывозят за пределы завода и уничтожают. В котлах-утилизаторах и дожигательных печах могут возникнуть пожары и произойти взрывы, как и во всех печах огневого действия, при нарушении установленной дозировки подаваемых на сжигание газа и воздуха.

Качество очистки газов от сероводорода контролируют непрерывно стационарными газоанализаторами или путем взятия проб (по выходе из абсорберов — через каждый час, по выходе из регенераторов — через 2 часа, по выходе из котла-утилизатора — 2 раза в смену). Состояние воздуха в цехе сероочистки контролируют стационарными газоанализаторами или пробой на анализ не менее одного раза в смену. Допустимая концентрация сероводорода в помещениях цеха сероочистки должна быть не более 0,01 мг/л.

2. Пиролиз газов. Охлаждение пирогаза

Сущность процесса. Очищенные от H_2S газы, а также пары и газы, не требующие очистки (бутан-бутиленовая фракция и этан), для получения этилена поступают на термическое разложение — пиролиз. Пиролиз осуществляется в трубчатых печах при температуре $800—820^\circ$ и давлении перед входом в змеевик до 6—8 атм.

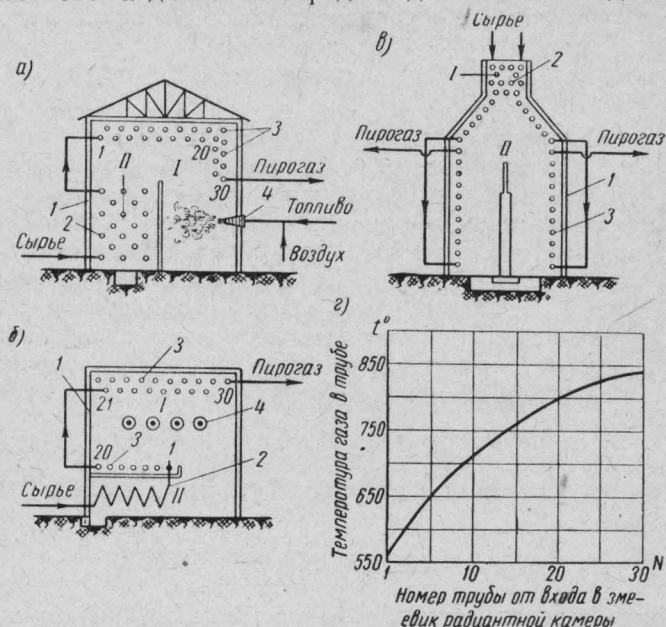


Рис. 4. Схемы устройств трубчатых печей для пиролиза газов:

а — с вертикальной конвекционной камерой; б — с горизонтальной конвекционной камерой; в — с вертикальной radiantной камерой; г — изменение температуры газа при движении по трубам змеевика.

Устройство трубчатых печей для пиролиза газов мало чем отличается от устройства аналогичных печей нефтеперерабатывающей промышленности. Каждая трубчатая печь состоит (рис. 4) из корпуса 1 (кирпичная кладка), трубчатого змеевика, включающего конвекционные 2 и radiantные 3 трубы, горелок или форсунок 4 для сжигания топлива. По конструктивному выполнению и характеру обогрева печи могут быть с вертикальной и горизонтальной конвекционными камерами, вертикальной radiantной камерой, двухсторонним обогревом труб змеевика, беспламенного горения и др.

Недостатком трубчатых печей всех типов является необходимость ограничения времени контакта газов с горячими трубами в пределах 0,6—1,3 сек. При этом высокие скорости движения газа в трубах обуславливают большие гидравлические сопротивления и снижают выход целевого продукта.

Технологическая схема установки пиролиза газа показана на рис. 5.

Сырье поступает двумя параллельными потоками в конвекционную часть трубчатой печи 1, где нагревается до 500° , а затем проходит радиантную часть печи, нагревается до заданной температуры и расщепляется. Процесс расщепления молекул протекает с образованием газообразных продуктов (водорода, метана, этилена), более тяжелых газов, смолистых соединений и кокса. Тя-

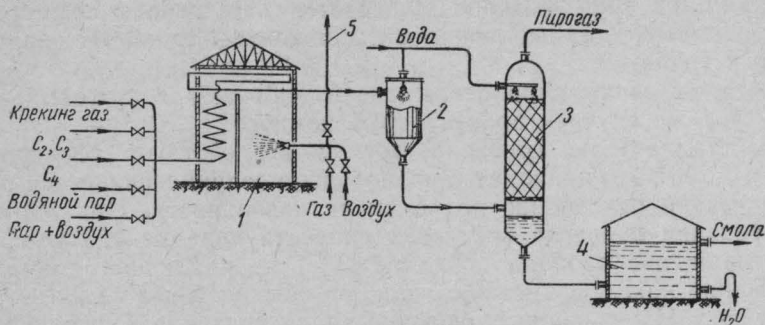
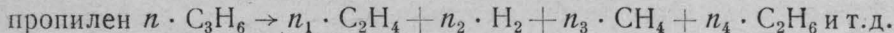
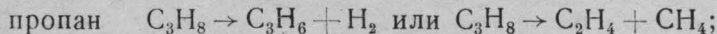
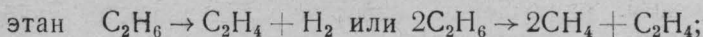


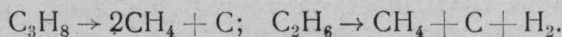
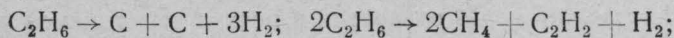
Рис. 5. Технологическая схема установки пиролиза газа.

желые соединения (смолы) образуются при соединении отдельных обрывков молекул между собой.

Разложение идет по основным химическим реакциям:



Одновременно идут побочные реакции:



Пиролизный газ по выходе из печи быстро охлаждается в закалочных аппаратах 2. Быстрое охлаждение достигается подачей в аппарат большого количества воды; температура газа снижается с 830 до 120° и прекращаются нежелательные реакции разложения газов. Из закалочных аппаратов пирогаз поступает на дальнейшее охлаждение до $30-40^{\circ}$ в скрубберы 3. В процессе охлаждения газ освобождается от конденсирующихся при этих температурах смол. Смесь смолы и воды поступает в смолоотстойники 4, а пирогаз — на компримирование.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Работа пиролизных печей характерна постоянной циркуляцией по змеевикам большого количества горючих газов, нагретых выше температуры их самовоспламенения, а также наличием огневых газовых горелок в топочном пространстве печей.

Каждая установка имеет по 6—8 пиролизных печей, пожарная опасность которых во многом сходна с опасностью трубчатых печей нефтеперерабатывающих заводов. При их эксплуатации иногда происходят прогары труб, образуются неплотности в двойниках¹, возникают взрывы при неправильном розжиге газовых горелок, а также может быть утечка газов при неисправностях топливных и продуктовых коммуникаций.

Прогару змеевиков предшествует ооксовывание внутренних поверхностей труб, которое вызывается нарушением температурного режима обогрева печей или снижением скорости движения газов в трубах.

Хотя змеевики пиролизных печей работают в тяжелых условиях, все же случаев прогара труб немного.

На радиантные трубы постоянно воздействует температура $1000 \div 1200^\circ$, это приводит к разложению соприкасающегося с трубами газа и отложению кокса на их поверхности. При нормальном ведении процесса (массовая скорость порядка $125 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек}$ и превращение пропана порядка 83%) не наблюдается быстрое отложение кокса, и змеевик очищают обычно через каждые четыре месяца. Интенсивность ооксовывания увеличивается при нарушении процесса. Чем выше температура в топочном пространстве печи и чем меньше скорость движения газа в трубах, тем интенсивнее идет процесс ооксовывания труб.

Скорость движения газа в трубах может снизиться при недостаточной подаче газа в печь, а также при нарушении нормального режима охлаждения пирогаза. Поверхность труб в местах отложения кокса сильно перегревается, сталь теряет прочность, делается более текучей. Под воздействием давления газа перегретый участок трубы вспучивается, а затем разрывается. Через образовавшийся разрыв под давлением выходит пирогаз, который не успевает сгорать в топочном пространстве и догорает, выходя наружу через отверстия в печи и через дымовую трубу.

Основным условием предупреждения прогаров змеевиков является применение высококачественных труб и снижение интенсивности их ооксовывания. Чтобы уменьшить закоксованность труб, перед входом газа в печь или в радиантную часть змеевика подводят перегретый водяной пар давлением 5—6 атм (см. рис. 5) в количестве, равном 10% веса сырья.

Температурный режим обогрева печи автоматически регулируют изменением количества подаваемого топливного газа к горелкам в зависимости от температуры пиролизного газа на выходе из печи. Температуру и давление газа в змеевике, а также температуру в топочном пространстве контролируют измерительными самопишущими приборами дистанционного действия.

Материал змеевиков — жароупорная сталь. Такие змеевики в сочетании с водяным паром обеспечивают длительную эксплуата-

¹ Двойники представляют собой фасонные отливки с четырьмя отверстиями. В два отверстия развальцовывают концы труб змеевика, а два других закрывают пробками или соединяют коленом труб.

цию пиролизных печей без прогаров и остановок на чистку. Случаи прогаров чаще всего были вызваны применением труб плохого качества. Ликвидация очагов горения газа при прогаре труб пиролизных печей, в отличие от прогара труб печей нефтеперерабатывающей промышленности, не представляет особой трудности; для этого достаточно перекрыть задвижки на линии подачи продукта перед печью и после нее, погасить горелки и увеличить подачу пара в змеевики.

Пиролизные печи через указанные в инструкции промежутки времени останавливаются для удаления кокса из труб змеевиков.

Кокс выжигают паро-воздушной смесью, подающей в змеевики по специально предназначенным для этого линиям (см. рис. 5). При этом температура на перевале печи поддерживается в пределах 450—600°.

В периоды остановки печей на чистку труб или на ремонт линии подачи продукта отключают так, чтобы газ не мог попасть не только в змеевик, но и во внутренний объем топочного пространства.

Трубы отключают заглушками или двумя задвижками с подачей водяного пара между ними, как показано на рис. 6.

Взрывы в топочном пространстве, как и взрывы всех печей, работающих на газе, чаще всего происходят в период розжига горелок в результате образования взрывоопасных газозооных концентраций. Во избежание этого печи оборудуют паровыми линиями для продувки топочного пространства перед розжигом горелок. На топливных линиях между вентилем и горелкой устанавливают свечу, которая при работе печи закрывается, а при погашенных горелках открывается. Свеча 5 (см. рис. 5) предохраняет печь от попадания в нее газа при неплотно закрытых или неисправных задвижках на топливной линии.

В горелках трубчатых печей сжигают метано-водородную фракцию, которую получают в процессе выделения этилена из пиролизного газа. Если нарушен нормальный отбор метано-водородной фракции, в топливную линию может попасть жидкий продукт или пары тяжелых углеводородов, которые при движении могут конденсироваться. Образование жидких конденсатных пробок в топливной линии приводит к обрыву факелов пламени горелок, горению выдавливаемого в печь конденсата и взрывам поступающего вслед за ним газа. Во избежание этого следят за составом метано-водородной фракции и на линии топливного газа устанавливают сборники конденсата.

Чтобы предохранить печь от разрушения при взрывах в топочном пространстве, в радиантной камере устраивают два предохранительных клапана шарнирно-откидного типа. Неисправности

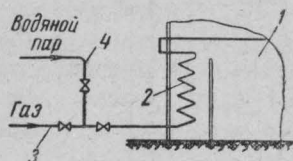


Рис. 6. Схема герметического отключения продуктовой линии при остановке пиролизной печи:

1 — трубчатая пиролизная печь; 2 — змеевик печи; 3 — линия, питающая сырьем; 4 — линия водяного пара.

двойников не являются характерными для пиролизных печей, так как давление газа в змеевиках небольшое.

При работе закалочных аппаратов нередко возникают повреждения корпуса от температурных перенапряжений в результате перепада температур при охлаждении пирогаза от 830 до 120°. Чтобы предупредить это, на закалочных аппаратах устраивают температурные компенсаторы. Количество подаваемой воды для охлаждения газа в закалочном аппарате регулируют автоматически в зависимости от температуры и количества проходящего через аппарат газа.

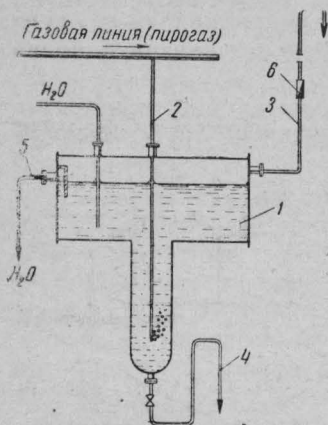


Рис. 7. Гидравлический предохранительный затвор на линии пиролизного газа:

1 — корпус затвора; 2 — газовая труба; 3 — свеча; 4 — линия для смолы и грязи; 5 — водяные линии; 6 — огнепреградитель.

Значительная пожарная опасность создается в случае прекращения подачи воды или уменьшения подачи ее в закалочные аппараты и скрубберы на охлаждение пирогаза. При этом газ недостаточно охлаждается, а смола не полностью конденсируется. Это приводит к образованию повышенного давления в системе после скрубберов, к конденсации смолы в трубопроводах при ее последующем охлаждении и попаданию конденсата в цилиндры компрессоров. Чтобы избежать подобных

явлений, контролируют температуру пирогаза и охлаждающей воды.

Температура газа после скруббера должна быть не выше 40°.

Рабочее давление в скруббере и в газовой линии не должно превышать 1,2—1,25 ата. Для срабатывания повышенного давления на скрубберах устанавливают предохранительные клапаны пружинного типа с отводными линиями.

В некоторых случаях кроме предохранительных клапанов на аппаратах устанавливают центральный клапан в виде гидравлического затвора на газовой линии.

Схема подключения гидравлического затвора к газовой линии показана на рис. 7. При повышении давления избыток газа выходит через трубу 2 в гидрозатвор 1 и по трубе 3 уходит в атмосферу.

Серьезную пожарную опасность при повреждении или переполнении представляют смолоотстойники 4 (см. рис. 5) и приемники смолы.

Смола представляет собой легкоподвижную жидкость темнокоричневого цвета с характерным запахом. В ней содержатся ароматические (до 40%) и непредельные углеводороды. Ее удельный вес—0,88—0,92; средняя температура кипения—80—90°; температурные пределы взрываемости (по данным ЦНИИПО)

составляют: -12° (НТП), $+26^{\circ}$ (ВТП); температура самовоспламенения $+510^{\circ}$.

В условиях производства смола нагревается значительно выше температуры вспышки, поэтому при изливе из аппаратов ее пары образуют с воздухом горючую концентрацию.

Так, на одном из заводов синтетического спирта возник пожар на территории пиролизного цеха из-за того, что по недосмотру оператора отстойник со смолой был переполнен, смола разлилась наружу, ее пары образовали с воздухом взрывоопасную смесь, которая воспламенилась от горелок ближайшей трубчатой печи.

Более опасными в пожарном отношении являются смолоотстойники-резервуары периодического действия, поэтому лучше применять отстойники непрерывного действия (флорентийские сосуды). Чтобы смола не попала в канализацию, целесообразно применять автоматические регуляторы уровня раздела фаз: смола — вода. Во избежание переполнения отстойники необходимо оборудовать автоматическими регуляторами уровня.

К емкостям с пиролизной смолой предъявляют такие же требования, как и ко всем резервуарам с легковоспламеняющимися жидкостями.

Из рассмотренного видно, что основным источником воспламенения в пиролизном цехе являются пламя горелок и раскаленные поверхности пиролизных печей. Высокие дымовые трубы печей создают тягу воздуха, что способствует подсосу в печи горючих паров и газов при утечках и авариях как на смежных аппаратах, так и на соседних установках.

Хотя при авариях на заводе горелки печей гасят, но это не исключает воспламенения попавших в печь горючих смесей от медленно остывающей раскаленной кладки. Чтобы затруднить во время аварий попадание газов в трубчатые печи, их оборудуют,

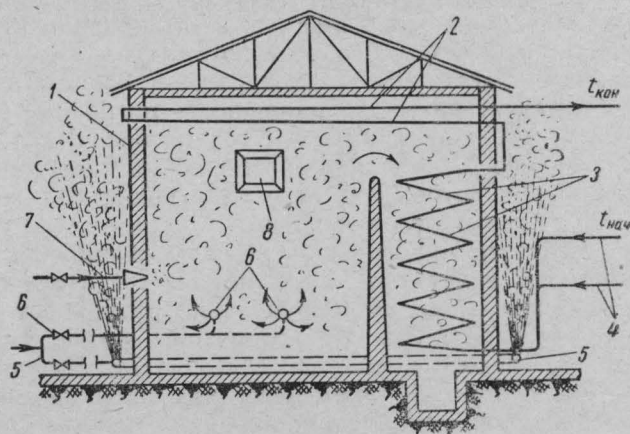


Рис. 8. Оборудование трубчатой печи:

1 — корпус печи; 2 — радиантные трубы; 3 — конвекционные трубы; 4 — линия подачи сырья и водяного пара в змеевик; 5 — кольцевая труба с отверстиями для паровой завесы; 6 — трубы паротрушения; 7 — горелки печи; 8 — предохранительные шаровые паротрусы.

как показано на рис. 8, кольцевой дырчатой трубой, для создания вокруг печи паровой завесы, а также специальными трубами для подачи пара в топку¹. Тяга печей должна быть в этом случае отключена.

Все основные аппараты цеха пиролиза размещают на открытой площадке. Расстояние от пиролизных печей до других смежных аппаратов и сооружений принимают в соответствии с нормами «Гипрокаучука» от 8 до 20 м.

Пожары в пиролизных печах тушат водяным паром (см. линию 6 на рис. 8), горящие газовые факелы на территории установки — струями воды, а смолу в емкостях или разлитую из них — распыленной водой или пеной. Следует иметь в виду, что при горении смолы в емкостях могут быть вспенивание ее и даже выбросы.

Пирогаз, охлажденный до 40° и освобожденный от смолы, поступает на сжатие в компрессорную станцию. Средний химический состав (в процентах по объему) пирогаза, поступающего на сжатие, следующий: H_2 —10; CH_4 —45; C_2H_4 —26; C_2H_6 —10; C_3H_6 , C_3H_8 и выше — 9.

3. Сжатие пирогаза компрессорами

Сущность процесса. Типовая технологическая схема установки компримирования пиролизного газа показана на рис. 9. Из цеха пиролиза пирогаз с температурой 35—40° и давлением 1,1—1,2 *ата* проходит циклон 1 (для очистки от твердых и жидких частичек), поступает в общий коллектор 2 компрессорной станции и из него к трехступенчатым компрессорам 3.

В компрессорах газ сжимается до давления 3,5; 11 и 41 *ата*. После каждой ступени сжатый газ проходит через межступенчатые 4, 5 или концевой 6 холодильники, а затем проходит через соответствующие сепараторы 7, 8, 9, в которых из него отделяются масло, сконденсировавшиеся углеводороды и влага. Температура газа после межступенчатых холодильников равна 35—40°. После межступенчатого холодильника 5 и сепаратора 8 газ проходит через две отдельно работающие абсорбционные колонны (на схеме не показаны), в которых из него улавливают соляровым маслом наиболее тяжелые углеводороды.

Сжатый до 41 *атм* пирогаз собирается в общий для всех компрессоров газовый коллектор 10 и направляется в цех газоразделения. Компрессоры и все их оборудование размещают в здании компрессорной станции. Газовые коллекторы, разветвленная сеть газопроводов и маслосборники межступенчатые холодильники и сепараторы-маслосборники размещены под площадками первого этажа компрессорной станции. Общий вид зала компрессорной станции показан на рис. 10.

¹ См. табл. 5 «Противопожарных норм и технических условий строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта». Госхимиздат, 1959.

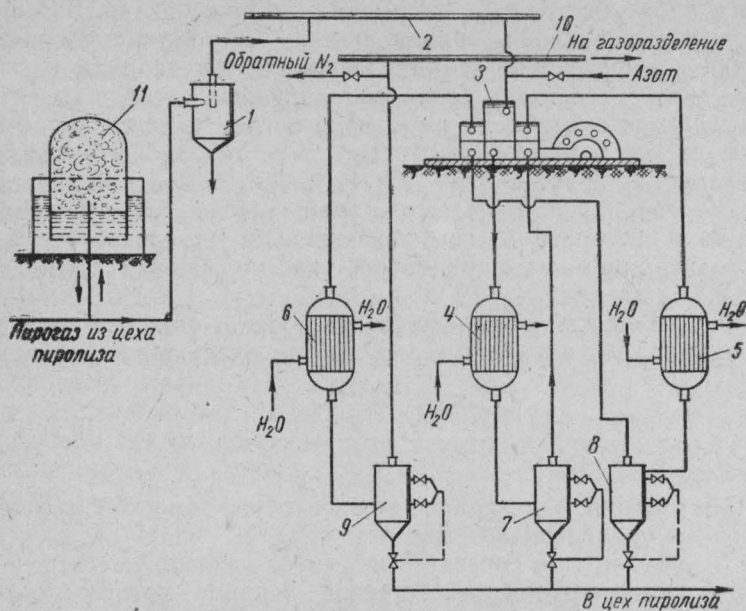


Рис 9. Технологическая схема процесса компримирования пиролизного газа.

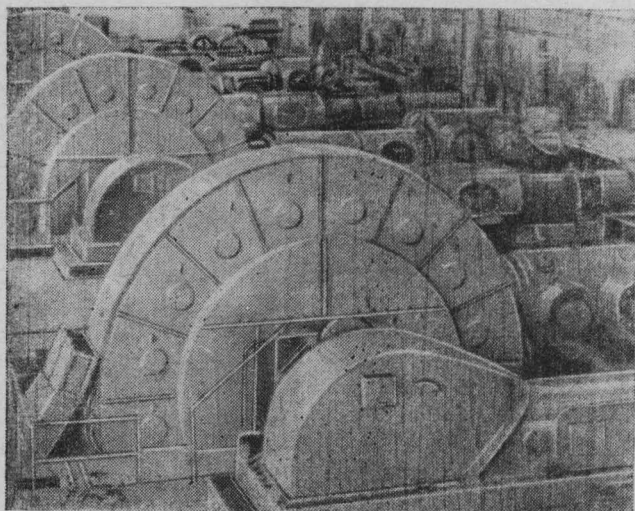


Рис. 10. Общий вид зала компрессорной станции.

Причины пожаров и взрывов и их предупреждение. При эксплуатации компрессоров бывают случаи утечки газа и масла из системы в производственное помещение, а также аварий компрессоров или газовых линий, приводящих к быстрому наполнению помещения компрессорной станции газом, а при наличии источника воспламенения — к взрыву большой разрушительной силы.

Пределы взрываемости пиролизного газа в сильной степени зависят от его химического состава. Для пиролизного газа, в состав которого входит около 10% H_2 и 25% C_2H_4 , нижний предел взрываемости равен 3,0%, а верхний — 15%. Если содержание водорода в пиролизном газе значительно меньше, (4—5%), то пределы взрываемости пиролизного газа примерно составят: нижний — 2,5%, верхний — 10%.

Зная химический состав пирогаза, можно определить его пределы взрываемости расчетным путем по следующей формуле:

$$C = \frac{100}{\frac{V_1}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \dots},$$

где C — нижний или верхний предел взрываемости смеси газов в процентах по объему;

V_1, V_2 — процентный состав компонентов газовой смеси;

C_1 и C_2 — нижние или соответственно верхние пределы взрываемости компонентов газовой смеси в процентах.

Так, например, для указанного выше состава пиролизного газа пределы взрываемости в смеси с воздухом будут равны:

$$C = \frac{100}{\frac{V_{H_2}}{C_{H_2}} + \frac{V_{CH_4}}{C_{CH_4}} + \frac{V_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4}} + \frac{V_{C_2H_6}}{C_{C_2H_6}} + \frac{V_{C_3H_8}}{C_{C_3H_8}}};$$

или

$$C_{н. п} = \frac{100}{\frac{10}{4,1} + \frac{45}{5,0} + \frac{26}{3,1} + \frac{10}{3,2} + \frac{9}{2,4}} = 3,5\%;$$

$$C_{в. п} = \frac{100}{\frac{10}{74} + \frac{45}{15} + \frac{26}{32} + \frac{10}{12,5} + \frac{9}{9,5}} = 17,0\%.$$

Величина нижних и верхних пределов взрываемости компонентов, входящих в состав пирогаза, взяты из табл. 2.

Температура самовоспламенения пиролизного газа колеблется в пределах 530—550°.

Рассмотрим более подробно причины, вызывающие образование неплотностей и повреждений в оборудовании компрессорных станций.

Пирогаз выходит из компрессоров и из оборудования газовых коммуникаций чаще всего при неплотностях во фланцевых соединениях, а также при недостаточном уплотнении сальников у штока компрессора и у задвижек.

Образованию неплотностей способствуют значительная вибрация при работе компрессоров, повышенные давления и температуры газа.

Процесс сжатия газа в цилиндрах компрессора сопровождается выделением значительного количества тепла, а следовательно, разогревом газа и самого компрессора. Избыточное тепло, как было видно из технологической схемы, отводят охлаждением газа в межступенчатых холодильниках. Нарушение нормального процесса охлаждения газа повышает температуру и давление, а при сильных перегревах приводит даже к заклиниванию поршней в цилиндрах компрессора.

Основной причиной перегрева газа является недостаточное охлаждение его в межступенчатых холодильниках, в результате отсутствия подачи охлаждающей воды или в результате сильного загрязнения теплообменной поверхности холодильников. Если считать процесс сжатия газа адиабатическим, можно теоретически определить, насколько повысится температура газа при работе компрессора без охлаждения газа в холодильниках.

Температуру газа при адиабатическом сжатии определяют по формуле:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}},$$

где T_1 и T_2 — температура газа до охлаждения и после него, °К;

P_1 и P_2 — давления газа до сжатия и после него, атм;

κ — отношение теплоемкостей газов (C_p/C_v). Для пирогаза можно принять $\kappa = 1,25 \div 1,22$.

Зная температуру поступающего на сжатие газа и давление его, а также давление после каждой ступени сжатия, находят температуру газа.

Температура пирогаза после первой ступени сжатия равна:

$$T_2 = (273 + 40) \left(\frac{3,5}{1,1} \right)^{\frac{1,25-1}{1,25}} \approx 400^\circ \text{ К или } 127^\circ \text{ С};$$

после второй ступени сжатия:

$$T_2 = 400 \left(\frac{11}{3,5} \right)^{\frac{1,25-1}{1,25}} \approx 505^\circ \text{ К или } 232^\circ \text{ С};$$

после третьей ступени сжатия:

$$T_2 = 505 \left(\frac{41}{11} \right)^{\frac{1,25-1}{1,25}} \approx 668^\circ \text{ К или } 395^\circ \text{ С}.$$

Механическая прочность конструктивных элементов компрессора при этом не снизится, так как предел прочности сталей при нагревании до таких температур не уменьшается. Это можно видеть из кривых изменения прочности сталей при нагревании, а также из эмпирической формулы эффективного сопротивления¹:

¹ Н. В. Соловьев и др. Основы техники безопасности и противопожарной техники в химической промышленности. Госхимиздат, 1960, стр. 114.

$$\sigma_t = \gamma \cdot \sigma_s,$$

где σ_t — временное сопротивление нагретой стали;
 σ_s — временное сопротивление стали при нормальных условиях;

γ — коэффициент термического влияния.

Коэффициент термического влияния определяют по формуле:

$$\gamma = \frac{730}{(0,01t)^4},$$

где t — температура нагрева, °C;

730 — температура, при которой модификация α -железа переходит в γ -железо.

Из формулы следует, что γ будет меньше единицы, т. е. предел прочности стали уменьшается только начиная от температуры 520°. Температура пирогаза при нарушении режима охлаждения может быть вместо 400°.

Такие температуры, хотя и не снижают прочности стали, но повышают давление вследствие расширения газа, интенсивно испаряют и разлагают смазочное масло в цилиндрах компрессора. Чтобы температура при сжатии пирогаза не росла, строго следят за количеством воды, подаваемой в холодильники, и систематически очищают теплообменную поверхность холодильников от отложений солей (со стороны воды), от смолистых веществ и масла (со стороны газа).

Количество воды в холодильниках регулируют автоматически в зависимости от ее начальной температуры, количества и температуры газа. Температура газа перед поступлением в цилиндры компрессора не должна превышать 40°, а после сжатия по выходе из цилиндров компрессора (до охлаждения) не должна превышать 110—115°. Для контроля за температурой газа применяют автоматические приборы дистанционного действия.

При прекращении подачи воды в холодильники должен автоматически подаваться сигнал тревоги, по которому оператор компрессорной станции выясняет причину этого и, при необходимости, останавливает компрессоры. Можно рекомендовать применение системы автоматической защиты компрессоров.

Одна из схем защиты показана на рис. 11.

Установка имеет реле давления 1 на нагнетательной газовой линии 2 компрессора 3 и струйное реле 4 на водяной линии 5 газового холодильника. Указанные реле последовательно включены в цепь магнитного пускателя 6 электродвигателя 7. Прекращение подачи воды в холодильники или повышение давления сверх установленной величины вызовет срабатывание реле 4 или 1. При этом разорвется цепь магнитного пускателя и остановится электродвигатель компрессора. Контактные системы реле должны быть во взрывозащищенном исполнении, а сами реле должны быть вынесены за пределы компрессорной станции.

Давление пирогаза в компрессорах увеличивается не только при повышении температуры, но и при подаче газа с большим

давлением из скрубберов пиролизного цеха, при увеличении числа ходов поршня компрессора, а также при резком снижении расхода газа на установке газоразделения.

Для того чтобы обеспечить гарантированное питание компрессоров газом постоянного давления, на линии пирогаза между цехами пиролиза и компрессии устанавливают тупиковый газгольдер 11 (см. рис. 9). Давление газа при компрессии на каждой ступени сжатия контролируют манометрами, вынесенными на щит

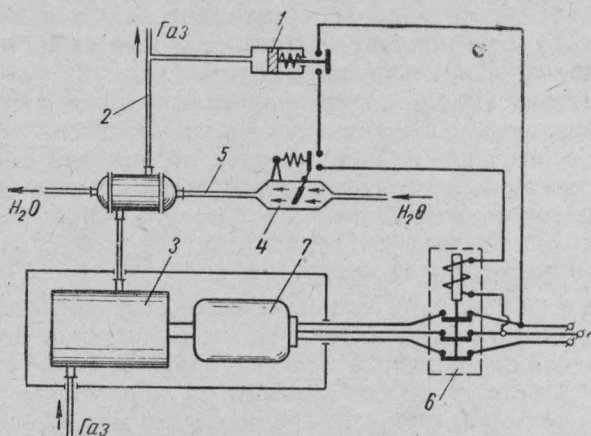


Рис. 11. Схема автоматической защиты компрессора.

управления. При уменьшении расхода газа на установке газоразделения или при вынужденной остановке нескольких компрессоров избыток пирогаза направляют в газгольдер.

Для того чтобы давление газа в нагнетательных линиях не превышало установленной нормы, цилиндры компрессоров защищают предохранительными перепускными клапанами пружинного типа.

При срабатывании клапанов избыток газа из нагнетательных линий переходит во всасывающую линию первой ступени. Кроме того, на газовых коллекторах также устанавливают предохранительные клапаны с отводом газа на свечу или в линию заводского факела.

Особенно опасно попадание в цилиндры компрессоров какой-либо жидкости. Так как жидкости практически несжимаемы, то их попадание в компрессор приводит к резкому увеличению давления, сильному гидравлическому удару, поломкам и авариям.

Во всасывающую линию первой ступени сжатия жидкость может попасть вместе с газом из скрубберов при нарушении температурного режима охлаждения газа или при завышении уровня воды в скрубберах. Чтобы этого избежать, на газовых линиях перед компрессорами устанавливают ресиверы или циклоны, которые и являются сборниками твердых частиц и конденсата. Скап-

ливающийся конденсат следует периодически удалять. В цилиндры компрессоров может попасть вода из холодильников и конденсат из сепараторов.

В результате коррозии может быть нарушена герметичность труб промежуточных холодильников. Это приведет к тому, что при работе компрессора через образовавшуюся неплотность газ поступает в воду, а в периоды остановки вода поступает в газовый объем холодильника и в газовую линию. При пуске компрессора вода из газовой линии попадет в цилиндры, что неизбежно вызовет аварию. По этой причине в компрессорных станциях заводов неоднократно возникали аварии.

В сепараторах скапливается конденсат в виде смол, воды и компрессорного масла. Периодически этот конденсат сливают, подавая его на разделение. Если конденсат вовремя не удалять, уровень жидкости в сепараторе повышается, в результате чего создается опасность попадания ее в газовую линию, особенно во время сильных пульсаций давления газа. По этой причине также неоднократно возникали аварии.

Во избежание попадания воды из холодильников в газовые линии необходимо проверять состояние теплообменной поверхности, для чего холодильники после очистки опрессовывают. Трубы холодильников изготовляют бесшовными из коррозионно-устойчивых сталей. При эксплуатации компрессоров своевременно сливают конденсат из сепараторов, не допуская повышения уровня жидкости выше установленного предела. Лучше всего сливать конденсат, применяя автоматические регуляторы уровня. При ручном сливе конденсата из одного сепаратора краники сливных линий других сепараторов должны быть закрыты. На всех линиях продукции устанавливают обратные клапаны, за которыми необходимо систематически наблюдать. Перед пуском компрессора в работу проверяют, не остались ли в цилиндрах какие-либо предметы (гаечные ключи, молотки и т. п.), нет ли воды или конденсата в газовых линиях, спущен ли конденсат из сепараторов, исправны ли защитные сетки на всасывающей линии компрессора.

Движущиеся части компрессора периодически смазывают. Компрессорное масло для смазки подают из масляных баков через лубрикаторы или по циркуляционной системе. Перед пуском компрессора в работу проверяют наличие масла в масляных баках и поступление его в цилиндры и к сальникам. Неисправность системы смазки или ее переполнение приводят к растеканию масла по фундаменту и полу.

Для того чтобы компрессор работал нормально, а также чтобы масляный бачок не переполнялся во время остановки компрессора, в систему заливают строго определенное количество масла. Масляный бачок или устанавливают в углублении, или снабжают поддоном для сбора разлившегося масла. Каждый компрессор монтируют на самостоятельном массивном фундаменте.

Крепление компрессора, электродвигателя и газопроводов должно исключать большие вибрации.

К каждому компрессору подводят линии подачи азота для продувки системы перед остановкой на ремонт и при пуске в работу. Азот выбрасывают из компрессора в атмосферу через свечи после третьей ступени сжатия (см. рис. 9).

Анализ рассмотренных неисправностей и аварий позволяет сделать вывод, что помещения компрессорных станций являются опасными по взрыву газа; чаще всего утечки газа бывают на первом этаже, т. е. там, где сосредоточены все газовые коммуникации и вспомогательные аппараты. Наиболее опасными являются аварии газовых линий и компрессоров.

При авариях трубопроводов и компрессоров все помещение компрессорной станции очень быстро заполняется газом, который образует с воздухом взрывоопасную концентрацию. Время, в течение которого концентрация газа станет взрывоопасной, можно определить расчетом¹.

Допустим, что в компрессорной станции объемом 8000 м³ произошел разрыв трубопровода диаметром 200 мм с пирогазом под давлением 40 атм и при температуре 40°. Так как пирогаз является многоатомным газом, то величина критического отношения давлений $\gamma_{кр} = 0,548$. При разрыве трубопровода пирогаз, имеющий давление 40 атм, выходит в помещение с нормальным атмосферным давлением, т. е. $p_1 = 40$ ата и $p_2 = 1$ ата.

Тогда

$$\gamma = \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{40} = 0,025.$$

Так как γ действительное меньше γ критического, то, следовательно, скорость истечения газа из трубопровода можно определить по формуле:

$$U = 3,34 \sqrt{RT},$$

где U — скорость истечения газа, м/сек;

R — универсальная газовая постоянная, кгм/кг · град.

T — температура газа, °К.

В нашем случае $T = 273 + 40 = 313^\circ$;

$$R = \frac{848}{M} = \frac{848}{\sum V_i M_i} = \frac{848}{20} = 42,4 \text{ кгм/кг} \cdot \text{град}$$

$$\sum V_i M_i = 0,15 \times 2 + 0,45 \times 16 + 0,33 \times 28 + 0,07 \times 44 = 20,$$

где V_i — состав компонентов пирогаза в долях по объему;

M_i — молекулярные веса компонентов.

Следовательно

$$U = 3,34 \sqrt{42,4 \times 313} = 484,27 \text{ м/сек.}$$

Тогда количество пирогаза, выходящего из трубопровода, составит:

$$Q_{сек} = U \cdot F = 484,27 \frac{\pi \cdot 0,2^2}{4} = 15,2 \text{ м}^3/\text{сек},$$

где F — площадь сечения трубопровода диаметром 200 мм.

Нижний предел взрыва пиролизного газа принимают равным 4% по объему. Тогда минимальное количество газа, необходимого для образования взрывоопасной концентрации во всем объеме компрессорной станции, составит:

¹ А. Н. Баратов и М. Г. Годжелло. Пожарная опасность производств, применяющих газы и жидкости. Изд. МХ РСФСР, 1961.

$$Q_{\min} = \frac{8000 \times 4}{100} = 320 \text{ м}^3.$$

Для достижения такой концентрации требуется:

$$\tau = \frac{Q_{\min}}{Q_{\text{сек}}} = \frac{320}{15,2} \approx 21 \text{ сек.},$$

т. е. при такой аварии взрывоопасная концентрация во всем объеме помещения наступит через 21 сек.

Учитывая скоротечность процесса образования взрывоопасных концентраций в помещении, надо стремиться к быстрому уменьшению количества выходящего при аварии газа. Этого можно достичь, если установить на отдельных участках газопроводов автоматические быстродействующие аварийные задвижки. Датчиками таких автоматических устройств могут быть стационарные газоанализаторы, расположенные в помещении, или дифманометры, реагирующие на резкое изменение давления в системе.

Характерными источниками воспламенения в помещении компрессорной станции являются несоответствие электродвигателей компрессоров характеру газовой среды, применение огня и искрообразующих инструментов при ремонтных работах, разряды статического электричества.

Компрессоры для своего привода требуют мощных электродвигателей (до 1500 кВт). Не всегда такие электродвигатели имеют взрывозащищенное исполнение. Искрящие контакты у открытых электродвигателей создают возможность воспламенения и взрыва газа, выходящего через неплотности, или при авариях. Чтобы обеспечить безопасность применения электродвигателей открытого исполнения в компрессорных станциях, все искрящие части его закрывают кожухами, в которые подают чистый воздух под избыточным давлением.

Систему подачи воздуха блокируют с пусковой системой электродвигателя так, чтобы запуск электродвигателя осуществлялся только после включения подачи воздуха. Система имеет резервный вентилятор, который в случае остановки рабочего вентилятора включается автоматически. При остановке обоих вентиляторов автоматически отключается питание всех продуваемых электродвигателей. Все остальное электрооборудование должно соответствовать классу помещений В-Ia.

Для отвода статического электричества и защиты от вторичных проявлений атмосферного электричества все оборудование и трубопроводы заземляют.

Помещение компрессорной станции по пожарной опасности относят к категории А, строительные конструкции следует выполнять I или II степени огнестойкости. Здание должно быть одноэтажным. Поэтому в перекрытии, выполняющем роль обслуживающей площадки, делают проемы — открытые или защищенные металлическими решетками — площадью не менее 25% площади пола. Решетки укладывают на битумный слой по периметру основания, чтобы не было ударов при хождении по ним.

Здание обеспечивают большой площадью оконных проемов и легкосбрасываемым покрытием с таким расчетом, чтобы количество ослабленных проемов было в пределах $0,1 \text{ м}^2$ на 1 м^3 объема здания. Нельзя устраивать компрессорные в зданиях с полуподвальным или подвальным этажом. Следует выносить из компрессорной станции для расположения на открытых площадках такие аппараты, как рессиверы, скрубберы для улавливания тяжелых углеводородов, холодильники и т. п.

Все помещения компрессорной станции оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией. Особое внимание обращают на вентиляцию под рабочими площадками (помещения первого этажа, на котором размещены главные коммуникации и вспомогательное оборудование компрессоров).

Компрессорную станцию обеспечивают внутренними пожарными кранами, пенными огнетушителями или воздушно-пенной установкой для тушения загоревшегося масла и углекислотными огнетушителями для тушения электродвигателей. Кроме того, используют для тушения негорючие газы, применяемые для производственных целей, сделав для этого на подводящих линиях головки для присоединения резиновых шлангов.

Расстояние между компрессорной станцией и смежными зданиями должно быть не менее указанных в табл. 7 СНиП II-М. 1-62. Противопожарный разрыв до аппаратов огневого действия должен быть не менее 15 м.

4. Разделение газов пиролиза и ректификация этилена

Сущность процесса. Пиролизный газ после компримирования имеет следующий состав: H_2 и CH_4 —48%; C_2H_4 —31%; C_2H_6 —11%; C_3H_6 —5%; C_3H_8 —2,0%; C_4H_8 , C_4H_{10} и др.—2%. Кроме того, в газе содержится небольшое количество смол и влаги.

Сущность процесса газоразделения состоит в том, чтобы из сложной смеси пиролизного газа выделить составляющие ее компоненты, а именно: метано-водородную, этан-этиленовую, пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции. Достигается это чаще всего процессами абсорбции и ректификации.

Этан-этиленовая фракция подвергается, в свою очередь, дальнейшей ректификации для получения чистого этилена. Процессы абсорбции и ректификации углеводородных газов предусматривают использование газов в сжиженном состоянии. Для этого в процессе производства применяют давление до 40 *ати* и понижают температуру до -30° . Процесс разделения газов протекает следующим образом (рис. 12).

Пиролизный газ при давлении 40 *ати* и температуре 30° поступает в колонну тяжелых фракций 1, проходит осушители 2 и холодильник 3, в котором охлаждается в результате испарения жидкого аммиака до -15° . Газо-жидкостная смесь из холодильника поступает в абсорбционную метано-водородную колонну 4. Углеводороды, содержащие два углеродных атома и больше, поглощаются

ратура внизу — около 100°. В результате ректификации из верхней части колонны получают этан-этиленовую фракцию, которая поступает на выделение этилена. Кубовую жидкость колонны 7 подают в пропан-пропиленовую колонну 8, имеющую давление 20 *ати* и температуру в нижней части около 100°. Пропан-пропиленовая фракция, выходя из колонны, конденсируется в конденсаторе 9.

Для ректификации охлажденной в холодильнике 11 этан-этиленовой фракции служит ректификационная колонна 12. Чистый (95%-ный) этилен выходит из верхней части колонны с температурой -20° , проходит дефлегматор 13, затем испаритель и направляется для использования. Из нижней части колонны получают этан, который снова подают на пиролиз. Все основные аппа-

раты процесса газоразделения размещают на открытых этажерках, в зданиях находятся лишь узлы управления, насосы и компрессоры.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Как видно из рассмотренной схемы, технологический процесс газоразделения характерен наличием в абсорберах, ректификационных колоннах, холодильниках и промежуточных емкостях большого количества газов в сжиженном и газообразном состоянии, находящихся при давлении до 40 *ати* и имеющих температуру от минус 30 до плюс 130°. Кроме того, процесс связан с использованием большого количества хладагентов (аммиака, пропан-пропиленовой фракции). Пожарную опасность процесса характеризуют следующие основные вещества: этилен, этан, метано-водородная, этан-этиленовая, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции.

Пожароопасные свойства этих веществ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Пожароопасные свойства углеводородных газовых фракций

Фракции	Вес по отношению к воздуху	Температура воспламенения, град.	Пределы взрываемости, % по объему	
			нижний	верхний
Метано-водородная	0,7	590	4,3	14,3
Этан-этиленовая	1,00	530	3,0	14,6
Пропан-пропиленовая	1,43	475	2,1	10,1
Бутан-бутиленовая	1,6	490	1,8	8,9

Таким образом, все продукты газоразделения уже при небольших количествах (от 1,8 до 4,3%) образуют взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом. Однако в процессе работы внутри всех аппаратов и трубопроводов установки газоразделения взрывоопасные смеси образоваться не могут, так как весь их объем заполнен горючими газами и парами под давлением от 6 до 40 *ати*. Такие смеси образуются только при нарушении правил в период остановки и пуска аппаратов.

Характерными для установки газоразделения являются утечки газа с образованием местных взрывоопасных концентраций и аварий, сопровождающиеся выходом наружу большого количества жидкости, газообразного и сжиженного газов. Повреждения производственных аппаратов чаще всего происходят из-за коррозии, температурных воздействий и повышенных давлений. Повышенные давления в отдельных узлах технологической схемы и в отдельных аппаратах образуются вследствие ряда причин.

Влага и тяжелые углеводороды, находящиеся в пиролизном газе при низких температурах (до —30°) конденсируются и обра-

зуют в трубопроводах и аппаратах ледяные (кристаллогидратные*) и конденсатные пробки.

Температуры плавления большинства углеводородов от C_4 и выше находятся в пределах таких температур, которые могут быть в установках газоразделения. Углеводороды могут выпасть в виде льда в дефлегматорах, трубопроводах и на тарелках колонн. Тяжелые углеводороды (выше C_{10} — C_{13}) могут попасть в систему газоразделения в виде паров смазочных масел из компрессоров и замерзнуть в ней.

Отложению кристаллогидратов сильно подвержены метано-водородная колонна, холодильник пирогаза 3 и этан-этиленовая колонна 7 (см. рис. 12). Образовавшиеся пробки препятствуют прохождению газа, в результате чего и возрастает давление.

Чтобы избежать подобного явления, снижают точку росы пирогаза путем очистки его от более тяжелых углеводородов в специальной колонне тяжелых фракций 1 (см. рис. 12), а также тщательно осушают пирогаз от влаги в специальных осушителях 2. Колонна тяжелых фракций является насадочной конденсационно-отпарной колонной с дефлегматором, охлаждаемым жидким аммиаком ($t = -18^\circ$). Температура в верхней части колонны — $4 \div 7^\circ$, давление — 40 атм. Более тяжелые углеводороды, выделяющиеся из пирогаза, отводят из нижней части колонны в виде кубового остатка, представляющего собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки до -35° . Из колонны тяжелых фракций пирогаз поступает в параллельно соединенные секции осушителей. Осушители заполнены активной окисью алюминия, которая при прохождении газа поглощает из него влагу.

Секции осушителей работают периодически. После насыщения влагой (через 24 часа) их переключают на регенерацию горячей метано-водородной смесью. Метано-водородную смесь нагревают до 230° в специальных огневых печах.

Кроме осушки пирогаза, для предупреждения образования кристаллогидратных пробок, в некоторых случаях в газовую линию специальным насосом подают небольшое количество спирта-ректификата или наиболее опасные в этом отношении участки трубопроводов подогревают. При образовании кристаллогидратных пробок систему газоразделения останавливают на прогрев метано-водородной смесью. Температуру при прогреве доводят до 80 — 85° . Сдвоенные аппараты отогревают поочередно.

По тем же соображениям аппараты после ремонта и очистки нельзя опрессовывать водой, обычно для этой цели используют спирт.

Непредельные углеводороды, находящиеся в пиролизном газе, могут образовывать отложения полимеров.

Как известно, благоприятными условиями для полимеризации веществ являются повышенная температура и наличие инициато-

* Кристаллогидратами называют комплексные соединения углеводородов и воды, представляющие собой вещества в виде льда.

ров. Наиболее интенсивная полимеризация идет при температуре выше 60—75°. В растворах углеводородов, содержащих от четырех атомов углерода и выше, полимеризация непредельных соединений, в том числе бутадиена находящегося в пирогазе, начинается уже при 40—60°. Процессу полимеризации способствует наличие в смеси свободного кислорода, кислородосодержащих и других радикалов.

Естественно, что полимеры чаще всего отлагаются в кипятильниках ректификационных колонн, образуя пробки и вызывая повышенные давления. Поэтому колонны имеют обычно по два выносных кипятильника для того, чтобы один из них можно было отключать на чистку, не останавливая работу колонны. Чтобы предупредить нежелательные процессы полимеризации, в пирогаз подают специальными насосами небольшое количество древесной смолы, являющейся ингибитором¹ данного процесса.

Давление в аппаратах установки газоразделения может увеличиваться также в результате нарушения температурного режима процессов абсорбции и ректификации или в результате нарушения нормального режима конденсации паров в дефлегматорах и конденсаторах. Одной из причин этого явления может быть или прекращение подачи холодильного агента (жидкий аммиак или пропан), или недостаточная подача его, или сильное загрязнение различного рода отложениями теплообменной поверхности холодильников и конденсаторов.

Температурный режим низа ректификационных колонн может быть нарушен при увеличенной подаче греющего пара в подогреватели. Во избежание указанного нарушения установки имеют приборы автоматического контроля и регулирования температуры, которые поддерживают в аппаратах заданную температуру путем автоматического регулирования подачи флегмы, хладагентов и греющего пара. Если по каким-либо причинам давление в аппаратах все же повышается, то для удаления избытка газов и паров сверху колонн устанавливают предохранительные клапаны, а также устраивают линии ручного стравливания. Стравливание газа ведется через свечи или на общезаводской факел.

Некоторые части аппаратов газоразделения, трубопроводы и арматура работают при температуре —30° и давлении 40 атм. Необходимо иметь в виду, что при низких температурах механические свойства обычных кипящих мартеновских сталей снижаются, т. е. уменьшается ударная вязкость, сталь делается хрупкой, более восприимчивой к динамическим воздействиям.

Так, на одном из заводов в 1957 году при испытании метано-водородной колонны резко повысили давление до 35 атм. В этот момент вырвало колено трубы, соединяющей колонну с пропановым холодильником. Только благодаря быстрым и умелым действиям обслуживающего персонала и пожарных были предотвращены взрыв газозвдушной смеси и пожар.

¹ Ингибиторами называют вещества, тормозящие, т. е. замедляющие, химические реакции.

Этот пример говорит о том, что для подобных аппаратов и трубопроводов следует применять сталь повышенной ударной вязкости (легированную алюминием, марганцем) и не допускать во время работы воздействий динамического характера.

В табл. 5 приведены данные об ударной вязкости кипящей и спокойной мартеновской стали (Ст. 3) при разных температурах.

Таблица 5

Ударная вязкость сталей при низких температурах

Сталь	Ударная вязкость, кгм/см ²				
	0°	-10°	-20°	-30°	-40°
Кипящая	10,1	9,0	3,2	2,3	1,8
Спокойная, раскисленная ферросилицием и алюминием	12,0	9,5	9,3	9,2	6,5

Нельзя применять на трубопроводах чугунные задвижки и т. п. арматуру. Изменение давления при пуске и остановке аппаратов должно быть плавным, постепенным. Качество сварных швов следует тщательно проверять.

Опасность пожаров и взрывов создается при внезапном прекращении подачи на установку воды, электроэнергии и водяного пара, а также воздуха для контрольно-измерительных приборов. В этих случаях обслуживающий персонал должен действовать строго по инструкциям аварийного режима.

Образование неплотностей и повреждений вызывает необходимость часто производить ремонтные огневые работы в непосредственной близости от работающих аппаратов. Пожарные работники в каждом отдельном случае должны тщательно проверять подготовку аппаратов и места предполагаемых огневых работ, инструктировать рабочих, а в некоторых случаях устанавливать временные посты с соответствующей пожарной техникой.

Внутри производственных аппаратов, особенно в кипятильниках и нижних частях колонн, могут отлагаться термополимеры, которые способны самовозгораться на воздухе (на одном из заводов было самовозгорание массы, снятой со стенок кипятильника этан-этиленовой колонны). Поэтому поверхности следует очищать осторожно, а вынутую массу удалять с территории завода.

Для обслуживания колонн и размещения более мелких аппаратов процесса газоразделения строят каркасные металлические сооружения, называемые этажерками с высотой 30—50 м (рис. 13). На этажерках размещают колонны, конденсаторы, теплообменники, промежуточные емкости, приемники и другие аппараты. В аппаратах на этажерке одновременно может быть большое количество сжиженных газов. Следовательно, при возникновении пожара огонь угрожает не только производственным аппаратам, но и металлическим конструкциям этажерок. Для усиления

устойчивости нижнюю часть этажерок на высоте не менее 4 м выполняют из железобетона, или их металлические элементы защищают футеровкой так, чтобы предел огнестойкости был не менее 2 часов. Лучше всего, если все элементы этажерки выполнены из железобетона.

Многие аппараты, размещенные на этажерке, имеют предохранительные клапаны, а емкости с ЛВЖ, еще и дыхательные трубы.

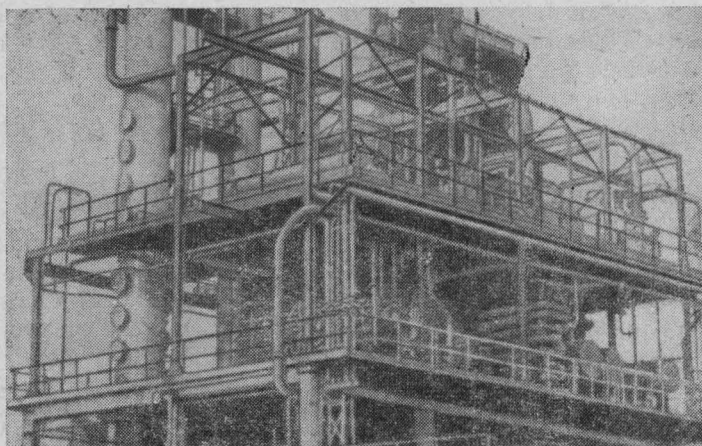


Рис. 13. Общий вид наружной этажерки с производственным оборудованием.

При эксплуатации аппаратов даже без повреждения их образует-ся зона опасной загазованности. Исходя из практики, установлено, что для наружных установок взрывоопасной считают зону до 5 м по горизонтали и вертикали от дыхательных и предохранительных клапанов и 3 м от взрывоопасного закрытого технологического оборудования.

Противопожарный разрыв между наружной этажеркой и смежными зданиями принимают по условиям монтажа в пределах 10—18 м. Если по условиям монтажа оборудования, естественной освещенности смежного здания и вентиляции такой большой разрыв не требуется, то в соответствии с нормами это расстояние должно быть не менее 1 м при глухой стене здания и 4 м при стене с проемами.

Этажерки оборудуют сухотрубками и паровыми стояками с соединительными головками на площадках. При недостаточном напоре воды для питания пожарных кранов высоких этажерок устанавливают насосы-повысители.

Такова технология получения этилена из нефтяных продуктов и ее пожарная опасность. Основные производственные нарушения при эксплуатации аппаратов этого производства указаны в приложении 1.

Глава II. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ ЭТИЛЕНА

По объему потребления в промышленности этиловый спирт занимает одно из первых мест среди органических продуктов. Этиловый спирт является исходным продуктом для производства синтетических каучуков, хлороформа, хлораля, этилацетата, диэтилового эфира, сложных эфиров и других продуктов органического синтеза. Значительное количество этилового спирта используют в качестве растворителя в лакокрасочной, фармацевтической и парфюмерной промышленности а также в медицине.

Основные направления химической переработки этилового спирта показаны на рис. 14.

В течение длительного времени этиловый спирт получали главным образом из пищевого сырья путем брожения крахмалосодержащих веществ. В настоящее время спирт получают синтетическим путем из непищевого сырья — в основном из этилена.

Еще в 1873 г. А. М. Бутлеров писал, что этиловый спирт можно получить из этилена, что удобное и быстрое получение спирта из этилена составляет факт, обещающий приобрести со временем практическое значение. Он указывал, что если бы удалось открыть дешевый способ приготовления этилена в большом количестве, то он составил бы материал для добывания очень важной жидкости — этилового спирта.

Синтез спирта из этилена, кроме сбережения ценного пищевого сырья, дает большой экономический эффект.

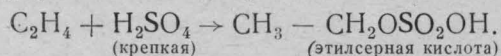
Так, например, для производства одной тонны спирта затрачивается 10 т картофеля или 4 т зерна, а при получении его из непивного сырья— всего 0,8 т этилена или 2—3 т нефтяного сырья. Трудоемкость работ при производстве синтетического спирта (в человеко-днях) сокращается в 16—20 раз.

Синтетический спирт по своему составу, химическим и пожароопасным свойствам не отличается от этилового спирта, полученного из пищевого сырья.

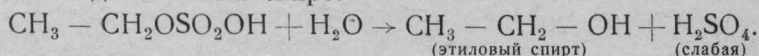
Для получения синтетического этилового спирта газообразный этилен подвергают гидратации. Гидратация представляет собой реакцию присоединения воды к молекулам органических соединений без разложения последних.

В промышленности используют два метода гидратации этилена: сернокислотный и прямой.

Сернокислотный метод гидратации этилена осуществляют в две стадии. В первой стадии получают промежуточный продукт — сернокислый эфир в виде этилсерной кислоты:



Во второй стадии серноокислые эфиры гидрализуют водой и получают одноатомный спирт:



Этот метод получения этилового спирта имеет ряд существенных недостатков: расходуется большое количество крепкой серной кислоты и водяного пара; кислота в процессе производства разбавляется и для дальнейшего использования требует концентрирования, очистки; имеет место сильная коррозия производственных

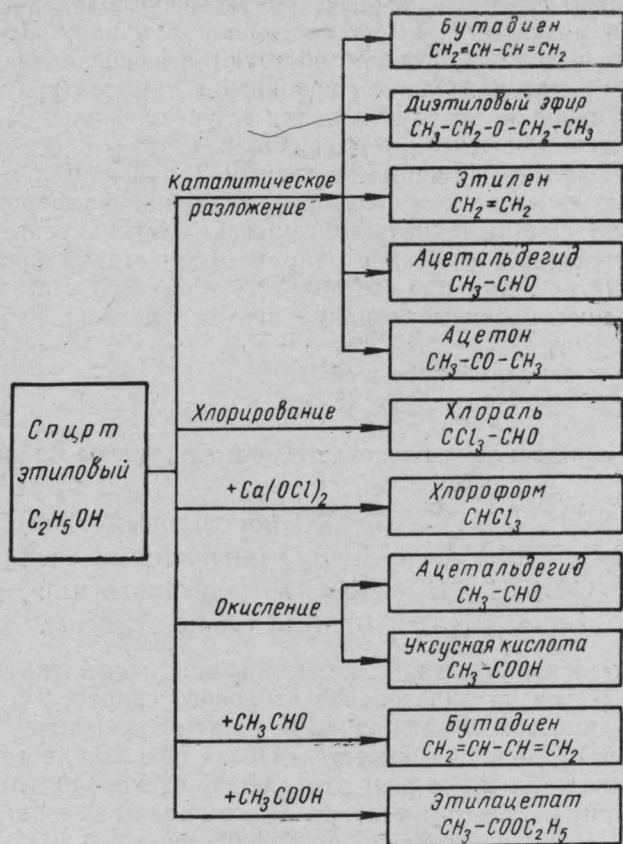
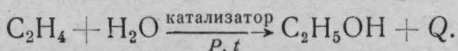


Рис. 14. Основные направления химической переработки этилового спирта.

аппаратов и трубопроводов, которая вызывает утечки продукта; необходимость специальной защиты и частой остановки оборудования на ремонт. Такой метод получения спирта не нашел у нас широкого применения. Категория его цехов по пожарной опасности и характеристика среды приведены в приложении 7.

Прямой метод гидратации этилена состоит в том, что серно-кислотный цикл заменен прямым каталитическим циклом, протекающим при температуре 300° и давлении 80 атм по реакции:

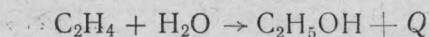


Этот метод требует меньших производственных затрат и меньшего количества аппаратов со специальной защитой от коррозии. По этому методу работает большинство заводов синтетического этилового спирта.

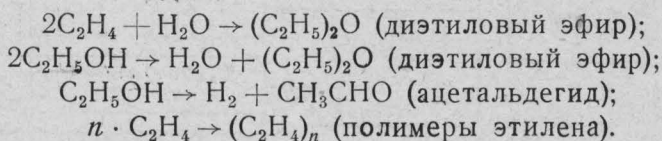
Как видно из реакции, процесс прямой гидратации протекает с уменьшением объема конечных продуктов по сравнению с участвующими в реакции. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, увеличению выхода спирта способствуют высокое давление и невысокая температура. Однако, при низких температурах скорость реакции небольшая, поэтому в целях ее увеличения процесс ведут при сравнительно высоких температурах.

Обычно давление принимают равным 80—90 атм, температуру — 300°. В качестве катализатора применяют фосфорную кислоту H_3PO_4 на алюмосиликатном носителе. Степень конверсии этилена (превращения этилена в спирт) за один цикл прохождения через контактный аппарат составляет 4—5%. Это заставляет осуществлять многократную рециркуляцию непрореагировавшего этилена.

Наряду с основной реакцией



при гидратации этилена протекают многочисленные побочные процессы:



Из общего количества прореагировавшего этилена примерно 95% расходуется на образование этилового спирта, 2% — на образование диэтилового эфира, 2% — на образование уксусного альдегида и 1% — полимеризуется. После гидратации смесь газов и паров охлаждается, этилен отделяется от конденсата и снова направляется на гидратацию, а спирто-водный конденсат крепостью 12—16% поступает на ректификацию.

Таким образом, технологический процесс прямой гидратации этилена состоит из компримирования и подогрева этилена, гидратации этилена, разделения продуктов гидратации и ректификации спирта.

Принципиальная технологическая схема гидратации этилена и ректификации спирта показана на рис. 15.

1. Компримирование и подогрев этилена

Сущность процесса. Этиленовая фракция под давлением 22 атм через буферную емкость поступает к одноступенчатому компрессору 1 (рис. 15) и сжимается до давления 70 атм. Пройдя холодильник и маслоотделитель (не указаны в схеме),

чистый этилен смешивается с циркуляционным этиленом. Циркуляционный этилен подается компрессором 2 под давлением 70—80 атм. Смесь этилена проходит теплообменник-рекуператор 3, где за счет теплоты реакционной смеси подогревается от 40 до 200°, а затем проходит теплообменник-подогреватель 4, где за счет перегретого водяного пара подогревается до температуры

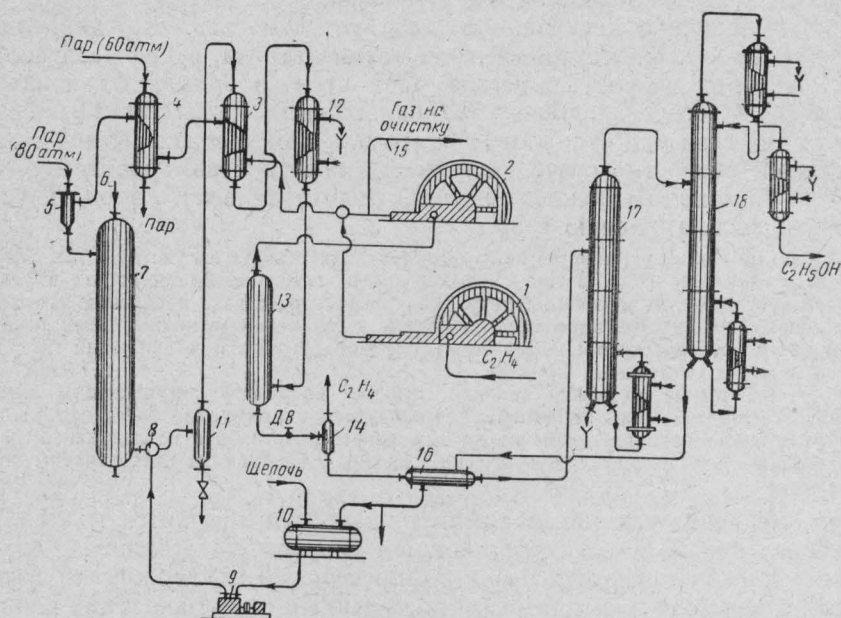


Рис. 15. Технологическая схема гидратации этилена и ректификации этилового спирта:

1 — компрессор чистого этилена; 2 — компрессор циркуляционного этилена; 3 — теплообменник-рекуператор; 4 — теплообменник-подогреватель; 5 — эжектор-смеситель; 6 — линия подпитки катализатора; 7 — реактор; 8 — тройник для подачи щелочи; 9 — насос; 10 — емкость водно-спиртового раствора щелочи; 11 — сепаратор; 12 — холодильник-конденсатор; 13 — сепаратор высокого давления; 14 — сепаратор низкого давления; 15 — линия отвода этилена в цех газоочистки; 16 — теплообменник; 17 — отпарная колонна; 18 — ректификационная колонна.

250°. После этого этилен поступает в эжектор-смеситель 5, в котором смешивается с перегретым водяным паром высокого давления (80 атм и $t = 425^\circ$) в молекулярном соотношении $1:0,8 \div 0,6$. При этом этилен нагревается до температуры 300°. Полученная смесь поступает на контактирование (гидратацию).

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Пожарная опасность процесса сжатия чистого и возвратного этилена почти ничем не отличается от пожарной опасности сжатия пирогаза. Следует иметь в виду, что этилен более опасен в пожарном отношении, чем пиролизный газ; он имеет более широкий диапазон взрывчатых концентраций в смеси с воздухом (от 3,1 до 32%, а пирогаз — от 3 до $10 \div 15\%$), больше выделяет тепла при горении и более чувствителен к источникам воспламенения.

Компрессоры и всю вспомогательную аппаратуру к ним располагают в помещении компрессорной станции, которую по степени опасности относят к категории А, а по правилам устройства электротехнических установок — к классу В-1а. Все требования к компрессорам, их расположению и к зданию аналогичны тем требованиям, которые предъявляются к компрессорам при сжатии пирогаза, к их расположению и к зданию.

В дополнение к сказанному следует отметить, что давление, создаваемое компрессорами при сжатии этилена, в два раза больше, чем при сжатии пирогаза. При этом вибрация становится сильнее, быстрее изнашиваются сальники компрессоров. Высокое давление газа при срабатывании его или при утечках в результате большой скорости истечения может привести к саморазогреву газа, к образованию больших потенциалов статического электричества и к воспламенению газа.

Так, на одном из заводов синтеза спирта для вывода из системы так называемых «инертных» (т. е. метана, этана и других газов, не участвующих в реакции гидратации) использовали свечу. В процессе сброса газа произошло его воспламенение. Наиболее вероятной причиной этого воспламенения был искровой разряд статического электричества, образовавшегося при движении газа по трубе и при его истечении.

Во избежание подобных явлений следует инерты не срабатывать через свечу, а отводить часть циркуляционного этилена с примесями из газового коллектора через регулятор давления на смешение с пирогазом и последующее газоразделение. Это выгодно экономически, так как уменьшаются безвозвратные потери газа.

Уплотнение сальников компрессоров осуществляется гидравлическим способом — циркуляционным маслом. Постоянное давление в буферной емкости перед компрессорами поддерживают автоматическими регуляторами, установленными на байпасной линии между буферной емкостью и газовым коллектором с давлением $P = 70 \text{ атм.}$

На нагнетательном трубопроводе между компрессором и газовым коллектором (кроме задвижки) следует устанавливать также обратный клапан. Газовые коллекторы (всасывающий и нагнетательный) целесообразно прокладывать вне здания компрессорной станции.

Компрессоры должны иметь защитные устройства, обеспечивающие автоматическое выключение при повышении числа оборотов против нормального, при превышении уровня жидкости в сепараторах, при нарушении нормальной подачи смазочного масла или охлаждающей воды и при повышении давления газа.

Кроме средств автоматического выключения вне помещения компрессорной станции в легкодоступном месте следует устанавливать кнопки для дистанционной остановки электродвигателей.

Газовые трубопроводы, связывающие компрессорную с другими помещениями, должны иметь запорные устройства, позволяющие быстро и надежно отключать их от внешних сетей.

Теплообменники и подогреватели для подогрева этилена до температуры $200\text{--}250^\circ$ испытывают при работе значительные температурные напряжения, поэтому в их конструкции предусматри-

вают устройство температурных компенсаторов, а также наблюдают за исправностью теплоизоляции.

Необходимо обращать внимание на качество заземления всех производственных аппаратов, в том числе и трубопроводов с перегретым водяным паром (практика показала, что утечки перегретого водяного пара сопровождаются образованием значительных потенциалов статического электричества).

2. Гидратация этилена

Сущность процесса. Смесь этилена и водяного пара, имеющая температуру 300° и давление 70 атм, поступает в верхнюю часть реактора 7 (см. рис. 15) и проходит сверху вниз через слой катализатора высотой 8,5 м (общая высота реактора 10 м, диаметр 1,5 м).

Контакт смеси с катализатором продолжается 18—20 сек. При этих условиях на 1 м³ катализаторной массы получают 180—200 кг/час спирта. Контактный газ, состоящий из непрореагировавшего этилена, паров воды, спирта и других углеводородов, выходит из реактора при температуре 300—310° и поступает на конденсацию.

Причины пожаров и их предупреждение. Процесс гидратации при производстве синтетического спирта является опасным в пожарном отношении. Это объясняется тем, что гидратация этилена протекает при высоких температурах и давлениях с использованием катализатора, обладающего сильным коррозирующим свойством, а также тем, что нарушение нормального процесса гидратации может быть связано со взрывом реактора.

Аппараты процесса гидратации размещают в производственном здании, что при утечках и повреждениях способствует образованию взрывоопасных концентраций этилена или контактного газа в смеси с воздухом.

Наиболее характерными причинами образования неплотностей, повреждений и аварий являются коррозия металла и образование повышенных давлений.

Как уже было сказано, катализатором процесса гидратации этилена является фосфорная кислота, активно действующая на черные металлы особенно при высоких температурах и во влажной среде.

Потоками парогазовой смеси фосфорная кислота, находящаяся на поверхности твердого носителя, частично уносится из аппарата. Количество уносимой кислоты составляет 0,4—0,45 кг/час из 1 м³ катализаторной массы. Чтобы производительность реактора от этого не уменьшалась, производится постоянная подпитка катализаторной массы раствором фосфорной кислоты по линии 6 (см. рис. 15).

Потери фосфорной кислоты и наличие ее паров в реакционных газах вызывают сильную коррозию трубопроводов и аппаратов за реактором. Из-за этого происходили утечки газов, а также сильные аварии, сопровождающиеся взрывами и пожарами.

Так, например, на одном из заводов произошел разрыв трубопровода на участке от реактора до сепаратора-нейтрализатора. Трубопровод имел диаметр 219 мм и толщину стенки 11 мм. Реакционные газы проходили при давлении 76 атм и температуре 210°. При разрыве трубопровода в помещении образовалась взрывоопасная смесь, произошел взрыв с последующим горением газа. При исследовании причин взрыва выяснили, что в результате коррозии толщина стенки трубы, равная 11 мм, в месте разрыва оказалась равной 3 мм.

Для того чтобы уменьшить вредное действие фосфорной кислоты на стенки контактного аппарата, их защищают медной гомогенной (бесшовной) футеровкой.

Для того чтобы уменьшить коррозию трубопроводов и аппаратов парами уносимой кислоты их нейтрализуют. Для этого сразу же по выходе из реактора через тройник 8 (см. рис. 15) в контактный газ подают 3%-ный щелочной раствор водно-спиртового конденсата. Количество щелочного раствора, подаваемого насосом 9 из емкости 10, регулируют так, чтобы иметь слабощелочную реакцию конденсата, выделяемого из смеси сепаратором 11, причем температура газов после сепарации не должна превышать 240°. За состоянием футеровки реактора и толщиной стенок трубопровода систематически наблюдают.

Активность катализатора постепенно понижается в результате отложения в порах носителя твердых углеродистых соединений (продуктов глубокой полимеризации). Срок службы катализатора — 500—600 часов, по истечении этого времени он подлежит регенерации.

В некоторых случаях регенерация осуществляется без выгрузки катализатора путем продувки отключенного реактора (гидрататора) воздухом при температуре 600—650°. Затем носитель вновь пропитывают фосфорной кислотой. В этом случае неполное отключение реактора от коммуникаций или недостаточная продувка от газов и воздуха после регенерации могут вызвать взрывы в реакторе.

Лучше и безопаснее регенерацию катализатора производить вне реактора. При этом отключенный реактор после продувки его чистящим газом разгружают, катализатор отвозят в катализаторный цех, где очищают и вторично пропитывают фосфорной кислотой.

Большие давления в реакторе, приводящие к образованию уплотностей и повреждений, чаще всего возникают в результате нарушения температурного режима и нарушения соотношения парогазовой смеси. Хотя реакция гидратации этилена является экзотермической, но количество выделяющегося тепла невелико (около 12 ккал/моль), поэтому в контактном аппарате нет специальной системы охлаждения и снижение температуры осуществляют подачей менее нагретого этилена. Недостаточный или несвоевременный отвод тепла реакции вызовет повышение температуры.

При повышении температуры или при прекращении подачи пара высокого давления на смешение в реакторе начинают интенсивно протекать нежелательные процессы полимеризации этилена на катализаторе.

Эти процессы сопровождаются выделением значительного количества тепла (полимеризация этилена сопровождается выделением 28 000 ккал/моль) и образованием газообразных продуктов разложения. В результате температура и давление в аппарате самопроизвольно и быстро повышаются. Взрыв аппарата неизбежен, если не будут приняты своевременные меры к снижению давления и температуры.

Для того чтобы контролировать рабочую температуру и давление, гидрататор оборудуют контрольно-измерительными самопишущими приборами дистанционного действия. Температуру измеряют в нескольких точках реактора по высоте и толщине катализаторной массы, давление измеряют в нескольких точках по высоте реактора. Целесообразно использовать приборы контроля с сигнализирующим устройством.

Для того чтобы предупредить нарушение режима, в верхней части аппарата устанавливают предохранительный клапан для стравливания избыточного давления. Кроме того, реактор оборудуют линиями ручного стравливания газов на факел. Водяной пар и этилен подают в смеситель через автоматически действующие регуляторы соотношения. Прекращение (по каким-либо причинам) подачи водяного пара высокого давления должно сопровождаться прекращением подачи этилена и стравливанием газов из реактора. Температуру в реакторе снижают подачей в него холодного этилена.

Помещения контактных аппаратов относят к взрывоопасным категории А, а по ПУЭ — к классу В-Ia. Для контроля за средой в помещении целесообразно устанавливать стационарные автоматически действующие газоанализаторы.

3. Разделение продуктов гидратации и ректификация спирта

Сущность процесса. Основная задача разделения продуктов гидратации заключается в том, чтобы путем охлаждения сконденсировать пары воды и спирта и отделить полученный конденсат от непрореагировавшего этилена. Для этого продукты синтеза, пройдя сепаратор 11 (см. рис. 15), направляются через котлы-утилизаторы (не показаны на схеме) в теплообменник 3, затем в холодильник-конденсатор 12, где происходит конденсация паров воды и спирта. Полученная газо-жидкостная смесь поступает далее на разделение в сепаратор высокого давления 13.

Устройство сепаратора высокого давления показано на рис. 16. Этилен из верхней части сепаратора поступает во всасывающую линию циркуляционного компрессора 2 (см. рис. 15), а жидкость через дроссельный вентиль направляется в сепаратор низкого давления 14. Концентрацию этилена в циркулирующем газе поддерживают 85—90% (объемных). Чтобы обратный этилен не разбавлялся другими газами («инертами»), часть циркулирующего этилена непрерывно отбирают из нагнетательного трубопровода компрессора и по линии 15 направляют в цех разделения углеводородных газов или на факел для сжигания.

В сепараторе низкого давления из спирто-водного раствора (15—18%) выделяется растворенный этилен, который также направляют в цех газоразделения или сжигают в атмосферу.

Водный раствор спирта из сепаратора, пройдя теплообменник 16, поступает в отпарную колонну 17.

Кубовая жидкость этой колонны представляет раствор фосфатов, образовавшихся в результате нейтрализации фосфорной кислоты щелочью. Паровая фаза из колонны 17 поступает в ректификационную колонну 18. Полученный ректификат представляет собой синтетический этиловый спирт крепостью 94—95%.

Колонны для ректификации спирта могут быть вертикальными и горизонтальными, сущность происходящего при этом процесса взаимодействия паров и флегмы в обоих типах колонн одинакова.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Основные аппараты процесса разделения продуктов гидратации этилена и ректификации спирта размещаются на открытых этажерках. При эксплуатации аппаратов наиболее вероятны утечки газа и спирто-водного раствора через неплотности, образующиеся в результате коррозии, температурных напряжений и повышенных давлений.

Коррозия металла наблюдается при недостаточной полной нейтрализации фосфорной кислоты. Температурные напряжения в теплообменных аппаратах и котлах-утилизаторах возникают при отсутствии температурных компенсаторов в результате перепада температур между теплообменной поверхностью и корпусом.

Повышенные давления в теплообменниках, конденсаторах, котлах-утилизаторах и сепараторе высокого давления возникают при недостаточном охлаждении реакционных газов в узле нейтрализации кислоты, при недостаточной подаче охлаждающей воды в холодильники-конденсаторы или при загрязнении их теплообменной поверхности.

Повышенное давление в сепараторе низкого давления образуется при неисправностях редукционного вентиля на линии между сепараторами.

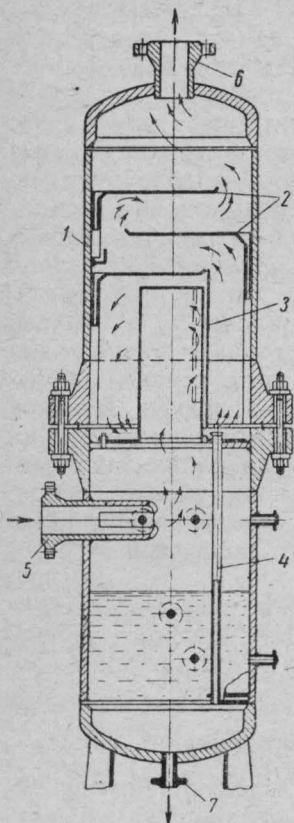


Рис. 16. Сепаратор высокого давления:

1 — корпус; 2 — полки; 3 — патрубок газовый; 4 — труба для отвода продуктов реакции; 5 — патрубок ввода продуктов реакции; 6 — патрубок удаления этилена; 7 — линия отвода конденсата.

Повышенные давления в аппаратах ректификационной установки могут образоваться в результате нарушения температурного режима в колонне и кипятильниках, а также при прекращении процесса конденсации паров в дефлегматоре и конденсаторе-холодильнике.

Во избежание утечек непрерывно контролируют полноту нейтрализации кислоты; замеряют толщину стенок при остановке аппаратов и трубопроводов на планово-предупредительный ремонт; контролируют температуру реакционных газов по выходе из узла нейтрализации в котлах-утилизаторах и теплообменных аппаратах, а также контролируют температуру охлаждающей воды и в установленных инструкцией сроки производят очистку теплообменной поверхности теплообменников, конденсаторов и котлов-утилизаторов от накипи и отложений. Все аппараты защищают предохранительными клапанами.

В результате ректификации получают синтетический спирт-ректификат. Это легкоподвижная жидкость, растворяющаяся в воде во всех соотношениях.

Температура кипения чистого спирта $+78,3^{\circ}$. С увеличением количества воды температура кипения раствора повышается. Удельный вес чистого спирта — $0,789 \text{ г/см}^3$.

Спирт-ректификат — легковоспламеняющаяся жидкость, температура вспышки $+13^{\circ}$. Насыщенные пары этилового спирта образуют в смеси с воздухом взрывоопасные концентрации в пределах от $+11^{\circ}$ (нижний температурный предел взрываемости) до $+40^{\circ}$ (верхний температурный предел взрываемости). Концентрационные пределы взрываемости паров этилового спирта в смеси с воздухом (объемные) следующие: нижний — $3,3\%$; верхний — $18,4\%$.

Температура самовоспламенения этилового спирта $+465^{\circ}$, теплота горения (теплотворная способность) — 7430 ккал/кг .

Спирт горит спокойно некоптящим синевато-желтым слабо заметным пламенем. Наличие примесей в спирте приводит к более интенсивной окраске пламени. Все пожароопасные свойства спирта изменяются при разбавлении его водой.

Скорость испарения и выгорания спирта со свободной поверхности, а также теплота его горения по мере разбавления уменьшаются, а температура вспышки, температурные пределы взрываемости и температура самовоспламенения соответственно увеличиваются.

Приведенные на рис. 17 кривые изменения температурных пределов взрываемости насыщенных паров водных растворов этилового спирта показывают, что с увеличением степени разбавления нижний температурный предел взрываемости повышается более интенсивно, чем верхний. Особенно сильно возрастает значение температурных пределов начиная с 30% содержания спирта в воде и ниже. При концентрации в воде около $3\text{--}4\%$ спирта пределы взрываемости сходятся в одной точке, это соответствует температуре $75\text{--}77^{\circ}$.

Из приведенного графика видно, что практически все смеси спирта с водой можно считать горючими, так как при нагревании до соответствующей температуры над поверхностью жидкости даже при малом содержании спирта образуется горючая концентрация паров.

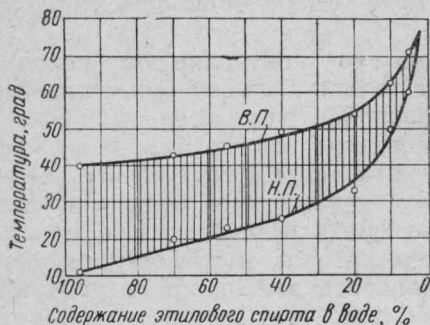


Рис. 17. График изменения температурных пределов взрываемости водных растворов этилового спирта.

Тушить разлившийся спирт можно распыленной водой и пеной. При тушении резервуаров большой емкости и на большой площади следует применять пену из омыленного пенопорошка, обеспечивая при этом интенсивность подачи пены около 1,6 л/сек на 1 м² горящей поверхности.

При тушении небольших емкостей и на малой площади можно применять обычную пену, но с интенсивностью подачи около 3,5 л/сек на 1 м². Для тушения пожаров используют также тонко распыленную воду и водяной пар.

Глава III. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТИРОЛА ИЗ ЭТИЛБЕНЗОЛА

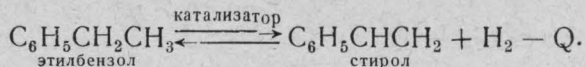
Потребление стирола промышленностью из года в год увеличивается. Из стирола путем его полимеризации получают большое количество эмульсионного и блочного полистирола, идущего на изготовление разнообразных промышленных и бытовых изделий, а также высококачественных электроизоляционных пленок. Путем сополимеризации стирола с другими мономерами (например, акрилонитрилом, метилстиролом и др.) получают пластмассы с повышенной ударной вязкостью.

Особое значение имеют сополимеры стирола с бутадиеном, дающие возможность получать высокопрочные и износоустойчивые синтетические каучуки. Заводы синтетического каучука являются основными потребителями стирола.

Стирол представляет собой ароматическое соединение, один из водородных атомов которого замещен непредельным олефином ($C_6H_5-CH=CH_2$). Наличие двойной связи в боковой цепи и определяет способность стирола к полимеризации и сополимеризации с другими веществами.

Стирол или винилбензол — бесцветная горючая жидкость с температурой кипения 145,5°. Получают стирол из каменно-угольной смолы или путем дегидрирования этилбензола ($C_6H_5CH_2CH_3$), причем последний способ является основным промышленным способом.

Дегидрирование этилбензола — обратимая реакция:



Такие химические реакции, которые сопровождаются образованием веществ, имеющих объем больше, чем объем первоначально-го вещества (из одной молекулы образуется две), осуществляются лучше при пониженном давлении. Снижение давления от атмосферного до 0,1 *ата* позволяет увеличить степень превращения этилбензола с 25—30 до 70—80%. Чтобы снизить парциальное давление паров этилбензола, их смешивают с водяным паром.

Оптимальная температура реакции 550—600°. При такой температуре пары этилбензола в присутствии катализатора расщепляются, образуя сложную смесь газов и паров, в том числе и стирол. Из полученной смеси газов стирол улавливают и очищают.

Таким образом, производство стирола состоит из следующих основных процессов: подготовка и дегидрирование этилбензола, улавливание стирола-сырца (печного масла) из контактного газа, разгонка печного масла и очистка стирола.

Рассмотрим основные моменты пожарной опасности этих процессов.

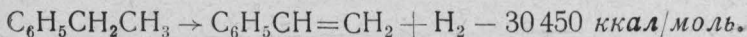
1. Подготовка и дегидрирование этилбензола

Технологическая схема процесса дегидрирования этилбензола показана на рис. 18. Свежий и возвратный (неразложившийся в контакторе) этилбензол подают со склада в испаритель 1. Испарение происходит от теплоты топочных газов или водяного пара. Водяной пар перегревается в подогревателе 2 от теплоты контактного газа и в трубчатой печи 3 до температуры 650—700°. Пары этилбензола проходят теплообменник 4, нагреваются до 450° и поступают в смеситель 5. Полученный перегретый водяной пар смешивают с парами этилбензола в смесителе 5 из расчета 1,2—2,6 кг на 1 кг этилбензола (в зависимости от принятых условий процесса). Далее смесь последовательно проходит теплообменник (не указан на схеме), нагревается до температуры 550—590° и поступает в контактный аппарат 6.

Контактные аппараты (реакторы) могут применяться двух видов: печь с огневым обогревом и адиабатический аппарат без огневого обогрева (необходимое количество тепла при этом вводится в реактор с перегретым водяным паром). Наибольшую пожарную опасность представляют огневые реакторы, один из которых показан на рис. 19. Перегретые пары проходят через трубное пространство реактора, заполненное катализатором.

При этом протекает основная и побочные реакции.

Основная реакция:



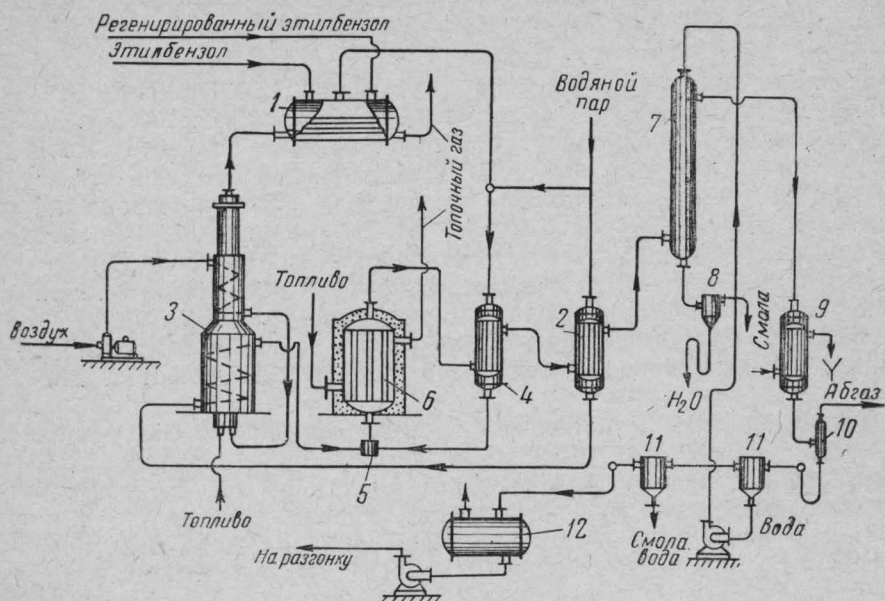


Рис. 18. Технологическая схема установки дегидрирования этилбензола.

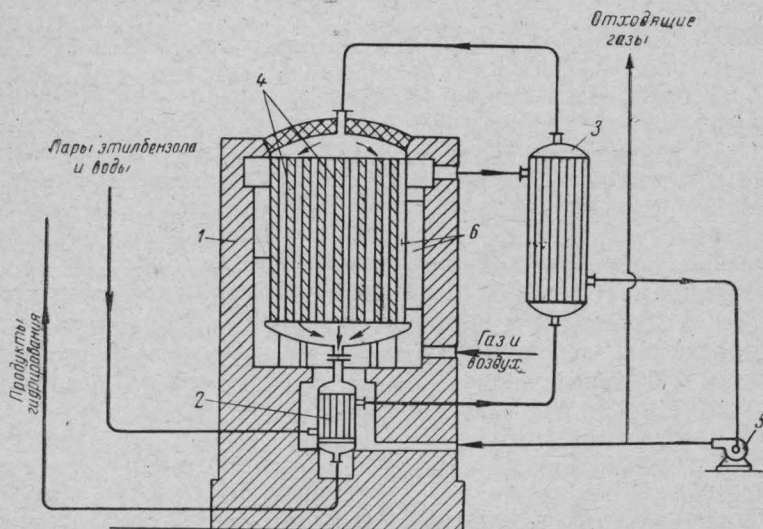
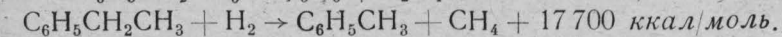
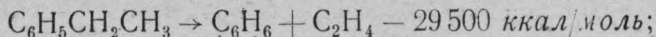


Рис. 19. Схема устройства огневого реактора:

1 — корпус реактора; 2 — подогреватель; 3 — теплообменник; 4 — трубки с катализатором; 5 — циркуляционная газодувка; 6 — топочное пространство реактора.

Побочные реакции:



За один проход через контактную массу превращению подвергается около 38—40% этилбензола. Выход стирола от количества прореагировавшего этилбензола достигает 80—90% и выше.

Выходящие из контактного аппарата продукты реакции, имеющие температуру около 550°, проходят теплообменник 4 (см. рис. 18) и подогреватель 2, отдавая свое тепло начальной смеси и водяному пару, а затем с температурой 280—300° поступают на конденсацию. В конденсаторе 7 от контактного газа отделяются смолообразные продукты побочных реакций, которые поступают в емкость 8, а в аппарате 9 конденсируются пары воды и стирола, непрореагировавший этилбензол, бензол, толуол и другие продукты.

Эту сложную смесь называют печным маслом.

Конденсат отделяется от оставшейся смеси газов (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 и др.) в сепараторе 10 и направляется в отстойники 11 для отделения печного масла от смолы и воды. Печное масло собирается в емкости 12 и направляется далее на разгонку.

Пожарная опасность процесса и профилактика. Процесс дегидрирования этилбензола характерен наличием таких огнеопасных веществ, как этилбензол и его перегретые пары, контактный газ и сырой стирол; кроме того, процесс дегидрирования этилбензола характерен наличием печей огневого действия.

Этилбензол — бесцветная жидкость, легче воды ($\gamma_4^{20} = 0,87$), в воде нерастворим, температура кипения его равна 136°. Этилбензол — легковоспламеняющаяся жидкость, имеющая температуру вспышки +20°. Пары этилбензола с воздухом образуют взрывоопасные концентрации в пределах от 0,9 до 3,9% (объемных), что соответствует температурным пределам взрываемости от 18 до 45°.

Температура самовоспламенения плюс 553°.

Отсюда видно, что в емкостях и мерниках с чистым и регенерированным этилбензолом, размещенных в отопляемых помещениях, а также на открытых площадках в летнее время, будут взрывоопасные концентрации, а при температурах среды ниже 18° концентрация паров этилбензола в емкостях будет ниже нижнего предела взрываемости.

Технологический процесс цеха дегидрирования этилбензола осуществляется во всей системе при давлении выше атмосферного; внутри аппаратов и трубопроводов циркулируют огнеопасные пары и газы без примеси кислорода, следовательно, при нормальном рабочем процессе внутри аппаратов взрывоопасные смеси не образуются. Подобные случаи могут быть, главным образом, при нарушении установленного порядка в период остановки аппаратов на ремонт и при пуске их в эксплуатацию, а также в период регенерации катализатора.

Катализатор, применяемый в трубчатом реакторе, в процессе работы загрязняется коксообразными продуктами термического разложения этилбензола. Производительность аппарата снижается и его останавливают на регенерацию катализатора, которую осуществляют выжиганием горючих отложений воздухом.

В случае, если перед пуском воздуха трубчатое пространство реактора не продуто от горючих веществ или не отключены линии этилбензола и контактного газа, может быть интенсивное горение и даже взрыв. Во избежание этого перед регенерацией катализатора на линиях этилбензола и контактного газа ставят заглушки, а подачу в реактор водяного пара при этом не прекращают.

После продувки водяным паром, не прекращая его подачи, открывают доступ воздуха в таком количестве, чтобы не образовалась температура выше $650-670^{\circ}$. Окончание процесса выжигания определяют анализом выбрасываемых регенерационных газов. После этого реактор вновь включают на контактирование, которое продолжается 10—12 месяцев. Такой длительный период работы аппарата без регенерации объясняется наличием в этилбензоле большого количества водяного пара, который снижает интенсивность процесса коксообразования на поверхности катализатора.

Наиболее характерным для аппаратов этого цеха является возможность образования неплотностей, повреждений и выход наружу перегретых паров этилбензола или контактного газа с образованием при этом местных взрывоопасных концентраций. Однако в этих случаях чаще происходит самовоспламенение паров при соприкосновении с воздухом, так как они бывают нагреты выше температуры самовоспламенения.

Причинами, способствующими образованию неплотностей и повреждений, являются повышенные давления, температурные воздействия и коррозия.

Повышенные давления в перегревателях и контактном аппарате образуются в результате ряда причин. Подача в испаритель большего, чем необходимо, количества или чрезмерно перегретого водяного пара приводит к интенсивному испарению этилбензола, повышению давления его насыщенных и перегретых паров.

Уменьшение количества водяного пара, подаваемого на смешение с парами этилбензола, или нарушение (увеличение) температурного режима обогрева трубчатого реактора приведет к увеличению интенсивности побочных реакций, вызывающих образование большого количества водорода, метана и других газов. Это же является причиной интенсивного ооксовывания катализатора, увеличения сопротивления прохождению паров и контактного газа, снижения скорости их движения и в результате этого еще большего перегрева и разложения.

Нарушение нормального процесса конденсации паров воды, этилбензола, стирола и др. при охлаждении контактного газа в конденсаторах 7 и 9 (см. рис. 18) повышает давление во всей системе, в результате чего газ выбрасывается наружу через сепаратор 10, отстойники 11 и сборник сырого стирола 12. Такое явление

ние может наблюдаться при прекращении или уменьшении подачи охлаждающей воды, а также при сильной загрязненности поверхностных конденсаторов отложениями смол и солей.

Весьма опасным является прекращение работы газодувки, отводящих из системы несконденсировавшиеся газы. При этом газы скапливаются в конденсаторах, нарушают нормальный процесс конденсации, что еще более способствует образованию повышенных давлений.

Для того чтобы избежать повышенных давлений, необходимо водяной пар подавать в испарители через регуляторы расхода в зависимости от давления паров этилбензола. Количество водяного пара, подаваемого на смешение с этилбензолом, регулируют в зависимости от содержания углекислого газа в газах после сепаратора 10. Нормальное количество CO_2 не должно превышать 11%.

Чем больше работает катализатор, тем больше водяного пара необходимо подавать в реактор. В первые месяцы работы водяной пар подают в количестве $1,2 \div 1,5$ кг на 1 кг этилбензола, а затем количество водяного пара увеличивают до $1,5 \div 2,6$ кг на 1 кг этилбензола. Прекращение подачи водяного пара требует остановки процесса контактирования. Температурный режим реактора поддерживают автоматически, регулируя подачу топлива к горелкам. При работе на свежем катализаторе температуру в реакторе поддерживают в пределах $550-570^\circ$, при загрязнении катализатора температуру повышают до 600° .

Необходимо систематически контролировать количество воды, подаваемой в конденсаторы смешения, и температуру выходящей воды из поверхностных конденсаторов, применяя для этого регистрирующие приборы или автоматические регуляторы. Теплообменная поверхность конденсаторов в установленные инструкцией сроки должна очищаться от смол с той стороны, где проходят газы, и от солей с той стороны, где проходит вода. Испарители, пароперегреватели и контактные аппараты защищают предохранительными клапанами и снабжают линиями ручного стравливания.

Температурные воздействия на материал теплообменников, конденсаторов и контактных аппаратов при отсутствии температурных компенсаторов проявляются в виде температурных перенапряжений, так как их корпус и трубки находятся под воздействием разных температур; кроме того, может быть прогар теплообменной поверхности реакторов и теплообменников от воздействия пламени и топочных газов.

Температурные деформации могут появиться в период остановки или пуска аппаратов при резком изменении температуры. При нарушении теплоизоляции реактора, коллектора контактных газов и перегревателей могут быть местные резкие охлаждения стенок с появлением в них деформаций и трещин. Чтобы уменьшить возможность повреждений от температурных воздействий теплообменные аппараты трубчатого типа и горячие трубопроводы должны иметь температурные компенсаторы и исправную теплоизоляцию.

Нельзя допускать резкого изменения температур при пуске и остановке аппаратов. Так, например, при пуске контактной печи температура в ней поднимается в первое время со скоростью 5—8° в час.

Коррозия сильно действует на материал контактных печей, теплообменников и рассольных конденсаторов. Этилбензол, контактный газ, стирол и другие вещества, образующиеся здесь, не обладают коррозионными свойствами. Коррозия труб контактных печей и теплообменников наблюдается, главным образом, за счет действия горячих топочных газов, а коррозия конденсаторов — за счет действия воды и охлаждающих рассолов.

Исходя из этого, трубки и трубные решетки контактных печей и теплообменников выполняют из жароупорной стали (внутреннюю поверхность труб контактной печи защищают медью, так как железо отрицательно влияет на направленность реакции дегидрирования).

Помещение контактных печей по пожарной опасности относят к категории Г, а конденсационное отделение — к категории А.

Печное масло — легковоспламеняющаяся жидкость с температурными пределами взрываемости паров от 19 до 57°.

В состав печного масла, выделяемого из контактного газа, входит стирол — 37%, этилбензол — 61%, толуол и бензол — 1,6%, смола — 0,4%. Важным процессом в производстве стирола является разгонка печного масла и ректификация стирола.

2. Разгонка печного масла и ректификация стирола

Сущность процесса. Стирол необходимо получать чистым, так как примеси, которые в нем могут содержаться, замедляют в последующем процессы полимеризации и ухудшают качество получаемого полимера. Например, вода, растворенная в стироле, ухудшает электроизоляционные свойства блочного полимера и вызывает его помутнение, небольшие количества этилбензола вызывают растрескивание полимера.

Стирол-сырец очищают от веществ, растворенных в нем, путем ректификации. При этом получают следующие фракции: этилбензол возвратный, стирол; раствор бензола и толуола (бентол) и кубовый остаток. Температура кипения этилбензола (136°) близка к температуре кипения стирола (145,2°), и это усложняет процесс разделения, требует наличия колонн с большим числом тарелок, а следовательно, и большой высоты.

Кроме того, стирол, особенно при высоких температурах, способен полимеризоваться, в результате чего нарушается нормальный процесс ректификации. Уменьшить это явление можно применением перегонки под вакуумом, т. е. при более низких температурных режимах.

Технологическая схема установки для разгонки печного масла показана на рис. 20. Насосом 1 стирол-сырец подают через подогреватель 2 в ректификационную колонну 3, которая имеет диа-

The diagram illustrates a complex distillation system with the following components and flows:

- Inputs:**
 - Стирол-Сырец** (Styrene crude) enters at the bottom left.
 - Серв** (Service water) enters at the middle left.
 - Пар** (Steam) enters at the top left.
- Distillation Columns:**
 - Column 13:** The first distillation column, with a reboiler (7) at the bottom and a condenser (2) at the top.
 - Column 8:** A second distillation column with a reboiler (7) at the bottom and a condenser (9) at the top.
 - Column 12:** A third distillation column with a reboiler (7) at the bottom and a condenser (13) at the top.
 - Column 17:** A fourth distillation column with a reboiler (7) at the bottom and a condenser (14) at the top.
 - Column 16:** A fifth distillation column with a reboiler (7) at the bottom and a condenser (13) at the top.
- Reboilers and Condensers:**
 - Reboilers are labeled **7** and are connected to a **Вар** (Boiler) unit.
 - Condensers are labeled **2, 9, 13, 14** and are connected to a **Пар** (Steam) source.
- Outputs:**
 - Этилбензол** (Ethylbenzene) is collected from the bottom of column 13.
 - Кубовый остаток** (Still residue) is collected from the bottom of column 12.
 - Стирол** (Styrene) is collected from the bottom of column 17.
 - Бензол толуол** (Benzene and toluene) is collected from the bottom of column 16.
 - Рассол** (Solvant) is collected from the top of column 16.
- Flow Control:** The system includes various valves and pumps, indicated by arrows and symbols like **4, 5, 6, 10, 11, 15**.

Жидкий этилбензол стекает в приемник 6, из которого часть жидкости подают на орошение, а остальную часть — для дегидрирования. Остаток, содержащий до 80% стирола из колонны 3 после отпаривания в кипятильнике 7 подают в колонну 8, работающую под таким же разрежением, как и колонна 3. Из верхней части этой колонны получают 35—40%-ную смесь стирола с этилбензолом, кубовая жидкость содержит 97—98% стирола. Паровая фаза, пройдя дефлегматор 9, конденсируется, и конденсат, отделенный от пара в сепараторе 10, из промежуточной емкости 11 подают снова в колонну.

55

Кубовые остатки колонны 12 являются отходами производства. Пары, неконденсирующиеся в дефлегматорах 4 и 9, проходят через конденсатор 16, который охлаждает их рассолом, а конденсат поступает в бентольную колонну 17. Из верхней части колонны, работающей при давлении 1,1 + 1,2 *ата* и температуре 110—115°, получают смесь бензола и толуола (бентол), а из куба колонны — этилбензол, который направляют снова на дегидрирование. Перед подачей печного масла на ректификацию в него по линии 18 подают небольшое количество ингибитора.

Пожарная опасность процесса и профилактика. Процесс разгонки печного масла и ректификации стирола связан с обращением большого количества легковоспламеняющихся жидкостей и наличием аппаратов, работающих с малым остаточным давлением. Обращающиеся в производстве жидкости и их пары имеют следующие пожароопасные свойства.

Печное масло — легковоспламеняющаяся жидкость, состоящая, в основном, из стирола и этилбензола. Температура вспышки колеблется, в зависимости от состава, в пределах 20 ÷ 25°. Пределы взрываемости: нижний 18 ÷ 25°, верхний — 53 ÷ 60°. Температура самовоспламенения 600°. Печное масло легче воды, объемный вес его — 0,87 ÷ 0,88, в воде практически не растворимо.

Этилбензол возвратный ($C_6H_5CH_2-CH_3$) содержит небольшое количество толуола (до 4%) и стирола (до 2%). По физическим и пожароопасным свойствам возвратный этилбензол почти не отличается от свежего этилбензола (ректификата), свойства которого изложены выше.

Бентол представляет собою раствор бензола (C_6H_6 —до 40%) и толуола ($C_6H_5CH_3$ —до 60%). Эта легковоспламеняющаяся жидкость легче воды (объемный вес — 0,87) и в воде не растворима. Температура вспышки бентола — минус 7°, нижний температурный предел взрываемости паров — минус 9°, а верхний — плюс 23°, что соответствует концентрационным пределам взрыва от 1 до 5,8%. Температура самовоспламенения — около 610°.

Кубовый остаток (стирольный остаток) — вязкая тяжелая жидкость, в состав которой входят различные полимерные соединения и побочные продукты химических реакций. Это горючая жидкость, трудно воспламеняющаяся. Воспламенившись, она хорошо горит и, подобно тяжелым нефтепродуктам, легко тушится распыленной водой.

Стирол-ректификат ($C_6H_5CH=CH_2$) — прозрачная подвижная жидкость, имеющая эфирный запах. Удельный вес стирола — 0,906 г/см³. Температура кипения стирола плюс 145,2°. Из-за присутствия в молекуле стирола винильной группы ($-CH=CH_2$) он легко вступает в реакцию полимеризации и поликонденсации, образуя твердую прозрачную смолу-полистирол. Стирол — легковоспламеняющаяся жидкость, имеющая нижний температурный предел взрываемости 25,5°, а верхний плюс 66°. Это соответствует

концентрационным пределам взрыва от 1,0 до 6,0%. Скорость выгорания при температуре жидкости 40° равна 42 кг/м²·час.

Из приведенных пожароопасных свойств, обращающихся в производстве веществ, следует, что во внутреннем объеме таких аппаратов, как отстойники, сепараторы (флорентийские сосуды), мерники и промежуточные резервуары для печного масла, этилбензола и бентола концентрация паров находится в пределах взрываемости. В подобных же аппаратах для стирола концентрация паровоздушной смеси ниже нижнего предела взрываемости, но она может возрасти и достичь пределов взрываемости в жаркое летнее время или при нарушении режима охлаждения в холодильниках, т. е. когда стирол выходит нагретым выше 25°.

Следовательно, дыхательные линии всех этих аппаратов должны быть выведены за пределы производственного помещения или подняты выше аппаратов, размещаемых на открытых этажерках, и защищены огнепреградителями. За состоянием рабочей насадки огнепреградителей следует систематически наблюдать.

Из описания технологического процесса следует, что основные аппараты установки, т. е. ректификационные колонны 3, 8, 12, 17 (см. рис. 20), подогреватели, кипятильники, а также дефлегматоры 4, 9, 13 нормально работают при температурах, соответствующих температурам кипения жидкостей и, следовательно, заполнены их парами без воздуха.

Пожарная опасность при эксплуатации этих аппаратов возникает только при нарушении установленной величины вакуума, повышении температурного режима, появлении неплотностей и повреждений, т. е. когда внутрь аппаратов подсасывается воздух или когда жидкости и их пары выходят наружу, а также когда аппараты оставлены на ремонт и чистку.

Повышение температурного режима, а также появление неплотностей и повреждений особенно опасно для аппаратов ректификации, работающих под большим разрежением, так как это приводит к снижению вакуума и самопроизвольному росту температур. Высокие же температуры, особенно в присутствии кислорода, который в данном случае является инициатором, вызывают ряд побочных нежелательных процессов и в том числе процесс полимеризации стирола.

Полимеризация стирола сопровождается выделением значительного количества тепла, что, в свою очередь, способствует повышению температуры и интенсивности течения побочных реакций. Это может привести к забивке полимерными отложениями колонн и трубопроводов, образованию высоких давлений, к выходу из строя всей аппаратуры. Подсос воздуха внутрь системы может привести также к образованию взрывоопасных концентраций.

Хотя температурные режимы работы колонн значительно ниже температур самовоспламенения разгоняемых растворов, все же не исключена возможность воспламенения образовавшихся при подсосе воздуха смесей от сильно разогретых местных очагов по-

лимерных отложений. Нарушение вакуума и связанное с этим повышение температуры в колоннах может произойти также при отсутствии нормальной конденсации паров в дефлегматорах и конденсаторах или при прекращении работы устройств, отсасывающих неконденсирующиеся пары и газы.

Во избежание этих опасных явлений строго следят за возбуждением установленного температурного режима и давления в колоннах, а также за соблюдением режима работы конденсаторов и вакуум-насосов. Так как температура в колоннах по высоте неодинакова (меньше — вверху колонны и больше — внизу), то замер ее производят в нескольких точках. Так, например, нормальная температура верха стирольной колонны должна быть в пределах $40 \div 45^\circ$, а низа $95 \div 100^\circ$, для бентольной колонны соответственно $100 \div 106^\circ$ и $115 \div 120^\circ$. Давление контролируют не менее чем в двух точках по высоте колонн. Нормальное давление в колоннах указано при описании технологического процесса установки.

Количество подаваемого рассола в поверхностные конденсаторы и его температура, а также количество подаваемой воды в конденсаторы смешения автоматически регулируют. Для непрерывного отсасывания неконденсирующихся паров и газов применяют чаще всего парозежекционные установки, состоящие из нескольких последовательно включенных эжекторов и конденсаторов смешения. При уменьшении или прекращении подачи водяного пара к эжекторам, а также рассола или воды к конденсаторам, предусматривают подачу автоматического аварийного сигнала для принятия срочных мер к предупреждению аварии.

Для того чтобы в данных условиях уменьшить способность стирола к полимеризации, перед подачей печного масла на ректификацию к нему добавляют по линии 18 (см. рис. 20) небольшое количество ингибитора гидрохинона или серы.

Нарушение температурного режима работы ректификационных колонн может быть вызвано прекращением или уменьшением подачи флегмы на орошение или увеличением подачи греющего пара в кипятильники. Поэтому подачу флегмы в колонны, а также подачу греющего пара в кипятильники регулируют при помощи регуляторов расхода или регуляторов давления.

Значительную опасность может вызвать образование ледяных пробок в рассольных конденсаторах, работающих при температуре ниже нуля. При этом, так же как и при образовании полимерных пробок, повышается давление и температура.

Размораживание рассольных холодильников наблюдается при наличии влаги в печном масле, поступающем на перегонку, а также при пропуске воды в продукт через теплообменную поверхность водяных конденсаторов или при пропуске водяного пара в неисправные испарители и кипятильники. Поэтому необходимо систематически брать пробы печного масла и дистиллатных продуктов на присутствие влаги, контролировать состояние теплообменной поверхности конденсаторов и кипятильников, при пуске

прогревать аппараты до 110° для полного испарения оставшейся влаги.

Неплотности и повреждения могут также появиться в результате коррозии металла, температурных и динамических воздействий. Разгоняемые жидкости коррозионными свойствами не обладают, но используемые холодильные фреоны и вода сильно разъедают теплообменные поверхности дефлегматоров, конденсаторов и холодильников. Во избежание этого для изготовления теплообменных аппаратов применяют легированные стали или обычную сталь защищают лужением, никелированием и другими методами.

Все аппараты не реже одного раза в год останавливают для очистки, осмотра и испытания.

Теплообменные аппараты трубчатого типа при работе испытывают значительные температурные напряжения, поэтому они должны иметь температурные компенсаторы. По этим же соображениям необходимо наблюдать за исправностью теплоизоляции наружных аппаратов и трубопроводов.

На линиях для удаления отдувок после конденсаторов и кубовых насосов необходимо устанавливать гидравлические затворы.

Остановка колонн должна сопровождаться отключением всех линий (в том числе вакуумных) путем установки заглушек. Освобождение колонн от жидкостей, продувка и промывка их производится тщательно, имея в виду наличие пористых полимерных отложений на тарелках и стенках корпуса. В некоторых случаях эти отложения (так называемые термополимеры) могут самовозгораться на воздухе, поэтому все что получается при очистке колонн, трубопроводов и других аппаратов необходимо сразу же удалять с установки и уничтожать.

Основные положения об общих правилах обеспечения безопасности аппаратов перед ремонтом и профилактическим осмотром приведены в приложении 2. Жидкости, обращающиеся в производстве стирола, можно тушить химической и воздушно-механической пеной, распыленной водой и негорючими газами.

Глава IV. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БУТАДИЕНА ПО МЕТОДУ АКАДЕМИКА С. В. ЛЕБЕДЕВА

Бутадиен, или дивинил, является одним из самых важных продуктов органического синтеза. Бутадиен служит основным исходным сырьем для получения различного вида синтетических каучуков.

Первый промышленный метод производства бутадиена был разработан С. В. Лебедевым и впервые осуществлен в СССР в промышленных масштабах. Сырьем для производства бутадиена по методу С. В. Лебедева является этиловый спирт, который подвергается каталитическому превращению под действием высоких температур.

Способ получения дивинила из этилового спирта в настоящее время не является прогрессивным, но им пока еще получают основное количество потребного дивинила. Бутадиен можно получать также из нефтяных газов, в частности, из бутана. Способ получения бутадиена из бутана разработан сравнительно недавно, он более прогрессивен, ему принадлежит будущее.

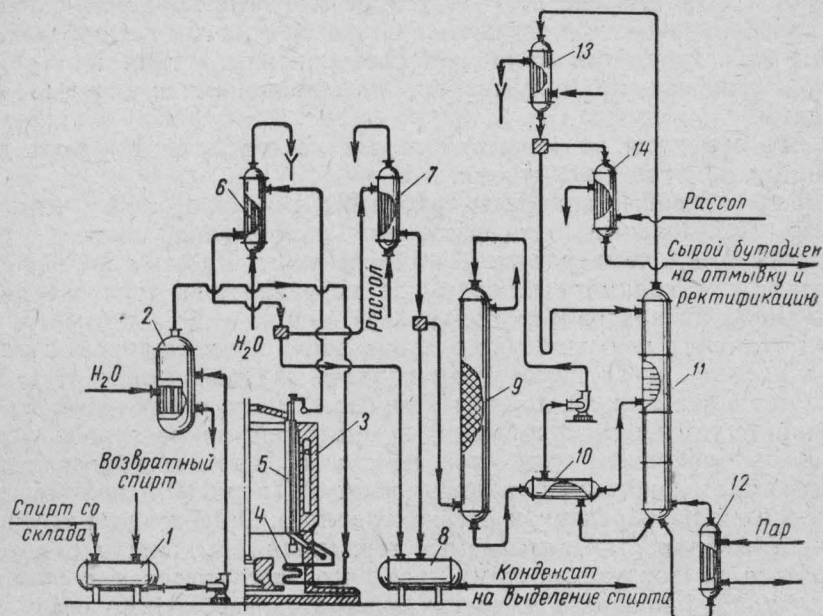


Рис. 21. Технологическая схема производства бутадиена из этилового спирта:

1 — сборник-смеситель спирта; 2 — испаритель; 3 — контактная печь; 4 — перегреватель; 5 — реторта; 6, 7, 14 — холодильники-конденсаторы; 8 — сборник конденсата; 9 — абсорбер; 10 — теплообменник; 11 — отгонная колонна; 12 — испаритель; 13 — дефлегматор.

Оба эти способа представляют большую пожарную опасность, так как связаны с обращением большого количества легко воспламеняющихся жидкостей и сжиженных газов с применением реакторов и печей огневого действия.

По методу С. В. Лебедева бутадиен получают в присутствии специального катализатора, обладающего одновременно дегидрирующим (отделяющим водород) и дегидратирующим (отщепляющим группу OH) действием на молекулы спирта.

Реакция разложения спирта на дивинил, воду и водород имеет следующий вид:



Для того чтобы получить бутадиен, этиловый спирт подвергают воздействию температур порядка 450°. Основная реакция процесса разложения спирта сопровождается многочисленными

промежуточными и побочными реакциями с образованием большого числа различных соединений. Значительная часть спирта остается неразложившейся. Из этой сложной газопаровой смеси, называемой контактным газом, извлекают дивинил и очищают его от примесей.

Принципиальная технологическая схема производства бутадиена из этилового спирта показана на рис. 21.

Производство бутадиена из этилового спирта состоит из следующих производственных процессов: составление смеси (шихты) из чистого и возвратного спирта, ее испарение и подогрев (спиртоиспарительное отделение); разложение паров спирта (контактная печь); охлаждение контактного газа. (цех конденсации паров); улавливание дивинила из контактного газа и его очистка (газовый цех).

С точки зрения пожарной профилактики, наибольший интерес и новизну представляет процесс контактирования, аппараты которого (контактные печи) не встречались в предыдущих главах. Поэтому основное внимание здесь уделено анализу пожарной опасности контактного цеха и его пожарной профилактике.

1. Составление шихты, испарение спирта и перегрев его

Сущность процесса. Технологическая схема процесса подготовки спирта к разложению показана на рис. 22. Спирт со склада поступает на промежуточную мерно-насосную станцию, где производится его учет в мерниках 1 и составляется шихта в смесителях 2. Отсюда центробежными насосами спирт подают в спиртоиспарительное отделение контактного цеха, в котором он испаряется в спиртоиспарителях 3 перед поступлением на разложение в контактные печи.

Насыщенные пары спирта после испарителей пропускают для просушки через каплеуловитель 4, наполненный насадкой в виде колец. После этого пары спирта нагреваются до температуры 130—150° последовательно в ряде трубчатых перегревателей 5.

В спиртоиспарители и перегреватели водяной пар поступает под давлением в несколько атмосфер. Пары спирта проходят центральные перегреватели 6, расположенные в борове печей контактного отделения, а затем поступают в контактные печи.

Пожарная опасность процесса и профилактика. Как видно из технологической схемы, в спиртоиспарительном отделении располагают теплообменные аппараты и, в частности, секционные теплообменники, спиртоиспарители, каплеуловители и предварительные спиртоперегреватели. В этих аппаратах во время работы содержится значительное количество легковоспламеняющейся жидкости как холодной, так и нагретой до высокой температуры; жидкость находится под давлением до 2—3 атм. В связи с этим создается известная пожарная опасность.

Этиловый спирт-ректификат и возвратный спирт (регенерат) представляют собой легковоспламеняющуюся жидкость, смеси-

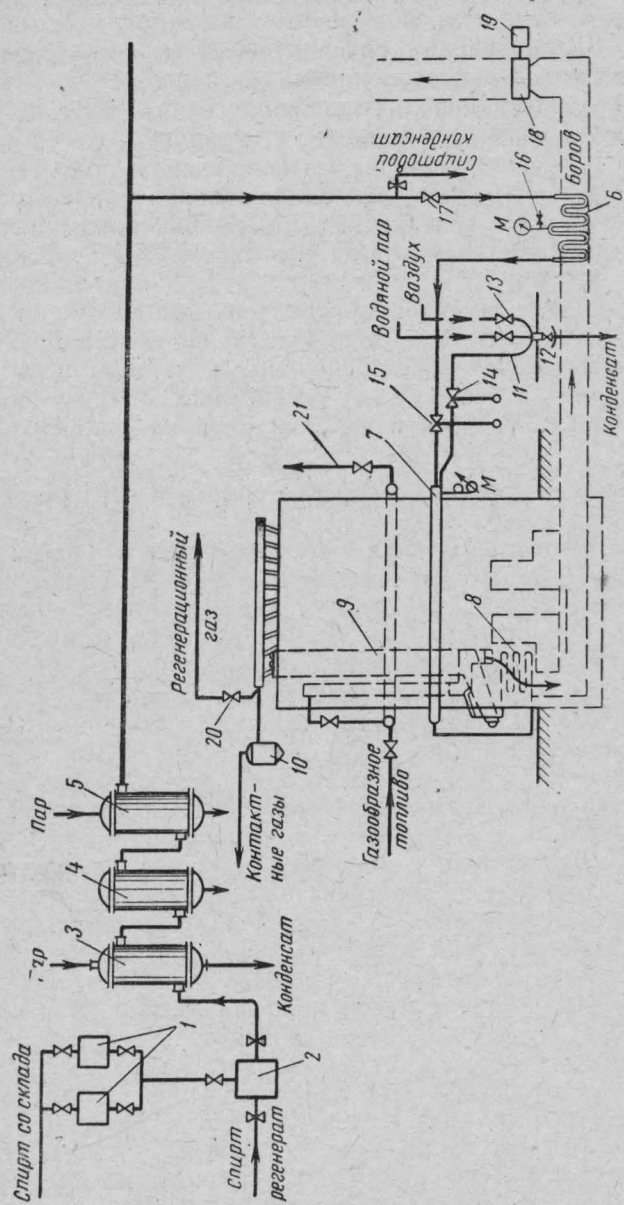


Рис. 22. Технологическая схема процесса подготовки спирта к разложению.

вающуюся с водой в любых отношениях. Температура вспышки спирта плюс 11°. Температурные пределы взрываемости паров — от 9 до 40°, что соответствует объемной концентрации паров от 3,8 до 18%. Температура самовоспламенения плюс 465°. Перегретые пары спирта являются, по существу, газом, способным с воздухом давать взрывоопасные смеси в вышеуказанных пределах.

Повышенная температура в аппаратах и избыточное давление в них, способствуют утечке продукта через неплотности соединений и обуславливают возможность появления в помещении взрывоопасных концентраций.

Взрывоопасные концентрации могут образоваться также в самих аппаратах — при пуске их в работу без предварительной продувки, например, паром, или при очистке и ремонте без герметического отключения от технологической установки.

Неплотности в аппаратуре обычно появляются в результате избыточного давления продукта; вибрации аппаратов и трубопроводов; неисправности приборов, регулирующих давление и температуру в аппаратах; перегрева жидкости, температурных напряжений, отложений в трубках продуктов разложения (солей и смол), уменьшающих их живое сечение; коррозии аппаратов, арматуры и трубопроводов примесями уксусного альдегида, высших спиртов, продуктов их разложения и т. п. Кроме того, утечка продукта из аппаратов может происходить в результате разрушения мерных стекол.

Значительную опасность представляет прекращение подачи водяного пара в спиртоиспарители. При этом неиспарившаяся жидкость попадает в следующие высоконагретые аппараты, что вызывает бурное испарение жидкости и резкое повышение давления ее.

Так, при испарении 1 кг спирта, попавшего в перегреватель с температурой 150°, образуется следующее количество пара:

$$V = 82 \frac{T}{M} = 82 \frac{273 + 150}{46} = 755 \text{ л},$$

где T — температура пара, абс. град.;

M — молекулярный вес этилового спирта, равный 46;

V — объем пара, образующегося при испарении 1 кг жидкости.

Следовательно, при прекращении подачи водяного пара в испарители необходимо сразу же прекращать подачу в них шихты. Целесообразно для этого предусматривать автоматическую защиту, отключающую подачу шихты при прекращении подачи водяного пара.

Особенно опасны ремонт аппаратов и чистка их от альдегидной смолы, так как она способна самовозгораться на воздухе.

Могут быть разрывы аппаратов от повышенного давления при отсутствии предохранительных клапанов или их неисправности. При этом пожар может принять большие размеры из-за того, что в отделениях сосредоточено много теплообменных аппаратов.

Во избежание возникновения пожаров необходимо следить за прочностью аппаратов и их герметичностью, необходимо проду-

вать их паром перед пуском в работу, регулярно очищать от альдегидной смолы, промывая водой трубки отключенного аппарата.

Для того чтобы стравливать избыточное давление, аппараты оборудуют пружинными или рычажными предохранительными клапанами, а также линиями ручного стравливания. Чтобы обеспечить определенный режим работы аппаратов, их снабжают автоматическими регуляторами давления и температуры. Чтобы освободить аппараты от ЛВЖ при авариях, вне помещения спиртоиспарительного отделения устанавливают аварийные емкости. Помещение должно быть с вентиляцией.

При разрыве спиртоиспарителя, образовании значительной течи или прорыве спиртовых паров следует немедленно отключить аппарат, спустить давление, вытеснить спирт в испаритель загрязненного спирта или в аварийную емкость и продуть аппарат негорючим газом.

Помещения спиртоиспарительной станции целесообразно оборудовать стационарными газоанализаторами, заблокированными с дренажной установкой. Во время аварий или повреждений (концентрация паров спирта в помещении сильно возрастает) газоанализатор уже при 20% от концентрации нижнего предела взрыва паров в смеси с воздухом дает импульс для срабатывания дренажной установки. Распыленная вода, выбрасываемая из головок, поглощает пары спирта, снижая их концентрацию. По пожарной опасности помещения спиртоиспарительного отделения относятся к категории А, а по ПУЭ — к классу В-1а.

Из первичных средств тушения пожара в цехе должны быть асбестовые одеяла, песок, огнетушители и внутренние пожарные краны.

2. Процесс контактирования

Сущность процесса. Пары спирта после центральных спиртоперегревателей 6 (см. рис. 22), нагретые до 200—250°, направляются в контактные печи системы Грум-Гржимайло. Здесь спирт разлагается в присутствии особого катализатора, образуя дивинил и большое количество побочных продуктов (водорода, этилена, псевдобутилена альдегидов, эфиров, углеводов и др.).

Попадая в печь, пары спирта сначала поступают в коллектор 7, затем распределяются по змеевикам 8, в которых дополнительно перегреваются, а после этого направляются в реторты 9, в которых и разлагаются, образуя контактный газ.

Печи имеют кольцевое топочное пространство, отапливаются мазутом или газом, отбираемым из установки после абсорберов (см. ниже).

Контактные газы, образующиеся в ретортах, собираются в продуктовом коллекторе, откуда через циклон 10 направляются в общий газоотвод, а затем отсасываются в цех конденсации.

В процессе разложения паров на поверхности катализатора откладывается углерод, который понижает активность катализатора.

Для восстановления активности катализатора через определенное время его подвергают регенерации, продувая воздухом реторты и выбрасывая регенерационные газы наружу через специальную линию.

Пожарная опасность процесса и профилактика. В контактном отделении располагаются контактные печи, спиртоперегреватели и трубопроводы, заполненные парами спирта и горючими контактными газами.

Контактный газ, образующийся при разложении этилового спирта, имеет, примерно, следующий состав (в процентах): водород — 44; дивинил — 16, этилен — 8, псевдобутилен — 4, альдегиды — 3, метан — 2, остальное — неразложившийся спирт и другие вещества. Контактный газ образует с воздухом взрывоопасные концентрации в пределах от 3,9 до 23,1% (по объему). Температура самовоспламенения газа плюс 530°.

Температура паров спирта в трубопроводах и спиртоперегревателях превышает 200°, а в контактных печах (ретортах) составляет 400—450°. Таким образом, пары этилового спирта и контактный газ в контактном цехе напорты ниже температуры их самовоспламенения. Пары спирта в коммуникациях и в коллекторе находятся под избыточным давлением, а контактные газы в верхней части реторт и в коллекторе контактного газа наоборот — под разрежением. Это создает условия для образования горючей среды как в помещении, так и в аппаратах.

Из системы, работающей под избыточным давлением, возможны утечки спирта и прорыв его паров в помещение. Из помещения же возможен подсос воздуха в коллекторы и в газоходы контактного газа, находящиеся под разрежением. И в том и в другом случае могут образоваться взрывоопасные концентрации.

Наличие работающих форсунок контактных печей усиливает пожарную опасность контактного отделения, так как они представляют собой постоянно действующий источник воспламенения.

Контактные печи (рис. 23) объединяют большую группу реторт и спиртоперегревателей 6 и, следовательно, содержат большое количество паров спирта.

Перед пуском контактных печей в реторты загружают катализатор. Здесь его подвергают активации путем непрерывной подачи через перегреватели 8 (см. рис. 22) и через реторты 9 воздуха, нагретого до высокой температуры.

Процесс активации представляет пожарную опасность в том случае, если негерметически закрыты вентили на отводах контактных и регенерационных газов, а также на вводе паров спирта (вентиль 15) в коллектор 7 (см. рис. 22) контактных печей.

При негерметичности вентиля на отводе контактных газов в систему может проникнуть воздух, который образует с газом, находящимся под разрежением, взрывоопасные концентрации.

Проникновение воздуха в отвод регенерационных газов также опасно, так как в регенерационной системе могут находиться го-

рючие контактные газы, попадающие сюда из продуктового коллектора, в случае негерметичности вентиля 20 (см. рис. 22).

Если активация производится после смены катализатора при работающих соседних печах, то создается опасность просачива-

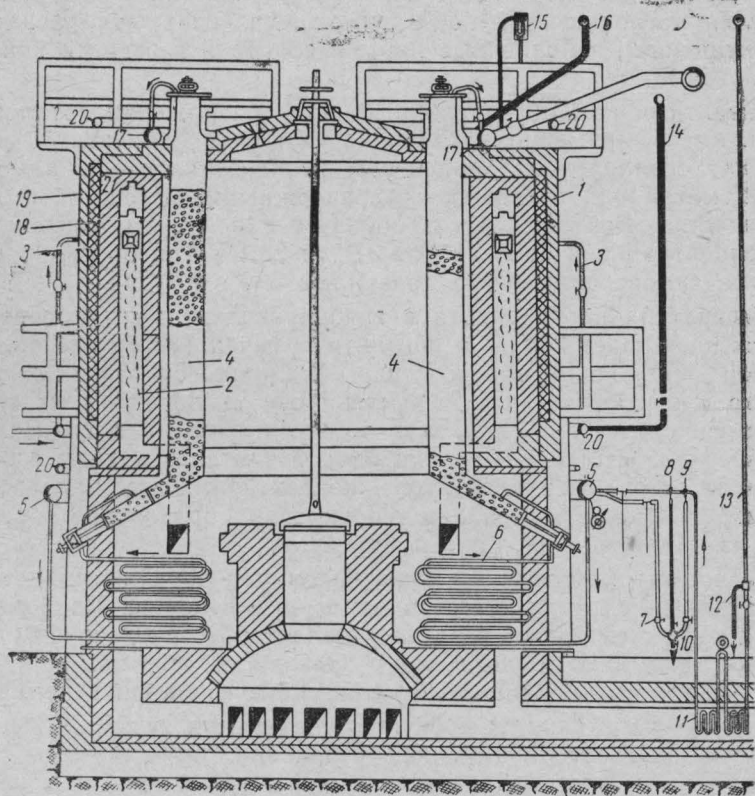


Рис. 23. Схема устройства контактной печи:

1 — корпус; 2 — кольцевое топочное пространство; 3 — топливная линия; 4 — реторты с катализатором; 5 — спиртовой коллектор; 6 — конечные спиртоперегреватели; 7 — регенерационная гребенка; 8 — линия водяного пара; 9 — линия воздуха; 10 — линия спуска конденсата; 11 — центральный спиртоперегреватель; 12 — линия спуска конденсата спирта; 13 — линия паров спирта; 14 — продувочная свеча; 15 — манометр; 16 — трубопровод регенерационных газов; 17 — коллектор контактного газа; 18 — теплоизоляция; 19 — кирпич красный; 20 — труба с проводами КИП; 21 — кирпич огнеупорный.

ния паров спирта в реторты через наплотности вентилях 15 и 17, расположенных до центральных спиртоперегревателей 6 и после них. Так как реторты в это время продуваются воздухом, то пары спирта могут образовать с ним взрывоопасные концентрации.

После активации катализатора печь включают на контактирование, т. е. на разложение паров спирта. Эта операция связана с возможностью взрывов в ретортах, если они не продуваются водяным паром, так как до подачи паров спирта реторты наполнены воздухом и температура в них доходит до температуры самовоспламенения спирта.

В процессе контактирования, при негерметичности вентиля 14 на воздушной линии (см. рис. 22), возможно проникновение паров спирта из коллектора 7 в магистральный воздуховод, а также проникновение воздуха в коллектор паров спирта, что связано с образованием в нем взрывоопасных концентраций.

Если при контактировании вентиль 20 регенерационных газов на печи закрыт неплотно, то через него может попасть воздух в отвод контактного газа, который находится под разрежением. Это также может привести к образованию взрывоопасных концентраций.

Прогар реторт тоже может быть причиной подсоса воздуха в систему, так как верхние части реторт находятся под небольшим разрежением.

Утечка спирта в процессе контактирования или прорыв его паров и контактных газов в цех или в печь также создает опасность пожара. Причинами утечек чаще всего является образование повышенных давлений, нарушения температурного режима и прогары стенок.

Весьма опасным является прекращение процесса конденсации газа и остановка компрессоров, отсасывающих контактные газы из реторт. Это обстоятельство, а также несвоевременное прекращение подачи спирта в печь могут привести к резкому повышению давления в ретортах и их разрыву.

Не менее опасно попадание водяного конденсата (в случае продувки паром) или спиртового конденсата из линий в разогретые змеевики и реторты, так как вследствие мгновенного испарения создаются высокие давления, которые могут привести к разрыву реторт и разрушению печи. Выход газа из реторт в печь при наличии открытого огня форсунок приведет к возникновению пожара или к взрыву. Поэтому остановка компрессоров и попадание конденсата в печь считается аварией.

На одном из заводов синтетического каучука в результате временного прекращения подачи электроэнергии остановились вакуум-компрессоры, отсасывающие контактные газы после конденсаторов. При этом стало повышаться давление в конденсаторах, линиях контактного газа и в ретортах. Несмотря на то, что предохранительные клапаны сработали, в нескольких ретортах появились неплотности. Две печи были остановлены на ремонт.

Процесс регенерации катализатора также представляет значительную пожарную опасность. При правильном процессе регенерации образуются только негорючие газы (углекислый газ, пары воды, азот, свободный кислород), но нарушение его связано с возможностью образования в ретортах взрывоопасных концентраций. Перед подачей воздуха пары спирта из реторт вытесняются водяным паром. Если продувка водяным паром будет произведена некачественно, то при подаче воздуха может произойти взрыв в ретортах.

В момент продувки реторт воздухом в них могут проникнуть пары спирта, вследствие негерметичности вентиля 15 (см. рис. 22) на спиртовом отводе. Это может привести к возникновению горения в ретортах.

После регенерации, если воздух не полностью вытеснен из реторт, пары спирта, поступающие на контактирование, могут образовать в ретортах взрывоопасную смесь.

Процесс регенерации, который производят периодически, связан также с опасностью возникновения пожара или с взрывом в топочном пространстве. Поскольку перед регенерацией форсунки гасят, а после регенерации снова зажигают, число пожароопасных операций значительно увеличивается. При неправильном розжиге форсунок возможен взрыв в топочном пространстве, причины которого указаны выше.

Топочная система представляет значительную пожарную опасность и в процессе эксплуатации. Это связано с режимом отсоса топочных газов, при нарушении которого может произойти скопление горючих газов — продуктов неполного сгорания — в борове и топке.

После многократных периодических процессов контактирования и регенерации катализатор все же теряет свою активность и его заменяют свежим. При смене катализатора могут образоваться взрывоопасные концентрации около печей и в ретортах, если вентиль 15 на спиртовой линии отключен негерметически и через него могут проникать пары спирта.

Источниками воспламенения в контактном цехе могут быть открытый огонь форсунок печей и сварочных аппаратов, нагретые до высокой температуры стенки топочного пространства и реторт, искры от неисправного электрооборудования и т. д.

Во избежание пожаров и взрывов в цехе необходимо осуществлять следующие пожарно-профилактические мероприятия.

Перед пуском в работу все аппараты (спиртоиспарители, коллекторы паров спирта и печи) необходимо подвергать опрессовке и продувке водяным паром. Опрессовку производят для проверки герметичности аппаратуры и коммуникаций. Компрессоры необходимо включать одновременно с пуском спиртоиспарительной станции.

При активации катализатора на спиртовой линии около вентилей 15 или 17, (см. рис. 22) ставят заглушку. Это предупреждает проникновение паров спирта в реторты и образование в них взрывоопасных концентраций.

Для того, чтобы воздух не проникал в отвод контактных газов, вентиль на нем должен быть герметически закрыт. Герметичность вентилей и реторт проверяют при опрессовке. Падение давления в ретортах выше установленной нормы указывает на их негерметичность. Отвод регенерационных газов также должен быть герметически отключен.

Перед подачей спирта на контактирование реторты в течение нескольких минут продувают от воздуха водяным паром, предварительно спустив конденсат из паровой линии. При включении новых печей в систему их также продувают водяным паром.

Перед подачей паров спирта в печь спускают спиртовой конденсат из стояков через продувочную трубку перед вентиляем 17.

(см. рис. 22). Это предотвращает резкое повышение давления и разрыв реторта.

В процессе контактирования, во избежание попадания паров спирта в магистральный воздухопровод, на воздушном отводе в печь (у вентилей 14) ставят заглушку.

Чтобы пары спирта не попадали в печь во время регенерации катализатора, магистраль спиртовых паров герметически отключают от печи при помощи заглушки, устанавливаемой около вентилей 15 или 17 (см. рис. 22).

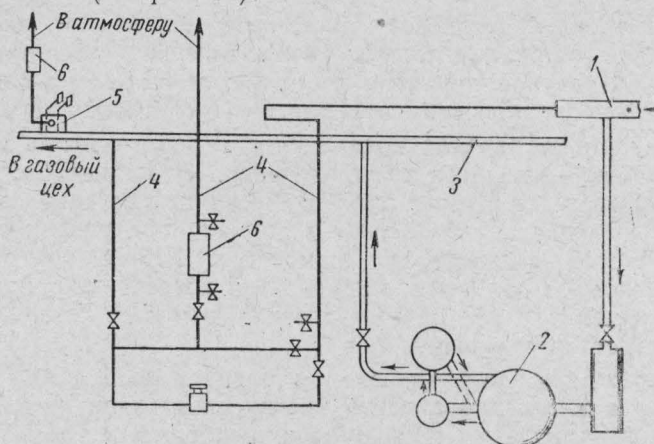


Рис. 24. Схема устройств для стравливания контактных газов в компрессорном отделении.

На некоторых заводах заглушки не устанавливают, а герметичность вентилей контролируют кранами 12 и 16. Если при открытом кране 12 (или 16) через патрубок пар не выходит наружу, то можно считать, что основные вентили 13 и 14 на воздушной, а также вентили 15 и 17 на спиртовой линии перекрывают их.

Чтобы не повышалось давление контактного газа во время аварийной остановки компрессоров в цехе конденсации, трубопроводы контактных газов снабжают гидравлическими затворами или предохранительными клапанами. Предусматривают также автоматическую защиту, обеспечивающую прекращение подачи шихты в испаритель при остановке вакуум-компрессоров и во всех случаях падения вакуума в коллекторе и на линиях отсоса контактного газа.

Не разрешается стравливать избыточное давление через регенерационный трубопровод, так как общий регенерационный коллектор цеха может быть наполнен горячим воздухом, поступающим из какой-либо печи, в которой подвергается активации катализатор. Стравливание контактных газов в регенерационную систему может вызвать образование в ней взрывоопасных концентраций.

На некоторых заводах вакуумная линия контактных газов 1 (рис. 24) до компрессоров 2 и линия высокого давления 3 после

компрессоров имеют отводы 4 для ручного стравливания. Стояк системы ручного стравливания должен быть оборудован огнепреградителем 6. На линии высокого давления перед маслоулавливателем (после компрессоров) устанавливают предохранительный клапан 5.

В случае остановки вакуум-компрессоров немедленно тушат форсунки и прекращают подачу паров спирта в печь. Об остановке вакуум-компрессоров автоматически подается сигнал в контактный цех.

При внезапной остановке дымососов 18, 19 (см. рис. 22) во время контактирования также автоматически подается аварийный сигнал, так как при этом в борове и топке может образоваться взрывоопасная концентрация продуктов неполного горения.

На некоторых заводах подача газа в форсунки при остановке дымососов прекращается автоматически. Это достигается установкой на газовых линиях автоматически действующих клапанов, датчики которых срабатывают в случае прекращения подачи электроэнергии к двигателям дымососов. Кроме того, дымовые трубы снабжают паровыми эжекторами, которые создают небольшое разрежение и обеспечивают отсос дымовых газов в случае аварийной остановки дымососов.

Во избежание загорания сажи в боровых необходимо не менее одного раза в год производить чистку дымоходов, печей и центральных боровов. Для тушения горящей сажи к боровам подводят водяной пар.

Образование взрывоопасных концентраций во время регенерации катализатора предотвращают правильным ведением производственного процесса. Регенерацию осуществляют в определенной последовательности.

Магистраль спиртовых паров герметически отключают от печи путем установки заглушки у вентиля 17 (см. рис. 22) перед центральным спиртоперегревателем. Это исключает возможность попадания паров спирта в печь при регенерации катализатора.

После отключения спиртовой линии реторты продувают водяным паром. Перед подачей пара производят спуск конденсата у гребенки. Проверяют сухость воздуха у гребенки, открывая ventиль в цех, и затем направляют воздух в реторты для регенерации катализатора.

Вентиль контактных газов на печи в течение всего периода регенерации должен быть герметически закрыт во избежание проникновения воздуха в контактный коллектор. По окончании регенерации реторты продувают водяным паром, чтобы вытеснить из них воздух. Затем включают печь на контактирование, провентилировав предварительно (до зажигания форсунок) топку.

При выгрузке катализатора вентили на линиях, ведущих в регенерационный коллектор, закрывают во избежание проникновения туда воздуха через открытые реторты. После выгрузки катализатора все змеевики и реторты продувают водяным паром,

предварительно спустив из них конденсат. Затем реторты загружают свежим катализатором.

При прорыве паров спирта или контактных газов в цех, при наличии в помещении резкого запаха спирта или газа, при остановке дымососов и компрессоров, а также при розливе спирта или мазута, положение считают аварийным. В этом случае гасят форсунки и принимают меры для ликвидации аварии, вплоть до выключения печи. При возникновении пожара печь немедленно выключают, а реторты обязательно продувают водяным паром.

Сборные трубопроводы контактных газов должны иметь исправную теплоизоляцию и подвод водяного пара для заполнения и продувки их в случае ремонта или пожара.

Ремонтные и сварочные работы производят так: охлаждают контактную печь вентиляцией через боров; очищают от мазута форсуночные коробки и кожухи печи; удаляют пары спирта из реторт, продувая их водяным паром в течение 15 мин.; одновременно продувают коллекторы спиртовых паров и контактных газов, после чего печь отключают от системы материальных трубопроводов; на линии паров спирта после центральных перегревателей ставят заглушку; вновь продувают паром, берут пробу на анализ и вскрывают реторты; периодически производят анализ воздуха в течение всего периода ремонта; держат наготове все средства тушения.

Перед началом сварочных работ на продуктовых коллекторах их продувают паром в течение 12 час., а затем продувают азотом или углекислотой до полного вытеснения непредельных углеводородов.

Пуск газовых горелок печей, прошедших ремонт, производят только после последовательной продувки всей газовой системы: газопроводов, топки и дымоходов. На продувочных свечах 21 отопительных газовых линий должны быть установлены огнепреградители.

Газовые и мазутные форсунки после остановки отводят в сторону от топочной камеры во избежание проникновения туда через неплотности форсунок горючей жидкости или газа.

Печи, у которых в контактном газе обнаружен кислород в количестве 2% и выше, следует останавливать для выявления неплотностей и устранения их.

Для непрерывного контроля за количеством кислорода в контактном газе целесообразно устанавливать газоанализаторы на кислород в следующих точках: на коллекторах контактного газа каждого коридора и на двух общих коллекторах перед печами. При повышении концентрации кислорода выше допустимой, печи коридора выключают из работы, а коллектор контактного газа отключают от системы. При останове печей в этом случае последовательно перекрывают вентили подачи топлива, закрывают подачу спирта, открывают вентили подачи водяного пара в реторты печи, открывают вентили на регенерационных стояках и закрывают вентили на коллекторах контактного газа печей.

Коллектор контактного газа и реторты надо систематически испытывать на положительное давление. Испытания дают возможность предотвратить появление неплотностей и факелов горящего газа. Если на ретортах обнаружен прогар, их немедленно выключают.

Ремонт задвижек на трубопроводах с контактным газом разрешается производить при условии обеспечения полной безопасности работ. Для этого устанавливают на всех печах вакуум 5—10 мм, гасят форсунки и тщательно закрывают форсуночные окна, непрерывно омыают ремонтируемые задвижки азотом или углекислотой.

В заключение необходимо отметить, что отделение контактных печей относится к производствам категории Г, а катализаторное — к категории Д; поэтому светильники, электропроводка, телефоны и другое электрооборудование могут быть в нормальном исполнении. В печном отделении разрешается применять открытый огонь для растопки печей.

Во избежание распространения огня, в случае возникновения пожара, спиртоиспарительное отделение необходимо изолировать от контактного цеха несгораемыми стенами.

3. Конденсация контактного газа

Сущность процесса. Контактный газ поступает в цех конденсации под некоторым разрежением. Разрежение создается конденсаторами и вакуум-компрессорами. Горячий газ проходит через конденсаторы 6, 7 (см. рис. 21), в которых происходит охлаждение паров этилового спирта, высших спиртов, эфиров и альдегидов и их конденсация.

Водно-спиртовой конденсат, стекающий в сборник 8, подвергают последовательно отгонке и ректификации с выделением легколетучих фракций спирта-регенерата, высших спиртов и фузельной воды. Эфиральдегидный конденсат подвергается сначала отмывке, в результате чего выделяются углеводороды и водно-спиртовой конденсат, а затем ректификации, в результате которой получают конечные продукты.

Первые конденсаторы охлаждают водой, а последний — рассолом, представляющим собой охлажденный раствор спирта в воде.

Несконденсировавшиеся газы (дивинил, псевдобутилен, водород и т. п.) вакуум-компрессором направляются под давлением в газовый цех.

Пожарная опасность процесса и профилактика. Особенностью цеха конденсации является многообразие аппаратов, в которых протекают процессы при резко различных технологических режимах работы. Одни из этих аппаратов работают под разрежением, другие под избыточным давлением.

В аппараты, работающие под разрежением, при незначительных неплотностях подсасывается воздух, а из аппаратов, работающих под избыточным давлением, продукт поступает в помещение цеха.

Основные рабочие продукты цеха конденсации представляют собой легкогорючие газы или жидкости. Как указывалось выше, контактный газ образует взрывоопасные смеси с воздухом в пределах 3,9—23,1%. Кроме того, при охлаждении контактного газа конденсируются неразложившийся этиловый спирт, высшие спирты (нижний предел взрываемости—3,7%, верхний—10,2%), эфиры (пределы взрываемости—от 2,8 до 7,7%), ацетальдегид (3,97—57%), дивинил (1,6—10,8%). Такой конденсат представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость.

Наличие в контактном газе небольшого количества уксусной кислоты и применение водных холодильных рассолов приводит к усиленной коррозии труб конденсаторов. При этом нарушается герметичность системы и может произойти подсос воздуха, что приведет к увеличению до опасных пределов количества кислорода в абгазах.

Наибольшая опасность возникает при прекращении подачи воды или охлаждающего рассола в конденсаторы и при остановке вакуум-компрессоров. Оба случая приводят к резкому повышению давления во всей установке, появлению неплотностей и утечке продукта в цех.

Значительную опасность представляет компрессорное отделение. Здесь наблюдается частая утечка газа в помещение. При чистке и ремонте аппаратов пожар может возникнуть в результате воспламенения осадков альдегидной смолы и термополимеров, которые самовозгораются на открытом воздухе.

Основные пожарно-профилактические мероприятия для цеха конденсации сводятся к тому, чтобы систематически контролировать герметичность аппаратуры; стравливать избыточное давление контактного газа из аппаратов в атмосферу по линии через огнепреградитель; устраивать вентиляцию и местные отсосы, как в конденсационном, так и в компрессорном отделении; применять воду и негорючие газы при чистке конденсаторов во избежание самовозгорания осадков альдегидной смолы; устраивать изолированные помещения для отделений конденсации, ректификации, компрессорного, сборников и цистерн.

Необходимо контролировать количество кислорода в контактном газе после процесса конденсации. Для этого на линии за компрессорами устанавливают датчики газоанализатора, используя при этом сигнальные контакты последнего для подачи предупредительного сигнала в случае повышения количества кислорода больше допустимого, а также для остановки компрессоров цеха и для сообщения с атмосферой линий стравливания газа.

Слив производственных жидкостей или промывных вод в канализацию без предварительной дегазации их отгонкой или другим способом не допускается.

Конструктивные элементы здания, система отопления и вентиляция должны соответствовать требованиям, предъявляемым к производствам категории А, а электрооборудование—к классу В-1а.

Для тушения пожаров необходимо иметь в цехе внутренние пожарные краны, соединительные головки на линии негорючих газов, асбестовые одеяла, песок и огнетушители. В случае загорания газа, прорвавшегося из трубопроводов или из колонн, одновременно с тушением необходимо отключить линию или аппарат.

4. Улавливание бутадиена и его очистка

Сущность процесса. В газовый цех поступает смесь несконденсировавшихся контактных газов (дивинила, псевдобутилена, водорода и др.). Из этих газов в цехе улавливают дивинил. В результате ряда последовательно протекающих процессов (поглощение дивинила из смеси газов спиртом, выделение его из спирта, очистка от низкокипящих и высококипящих соединений, щелочная осушка) получают чистый дивинил-ректификат.

Процесс поглощения дивинила этиловым спиртом из контактного газа происходит в скрубберах (абсорберах) 9 (см. рис. 21) под избыточным давлением. При этом частично поглощаются псевдобутилен, альдегиды, эфиры и углеводороды.

Дивинил выделяют из насыщенного спирта в отгонных колоннах 11 при температуре свыше 90°. Вместе с дивинилом выделяются псевдобутилен и альдегиды, близкие к нему по температуре кипения, и получается дивинил-сырец. Для удаления из дивинил-сырца легколетучих веществ и улавливания альдегида и спирта сырец далее последовательно пропускают через ректификационные (отгонные) и отмывочные колонны. В отгонных колоннах удаляют легколетучие вещества (направляемые обратно в цех конденсации), а в отмывочных колоннах альдегид поглощается водой. Окончательно очищают дивинил в ректификационных колоннах.

В газовом цехе производятся также побочные операции по разгонке альдегидной воды, отмывке и ректификации кубовых остатков. Все аппараты цеха работают под давлением в несколько атмосфер и при повышенной температуре, за исключением абсорберов.

Полученный в цехе дивинил представляет собой сжиженный газ, его собирают в цистерны под давлением, а затем отправляют на склад.

Пожарная опасность процесса и профилактика. Вещества, образующиеся в газовом цехе, относятся к огнеопасным продуктам.

Повышенные температуры и давления в аппаратах цеха приводят к утечке этих продуктов. Если же нарушен режим работы аппаратов и их исправность, в цехе образуются взрывоопасные концентрации.

Газ до скрубберов состоит из ряда веществ—водорода, дивинила, эфиров, бутилена, метана, этилена и др. Пределы взрываемости газа составляют от 3,9 до 23,1% (по объему).

Газ после скрубберов (абгаз) состоит, главным образом, из водорода, этилена, пропилена, метана и углекислого газа. Он горит, пределы его взрываемости от 5 до 27,3%.

Основными веществами, уловленными из контактного газа, являются дивинил и псевдобутилен.

Дивинил (C_4H_6) относится к непредельным углеводородам. При нормальных условиях (0° и давление 760 мм рт. ст.)—это газ в 1,87 раза тяжелее воздуха. Температура кипения дивинила равна минус $4,5^\circ$. В воде почти не растворяется. Даже при низких температурах обладает большим давлением паров. При 0° давление насыщенного пара равно 905 мм рт. ст., при 35° —2934 мм рт. ст. Температура вспышки паров очень низка: минус 40° и ниже, температура самовоспламенения—плюс 423° . Концентрационные пределы взрываемости паров от 1,6 до 10,8%. Теплота горения—11 154 ккал/кг. Наличие в его молекуле двух двойных связей обуславливает способность к образованию полимеров.

Псевдобутилен (C_4H_8) является основным спутником дивинила. Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $+1^\circ$. Температура самовоспламенения—плюс 439° . Пределы взрываемости паров—от 1,8 до 7,8% (по объему).

Таким образом, все эти продукты имеют невысокий нижний предел взрываемости паров и относительно высокую температуру самовоспламенения.

Основные аппараты цеха газоразделения—скрубберы, отгонные и ректификационные колонны—были рассмотрены в предыдущих главах. Здесь следует остановиться только на пожарной опасности этого цеха.

Скрубберы располагают на открытом воздухе, следовательно, возможность образования взрывоопасных концентраций из-за утечки продукции невелика.

Наибольшую опасность в пожарном отношении представляют насосы, которые перекачивают спирт-дивинил и флегму из одной колонны в другую. Утечка продукта происходит здесь через неплотности сальников, герметичность которых трудно обеспечить.

В отгонных и ректификационных колоннах отлагаются продукты полимеризации, которые по мере увеличения могут вызвать образование пробок и даже разрывы вентилей и трубопроводов. Губчатый полимер и термополимер могут привести к возникновению пожара при чистке и ремонте аппаратов, так как они самовозгораются на воздухе.

Опасны также кубовые остатки, которые в процессе очистки нижней части колонн при отсутствии смачивания водой или отсутствии подачи острого водяного пара могут вызвать воспламенение.

Для газового цеха необходимо осуществлять следующие пожарно-профилактические мероприятия: проверять герметичность аппаратов и трубопроводов в установленные сроки; оборудовать аппараты линиями стравливания для выпуска избыточного дав-

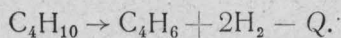
ления газов (на этих линиях должны быть установлены огнепреградители); подвести углекислый газ в трубу абгазов после скрубберов для ликвидации возможных загораний газа при выбросе его в атмосферу; автоматически регулировать температуру и давление в емкостях и колоннах; установить предохранительные клапаны от избыточного давления; бороться с образованием термополимеров строгим соблюдением установленного режима и подачей в аппараты определенного количества ингибиторов; применять воду при очистке аппаратов для предотвращения самовозгорания термополимеров; применять азот для продувки колонн перед пуском их в работу и перед ремонтом.

Термополимеры, извлекаемые из аппаратов при их ремонте, собирают в металлические ящики и удаляют из цеха. В случае загорания термополимера следует тушить его водой, асбестовыми одеялами, углекислотой, песком.

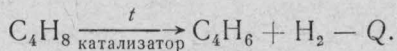
Остальные пожарно-профилактические мероприятия для газового цеха такие же, как для всех производств категории А.

Глава V. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БУТАДИЕНА ИЗ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ (ИЗ БУТАНА)

Для того чтобы получить бутадиен из бутана, необходимо от последнего отщепить четыре атома водорода, т. е. осуществить процесс дегидрирования:



Реакция, кажущаяся на первый взгляд простой, практически трудно осуществима. Дегидрирование углеводородов, как известно, требует высоких температур и специальных катализаторов. При дегидрировании бутана в бутадиен сначала ведут процесс до получения бутилена, а затем последующим дегидрированием получают бутадиен:



Каталитические процессы термического разложения бутана и бутилена, протекающие при температуре 600—700°, сопровождаются образованием многочисленных побочных соединений, начиная от углерода, легких газов и до смолистых соединений. Получающуюся смесь называют контактным газом.

Из контактного газа на первой стадии процесса выделяют бутилен, на второй — бутадиен, а затем их очищают. Таким образом, технологический процесс получения бутадиена из бутана состоит из следующих основных производственных операций: подготовка жидкого бутана к дегидрированию; дегидрирование бутана; выделение бутан-бутиленовой фракции из контактного газа и ректификация бутилена; дегидрирование бутилена; выделение бутадиена из контактного газа и его ректификация.

Процесс подготовки бутана к дегидрированию включает испарение бутана, химическую очистку его от сероводорода и углекис-

лого газа, осушку от влаги и подогрев. Газоразделение продуктов дегидрирования бутана и бутилена включает процессы абсорбции, десорбции и ректификации, причем процессы абсорбции и ректификации часто требуют применения холода.

Эти процессы по своей сущности, по производственным аппаратам и по пожарной опасности аналогичны рассмотренным выше процессам подготовки газов к пиролизу, процессам разделения пиролизного и контактного газов. Исходя из этого, здесь основное внимание уделяется пожарной опасности процессов дегидрирования бутана и бутилена и их пожарной профилактике.

1. Дегидрирование бутана

Сущность процесса. Как было сказано выше, дегидрирование бутана происходит в присутствии катализатора при температуре 550° . Катализатором является негорючее вещество, состоящее из окислов различных металлов. Аппарат, в котором осуществляется этот процесс, называется реактором.

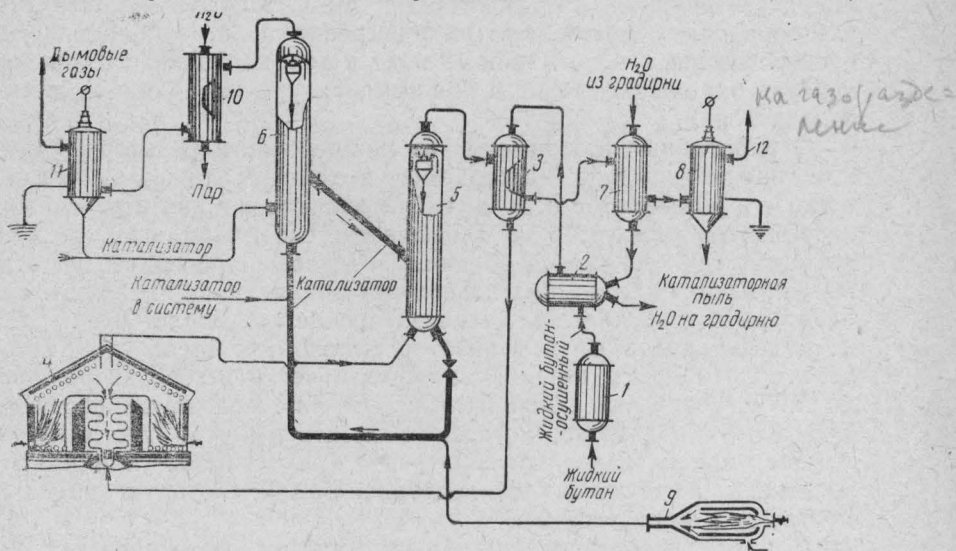
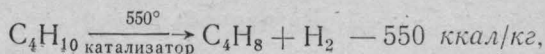


Рис. 25. Технологическая схема дегидрирования бутана.

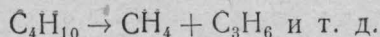
Катализатор реактора при работе загрязняется отложениями кокса и требует регенерации. Регенерация катализатора осуществляется выжиганием отложений кислородом воздуха. Наиболее производительными являются реакторы с кипящим (взвешенным) пылевидным слоем катализатора. Их устройство и работа примерно такие же, как устройство и работа реакторов, применяемых на установках каталитического крекинга нефтепродуктов с пылевидным катализатором. Принципиальная технологическая схема установки дегидрирования бутана приведена на рис. 25.

Сжиженный бутан со склада поступает в осушитель 1, заполненный хлористым кальцием, затем в испаритель 2 и перегреватель 3. Нагретые до 200°, пары бутана из перегревателя поступают в трубчатую печь 4 для нагревания до 550° и с такой температурой попадают в реактор 5. В горелках трубчатой печи сжигают метано-водородную фракцию, полученную в цехе газоразделения.

В реакторе пары бутана проходят зону кипящего слоя катализатора, в котором в результате тесного контакта с ним при температуре 550° разлагаются. Протекает основная реакция дегидрирования:



побочная:



Образовавшуюся смесь газов — контактный газ — отводят из реактора через двухступенчатый внутренний циклон на охлаждение и улавливание катализаторной пыли. При этом контактный газ проходит теплообменник-перегреватель 3, холодильник 7, электрофильтр 8 и по линии 12 идет в холодильники, где очищенный газ охлаждают водой и при температуре 40° подают в цех газоразделения.

Отработанный катализатор из нижней части реактора 5 потоком горячего воздуха, нагреваемого в топке высокого давления 9, подают в регенератор 6. В регенераторе, так же как и в реакторе, катализатор находится во взвешенном слое. При этом частички катализатора омываются горячим воздухом и органические отложения, находящиеся на их поверхности, постепенно выгорают. Температура при выжигании катализатора не превышает 650°.

Регенерированный катализатор непрерывно стекает обратно в реактор. Продукты горения из верхней части регенератора, пройдя двухступенчатые циклоны (на схеме не показаны) поступают в котел-утилизатор 10, а затем в электрофильтр 11 и выбрасываются наружу. В электрофильтрах 8 и 11 из газов улавливаются мельчайшие частички катализаторной пыли, которую вновь используют в производстве.

В цехе газоразделения из контактного газа при давлении 13—14 атм и температуре 40° отделяют смолы, а затем абсорбцией улавливают бутан-бутиленовую фракцию. После выделения бутан-бутиленовой фракции из нее отделяют бутилен 22%-ным раствором ацетона в воде при температуре 75°.

После разгонки насыщенного абсорбента получают бутилен в сжиженном состоянии.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Процесс дегидрирования бутана характерен тем, что во всех аппаратах находятся горючие газы: бутан, контактный газ, топливный газ, т. е. метано-водородная фракция. Для нагревания газов до высоких температур процесс производства требует также наличия огневых трубчатых печей и топок высокого давления.

Бутан (C_4H_{10}) в нормальных условиях представляет собой газ; он тяжелее воздуха в 2,09 раза; 1 м³ газа весит 2,7 кг. В смеси с воздухом бутан образует взрывоопасные смеси в пределах от 1,86 до 8,5%. Температура самовоспламенения бутана плюс 490°. В начале производства бутан находится в сжиженном состоянии. Его температура кипения минус 0,5°.

Контактный газ — это сложная смесь остаточного бутана (38,7% по объему) и образовавшихся продуктов разложения (в процентах): бутилена (22,9), бутадиена (1,9), этилена (10,8), водорода (29,5), метана (2,6), пентана (1,6), пропана (0,9), пропилена (1,1). Объемный вес контактного газа — 2,4 кг/м³, т. е. при нормальной температуре он тяжелее воздуха в 1,86 раза. Пределы взрываемости контактного газа, вычисленные по его химическому составу, следующие: нижний предел взрываемости — 1,72% (по объему) и верхний предел взрываемости — 12,2%. Температура самовоспламенения 500° (температура в процессе контактирования 550—580°).

Метано-водородная смесь имеет концентрационные пределы взрыва от 4,3 до 14,3% (по объему) и температуру самовоспламенения 590°.

Причины возникновения пожаров при эксплуатации трубчатых печей установок дегидрирования бутана такие же, как и причины возникновения пожаров для пиролизных печей при производстве синтетического спирта.

Наиболее характерными и опасными в пожарном отношении являются реакторы и регенераторы. При их эксплуатации могут быть взрывы газовых смесей внутри аппаратов и горение газа при выходе наружу.

В реакторах постоянно циркулирует большое количество контактного газа, нагретого до температуры 550°. Величина рабочей температуры превышает температуру самовоспламенения контактных газов, поэтому утечки и аварии сопровождаются обычно воспламенением выходящих наружу газов.

Высокая температура способствует перегреву стенок аппаратов и трубопроводов в местах возможных повреждений защитного слоя футеровки или внутренней облицовки. Перегрев металла приводит к снижению механических качеств и химической стойкости металла, что способствует образованию неплотностей и повреждений.

Образованию повреждений способствует абразивность катализатора, вызывающая при движении сильное истирание (эрозию) стенок катализаторопроводов и реактора.

Реактор, заполненный контактным газом, и соединенный с ним регенератор, в который подается воздух, представляют собой как бы два сообщающихся сосуда, газы в которых находятся в состоянии подвижного равновесия. При этом нарушение режима работы реактора или регенератора способствует образованию горючих концентраций внутри аппаратов.

Так, при повышении давления в реакторе контактный газ может переходить в регенератор, а при повышении давления в регенераторе воздух может переходить в реактор. Нарушение газовой динамики системы «реактор — регенератор» может быть по следующим причинам:

а) вода попала в трубопровод дымовых газов из котла-утилизатора через неплотности теплообменной поверхности. Испарение воды приведет к повышению давления в регенераторе, а отсюда к переходу воздуха в реактор;

б) бутан попал в линию контактного газа под давлением 6—7 атм из перегревателя 3 (см. рис. 25). Это может быть при наличии неисправностей теплообменной поверхности и пропусков газа из межтрубного пространства испарителя в трубное. Попадание бутана вызовет повышение давления в реакторе и, следовательно, переход контактного газа в регенератор;

в) контактный газ попал в регенератор при повышении давления в реакторе в результате прекращения подачи воды для охлаждения контактного газа или при внезапном отключении компрессоров цеха выделения бутан-бутиленовой фракции.

При недостаточной подаче в регенератор горячего воздуха или при сильном загрязнении горючими отложениями катализатора в регенераторе происходит процесс неполного горения, при котором образуется смесь угарного газа и продуктов разложения. То же самое произойдет при разогреве регенератора, если в него подают больше топливного газа, чем необходимо, и мало воздуха.

Продукты неполного горения, нагретые до 600—650°, из регенератора поступают через увлажнитель-холодильник в электрофильтр.

В электрофильтре такой газ, смешиваясь с воздухом, находящимся в нем, образует взрывоопасные смеси и воспламеняется от искровых разрядов электрофильтра или в результате недостаточного охлаждения газа в увлажнителе.

По этой причине в электрофильтрах имели место случаи взрывов.

Опасность представляет прекращение подачи водяного пара на отпаривание катализатора, подаваемого из реактора на регенерацию.

Для того чтобы снизить возможность проникновения контактного газа в регенератор или воздуха в реактор, строго следят за герметизацией трубопроводов, котлов-утилизаторов и уловителей.

Чтобы контролировать давление в реакторе, его оборудуют манометрами в верхней части реакционной зоны и в зоне отпаривания катализатора с одновременным выводом показаний на вторичный прибор в операторную.

На линии контактного газа за реактором, а также на самом реакторе и регенераторе устанавливают газовые свечи с предохранительными клапанами для стравливания газов при повышении давления в системе. Ни в коем случае нельзя стравливать контактный газ через линию отвода дымовых газов (регенератор).

Предохранительные клапаны устанавливают также на котлах-утилизаторах, испарителях и перегревателях. Нельзя увеличивать температуру в реакторе свыше 580° , а в регенераторе — свыше 650° . Для контроля температуры аппараты снабжают термopарами, подключаемыми к самопишущим потенциометрам.

Реактор снабжают устройством, регулирующим уровень кипящего слоя катализатора. На линиях подачи горячего воздуха в регенераторы следует устанавливать автоматические регуляторы расхода в зависимости от температуры в регенераторе и состава дымовых газов, выходящих из регенератора. Превышение температуры газов и воздуха влечет за собой усиленную эрозию катализаторопроводов.

Регенераторы снабжают приборами автоматического контроля, сигнализирующими о повышении температуры в них выше допустимой. Следует вести контроль за водяным паром, подаваемым на отпаривание катализатора, за температурой воды, подаваемой на охлаждение контактного газа. О всяком нарушении нормальной работы компрессоров и оборудования для охлаждения контактного газа необходимо сообщать в цех дегидрирования бутана для принятия срочных мер по предупреждению опасных последствий.

Необходимо контролировать выполнение сроков планово-предупредительных ремонтов. При проверке состояния аппаратов обращать внимание на исправность футеровки и толщину стенок катализаторопроводов, на исправность теплообменной поверхности котлов-утилизаторов, перегревателей бутилена, теплообменников и испарителей. Температуру и давление продукта в трубчатой печи, температуру воздуха и топлива в топках высокого давления, температуру контактного газа по выходе из теплообменника, а также холодильника поддерживают в заданных пределах автоматически действующими приборами (регуляторами температуры, давления).

Следует контролировать подачу воды в увлажнитель, чтобы не допустить превышения температуры газов более чем на 220° , поступающих в электрофилтры. Перед пуском всю систему испытывают на прочность и герметичность. Тушить возникшие пожары можно водяным паром, негорючими газами, распыленными струями воды. Нельзя допускать попадания воды во внутренний объем раскаленных аппаратов. Трубчатые печи, реакторы и регенераторы оборудуют стационарными установками тушения пожаров.

Для тушения газов, загоревшихся при выходе из реакторов и регенераторов, устанавливают водяные и паровые стояки с соединительными головками на каждой рабочей площадке этажерки.

Аппараты для охлаждения контактного газа испытывают резкие температурные изменения при охлаждении газа с 580 до 250° и с 250 до 40° . Отсутствие температурных компенсаторов приводит к образованию неплотностей и попаданию воды в газ или к попаданию газа в воду. Поэтому теплообменники-перегре-

ватели и холодильники снабжают температурными компенсаторами чаще всего линзового типа.

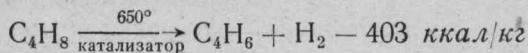
При недостаточной подаче воды не только повышается давление газа в системе, но и происходит неполное выделение из него смол, что может привести к попаданию конденсата в компрессоры. На линии от скрубберов и холодильников до компрессоров устанавливают сепаратор для отделения частичек жидкой смолы от газа. Смола так же, как и при производстве этилена, является легковоспламеняющейся жидкостью с температурой вспышки ниже 0°. Пожарная опасность цеха газоразделения и противопожарные требования изложены на стр. 87.

Бутилен, полученный в результате ректификации, поступает на дегидрирование для получения бутадиена.

2. Дегидрирование бутилена

Сущность процесса. Дегидрирование бутилена происходит при температуре 650° в присутствии специального катализатора, находящегося в реакторе. Реакторы, в отличие от подобных аппаратов процесса дегидрирования бутана, представляют собой аппараты периодического действия с неподвижным слоем твердого негорючего катализатора.

Кроме основной реакции дегидрирования



в реакторе протекают разнообразные промежуточные и побочные реакции, сопровождающиеся образованием легких, средних, тяжелых углеводородов и значительного количества твердых коксообразных частиц.

Получающийся контактный газ, в составе которого находится конечный продукт производства — бутадиен (дивинил) — направляют на разделение. Через некоторое время реактор останавливают на регенерацию катализатора, которую осуществляют продувкой горячего воздуха.

Принципиальная технологическая схема установки дегидрирования бутилена приведена на рис. 26.

Жидкий бутилен из цеха газоразделения подают в испаритель 1, в котором он испаряется за счет воды, имеющей температуру 80°. Пары бутилена проходят отбойник-перегреватель 2 и, нагретые до 50° при давлении 5 ата, попадают в огневую трубчатую печь 3. В трубчатой печи бутилен нагревается до 450° и затем поступает в смесительную камеру реакционного аппарата 4.

Для того чтобы реакция разложения шла с максимальным выходом дивинила и меньшим образованием твердых коксообразных и смолистых частиц, в смесительную камеру реактора подают большое количество перегретого до 780° водяного пара. Водяной пар снижает парциальное давление бутилена и дополнительно нагревает его. Перегрев водяного пара производят в радиантных трубах трубчатой печи 3.

Бутилен и водяной пар из трубчатой печи поступают в смеситель реактора и проходят сверху вниз через слой катализатора. В этот период и происходит процесс расщепления бутилена, который сопровождается поглощением некоторого количества тепла. Чтобы оборвать реакцию расщепления, контактный газ сразу же по выходе из реактора подвергают закалке, т. е. охлаждению водой до температуры 500° .

После закалки горячий контактный газ проходит котел-утилизатор 5 и при температуре 250° поступает в скруббер 6, орошаемый водой, а затем, охлажденный до 105° , проходит конденсатор 7

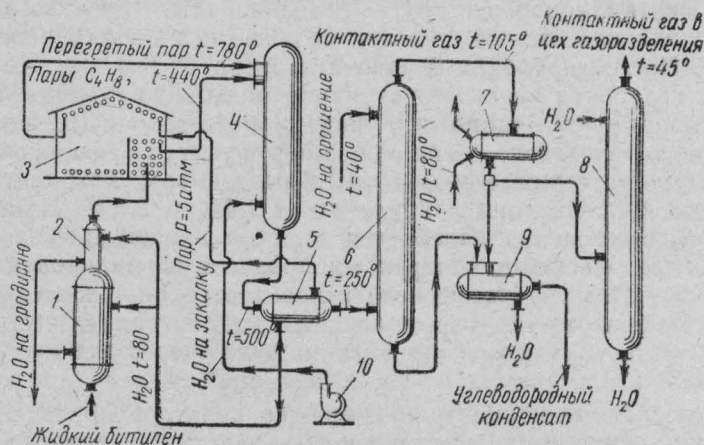


Рис. 26. Технологическая схема дегидрирования бутилена.

и конечный скруббер-холодильник 8. После этого контактный газ, охлажденный до 40° , подается в цех газоразделения для улавливания бутадиена и для его очистки.

Жидкую смесь из скруббера 6 и конденсат из аппарата 7 сливают в отстойник 9 для разделения углеводородного конденсата от воды. Воду подают насосом 10 на закалку контактного газа, а конденсат — на разделение.

Через восемь часов непрерывной работы реакторов их переключают на регенерацию катализатора. Отложения выжигают при температуре не выше 700° . Регенерационные газы выбрасывают наружу.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. В процессе дегидрирования бутилена обращаются такие огнеопасные газы, как бутилен, контактный и топливный (метано-водородная фракция) газы.

Бутилен имеет температуру кипения минус $6,3^{\circ}$, следовательно, при нормальных условиях это — газ, легко превращающийся в жидкость при охлаждении и сжатии. В газообразном состоянии бутилен бесцветен, имеет специфический запах углеводородных газов, тяжелее воздуха в 1,94 раза.

Сжиженный бутилен легче воды, его удельный вес при 20° равен 0,668. Низкая температура кипения бутилена характеризует его большую летучесть. Давление паров бутилена изменяется при изменении температуры примерно так же, как и давление паров бутана. Температура самовоспламенения бутилена плюс 439°. Горит бутилен синим не коптящим пламенем, выделяя при этом большое количество тепла. Теплота горения бутилена $Q_H = 10\,860$ ккал/кг. Пары бутилена с воздухом образуют взрывоопасные концентрации с пределами от 1,7 до 9,2% (по объему).

В состав контактного газа входят: бутилен, бутан, дивинил, пропан, пентан, водород и другие углеводороды. Кроме того, в его составе находится также большое количество водяного перегретого пара. После скруббера 6 и конденсатора 7 (см. рис. 26) контактный газ почти не содержит паров воды. Его пожароопасные свойства примерно такие же, как и пожароопасные свойства контактного газа после дегидрирования бутана, т. е. при обычной температуре он тяжелее воздуха в 1,8 раза, с воздухом дает взрывоопасные концентрации в пределах от 1,91 до 9,7%. Температура самовоспламенения колеблется в пределах 500—550°.

Наиболее опасными аппаратами процесса дегидрирования бутилена являются трубчатые печи и реакторы. При работе реактора могут образоваться взрывоопасные концентрации внутри его и могут быть случаи выхода газа наружу через неплотности и повреждения.

Взрывоопасные концентрации внутри реактора образуются по следующим причинам. Реактор представляет собой аппарат, останавливаемый через каждые 8 час. на регенерацию катализатора. К реактору подходят линии для подачи в него бутилена, водяного пара, воздуха, а также линии для отвода контактного газа и регенерационных газов.

В том случае, если при дегидрировании линии воздуха и линии регенерационных газов отключены от реактора негерметично, то бутилен или контактный газ будут проникать в эти линии и создавать взрывоопасные смеси. Взрывоопасные концентрации в реакторе могут образоваться в начальный период регенерации катализатора или при пуске реактора на дегидрирование после регенерации, если внутренний объем аппарата не продут: в первом случае от контактных газов, а во втором — от воздуха.

Негерметичное отключение линий подачи бутилена в реактор и линий, отводящих контактные газы из реактора, может привести к попаданию газа в аппарат при регенерации катализатора и вызвать в нем взрыв или горение газа.

Взрывы могут быть в линии регенерационных газов, если ее используют для стравливания избыточного давления в период дегидрирования бутилена.

Взрывы в линии регенерационных газов могут произойти также в первый период регенерации катализатора, если в аппарат подаются мало воздуха или катализатор сильно загрязнен отложениями. В этом случае идет процесс неполного горения с выделением го-

ющих газов, которые разбавляются воздухом и воспламеняются, попадая в линию регенерационных газов.

Для того чтобы не допустить взрывов в реакторе и в связанных с ним аппаратах, герметично отключают воздушную линию и линию регенерационных газов при дегидрировании, а бутиленовую линию и линию контактного газа — при регенерации катализатора. Герметичность отключения достигается установкой двух близко друг к другу поставленных задвижек, с подачей пара между ними. Если подача пара не предусмотрена, то участок трубы между задвижками должен иметь трубку, открывающуюся в атмосферу.

Перед регенерацией катализатора и после нее, внутренний объем реактора продувают водяным паром, предварительно спустив конденсат из паровой линии. Время продувки и давление пара устанавливают инструкцией.

Воздух, подаваемый на регенерацию катализатора, регулируют в зависимости от температуры в реакторе и от состава регенерационных газов. Дозировка воздуха производится автоматически регуляторами расхода.

Переключение реактора на регенерацию и на дегидрирование осуществляют применением системы автоматической блокировки открывания и закрывания задвижек, которая не дает возможности подать воздух внутрь реактора, если не отключена система подачи бутилена и система отвода контактного газа.

Для контроля за правильным чередованием фаз работы реактора в помещении КИП располагают принципиальную схему аппарата с оптической сигнализацией, показывающей положение задвижек в данный момент на всех главных линиях.

Вновь загруженный катализатор в реакторе подвергают активации непрерывной продувкой воздухом при температуре 700°. После активации внутренний объем продувают от воздуха водяным паром и только тогда подают бутилен.

Неплотности в реакторе и трубопроводах, а также повреждения в них могут проявиться от повышенных давлений и от перегрева стенок. Давление в реакторе может повыситься при нарушении режима работы трубчатой печи, при подаче водяного перегретого пара в большем количестве, чем необходимо при нарушении нормального режима охлаждения и конденсации контактного газа, при остановке компрессоров газоразделительного цеха, а также при попадании в реактор конденсата из паровой линии во время продувки его паром.

Выход бутилена наружу через неплотности и повреждения или прорыв контактного газа на участке печь — реактор приводит к их воспламенению, так как они нагреты выше температуры самовоспламенения, а на участке за реактором приводит к загазовыванию и к образованию взрывоопасных концентраций с воздухом.

Для того чтобы избежать образования повышенных давлений давление и температуру бутилена в трубчатой печи регулируют, используя для этого измерительные приборы и автоматические регуляторы подачи сырья, а также топлива к горелкам. На ли-

нии перегретого водяного пара устанавливают автоматический регулятор давления. Осуществляют контроль за температурой воды, подаваемой в скрубберы и конденсаторы, и систематически в установленные сроки очищают теплообменную поверхность от накипей и отложений. Трубопроводы контактного газа также очищают от отложений унесенной катализаторной пыли, смолистых соединений и полимеров дивинила.

На линиях подачи водяного пара устраивают приспособления для продувки их от конденсата.

Во избежание повышения давления в трубопроводах контактного газа и в реакторах на случай аварийной остановки компрессоров в цехе газовыделения, трубопроводы снабжают предохранительными клапанами с отводящими свечами и линиями ручного стравливания.

Не разрешается стравливать избыточное давление через регенерационный трубопровод, так как общий регенерационный коллектор цеха в этот момент может быть наполнен горячим воздухом, поступающим из другого реактора, в котором происходит активация катализатора или его регенерация.

Стравливание контактного газа следует производить через специальные стравливающие линии реакторов, которые подключают через огнепреградители к общезаводской факельной линии.

В случае, если останавливают компрессоры цеха газоразделения, то немедленно гасят форсунки трубчатой печи и прекращают подачу паров бутилена в трубчатую печь и в реактор. Об остановке компрессоров подают сигнал в цех дегидрирования.

Образованию неплотностей способствует также местный перегрев стенок реактора и прогар их. Перегрев стенок реактора и трубопроводов происходит, главным образом, в период регенерации, когда катализатор сильно ооксован или когда в реактор просачивается бутилен и там сгорает. Стенки реактора перегреваются и при нарушениях температурного режима в период дегидрирования.

Для того чтобы избежать сильного перегрева стенок и их прогара, внутреннюю поверхность реактора защищают футеровкой. Не допускают также превышения установленного температурного режима как при регенерации катализатора, так и в период дегидрирования.

Если во время работы внезапно остановились дымососы трубчатых печей, то немедленно выключают форсунки, так как в противном случае в борове и топке будут скапливаться горючие газы. Целесообразно подачу газа в горелки при остановке дымососов прекращать автоматически электромагнитным клапаном, который срабатывает в случае прекращения подачи электроэнергии к двигателям дымососов.

Основным средством тушения пожара на установке является водяной пар и распыленная вода. Трубчатые печи и реакторы оборудуют стационарной системой тушения водяным паром.

3. Разделение контактных газов. Пожарная опасность процесса

Контактные газы после дегидрирования бутана и бутилена направляют на установки газоразделения. На установках газоразделения, используя процессы абсорбции, десорбции, конденсации и ректификации, из контактных газов выделяют в первом случае бутан-бутиленовую, а во втором — бутилен-дивинильную фракции. Из указанных фракций бутилен выделяют водным раствором ацетона, а бутадиен — водно-аммиачным раствором уксуснокислой закиси меди. Для получения бутилена и дивинила в чистом виде их подвергают ректификации.

Бутан-бутиленовая фракция имеет, в среднем, следующий состав (в процентах по объему): бутилен — 84, бутан — 8,5, дивинил — 6 и т. д. Ее плотность по отношению к воздуху — 1,90. Пределы взрываемости в смеси с воздухом — 1,6—9%. Температура самовоспламенения 435°.

Бутилен-дивинильная фракция имеет, в среднем, следующий состав (в процентах по объему): бутилен — 70, дивинил — 24, бутан — 5 и т. д. Ее плотность по воздуху — 1,9. Пределы взрываемости с воздухом — от 1,8 до 9,2%, а температура самовоспламенения 430°.

Применяемый для улавливания бутилена из бутан-бутиленовой фракции 22%-ный водный раствор ацетона представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурными пределами взрываемости от минус 2 до плюс 20°.

Водно-аммиачный раствор уксуснокислой закиси меди, применяемой для улавливания бутадиена, не является горючей жидкостью, но аммиак, выделяющийся из раствора в закрытых емкостях, может создать с воздухом взрывоопасные концентрации.

Процесс газоразделения характерен тем, что многие аппараты и трубопроводы находятся под давлением до 14 атм, охлаждаются аммиаком или рассолами, а некоторые из них нагреваются до температуры 155°.

Пары и газы, обращающиеся на установке газоразделения, тяжелее воздуха и при утечке через неплотности в соединениях или при повреждениях могут скапливаться в пределах установки и образовывать взрывоопасные концентрации.

Нарушение плотностей аппаратов и трубопроводов возможно от повышенных давлений, химического износа материала, вибраций и от воздействия холода, т. е. от всех тех причин, о которых подробно говорилось в главе I.

Следует отметить, что наличие в углеводородной среде дивинила, способного самопроизвольно полимеризоваться, связано с возможностью забивания трубопроводов, трубок теплообменных аппаратов и колонн отложениями полимеров. При этом повышается сопротивляемость прохождению паровой фазы и возрастает давление, которое способствует выдавливанию прокладок и разрыву трубопроводов. Это особенно характерно для аппаратуры цеха разделения бутилен-дивинильной фракции.

Каждый цех газоразделения имеет свои насосные станции по перекачке жидких углеводородных газов. Утечки углеводородов из трубопроводов и насосов чаще всего бывают при появлении неплотностей во фланцевых и сальниковых соединениях.

По этой причине неоднократно возникали пожары.

Так, например, на одном из заводов у трубопровода на вводе в цех вырвало прокладку фланцевого соединения. Жидкий бутан-бутилен под давлением стал выходить на производственную площадку. Газовая волна распространилась в направлении работающих трубчатых печей, произошла вспышка, и газ загорелся.

Прогорели фланцы бутан-дивинильной линии и линии топливного газа, которые находились под давлением 5 атм. Огонь через оконные проемы проник внутрь цеха, где были расположены аппараты, находящиеся под давлением (теплообменники, абсорберы, ректификационные колонны). Создалась угроза взрыва аппаратов от чрезмерного нагревания.

Снизить давление не представлялось возможным, так как стравливающие линии оказались в зоне огня. Только интенсивное охлаждение аппаратов и переключение линий предотвратило аварию.

Это говорит о необходимости осуществления качественного монтажа и внимательного наблюдения за состоянием фланцевых соединений, а также за наличием исправно действующих предохранительных клапанов на аппаратах.

Для того чтобы уменьшить выход углеводородов через сальники насосов, используют водяное циркуляционное уплотнение набивки. При таком уплотнении отработанную воду вместе с углеводородами, попавшими в нее через неплотности сальников, сбрасывают в канализацию, в результате чего производственную канализацию загазовывают.

Поэтому рекомендуется воду от сальников насосов пропускать через испарители для выпаривания из нее углеводородов и выбрасывать газы через свечи в атмосферу. Аппараты установок, если это позволяет технология, следует размещать на открытых площадках и этажерках. Насосные станции при благоприятных климатических условиях лучше размещать не в здании, а под навесами.

Глава VI. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

В настоящее время для получения СК широко применяют различные мономеры и различные способы полимеризации, в том числе процессы сополимеризации бутадиена с различными винильными соединениями (стирол, акрилонитрил, α -метилстирол). Синтетические каучуки разделяют на две группы: каучуки общего, т. е. универсального назначения, и каучуки специального назначения.

К каучукам общего назначения относят: бутадиенстирольный, бутадиенметилстирольный, изопреновый и дивинильный каучуки.

К каучукам специального назначения относят: бутадиеннитрильный, хлоропеновый, полиизобутиленовый, бутилкаучук, силиконовые, полиуретановые и другие виды каучуков.

В народном хозяйстве наибольшее распространение получили бутадиенстирольные (дивинилстирольные) каучуки (СКС).

Наряду с бутадиенстирольными каучуками в значительных количествах выпускается бутадиенметилстирольный каучук (СКМС).

Промышленностью выпускается много видов бутадиенстирольных каучуков, отличающихся друг от друга содержанием стирола, температурными условиями полимеризации и вводимыми в латекс наполнителями (сажи, масла).

Благодаря достаточно хорошим эксплуатационным свойствам резин на основе бутадиенстирольных каучуков выработка его составляет более половины всего объема производства СК.

Процесс производства СКС в настоящее время является самым распространенным и весьма пожароопасным.

Именно поэтому ниже освещены технология производства бутадиенстирольного каучука (СКС) и его пожарная профилактика. Все остальные виды синтетических каучуков производятся в меньших количествах и хотя их технология также пожаро- и взрывоопасна, но она в книге не рассматривается, а лишь дано общее понятие об их пожарной опасности.

Процесс полимеризации мономеров может осуществляться в массе (блочный метод) или в водных эмульсиях.

Блочная полимеризация бутадиена является наиболее старым методом, разработанным еще С. В. Лебедевым. Процесс осуществляется в периодически действующих аппаратах — полимеризаторах при температуре 60—65° и давлении 7—8 атм в присутствии катализатора металлического натрия. Полимеризатор имеет диаметр 1,5 м, снабжен рубашкой для подогрева и охлаждения, а также снабжен внутренним стаканом, в который заливают бутадиен.

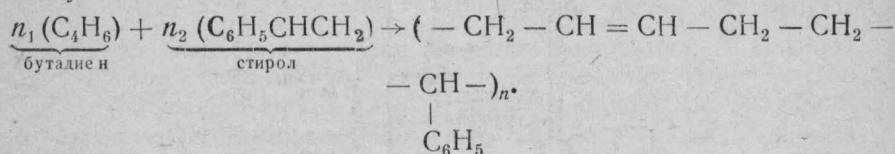
Полезный объем аппарата около — 1,7 м³. В стакане находится гребенка с катализатором. После загрузки полимеризатор нагревают до 35—40°. По окончании индукционного (скрытого) периода начинается полимеризация, сопровождающаяся самопроизвольным повышением температуры. В этот период аппарат охлаждают, а избыточное давление стравливают.

Процесс полимеризации продолжается около 24 час. После окончания полимеризации аппарат разгружают. Выход полимера составляет 95% от веса мономера, расход катализатора — около 0,005%. Данный способ полимеризации малопроизводителен, требует больших производственных площадей и весьма пожароопасен, так как кроме дивинила применяют в открытом виде металлический натрий.

Сейчас синтетический каучук получают преимущественно эмульсионной полимеризацией в водных или иных растворах. Этот способ особенно удобен тем, что позволяет вести процесс полимеризации непрерывно и осуществлять сополимеризацию двух и более мономеров.

При получении бутадиенстирольных (СКС) каучуков дисперсионной средой служит вода, тщательно очищенная от примесей,

инициатором — гидроперекись изопропилбензола или персульфаты, эмульгаторами — соли жирных кислот. Этот способ полимеризации, по сравнению с блочным, менее пожароопасен, более производительен, позволяет легко регулировать тепловой режим и дает возможность получать однородные полимеры высокой степени полимеризации. Химическая реакция процесса полимеризации следующая:



Молекула дивинилстирольного каучука имеет линейную структуру, молекулярный вес ее находится в пределах 80—100 тыс. Сополимеризация бутадиена со стиролом осуществляется при температуре 48—50° и давлении 6,5—8 атм или (что чаще) при температуре 0 ÷ 5°. Полимеризация при низких температурах дает каучуки лучшего качества (СКС-А). Охлажденные полимеризаторы осуществляют холодильным рассолом.

При эмульсионной полимеризации в реакцию вступает не весь мономер. Остатки его отгоняют, а полученный латекс коагулируют, и каучук выделяют из маточного раствора фильтрацией, одновременно формируя ленту из влажных частичек каучука. Полученную ленту каучука высушивают и вальцеванием превращают в однородную массу.

Таким образом, получение каучука из бутадиена и стирола состоит из следующих основных стадий: подготовка эмульсии, полимеризация, обработка латекса, выделение и обработка каучука.

Рассмотрим технологическую схему производства и пожарную опасность этих процессов.

1. Эмульсионная сополимеризация бутадиена и стирола

Сущность процесса. Бутадиенстирольный каучук получают различного состава в зависимости от соотношения мономеров в эмульсии. Соотношение мономеров может быть следующим по весу: бутадиен — 50—90%, стирол — 50—10%.

Процент стирола в каучуке указывается на его марке. Например, СКС-30А имеет в своем составе 70% бутадиена, 30% стирола и т. д.

Кроме того в состав эмульсии входят (исходя из суммарного веса мономеров): эмульгатор — 0,2—2%; стабилизатор — 2—5%; инициатор — 0,1—1,0%; регулятор степени полимеризации — 4—6%. Воду и мономеры берут примерно в отношении 1 : 1.

В процессе получения синтетического каучука в него могут добавлять, кроме вышеуказанных, другие вещества, улучшающие качество каучука. Так, например, в латекс могут добавлять 10—17% машинного масла. При этом получают маслонаполненный каучук (СКС-30АМ). Могут добавлять сажу, получая при этом

саженая наполненный каучук, используемый в резинотехнической промышленности.

Поточность технологического процесса видна из несколько упрощенной технологической схемы эмульсионной полимеризации бутадиена и стирола, приведенной на рис. 27.

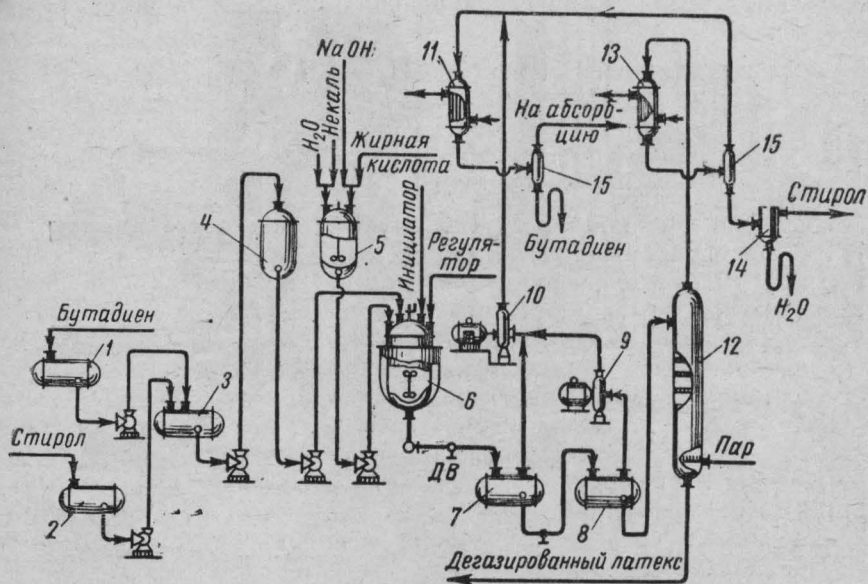


Рис. 27. Технологическая схема эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом.

Дивинил-ректификат из емкости 1 и стирол-ректификат из емкости 2 насосами в требуемой пропорции подают в смеситель 3. После интенсивного перемешивания мономеры закачивают в напорный бак 4.

В смесителе 5 готовят водную фазу, заливая в него очищенную воду, водный раствор некаля (алкилнафталинсульфокислота), олеиновую кислоту и едкий натр для ее омыления. Смесь мономеров и водную фазу в пропорции 1 : 1 непрерывно подают в первый аппарат 6 полимеризационной батареи. Полимеризационная батарея состоит из 12 полимеризаторов, включенных последовательно и соединенных между собой переточными трубами. Из первого аппарата эмульсия перетекает во второй, и так проходит все аппараты.

В первый, четвертый и восьмой полимеризаторы вводят инициатор. В качестве инициатора применяют 4%-ный водный раствор персульфата калия или, что чаще, раствор гипериза (гидроперекись изопропилбензола) в эмульгаторе. Во второй, пятый и девятый полимеризаторы подают раствор регулятора (5%-ный водный раствор дипроксиды). По мере прохождения водной эмульсии через каждый полимеризатор степень превращения мономеров

ров возрастает примерно на 5%, так что суммарная степень полимеризации достигает 55—60%. Общий вид батареи полимеризаторов показан на рис. 28.

Каждый полимеризатор представляет собой цилиндрический сосуд емкостью 8, 12 или 20 м³ с мешалками и рубашкой. Внутри

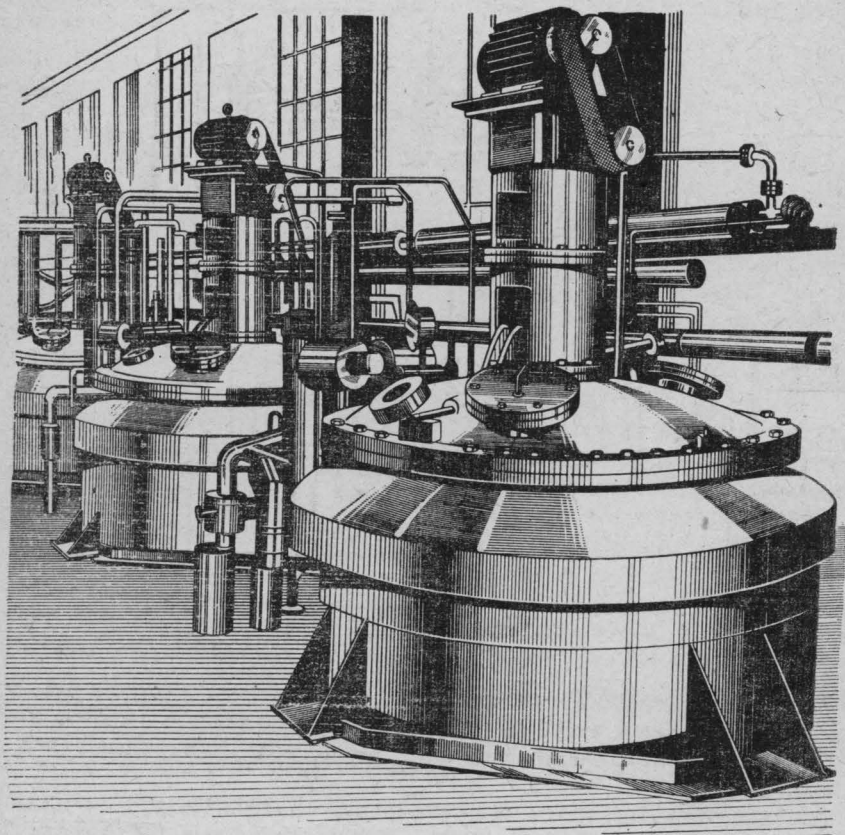


Рис. 28. Общий вид батареи полимеризаторов.

полимеризаторов расположены дополнительные поверхности охлаждения в виде змеевиков. Температуру в полимеризаторах поддерживают от 50 до 0° (в зависимости от марки каучука).

Латекс, полученный из последнего полимеризатора и содержащий до 55% полимера, после стабилизации неозоном Д (негорючее вещество) направляют в сборник 7 (см. рис. 27), в котором давление снижают до 0,2 атм, а затем в сборник 8, в котором давление еще меньше. При этом из латекса выделяют основное количество незаполимеризовавшегося дивинила, пары которого насосами 9 и 10 подают в конденсатор 11, в котором бутадиен сжижают под давлением 4 атм и вновь используют в производ-

Из сборника 8 латекс поступает в отпарную тарельчатую колонну 12, работающую под вакуумом. В этих условиях из латекса отгоняют пары оставшегося дивинила, стирола и воды. Пары стирола и воды поступают в конденсатор 13, неконденсирующиеся пары из сепаратора 15 поступают в конденсатор 11. Стирол из сепаратора 15 отделяют от воды в сепараторе 14 и направляют вновь в производство.

Из нижней части колонны получают освобожденный от мономеров (дегазированный) латекс, который насосом подают на узел коагуляции, куда одновременно с ним подают раствор хлористого кальция и 10%-ный раствор уксусной кислоты. Коагулированный латекс непрерывно подают на лентоотливочную машину, отжимают от воды и уплотняют пресс-валями. Затем влажную каучуковую ленту подают в паровые сушилки на сушку до влажности в 1%. Лента каучука из сушилки проходит ряд вальцев. При этом ее опудривают, наматывают рулонами по 50—100 кг и направляют на склад готовой продукции.

Причины возникновения пожаров и их предупреждение. Процесс полимеризации представляет значительную пожарную опасность, так как он связан с обращением большого количества сжиженного газа—дивинила и легковоспламеняющейся жидкости—стирола; кроме того, он связан с применением сильных окислителей—перекисей, а сам процесс полимеризации сопровождается выделением большого количества тепла, что может привести к самопроизвольному росту температуры и давления в аппаратах.

Бутадиен (C_4H_6) в нормальных условиях—газ, без цвета, со слабым запахом; в условиях производства—это жидкость с температурой кипения минус $4,3^\circ$. Пожароопасные свойства дивинила изложены выше.

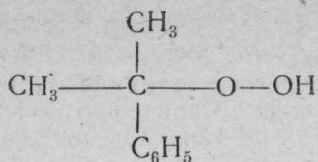
Стирол ($C_6H_5CHCH_2$)—легковоспламеняющаяся жидкость со специфическим запахом, легче воды и в воде не растворима. Удельный вес стирола— $0,9 \text{ кг/л}$. Пары стирола тяжелее воздуха в 3,59 раза.

Летучесть стирола сравнительно невелика, его температура кипения плюс $142,5^\circ$. Температурные пределы взрываемости паров стирола: нижний—плюс $25,5^\circ$, верхний—плюс 66° . Концентрационные пределы взрываемости паров в смеси с воздухом—от 1,1 до 6,1%. Температура самовоспламенения плюс 490° .

В условиях полимеризации стирол может быть нагрет выше температуры вспышки, но всегда ниже температуры самовоспламенения. Как и дивинил, стирол—диэлектрик благодаря наличию двойной связи способен полимеризоваться. Горит с выделением копоти, пламя темно-красное. Скорость выгорания при 20° равна $32,7 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$, при 40° — $42,6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$.

Гидроперекись изопропилбензола, или гипериз [$C_6H_5C(CH_3)_2OON$]
—вязкая маслянистая жидкость с удельным весом около единицы, не растворима в воде.

Структурная формула молекулы гипериза:



При перегонке под атмосферным давлением гипериз бурно разлагается. В отличие от многих гидроперекисей она не обладает взрывчатыми свойствами при ударах, но весьма нестойка при нагревании и при контакте с некоторыми веществами. Так, от нагревания до 120—125°, а также от действия энергичных восстановителей — кислот, щелочей, солей свинца, алюминия и окислов железа — она распадается с воспламенением, носящим характер взрыва.

На одном из заводов СК произошел взрыв, а вслед за этим и пожар, в результате ошибочного использования резинового шланга из под щелочи для перекачки гипериза. На заводах по производству гипериза происходили неоднократно взрывы от нарушения температурного режима.

Зная пожароопасные свойства веществ и режим работы аппаратов полимеризационного цеха, можно сделать заключение, что во всех аппаратах при нормальной работе концентрация паров выше верхнего предела взрыва, за исключением емкостей и мерников со стиролом, в которых при температуре воздуха выше 25° будет взрывоопасная смесь паров, а при более низких температурах концентрация паров стирола меньше нижнего предела взрыва.

Следовательно, наиболее характерной опасностью для цеха является утечка паров и жидких продуктов наружу из работающих аппаратов, а также образование опасных концентраций в периоды очистки аппаратов и их ремонта.

В процессе приготовления углеводородной эмульсии пожарная опасность может возникнуть в результате утечки мономеров из мерников при их переполнении или в результате образования неплотностей в аппаратах, трубопроводах и в сальниках насосов.

Во избежание переполнения, мерники оборудуют автоматическими регуляторами уровня. Дыхательные линии мерников и смесителей должны соединяться с цеховой газовой обвязкой через предохранительные клапаны. Дыхательные линии мерников со стиролом следует выводить за пределы цеха и защищать огнепреградителями. Для уменьшения потерь углеводородов и снижения пожарной опасности производственного помещения можно эксплуатировать мерники и смесители под защитой негорючего газа (азота), а лучше всего вместо мерников использовать насосы-дозаторы.

Наиболее опасной операцией этого цеха является приготовление раствора инициатора. Гидроперекись изопропилбензола обычно доставляют на заводы в металлических бочках, затем перекачивают ее в приемный резервуар емкостью 1—2 м³ и из него расходуют на приготовление раствора. Нарушение установленных

правил при закачке перекиси из бочек и расходовании ее, а также разливы перекиси на пол могут сопровождаться взрывами и пожарами.

Так, на заводе произошел взрыв емкости с гиперизом, в которую ошибочно закачали триэтанолламин¹. Бурная химическая реакция вызвала при этом не только разрушение самой емкости, но и ограждающих стен здания, а также производственных коммуникаций.

Раствор инициатора иногда смешивают со стиолом, но эта смесь перекиси с легковоспламеняющейся жидкостью представляет большую пожарную опасность. Более безопасно готовить 3—4%-ный раствор гипериза в водном растворе некаля (некаль представляет собой негорючее вещество).

Нельзя допускать изливы гипериза, пользоваться насосами и шлангами, не предназначенными специально для этих целей. Следует предохранять гипериз от нагрева и от соприкосновения с другими веществами.

После работы шланги необходимо промывать. Бочки из под гипериза сразу же отправляют на пропарку. Хранить гипериз в таре в производственном помещении нельзя.

Помещение, в котором готовят углеводородные смеси, относят по пожарной опасности к категории А, а по правилам устройства электроустановок — к классу В-Ia. От смежных цехов это отделение изолируют.

Приготовленные углеводородную и водную эмульсии подают в отделение полимеризации.

Основными аппаратами отделения являются полимеризаторы.

Полимеризаторы (рис. 29) представляют собой цилиндрические аппараты со стальными стенками (плакированными изнутри хромоникелевой сталью), снабженными съемной крышкой, крепящейся к корпусу болтами, мощной мешалкой с сальниковым уплотнением для вала, большим количеством разных люков и штуцеров для присоединения трубопроводов.

При большом количестве полимеризаторов не исключена возможность применения некачественных прокладок, ослабления фланцевых соединений и сальников. Это вызывает утечку паров или жидкости наружу, так как аппараты находятся под давлением 6,5—8 атм.

Утечки приводят к образованию местных взрывоопасных концентраций, которые при наличии источников воспламенения вызывают вспышки, а иногда и пожары.

На заводах СК не раз были вспышки паров в момент устранения неплотностей во фланцевых соединениях полимеризаторов при применении стального инструмента.

Необходимо очень внимательно проверять состояние прокладок и сальниковой набивки вала мешалки при сборке полимеризатора. Затяжку болтов и состояние всех соединений проверяют

¹ Водный раствор триэтанолламина применяют как активатор при производстве нитрильного СК.

испытанием на герметичность батарей или на герметичность отдельных полимеризаторов путем подачи азота под давлением

8 атм. Полимеризаторы считаются герметичными, если падение давления не превышает 1% (0,08 атм) за 8 часов испытания. Ликвидацию утечек путем подтягивания болтов производят только после снижения давления в аппарате. Чтобы исключить воспламенение выходящих паров от ударов инструмента при затяжке болтов, к месту утечки подводят струю азота.

Появлению неплотностей способствуют повышенные давления. Процесс полимеризации сопровождается выделением большого количества тепла и повышением температуры реагируемых веществ. О теплоте полимеризации дивинила можно судить по следующим данным С. В. Лебедева: при получении димера теплота полимеризации равна 222 ккал/кг; при получении полимера (нерастворимого) — 554 ккал/кг.

Теплота полимеризации стирола—220 ккал/кг. Естественно, что если это тепло своевременно не отводить, то температура в реакторе будет очень высокой. Рост температуры в полимеризаторе при-

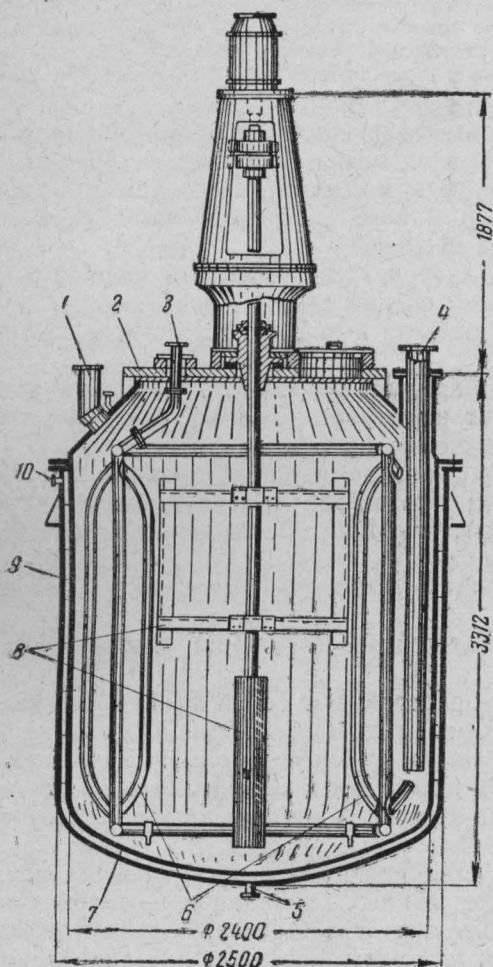


Рис. 29. Полимеризатор для эмульсионной полимеризации:

- 1 — труба для подачи эмульсии; 2 — крышка; 3 — линия подачи воды или рассола на охлаждение; 4 — линия отвода латекса; 5 — штуцер; 6 — трубки холодильника; 7 — рубашка; 8 — мешалка; 9 — корпус; 10 — вводы в рубашку.

водит к увеличению давления насыщенных паров бутадиена и стирола, к частичному разложению веществ, образующих газобразные продукты и увеличивающих давление в аппарате. Для охлаждения эмульсии до нормальной рабочей температуры полимеризаторы имеют рубашку 7 (см. рис. 29) и дополнительные трубчатые холодильники 6, через которые качают холодильный

рассол или холодную воду. Мешалка 8 способствует охлаждению жидкостей и предотвращает образование очагов местного перегрева.

Для удаления избыточных паров и газов полимеризаторы снабжают предохранительными клапанами и линиями ручного стравливания. Воздушки от предохранительных клапанов выводят за пределы производственного помещения, а линии ручного стравливания присоединяют к магистрали, идущей на факел.

Для контроля за температурой и давлением в полимеризаторах устанавливают соответствующие датчики, связанные с показывающими и самопишущими приборами дистанционного действия.

Температура и давление в полимеризаторе повышается при недостаточной подаче воды или холодильного рассола в систему охлаждения, при сильном загрязнении стенок корпуса и змеевиков отложениями полимеров, снижающими интенсивность охлаждения массы, а также при неисправном показании контрольно-измерительных приборов, датчики которых покрылись полимерами.

Во избежание этого контролируют температуру воды, подаваемую на охлаждение, или рассола в установленные инструкцией сроки очищают поверхности змеевиков и корпуса от полимеров. Большую опасность для аппарата представляют отложения полимеров в предохранительных клапанах и в линиях ручного стравливания, ибо в этом случае клапаны могут не сработать и через линию ручного стравливания избыток газов не удастся стравить.

Предохранительные клапаны и вентили ручного стравливания выполняют из алюминия или из другого материала, обладающего антиполимеризационными свойствами, или смазывают их поверхность антиполимеризаторами (ингибитором-смолой). Исправность клапанов и линий ручного стравливания систематически проверяют.

При отложении полимеров в рабочей линии нарушается нормальный процесс питания эмульсией всех полимеризаторов, поэтому батарея, кроме основной рабочей линии, имеет вторую линию. Рабочие линии позволяют прекратить питание любого полимеризатора в случае выключения его из батареи на ремонт или на чистку.

Рабочее давление в полимеризаторе выше, чем рабочее давление в системе охлаждения. При наличии неплотностей в корпусе аппарата или в трубчатом холодильнике мономеры могут попадать из полимеризатора в охлаждающую жидкость и создавать опасность в тех помещениях, в которых обрабатывают холодильные растворы. Во избежание этого следует проверять герметичность теплообменной поверхности полимеризаторов.

Взрывоопасные концентрации внутри полимеризаторов могут образоваться в периоды их остановки на чистку или на ремонт, при недостаточно герметичном отключении линий, при неполном удалении латекса из аппаратов или при отсутствии продувки их азотом.

Следует отметить, что конструкция полимеризаторов не обеспечивает полного удаления из них жидкости. После слива в них могут еще оставаться десятки (иногда до 100—130) килограммов латекса.

Такое количество жидкости продувкой удалить трудно, поэтому после вскрытия полимеризатора остатки ее извлекают вручную. Это является причиной образования взрывоопасных смесей внутри полимеризатора и источником загазованности производственного помещения парами дивинила и стирола.

Во избежание подобного явления полимеризаторы следует дополнительно оборудовать устройствами, обеспечивающими полное удаление латекса из аппарата до их вскрытия. Проще всего остатки жидкости окончательно удалять из аппарата выдавливанием их азотом.

На заводах СК происходили взрывы паровоздушных смесей внутри полимеризаторов от искр при ударе металла о металл и от переносных электроламп.

Так, на заводе синтетического каучука отключили полимеризатор от общей батареи на очистку и ремонт. Его освободили от эмульсии и продули азотом. Несмотря на это, в период очистки стенок полимеризатора вспыхнули пары бутана.

Причиной вспышки явилось повреждение переносной электролампы, которая была, в нарушение правил пожарной безопасности, открытого исполнения. Взрывоопасная смесь образовалась в результате того, что при отключении полимеризатора на одной из питающих линий не была поставлена заглушка.

Учитывая вышеизложенное, для обеспечения пожарной безопасности перед остановкой батареи или одного полимеризатора стравливают давление, сливают эмульсию, отключают заглушками все линии с огнеопасными продуктами и внутренний объем продувают азотом до полного удаления паров дивинила и стирола. Аппарат вскрывают осторожно без ударов. Поверхности очищают инструментами, не высекающими искр при ударах.

Искробезопасными могут являться инструменты, выполненные из фосфористой бронзы, латуни, сплавов алюминия (например, сплав АКМ-5-2 и Д-16). Искробезопасными являются также стали, содержащие 6—8% кремния и 2—8% титана. Однако такие сплавы очень тверды и не поддаются механической обработке.

Перед пуском в работу полимеризаторы промывают водой и испытывают на прочность, продувают от воздуха азотом и испытывают на герметичность. Испытание на герметичность следует проводить только азотом, использование для этой цели воздуха может привести к взрыву.

Продувку полимеризаторов азотом производят следующим образом: полимеризаторы, подлежащие включению в работу, соединяют в батарею, создают вакуум в 250—300 мм рт. ст., затем вакуум стравливают азотом до атмосферного давления. Это повторяют два раза. В третий раз создают вакуум и пускают батареи.

В процессе полимеризации, особенно при нарушении температурного режима, в некоторых случаях образуются так называемые термополимеры. Это губчатые, рыхлые вещества с открытыми не-

насыщенными связями, способные окисляться и самовозгораться на воздухе. Самовозгорание термополимеров может привести к вспышкам и даже к взрывам внутри остановленных и вскрытых полимеризаторов при наличии в них опасных паровоздушных концентраций.

Для того чтобы предотвратить образование термополимеров, применяют древесно-смолистые ингибиторы; исключают застойные места в аппаратах и трубопроводах; соблюдают установленный температурный режим работы.

Места, в которых замечают отложение термополимеров, целесообразно смазывать ингибитором. Кроме того, необходимо не реже одного раза в пять дней прокручивать все вентили и задвижки и не реже одного раза в месяц очищать рабочие и резервные линии.

Емкости следует очищать не реже одного раза в квартал.

В отгонных колоннах и в теплообменниках образуются продукты полимеризации, которые постепенно накапливаются в них. В результате роста они могут вызвать сильное давление на стенки, повредить вентили и разорвать трубопроводы.

Неплотности в этих аппаратах и повреждения в них могут привести к выходу в помещение большого количества паров дивинила и стирола, находящихся в недегазированном латексе и выделяющихся из него.

Для того чтобы устранить повышение давления в системе и чтобы устранить повреждения от отложений «набухающих» полимеров, аппараты отгонки мономеров систематически очищают.

Очистку аппаратов без нарушения нормального процесса работы цеха обеспечивают наличием двух параллельных блоков отгонки мономеров, из которых один почти всегда находится на очистке.

Подготовка блока к очистке и пуск его в эксплуатацию проводят с соблюдением всех правил, позволяющих исключить образование взрывоопасных концентраций паров бутадиена и стирола (см. приложение 2). Сборники латекса 8 (см. рис. 27) и трубопроводы до вакуум-насоса 9 находятся под разрежением. При наличии неплотностей в систему подсасывается воздух, что в некоторых случаях может вызвать образование опасных концентраций и самовозгорание термополимеров.

Для контроля за состоянием системы пары дивинила, поступающие на сжатие в компрессор, периодически проверяют на содержание кислорода или ведут непрерывный контроль при помощи автоматических газоанализаторов. При содержании кислорода более 2% определяют места подсоса воздуха. Чтобы давление в аппаратах отгонки мономеров не повышалось, их защищают предохранительными клапанами или гидравлическими затворами.

При наличии неисправностей в теплообменной поверхности конденсаторов 11 дивинил, находящийся под давлением 4 ати, просачивается в межтрубное пространство и попадает в воду. Вода из холодильников 11, 13 и сепараторов 14, 15 с наличием ди-

винила и стирола, попадая в канализацию, может вызвать в ней взрывы и пожары. Чтобы этого избежать, воду перед сбросом в канализацию пропускают через испарители для отгонки углеводородов. Выделяющиеся газы отводят через воздушники за пределы помещения. Отсутствие воздушники или неправильное их выполнение может привести к опасным последствиям.

Так, на заводе СК неисправность холодильника привела к утечке дивинила в воду. Вместе с водой дивинил попал в испаритель, стал испаряться, заполняя помещение. Помещение испарителей примыкало к электроподстанции и имело траншею с электрокабелем, соединяющую эти два помещения. Подстанция работала без подпора воздуха. Пары дивинила попали в траншею, из нее в помещение подстанции и воспламенились от открытого электрооборудования. Вспышка паров в подстанции вызвала взрыв в помещении испарителей.

Значительную пожарную опасность представляет недегазированный латекс, так как в нем содержится до 40% (от начального количества маномеров) свободного дивинила и стирола. Подача недегазированного латекса в открытые емкости для дегазированного латекса приведет к выходу наружу паров дивинила и к их воспламенению с последующим горением каучука. Такие случаи в практике эксплуатации заводов СК имели место.

Пожар возник в емкости дегазированного латекса, расположенной под навесом перед цехом коагуляции. На стенках емкости и на ее крышке находился толстый слой отложившегося каучука. Емкость была снабжена постоянно открытым люком; вблизи люка на площадке был расположен электромотор открытого исполнения.

Нарушая требования пожарной безопасности, оператор по гибкому шлангу, опущенному вниз через горловину, стал подавать в емкость недегазированный латекс. При этом внутри емкости образовалась смесь паров с воздухом концентрацией выше верхнего предела взрыва. При выходе смеси через горловину емкости наружу пары воспламенились от электромотора.

Интенсивность горения непрерывно нарастала, так как горячие стенки емкости разлагали полимер, отложившийся на них. Пожар был ликвидирован водой.

Все помещения цеха полимеризации по пожарной опасности относятся к категории А, а по правилам устройства электротехнических установок — к классу В-1а.

2. Коагуляция латекса, формование ленты и сушка каучука

Процессы коагуляции латекса и формования ленты каучука пожарной опасности не представляют; так как дегазированный латекс содержит от 50 до 88% воды, которая при этом процессе отделяется от каучука; кроме того, лента каучука очень влажная.

Сушка ленты каучука и его крошки производится воздухом, нагретым от паровых калориферов до температуры 70—145° в четырехходовой сушилке. При нормальной скорости движения ленты каучук высушивают за 30—45 минут, не изменяя при этом его свойств.

Слишком медленное движение ленты, обрыв ее, а также загрязнение сушилки крошкой ленты и ее обрывками приводят к длительному воздействию высокой температуры на каучук; в результате происходит деструкция каучука и разложение его, которые сопровождаются выделением горючих газов; кроме того, соз-

даются благоприятные условия для развития процессов самовозгорания.

Если обрыв ленты каучука совпадает с нарушением температурного режима сушки или с прекращением подачи в сушилку свежего воздуха, то концентрация газов повышается и в некоторых случаях может достичь опасных пределов. Надо иметь в виду, что при сушке каучука выделяется небольшое количество паров адсорбированного дивинила, а также стирола.

При работе сушилки поддерживают установленные температуры по зонам: первая зона — 140° , вторая — 120° , третья — 110° и четвертая — 90° . Для регулирования температуры применяют автоматические регуляторы с установкой регулирующего органа на паровых линиях. Чтобы избежать обрыва ленты каучука, скорость ее движения ограничивают. Внутренний объем сушилки систематически очищают от просыпавшихся крошек ленты каучука и их обрывков.

При сушке крошки, во избежание процессов самовозгорания, толщину ее слоя предусматривают не выше 75—80 мм, а длительность сушки не должна превышать времени, установленного инструкции. Температура при сушке крошки каучука не должна быть выше 120° . Помещение цеха выделения каучука и обработки его по пожарной опасности относят в категории В, а по правилам устройства электротехнических установок — к классу П-Па.

При тушении пожаров в цехе полимеризации каучука и сушилки его используют азот, водяной пар, распыленные и компактные струи воды, пену, асбестовые покрывала и песок, тальк или мел. Чтобы ликвидировать загорания в сушилках, их оборудуют стационарной системой тушения паром.

Готовый продукт производства — синтетический бутадиен, стирольный каучук (СКС) — является горючим веществом. Его удельный вес равен 0,95. При воздействии высокой температуры каучук воспламеняется и горит, выделяя большое количество тепла и продуктов горения. Теплота горения каучука составляет 10800 ккал/кг, т. е. в два с половиной раза больше, чем теплота горения древесины.

От выделяющегося тепла масса каучука интенсивно разлагается, выделяя при этом большое количество паро-и газообразных веществ, что вызывает образование длинных языков пламени и темно-серого дыма с запахом горячей резины. Скорость выгорания каучука по исследованиям ЦНИИПО составляет 21—35 кг/м²·час, т. е. каучук горит сравнительно медленно, горение может продолжаться долгое время. Некоторые сорта каучуков при горении плавятся и, растекаясь по поверхности, увеличивают очаг горения.

При медленном нагревании каучук претерпевает ряд изменений. Уже при температурах несколько выше 100° начинаются процессы разложения; так, при температуре 150° каучук заметно разлагается, образуя при этом значительное количество горючих веществ. При температуре 200—220° количество выделяющихся

газов достаточно для образования горючих концентраций в смеси с воздухом. При температуре 300° количество образующихся продуктов разложения составляет 56,7% от первоначального веса образца.

В смеси с воздухом продукты разложения каучука образуют взрывоопасные концентрации, поэтому нельзя хранить каучук в подвалах и в помещениях с недостаточным доступом воздуха.

По данным ЦНИИПО температура самовоспламенения дивинилстирольных каучуков колеблется в пределах 400—450°.

Несмотря на то, что бутадиенстирольные каучуки имеют относительно высокую непредельность, они практически не обладают склонностью к самовозгоранию как при хранении, так и при использовании. Это объясняется наличием в каучуке антиоксидантов (неозон-Д) и сравнительно плотной массой его, особенно при отсутствии каких-либо твердых наполнителей.

Отсутствие в составе каучука неозона-Д и введение в него твердых наполнителей (30—40%) делают каучук склонным к самовозгоранию. Недостаточное количество неозона-Д может проявиться при длительном воздействии температур выше 100° (например, при сушке каучука).

Ликвидировать горение каучука затруднительно из-за большого количества едкого дыма, высокой температуры и из-за плохой смачиваемости его водой.

Каучук тушат крупнокапельными водяными струями. Интенсивность подачи воды при этом должна быть не ниже $0,12 \text{ л/м}^2 \cdot \text{сек}$. Вода должна покрывать всю площадь горящего каучука. Склады каучука необходимо спринклеровать.

По пожарной опасности склады относятся к категории В, а по правилам устройства электротехнических установок — к классу П-IIа.

Хранить каучук необходимо штабелями в изолированных отсеках склада не ниже второй степени огнестойкости. Нормы, организация хранения и требования к конструкциям и планировке складов синтетического каучука даны в приложении 3.

3. Краткие сведения о получении других видов каучуков

Кроме бутадиенстирольных каучуков, наша промышленность производит большое количество других каучуков общего и специального назначения.

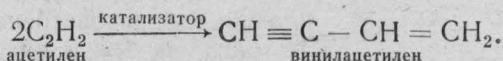
Большой интерес представляет новый вид синтетического каучука, так называемый полидивинильный каучук (СКД) регулярного строения, т. е. правильного или регулярного строения молекулы.

Он обладает большой усталостной прочностью, эластичностью, высокой морозостойкостью, износоустойчивостью и низким теплообразованием, что весьма важно для изготовления шин. Установлено, что СКД превосходит по своим свойствам натуральный и дивинилстирольный каучук на 35—40%. Сырьем для изготовле-

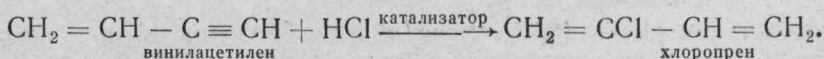
ния СКД является дивинил, пожароопасные свойства которого были изложены ранее. Металлоорганические катализаторы, применяемые в процессе полимеризации, самовоспламеняются на воздухе и при контакте с водой.

В кабельной промышленности, при производстве масло- и бензостойких резиновых изделий, для нанесения антикоррозионных покрытий используют хлоропреновый каучук. В шинной промышленности этот вид синтетического каучука пока не применяется.

Хлоропреновый каучук — продукт полимеризации хлоропрена. Хлоропрен ($\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$) представляет собой подвижную бесцветную жидкость с температурой кипения $59,4^\circ$. Это — легковоспламеняющаяся жидкость, имеющая температуру вспышки минус 15° , нижний концентрационный предел взрыва — 1,6, а верхний — 8,6%. Хлоропрен получают из ацетилена, который пропускают через водный раствор катализатора. При этом образуется винилацетилен по следующей реакции:



Винилацетилен — жидкость, имеющая температуру кипения плюс $5,1^\circ$. Температура вспышки винилацетилена равна минус 66° , нижний предел взрываемости паров — 2,1%, верхний предел — 22,9%. Полученный винилацетилен далее подвергают гидрохлорированию соляной кислотой в присутствии катализатора и получают хлоропрен:



Хлоропрен полимеризуется в массе или в эмульсии при температуре 40° . Коагуляция латекса осуществляется вымораживанием: каучук из латекса выделяется в виде тонкой пленки на охлаждаемой поверхности вращающегося барабана. Для вулканизации хлоропренового каучука применяют не серу, а окислы поливалентных металлов.

Технологический процесс производства хлоропренового каучука на всех стадиях является пожаро- и взрывоопасным. Это объясняется пожаро- и взрывоопасными свойствами ацетилена, винилацетилена, хлоропрена, а также свойствами образующихся побочных продуктов (дивинилацетилена, дихлорида, высших полимеров).

Весьма опасным является нарушение установленного режима температур и давления в аппаратах и в трубопроводах. Так, при повышении температуры или давления могут протекать экзотермические процессы полимеризации, вызывающие взрывной распад ацетилена. Температуры, при которых скорости полимеризации вызывают взрывной распад ацетилена, зависят от давления. На рис. 30 приведена кривая, характеризующая границы взрывного распада ацетилена в зависимости от температуры и давления.

Из графика видно, что при давлении в системе, равном 1 ати, достаточно нагреть ацетилен до 625°, чтобы начался его взрывной распад, а при давлении 2,5 ати такой опасной температурой будет 550°. Процессы полимеризации ацетилена в присутствии металлов или в присутствии других катализаторов могут начаться уже при температуре 250—275°; тепло, выделяющееся при этом, способно нагреть газ до температуры взрывного распада. Специфическим затруднением, возникающим при переработке этого каучука, является коррозия аппаратов, в результате действия небольших количеств HCl, выделяющихся из него при повышенной температуре.

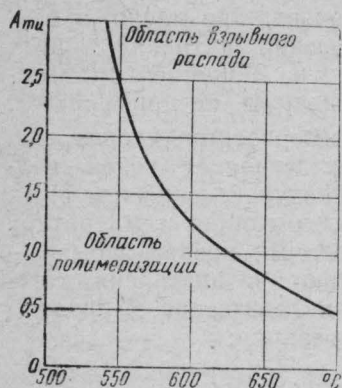
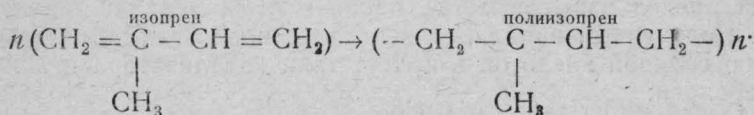


Рис. 30. Границы перехода полимеризации ацетилена во взрывной распад.

Крупным достижением последних лет является разработка способа получения изопренового каучука (СКИ). Этот каучук, как и натуральный, является полимером изопрена.

Полимеризация изопрена производится при температуре 30—40°:



в присутствии лития (35% смеси лития с вазелином) или комплексных соединений триалкилалюминия с галогенидами металлов переменной валентности. Благодаря идентичности структуры полиизопреновый каучук по свойствам не уступает натуральному каучуку.

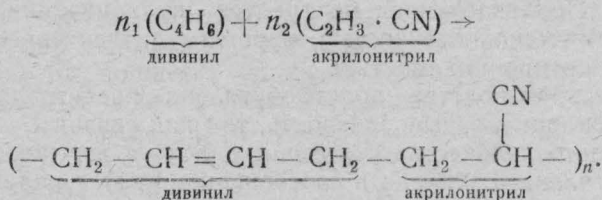
Изопрен представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой кипения 32,6°, ее вес по отношению к воде составляет 0,68. Пары изопрена с воздухом образуют взрывоопасные концентрации в пределах от 0,4 до 6,2%, что соответствует температурным пределам воспламенения от минус 72 до минус 30°. Температура самовоспламенения плюс 360°. Изопрен получают путем дегидрирования изопентана, т. е. аналогично способу получения бутадиена дегидрированием бутана и бутилена. Пожарная опасность этих процессов во многом аналогична пожарной опасности процессов дегидрирования бутана и бутилена.

Литий (Li), применяющийся при полимеризации изопрена, является щелочным металлом и обладает примерно такими же пожароопасными свойствами, как натрий (Na) и калий (K). Хотя химическая активность лития несколько меньше химической активности калия и натрия, литий так же, как калий и натрий, легко окисляется кислородом воздуха и загорается при небольшом нагревании. Сгорая, Li образует нормальный окисел (Li₂O), тогда

как Na и K образуют перекиси. Литий энергично взаимодействует с галогенами, особенно с хлором и фтором.

При взаимодействии лития с влажными материалами или с водой выделяется водород и тепло, достаточное для воспламенения лития и водорода. Использование катализаторов в виде комплексных соединений также связано с возможностью их самовозгорания при получении и при применении, так как эти катализаторы обладают пирофорными свойствами.

Бутадиеннитрильный каучук (СКН) получают сополимеризацией бутадиена (дивинила) с нитрилом акриловой кислоты:



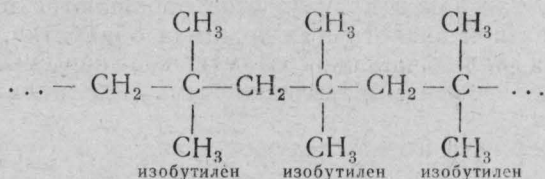
При введении в макромолекулу полибутадиена нитрильных групп резко уменьшается набухание полимера в маслах и бензине. Резины из этих каучуков отличаются большой стойкостью к действию нефтепродуктов.

Пожарная опасность производства бутадиеннитрильного каучука аналогична производству бутадиенстирольного каучука.

Следует учитывать, что нитрилакриловая кислота (НАК) является легковоспламеняющейся жидкостью и обладает ядовитыми свойствами. Предельно допустимая концентрация НАК в воздухе помещения по санитарно-техническим нормам составляет 0,0003 мг/л.

Температура кипения нитрилакриловой кислоты равна 78°, температура вспышки паров — минус 5°. Концентрационные пределы взрываемости паров в смеси с воздухом — от 1,8 до 15%. При горении НАК выделяется большое количество тепла (теплота горения 8222 ккал/кг), продукты разложения могут содержать пары синильной кислоты.

Полиизобутиленовый каучук получают полимеризацией чистого изобутилена. Каучук не содержит двойных связей, он имеет следующее строение:



Изобутилен представляет собой газ, почти в два раза (1,94) тяжелее воздуха, нижний предел взрыва его в смеси с воздухом — 2%. Для полимеризации изобутилена используют катализаторы — фтористый бор или хлористый алюминий. Катализаторы очень

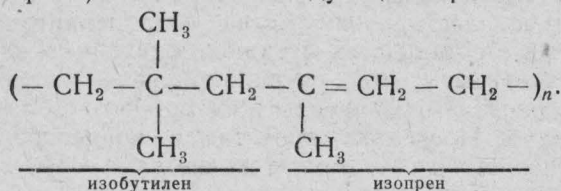
активны, и полимеризация протекает быстро с выделением большого количества тепла, что повышает давление.

Для того чтобы своевременно отвести тепло, выделяющееся при реакции, и получить качественный, высокомолекулярный каучук, процесс полимеризации проводят при температуре минус 100°, применяя для охлаждения испаряющийся жидкий этилен (температура кипения минус 104°). Испарение сжиженного этилена, позволяет иметь температуру в полимеризаторе не выше минус 104°.

По окончании полимеризации этилен отгоняют, конденсируют и снова используют в качестве растворителя мономера при полимеризации. Полиизобутилен не требует вулканизации, обладает высокой химической стойкостью, хорошим диэлектрическим свойством и газонепроницаемостью.

Процесс производства полиизобутилена представляет значительную пожаро- и взрывоопасность, так как связан с использованием большого количества сжиженных огне- и взрывоопасных газов (изобутилена и этилена в соотношении 1 : 1) с наличием мощных холодильных установок, компрессорных и насосных станций.

Примерно по такой же схеме, как и полиизобутилен, получают бутилкаучук. Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена (99—95% изобутилена и 1—5% изопрена). Он имеет следующее строение:



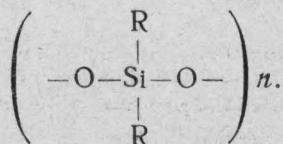
Сополимеризация мономеров протекает в среде хлористого метила при давлении 0,5—0,6 *ати*.

Температурные режимы полимеризации и катализаторы такие же, как и при полимеризации изобутилена. Для предварительного охлаждения используют аммиак, а для окончательного — сжиженный этилен. Бутилкаучук обладает большой химической стойкостью, морозостойкостью и теплостойкостью.

Пожарная опасность технологического процесса примерно такая же, как и пожарная опасность при получении полиизобутиленового каучука, так как в производстве обращаются почти одни и те же вещества при аналогичных режимах обработки.

Производятся также высокомолекулярные кремний-органические соединения, называемые силиконовыми или полисилоксановыми каучуками.

Их общая формула имеет следующий вид:



Они обладают наиболее высокой теплостойкостью (выдерживают без существенных изменений нагревание до 250—300°) и высокой морозостойкостью (сохраняют эластичные свойства при температурах до минус 100°), но механические свойства их ниже, чем механические свойства других каучуков.

Сырьем для получения таких каучуков служат кремний-органические жидкости типа диметилдихлорсилана. В результате гидролиза мономера и последующего процесса поликонденсации, протекающего при 20°, образуется каучук.

Катализаторами служат кислоты или основания. Диметилдихлорсилан представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки 9°, температурные пределы взрываемости — от 9 до 62°, концентрационные пределы взрываемости — от 0,5 до 3,7%. При горении таких продуктов выделяется значительное количество тепла (3500 ккал/кг) и мелкодисперсная окись кремния в виде тонкого белого порошка, вредно действующая на дыхательные пути человека.

Разработана технология полисульфидных (тиоколы) и полиуретановых каучуков. Полисульфидные каучуки получают поликонденсацией дихлорпроизводных углеводов и полисульфидов натрия или калия. Полиуретановые каучуки получают взаимодействием адипиновой кислоты с небольшим избытком этиленгликоля и с диизоцианатами. Высокая износостойчивость является характерной особенностью полиуретановых каучуков; она в несколько раз превышает натуральный каучук. Производство тиоколов и полиуретанов также представляет значительную пожарную опасность, так как применяемое сырье и промежуточные продукты представляют собой огнеопасные жидкости или горючие твердые вещества (табл. 6).

Таблица 6

Пожароопасные свойства мономеров

Вещества	Температура кипения, град.	Температура вспышки, град.	Температурные пределы взрываемости, град.		Пределы взрыва	
			нижний	верхний	верхний	нижний
Диметилдихлорсилан .	70,5	9	+9	62	0,5 г/л	3,7 г/л
Метилтрихлорсилан .	67	8,3	+8,3	51	0,7	3,5 "
Адипиновая кислота .	152 (плавление)	219	—	—	3,9%	7,9%
Этиленгликоль	198	120	112	124	3,8%	6,35%
α-метилстирол	161	38	38	67	0,85%	3,4%

Достигнутые в последние годы значительные успехи в области органического синтеза дают возможность еще больше расширить ассортимент синтетических каучуков и использовать для их получения новые виды исходного сырья.

Во многих случаях процессы производства новых видов синтетических каучуков связаны с использованием легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, пожароопасные свойства которых не всегда бывают известны. В этом случае для оценки жидкостей можно использовать следующий метод, дающий вполне достоверные результаты. Зная химическую формулу соединения, определяют число пожароопасности вещества K из выражения:

$$K = 4C + 1H + 4S - 2O - 2Cl - 3F - 5Br,$$

где C, H, S, O, F, Cl и др. — количество атомов, входящих в состав молекулы вещества.

Если величина K меньше 0, это значит, что данная жидкость не горит. Для всех горючих жидкостей K больше 0.

Зная величину K , можно найти температуру вспышки и нижний концентрационный предел взрыва, %:

$$t_{всп} = t_{кип} - 18 \sqrt{K};$$

$$C_{н. п. в} = \frac{44}{K} \%,$$

где $t_{кип}$ — температура кипения жидкости, град.

Так, например, для α -метилстирола C_9H_{10} , имеющего $t_{кип} = 161^\circ$, число опасности K будет равно:

$$K = 4C + 1 \cdot H = 4 \cdot 9 + 1 \cdot 10 = 46,$$

тогда

$$t_{всп} = t_{кип} - 18 \sqrt{K} = 161 - 18 \sqrt{46} = 39^\circ,$$

$$C_{н. п. в} = \frac{44}{K} = \frac{44}{46} = 0,96\%$$

(по справочным данным для α -метилстирола $t_{всп} = 38^\circ$;

$$C_{н. п. в} = 0,85\%).$$

Классификация помещений по пожарной опасности при производстве различных видов каучуков представлена в приложении 7.

Глава VII. ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ГЕНЕРАЛЬНОМУ ПЛАНУ И К ОТДЕЛЬНЫМ УСТАНОВКАМ ПРЕДПРИЯТИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

При проектировании предприятий органического синтеза необходимо учитывать наравне с чисто технологическими требованиями также и условия пожарной безопасности. В случае невыполнения этого отдельные установки предприятий будут представлять значительную опасность для соседних установок, а предприятие в целом опасно для промышленных объектов и населенных пунктов, расположенных поблизости.

При возможных авариях и пожарах пары и газы, разливающиеся жидкости, а также продукты горения могут достигать смежных объектов и вызывать там отравление и пожары.

В свою очередь, соседние объекты могут быть опасными для предприятий органического синтеза. Поэтому при проектировании генеральных планов, отдельных производственных блоков и установок, строительных конструкций, санитарно-технического оборудования, электрооборудования и водоснабжения необходимо строго руководствоваться общесоюзными противопожарными нормами и техническими условиями, а также специально разработанными институтом «Гипрокаучук» нормами для этих предприятий¹.

Площадку для предприятия выбирают вблизи от сырьевой базы, а также вблизи от источников воды; при этом учитывают рельеф местности, направление господствующих ветров и требуемые противопожарные разрывы от смежных населенных пунктов и от промышленных объектов.

При разработке генерального плана расстояние от заводских зданий, сооружений и установок до ближайших жилых и общественных зданий принимают не менее установленных санитарными нормами (СНиП II-М. 1-62). По условиям пожарной безопасности эти расстояния должны быть от зданий, сооружений и установок с производствами категорий А и Б не менее следующих значений: до жилых домов—300 м, а до общественных зданий и детских учреждений—500 м. Расстояние от зданий, сооружений и установок категории В принимают не менее 200 м. Расстояние от сооружений и установок категории А, Б и В до границ соседних предприятий должно быть не менее 200 м.

Территория заводской площадки должна быть по возможности ровной. Она не должна иметь естественных условий, способствующих скоплению паров и газов при эксплуатации производственных установок.

Чтобы обеспечить хорошие условия для проветривания заводской площадки и для быстрого прибытия аварийных и пожарных подразделений к любой установке, территорию заводов разделяют системой заводских улиц на прямоугольные кварталы. Ширину магистральных улиц принимают не менее 30 м, а второстепенных—20 м.

Внутризаводские дороги и проезды располагают на расстоянии не менее 5 и не более 30 м от зданий и наружных технологических установок. Так же, как и на нефтезаводах, принимают меры к тому, чтобы разлившиеся жидкости не попадали на дорогу и не могли мешать движению пожарных машин.

Здания, сооружения и установки размещают на заводской площадке с учетом выделения родственных (по эксплуатационным признакам и по пожарной опасности) обособленных зон.

Первая зона—сырьевые и товарные емкости (резервуары, цистерны, насосные, газгольдеры; вторая зона—производственные

¹ Противопожарные нормы и технические условия строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта. Госхимиздат, 1959.

цехи и установки (здания, сооружения, промежуточные емкости, насосные и т. п.); третья зона — вспомогательные, подсобные цехи и склады (механические мастерские, ТЭЦ, подстанции, склады, оборудование); четвертая зона — административно-хозяйственные

здания (заводоуправление, гаражи, пожарные части, столовые и т. д.).

При размещении указанных зон на площадке завода учитывают их пожарную опасность, а также рельеф местности и направление господствующих ветров. Зону сырьевых и товарных емкостей размещают в наиболее низкой части территории завода, а зоны подсобных и административных зданий и сооружений — в наиболее высокой части и с наветренной стороны. Здания административно-хозяйственной зоны размещают обычно вне территории завода.

Наиболее специфичной и характерной для заводов органического синтеза является зона производственных цехов и установок.

Здания и сооружения на территории производственной зоны размещают с таким учетом, чтобы

обеспечить условия для хорошего проветривания. Лучше всего принять строчную застройку, располагая здания и установки длинной стороной по направлению действия господствующих ветров, как показано на рис. 31.

Внутри производственной зоны здания и сооружения размещают отдельными технологическими блоками (блок цехов производства СК, блок цехов производства синтетического спирта, блок цехов производства стирола и т. д.). Расстояние между технологическими блоками по условиям пожарной безопасности принимают 40 м. Расстояние между производственными цехами и отдельными установками категории А и Б в технологическом блоке принимают не менее указанных в табл. 7. СНиП II-М. 1-62.

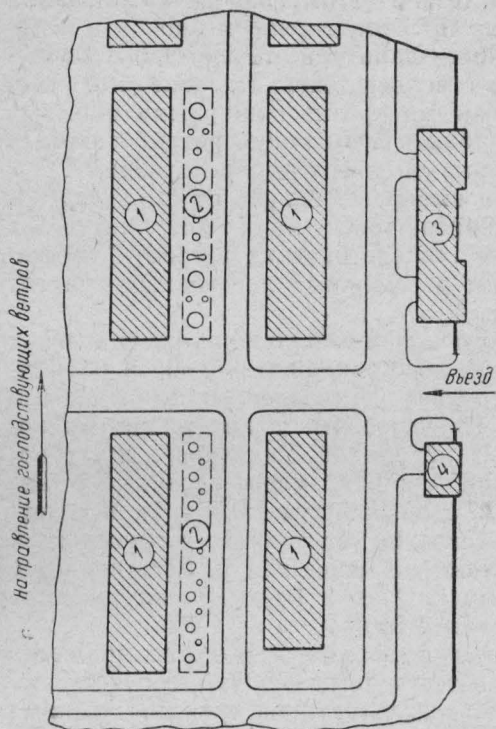


Рис. 31. Размещение зданий и сооружений с защитой территории от огнеопасных паров и газов:

1 — производственные здания; 2 — площадки открытых аппаратов; 3 — здание заводоуправления и газоспасательной службы; 4 — проходная.

Обычно это расстояние принимают не менее 10 м при длине здания 100 м и увеличивают на 5 м для каждого последующих 100 м длины здания.

Многие установки заводов органического синтеза имеют аппараты огневого действия (печи, кубы, реакторы, топки высокого давления и др.), представляющие повышенную опасность для соседних аппаратов, сооружений и зданий. В этом случае противопожарные разрывы принимают не менее тех, которые указаны в табл. 7.

Таблица 7

Противопожарные разрывы от огнедействующих аппаратов до соседних сооружений

От огнедействующих аппаратов	Расстояние, м
До технологического оборудования, расположенного вне здания:	
при давлении в системе аппаратов и коммуникаций до 0,7 ати	10
то же, от 0,7 до 6 ати	15
то же, свыше 6 ати (испарительные установки, колонны тяжелой фракции и т. п.)	20
До зданий технологического назначения (насосных КИП)	10/8*
До зданий для газовых компрессоров	20

* В числителе расстояние до стен с проемами, в знаменателе — до глухой стены здания.

Производственные аппараты огневого действия следует размещать форсунками в сторону, противоположную ближайшим огнеопасным аппаратам и установкам. Между печами и открытыми установками соседних цехов целесообразно размещать закрытые производственные здания.

Противопожарные разрывы от производственных установок до общезаводских факельных установок, а также требования к их устройству и эксплуатации даны в приложении 4.

Весьма желательно производственные аппараты размещать на открытых площадках или на этажерках. При проектировании новых заводов и установок это требование осуществляют на практике. В этом случае расстояние между зданиями цехов категории А и Б и технологической аппаратурой, размещаемой вне помещения на собственных фундаментах, на площадках и специальных конструкциях, принимают, исходя из условий монтажа оборудования, естественной освещенности и вентиляции цеха. Если эти условия не требуют больших расстояний от здания, то разрыв принимают не менее 1 м (при глухой стене здания) и 4 м (при наличии в стене проемов).

Бурное развитие промышленности органического синтеза и рост мощности производства вызвало необходимость увеличения производительности отдельных установок и укрупнение технологических блоков. Стремление снизить капитальные затраты на строительство и создать условия, облегчающие и упрощающие обслуживание установок, требуют осуществлять максимально возможную блокировку цехов и применять новые решения по компоновке аппаратов.

В настоящее время нередко можно встретить совмещение в одном здании насосных и компрессорных станций, помещений

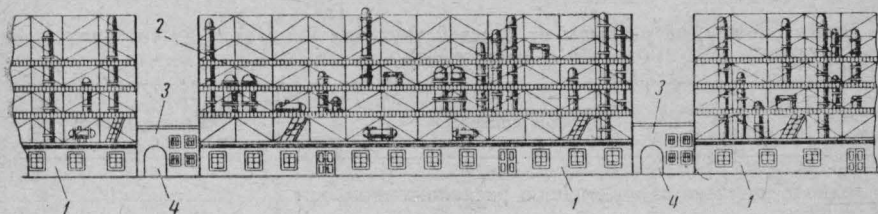


Рис. 32. Схема размещения открытой этажерки над производственным зданием:
1 — производственное здание; 2 — наружные этажерки; 3 — противопожарные зоны; 4 — сквозные проезды.

КИП и трансформаторных подстанций. При этом здание может иметь длину до нескольких сотен метров. Широко практикуют размещение наружных этажерок непосредственно над производственными зданиями. Все это требует осуществления дополнительных противопожарных требований.

При размещении наружных этажерок над зданиями насосных станций предусматривают следующие требования.

Здания насосных станций через каждые 90 м по длине (рис. 32) разделяют шести- или двенадцатиметровыми противопожарными зонами. В помещениях противопожарной зоны следует размещать только непожароопасные аппараты: приточные вентиляторы, КИП и т. п.

Для того чтобы облегчить подачу средств тушения пожара ближайшим путем в любую точку территории цеха, в противопожарных зонах устраивают проходы (коридоры). Покрытие зоны делают плоским, чтобы образующуюся площадку можно было использовать пожарными подразделениями.

Трансформаторные подстанции размещают в отдельных зданиях или, в крайнем случае, в торцах насосной. Противопожарные разрывы от подстанций до ближайших аппаратов, размещенных на открытых площадках или на этажерках, должны быть не менее 18 м, а до цеховых емкостей со сжиженными газами — не менее 80—100 м.

Устанавливают предельные объемы емкостей с ЛВЖ и с сжиженными газами, находящихся на этажерках.

Аппараты и емкости должны быть объемом не более 25 м³ для ЛВЖ и ГЖ и 10 м³ для сжиженного газа с гарантированным за-

полнением емкостей не более чем на 50%. Чтобы при воздействии низких температур не снижалась ударная вязкость материала и не возникали повреждения, емкости не должны выполняться из кипящей мартеновской стали. Сталь должна быть спокойной плавки, т. е. раскисленная.

Для того чтобы жидкость при повреждениях и авариях, растекаясь, не попадала на стены здания и на поверхность земли, на кровле здания насосной с трех сторон устраивают бортики высотой 15 см с уклоном в сторону глухой стены. Предусматривают также слив продукта из технологических емкостей и аппаратов в аварийные емкости.

Должна быть также предусмотрена остановка насосов с таким расчетом, чтобы ее можно было осуществить не заходя в здание насосной станции.

Здания насосных с этажерками располагают с подветренной стороны по отношению к тем установкам, в которых применяется открытый огонь, и на расстоянии не менее 40 м от них.

Если открытые установки (этажерки) размещают около цеха и если они имеют большую длину, то через каждые 90 м их следует разделять противопожарными разрывами на отдельные секции. Противопожарный разрыв при этом принимают не менее 6 м при высоте этажерки до 12 м и не менее 12 м — при большей высоте этажерки.

Этажерки следует выполнять из сборных железобетонных конструкций. При выполнении открытых этажерок в металле нижнюю часть их на высоту первого этажа (но не менее чем на 4 м) защищают футеровкой (обетонируют) от воздействия высокой температуры так, чтобы предел огнестойкости оказался не менее двух часов.

Наружные этажерки должны быть обеспечены не менее чем двумя выходами с лестницами, имеющими марши под углом 45°. Лестницы располагают на расстоянии 50 м друг от друга. Выходы из закрытых зданий должны соответствовать требованиям СНиП II-A. 5-62.

В закрытых зданиях легче могут образоваться смеси, взрывы которых вызывают разрушение строительных конструкций и повреждение аппаратов, находящихся внутри здания, вне здания, а также над зданием.

Для того чтобы здания категории А и Б не разрушались при взрыве, устраивают проемы в междуэтажных перекрытиях, увеличивают площадь остекления, а также устраивают фонари и легкосбрасываемые покрытия.

Площади взрывных проемов по отношению к площади пола принимают при наличии H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и других веществ легче воздуха — не менее 15%; во всех прочих случаях — не менее 5%.

Площадь остекления и площадь легкосбрасываемых покрытий по нормам должна быть не менее $0,05 \text{ м}^2$ на 1 м^3 объема помещений, но практически ее следует брать несколько больше.

Стены зданий, обращенные в сторону расположенных рядом открытых аппаратов и этажерок, а также перекрытие под этажерками следует рассчитывать на устойчивость при возможных взрывах внутри здания (рис. 33).

В помещениях категории А и Б для покрытия полов рекомендуется применять материалы, не дающие искр при ударах (ас-

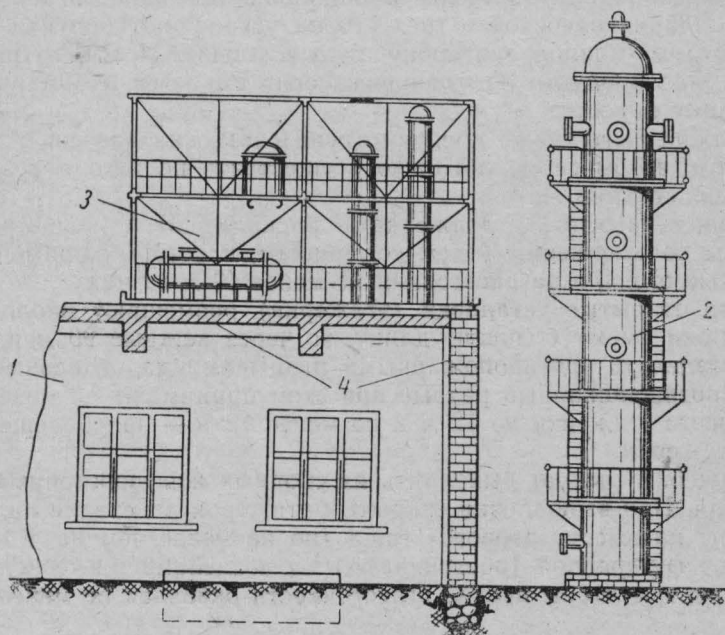


Рис. 33. Схема производственного здания с устойчивыми конструкциями от разрушения при взрыве:

1 — помещение, относящееся к взрывоопасным; 2 — наружные аппараты; 3 — открытая наружная этажерка; 4 — элементы здания, рассчитанные на устойчивость против разрушения при взрыве в помещении.

фальт с мелким наполнителем, цемент с известняковым наполнителем, ксилолит и т. п.). В компрессорных, насосных и машинных отделениях взрывоопасных цехов допускается применять керамические плитки.

Большое внимание при проектировании уделяют вентиляционным системам, обеспечивающим нормальные санитарно-гигиенические и безопасные условия труда. В помещениях категории А и Б при наличии в них аппаратов, работающих под давлением, или аппаратов со сжиженными газами, а также в компрессорных и насосных помещениях необходимо устраивать аварийную вытяжную вентиляцию. Общую кратность воздухообмена (обычной и аварийной систем вентиляции) принимают не менее 12 объемов в час.

На предприятиях химической промышленности применяют трубопроводы, которые могут быть подземными и надземными.

Подземные трубопроводы прокладывают на 0,7 м ниже уровня земли и на расстоянии не менее 1 м от производственных зданий. Общеизвестно, что подземные трубопроводы значительно труднее контролировать, чем надземные; они подвергаются сильной почвенной коррозии и коррозии блуждающими токами, на них воздействуют вспучивание и оседание почвы, потому сейчас стараются применять надземные трубопроводы с жидкостями и газами.

Надземные трубопроводы прокладывают на несгораемых опорах или эстакадах на расстоянии от зданий и сооружений не менее тех данных, которые указаны в табл. 8.

Таблица 8

Расстояния от трубопроводов до зданий и сооружений

От трубопроводов	Расстояние, м
До глухой стены зданий первой и второй степени огнестойкости	Не нормируют
До одноэтажных зданий первой и второй степени огнестойкости при отсутствии на трубопроводах фланцевых соединений (или при расстоянии от окон и дверей до фланцев не менее 1,5 м)	1
До многоэтажных зданий с проемами	3
До резервуаров и хранилищ для сжиженных газов	20
До резервуаров и хранилищ для ЛВЖ и ГЖ	10
До железнодорожных путей	3

Нельзя прокладывать межцеховые трубопроводы над зданиями, сооружениями и установками и под ними.

Для того чтобы можно было отключать каждый трубопровод при авариях и пожарах, он должен иметь не менее двух вентилях.

Промышленная канализация заводов СК и синтетического спирта отличается от канализации нефтезаводов: она не предназначена на прием сточных вод с наличием ЛВЖ и ГЖ и не имеет устройств (отстойников, нефтеловушек) для их улавливания. Поэтому не следует спускать пожароопасные и взрывоопасные продукты производства в канализацию даже в аварийных случаях. Для такого рода случаев в цехах предусматривают специальные емкости.

Производственные сточные воды перед сбросом в канализацию освобождают от масел, смол, ЛВЖ и других огнеопасных продуктов, находящихся в воде. Перед выпуском химически загрязненных стоков в канализацию вблизи от здания цеха устанавливают гидравлический затвор и вытяжной стояк. На канализационных колодцах также устраивают вытяжные стояки.

Большое значение для пожарной безопасности имеет правильная подготовка, организация проведения монтажных и ремонтных работ на территории действующих установок и в производственных зданиях. Ведение этих работ должно поручаться квалифицированному составу после инструктажа по вопросам техники безо-

пасности и пожарной безопасности. На ведение работ должно быть обязательно письменное разрешение, порядок оформления которого указан в приложении 5.

При проектировании противопожарного водоснабжения расход воды на тушение пожаров в производственных зданиях и наружных установках принимают 40 л/сек. Если в здании предусматривают спринклерование, расход воды на тушение пожара соответственно увеличивают. При проектировании противопожарного водоснабжения на один пожар в зоне резервуарных парков предусматривают дополнительный расход воды 10 л/сек для производственной зоны. Заводы химической промышленности потребляют большое количество водяного пара различного давления; его следует использовать для тушения пожара, проектируя для этого стационарные и полустационарные установки. Технические условия и нормы по применению пара для тушения пожаров даны в приложении 6.

Заводы синтетического спирта и синтетического каучука оборудуют телефонной связью и электрической пожарной сигнализацией, причем допускается совмещение их сетевых устройств.

Первичные средства тушения принимают по нормам.

Глава VIII. ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ХРАНИЛИЩАМ СЫРЬЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Сырьем заводов органического синтеза и их промежуточными продуктами чаще всего являются легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, а также газы сжатые и сжиженные. Для бесперебойного обеспечения завода в целом и его отдельных цехов и установок сырьевыми продуктами на территории завода содержат их определенный запас.

Сырьевые и промежуточные продукты хранят на базисных и заводских складах, а также в отдельных емкостях на территории цехов и технологических установок.

Хранилища огнеопасных жидкостей и сжиженных газов по расположению относительно уровня прилегающей территории могут быть следующими.

Наземные, если днища резервуаров расположены на одном уровне с наивысшей планировочной отметкой прилегающей территории или если днища резервуаров расположены выше ее. Сюда же относят резервуары и емкости, заглубленные в землю меньше, чем наполовину их высоты.

Полуподземные, если резервуары или емкости заглублены в землю не менее чем наполовину их высоты, причем наивысший уровень жидкости находится выше наивысшей отметки прилегающей территории не более чем на 2 м.

Подземные, если наивысший уровень жидкости в резервуарах находится ниже наинизшей планировочной отметки прилегающей территории не менее чем на 0,2 м. Территорией, прилегающей к

резервуару, считают площадь, расположенную в пределах 6 м от его стенок.

К подземным резервуарам или емкостям относят также такие, которые имеют обсыпку высотой не менее 0,2 м над наивысшем уровнем жидкости и шириной не менее 6 м, считая от стенок емкости до бровки обсыпки.

Из указанных видов хранения жидкостей и сжиженных газов более безопасными в пожарном отношении являются подземные емкости при этом исключается излив продукта на поверхность земли при неплотностях и повреждениях, уменьшаются температурные воздействия и потери паров от малых дыханий. Несмотря на это, все же на предприятиях органического синтеза чаще применяют хранилища наземного типа, так как они более доступны для наблюдения за состоянием корпуса, не подвергаются почвенной коррозии и их устройство требует меньших капитальных затрат.

1. Склады легковоспламеняющихся и горючих жидкостей

Пожарная опасность складов ЛВЖ и ГЖ подробно освещена в литературе. Легковоспламеняющиеся жидкости хранят в сварных металлических резервуарах, оборудование которых, их расположение на площадке, обвалование и противопожарные разрывы от резервуаров до смежных зданий и сооружений должны соответствовать НйТУ 108—56 и «Противопожарным нормам и техническим условиям строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта».

Так, например, сырьевые и товарные наземные резервуары могут размещаться на специально выделенной для этого зоне в одиночку или группами, причем емкость одного резервуара или группы резервуаров и цистерн не должна превышать 10 000 м³, а общая емкость всей базы — не более 30 000 м³. Расстояние между группами принимают равным двум диаметрам самого большого в группе резервуара, но не менее 20 м. Разрывы от резервуаров до отдельных объектов указаны в табл. 9.

Таблица 9

Противопожарные разрывы от сырьевых и товарных резервуаров до сооружений

Наименование объектов	Огнестойкость, степень	Расстояние, м
Производственные, подсобные и вспомогательные цехи	I и II III и IV	60 100
Здание насосных, обслуживающих сырьевые емкости	I и II	15 100
Склады лесоматериалов и угля	—	1,5
Электросети высокого напряжения	—	высоты опоры

При размещении зоны сырьевых и товарных емкостей учитывают рельеф местности, т. е. чтобы при авариях жидкость не рас-

текалась в сторону производственных установок, подсобных и жилых зданий.

Промежуточные склады, размещаемые непосредственно на территории производственной зоны, должны иметь емкость не более 1000 м³ — для легковоспламеняющихся жидкостей и 5000 м³ — для горючих жидкостей.

Общая емкость цеховых (приемных и буферных) резервуаров не должна быть более 150 м³ для ЛВЖ и 750 м³ — для горючих жидкостей. Максимальная емкость каждого из резервуаров, находящихся в зоне производственных установок, должна быть не более 100 м³. Каждую группу резервуаров и отдельные резервуары защищают обвалованием в соответствии с требованиями НитУ 108—56. Расстояние от резервуаров наземных расходных складов и складов промежуточных продуктов, размещаемых на территории производственных зданий и установок, до смежных объектов принимается не менее указанных в табл. 10.

Таблица 10

Противопожарные разрывы от расходных складов и складов промежуточных продуктов до зданий и сооружений

Наименование объектов	Расстояние, м
Здания насосных, обслуживающие резервуары:	
для легковоспламеняющихся жидкостей	10
для горючих жидкостей	8
Любые здания, сооружения и установки, кроме печей и других огневых объектов	40
Печи и другие огневые объекты	60
Внутризаводские ж. д., сливо-наливные устройства	15

Расстояние от цеховых приемных и буферных резервуаров до здания цехов должно быть не менее 2 м — при глухой стене здания и 10 м — при стене с проемами.

Дыхательные трубы резервуаров с ЛВЖ необходимо защищать огнепреградителями (огневыми коробками), а для уменьшения потерь при дыхании иметь исправные механический дыхательный и гидравлический предохранительный клапаны. В процессе эксплуатации за этими защитными устройствами необходимо вести систематический контроль.

Так, например, «Правилами технической эксплуатации резервуаров» (Гостоптехиздат, 1959) предусмотрено, что дыхательные и предохранительные клапаны в весенне-летний период необходимо проверять не реже двух раз в месяц, а при температуре воздуха ниже нуля — не реже одного раза в неделю. Состояние огнепреградителей следует проверять соответственно не реже одного — двух раз в месяц.

Для защиты от примерзания дыхательные клапаны рекомендуется обрабатывать фторопластом.

Для того чтобы измерять уровень жидкостей в резервуарах, следует применять уровнемеры типа УДУ с дистанционной приставкой во взрывозащищенном исполнении, а отбор проб жидкости осуществлять сниженными пробоотборниками.

Легковоспламеняющиеся жидкости в резервуарах на цеховых площадках и на промежуточных складах целесообразно хранить под защитой негорючих газов.

Промежуточные склады и отдельно стоящие резервуары располагают преимущественно на более низких отметках по отношению к производственным установкам и населенным пунктам. Если по каким-либо причинам резервуары необходимо разместить на более высоких отметках, то устраивают дополнительно земляной вал на расстоянии 20 м от основного веса. Вал должен удерживать не менее 50% объема жидкости самого большого резервуара или обеспечить отвод разлившейся жидкости по канаве в безопасное место. Кроме того, устраивают отводные траншеи шириной по верху не менее 2 м и глубиной 1 м. Траншея должна проходить на расстоянии не ближе 20 м от основного обвалования. На противоположной стороне траншеи устраивают вал.

2. Склады сжиженных газов

Сжиженные газы поступают на склад по трубопроводам или в железнодорожных цистернах. Из железнодорожных цистерн их сливают самотеком под давлением негорючего газа в емкости склада, из которых насосами подают газ на производственные установки. Склады для хранения сжиженных газов разделяют на сырьевые и промежуточные.

Промежуточные склады размещают на территории завода на специально выделенных для этого площадках, причем, отдельно от емкостей с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями. Резервуары для сжиженных газов работают под давлением до 6—18 атм в зависимости от величины давления насыщенных паров над сжиженным газом при данной температуре. Исходя из такого давления, для хранения сжиженного газа применяют горизонтальные цилиндрические или шаровые резервуары.

Схема сферического (шарового) резервуара показана на рис. 34. Преимуществом сферических емкостей перед цилиндрическими является меньший расход металла и равномерное распределение напряжений в сварных швах и в основном металле. Сферические емкости изготовляют объемом до 1000 м³ с рабочим давлением 16 и 3 атм. Основные данные по сферическим емкостям приведены в табл. 11.

Сферические резервуары разрешается применять только на сырьевых складах.

На промежуточных складах и на производственных площадках сжиженный газ хранят в цилиндрических емкостях со сферическими днищами (рис. 35).

Емкость имеет цилиндрический корпус 1, два сферических днища 2, трубу заполнения и слива 3, патрубки отбора паровой фазы 4 и 5, патрубки для подключения труб замера уровней жидкости 6, штуцер продувки в самой низкой точке емкости 7, лаз 8 и лестницу 9. Емкости покоятся на опорах 10.

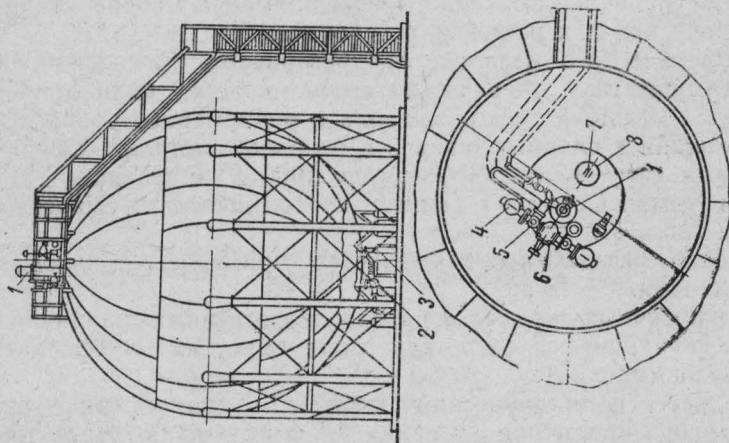


Рис. 34. Схема сферического (шарового) резервуара для хранения бутана:

1 — измеритель уровня; 2 — ввод продукта; 3 — выход продукта; 4, 5 — предохранительные клапаны; 6 — кран; 7 — манометр; 8 — люк-лаз.

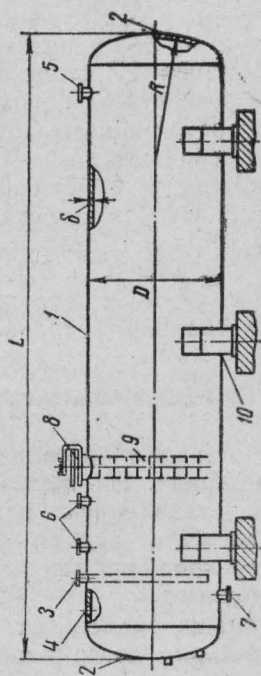


Рис. 35. Цилиндрический наземный резервуар (емкость) со сферическими днищами.

Таблица 11

Размеры сферических резервуаров в зависимости от их емкости

Показатели	Геометрическая емкость, м³		
	550	600	1000
Рабочее давление, <i>ати</i>	16	6	3
Диаметр, <i>м</i>	10,2	10,5	12,4
Строительная высота, <i>м</i>	11,0	11,4	13,4
Толщина стенок, <i>мм</i>	22	22	25
Общий вес, <i>т</i>	87	70	97

Основные размеры горизонтальных емкостей (по нормам Гипронефтемаша Н 518—59) приведены в табл. 12.

Таблица 12

Основные размеры цилиндрических резервуаров

Показатели	Тип резервуара; объем, м³				
	ПЕ-25	ПЕ-50	БЕ-50	ПЕ-100	БЕ-100
Внутренний диаметр, <i>мм</i>	2000	2400	2400	3000	3000
Общая длина, <i>мм</i>	9100	11 300	11 300	13 600	13 600
Толщина стенки корпуса, <i>мм</i>	24	28	14	34	16
Толщина днища, <i>мм</i>	24	28	16	34	16
Вес, <i>кг</i>	11 700	20 200	10 400	37 200	19 100
Рабочее давление, <i>ати</i>	16	18	7	18	7

Емкости оборудуют металлическими лестницами и площадками, обеспечивающими удобное обслуживание устройств и защитных приспособлений. Расчетное давление в емкостях принимают по фактическому составу хранимого газа при температуре 45°.

Необходимо также учитывать, что снижение температуры внешней среды вызывает уменьшение температуры сжиженного газа, находящегося в емкости, что приводит к уменьшению давления, которое может стать ниже атмосферного и вызывать смятие корпуса. Поэтому после расчета емкости на прочность проверяют ее устойчивость на смятие при полном вакууме.

Емкости для сжиженных газов рассчитывают, исходя из четырехкратного запаса прочности по временному сопротивлению:

$$\sigma_d \leq 0,25 \sigma_{вр},$$

где σ_d — допускаемое напряжение, кг/см^2 ;

$\sigma_{вр}$ — временное сопротивление материала, кг/см^2 .

В промежуточных, и тем более, в основных складах находится большое количество огнеопасного газа в сжиженном состоянии. Внутри емкостей, заполненных сжиженными газами, взрывоопас-

ная концентрация не может образоваться, так как весь свободный объем всегда заполняет испарившийся газ. Резервуар находится под избыточным давлением, поэтому воздух в него также не может попасть.

Следовательно, основной опасностью является выход газа через появившиеся неплотности и повреждения в резервуарах и трубопроводах, а также аварии резервуаров. При выходе наружу сжиженный газ интенсивно испаряется, образуя газовое облако, которое в смеси с воздухом дает взрывоопасные концентрации.

Количество газообразных продуктов, получающихся при испарении G кг любого сжиженного газа, имеющего молекулярный вес M , при температуре $T^\circ\text{К}$ определяют по следующей формуле:

$$V = 0,082 \frac{T}{M} G \text{ м}^3.$$

Так, например, 1 кг жидкого пропана C_3H_8 (молекулярный вес 44) при температуре 20° , испарившись, даст следующее количество паров:

$$V = 0,082 \frac{T}{M} = 0,082 \frac{273 + 20}{44} = 0,55 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Концентрационные пределы взрываемости пропана находятся в интервале от 2,4 до 9,5%. Смешиваясь с воздухом, испарившийся пропан дает в основном взрывоопасные концентрации, причем выше нижнего предела взрыва. Если считать, что испарившийся газ образует в смеси с воздухом концентрацию, в среднем, равную 5,5%, то это составит:

$$V_{см} = 0,55 \times \frac{100}{5,5} = 10 \text{ м}^3$$

взрывоопасной смеси. Примерно такое же количество взрывоопасной смеси получают при испарении бутана.

Таким образом, при испарении каждого килограмма сжиженного газа получают в среднем 10 м^3 взрывоопасной смеси. Углеводородные газы тяжелее воздуха (пропан в 1,52; бутан в 2 раза), поэтому они скапливаются в объеме обвалования в низких местах, растекаются по земле в направлении ветра, образуя локальные зоны взрывоопасных концентраций. При больших авариях, когда на землю изливаются десятки и даже сотни кубических метров сжиженного газа, объем загазованной зоны будет очень велик.

Так, например, при аварии шарового резервуара емкостью 600 м^3 и при испарении половины излившегося сжиженного газа примерный объем взрывоопасной смеси составит:

$$V = V_{см} \cdot V_{рез} \cdot \gamma = 10 \cdot 0,5 \cdot 600 \cdot 500 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ м}^3,$$

где $V_{см}$ — объем взрывоопасной смеси от 1 кг сжиженного газа, равный 10 м^3 ;

$V_{рез}$ — объем испарившегося сжиженного газа, равный $0,5 \cdot 600 \text{ м}^3$;

γ — объемный вес сжиженного газа при 20° , равный 500 кг/м^3 .

Если задаться средней высотой газового облака от поверхности земли, можно определить его примерный радиус (при отсутствии ветра). Его значение может исчисляться несколькими сотнями метров.

Неплотности резервуаров и трубопроводов со сжиженными газами, а также их повреждения возникают, в основном, в результате повышенных давлений и коррозии металла. Коррозия сте-

нок аппаратов и трубопроводов образуется, если в газе есть небольшое количество сероводорода и влаги.

Повышенное давление возникает при переполнении емкостей сжиженным газом при повышении температуры в том случае, если отсутствуют предохранительные клапаны или они неисправны. Особенно опасно заполнять весь объем резервуара сжиженным газом, так как в этом случае отсутствие газового пространства даже при небольшом нагревании приведет к образованию больших давлений и может вызвать нарушение герметизации и даже разрыв стенок.

Сжиженные газы обладают высоким коэффициентом объемного расширения (больше, чем у любых других жидкостей) и поэтому с ростом температуры объем сжиженных газов увеличивается очень быстро. Так, например, 100 л пропана при 4° увеличится до 112 л при нагревании до 40°. Если эту особенность не учитывать, можно допустить переполнение емкости и вызвать ее аварию.

По этой причине зафиксировано несколько случаев разрыва резервуаров со сжиженными газами на нефтеперерабатывающих и химических заводах.

Дополнительное давление, которое возникает в заполненном полностью резервуаре, определяют по формуле:

$$\Delta P = \frac{\beta_{расш}}{\beta_{сж}} \Delta t \text{ кг/см}^2,$$

где $\beta_{расш}$ — коэффициент объемного расширения сжиженных газов;

$\beta_{сж}$ — коэффициент объемного сжатия газов, равный $(35 \div 65) \cdot 10^{-5}$;

Δt — изменение температуры газа ($t_{кон} - t_{нач}$).

Так, например, приращение давления ΔP в резервуаре, полностью заполненном жидким бутаном, при повышении температуры от 0 до 15° определяют следующим образом.

Примем

$$\beta_{сж} = 40 \cdot 10^{-5} = 0,0004.$$

Коэффициент объемного расширения жидкого бутана находят по изменению его объемного веса при различной температуре. Из таблицы справочных пособий определяют для бутана: при 0° объемный вес $\gamma_0 = 0,6 \text{ кг/л}$; при 15° — $\gamma_{15} = 0,583 \text{ кг/л}$.

Следовательно,

$$\beta_{расш} = \frac{\gamma_0 - \gamma_{15}}{\gamma_0 \cdot \Delta t} = \frac{0,6 - 0,583}{0,6 \cdot 15} = 0,002,$$

тогда

$$\Delta P = \frac{\beta_{расш}}{\beta_{сж}} \Delta t = \frac{0,002}{0,0004} \cdot 15 = 75 \text{ кг/см}^2.$$

Принимая во внимание, что упругость паров бутана при 15° равна 1,5 кг/см², полное давление в емкости будет 76,5 кг/см². Естественно, что стенки резервуара такое давление не смогут выдержать.

Наполняя емкости сжиженным газом, следует оставлять свободным не менее 10—15% их объема. Зная максимальный предел температур, который может быть при хранении газа, определяют аналитически величину свободного объема по формуле:

$$\frac{V_{св}}{V_{рез}} = \beta_{расш} \cdot \Delta t \cdot 100\%,$$

где $V_{св}$ — свободный объем резервуара, $м^3$;

$V_{рез}$ — полный объем резервуара, $м^3$.

Для того чтобы обеспечить такое заполнение, емкости для сжиженных газов снабжают измерителями уровня, а также устройствами, сигнализирующими об их переполнении или исключаящими переполнение. Если емкости оборудованы только сигнализирующим устройством, первый сигнал должен подаваться при заполнении не более 0,8 емкости резервуара.

Из измерителей уровня наиболее безопасными являются поплавковые (визуальные и дистанционные) и магнитные. Измерители уровня с постоянными, поворотными и скользящими трубками устроены так, что при их использовании продукт может выходить наружу. Повышенное против нормы давление для данного резервуара может образоваться в том случае, если емкости заполняют другим, более летучим газом (например, бутановые резервуары — пропаном). Следовательно, заполнять резервуары можно только тем газом, для хранения которого он предназначен.

Весьма опасным является нагрев резервуара солнечными лучами, не говоря уже о нагреве, который может быть при пожаре. Поэтому все резервуары защищают теплоизоляцией. Поверхность теплоизоляции окрашивают в белый цвет. При возникновении пожара ближайшие резервуары следует охлаждать водой.

Сжиженный газ иногда выдавливают из емкостей негорючим газом. При заливе сжиженного газа в емкость, заполненную до этого негорючим газом, последний стравливают во избежание завышения давления. Таким образом, причинами образования высоких давлений в емкости могут быть: нагрев открытым огнем при пожаре, увеличение объема жидкости в переполненной емкости, наполнение емкости продуктом с более высоким давлением паров, если подают жидкость в емкость, заполненную негорючим газом.

Для того чтобы вовремя стравить избыточное давление, в резервуарах со сжиженными газами устанавливают предохранительные клапаны. Пропускная способность клапана G примерно может быть определена следующим образом:

$$G = 1000 \cdot D(L + 0,5D) \text{ кг/час},$$

где L — длина емкости, $м$;

D — диаметр емкости, $м$.

Каждая емкость защищается не менее чем двумя предохранительными клапанами (первый — рабочий, второй — контрольный).

Предохранительные клапаны устанавливают непосредственно на паровом объеме емкости. Можно оба клапана установить на одном патрубке. Никаких запорных приспособлений на патрубках между клапанами и емкостью не должно быть. Как исключение разрешается устанавливать на патрубке трехходовой кран или две заблокированные задвижки (при отключении одного клапана второй должен быть открыт).

Клапаны должны быть защищены от атмосферных воздействий, как показано на рис. 36, колпаком 1. Избыток газа из предохранительных клапанов группы емкостей отводят в общий коллектор 2, площадь поперечного сечения которого равна сумме площадей подводящих трубопроводов. Предохранительные клапаны проверяют при температуре внешней среды ниже 10° — один раз в сутки, при температуре выше 0° — один раз в неделю.

При срабатывании предохранительных клапанов газы отводят в атмосферу через свечу 3. Кроме того, емкости оборудуют системой ручного стравливания со сбросом газа в общезаводскую факельную линию. Газ в обоих случаях сбрасывают через сепаратор, предназначенный для отделения жидкости, унесенной парами. Водный слой, скапливающийся в емкостях, сливают через испаритель в линию химически загрязненных стоков. Если вода попадет в газовые линии, то она может замерзнуть и образовать пробку.

Для того чтобы контролировать давление, в емкостях устанавливают манометры. В настоящее время резервуары оборудуют приборами автоматического контроля температуры, давления, уровня и расхода.

Все оборудование склада надежно заземляют.

Количество газа, хранимого на основных складах, должно быть не более 8000 м^3 , а на промежуточных складах — не более суточной потребности, но не более 3000 м^3 .

Если на территории производственного предприятия расположено несколько промежуточных складов сжиженного газа, их общая емкость не должна превышать 3000 м^3 . Планировка одного из промежуточных складов сжиженного газа показана на рис. 37.

На промежуточных складах сжиженные газы хранят только в горизонтальных резервуарах емкостью не более 100 м^3 каждый. Их иногда называют булитами. В зоне сырьевых складов газы могут храниться также в шаровых резервуарах емкостью 600 м^3 , за исключением сжиженного пропана, который хранят в горизонтальных емкостях объемом от 100 до 175 м^3 .

Расстояние от сырьевых складов до производственных зданий и сооружений, а также до жилых и общественных зданий принимают не менее 500 м , а от промежуточных складов до зданий и сооружений (без открытого огня) — не менее 60 м .

Расстояние от резервуаров промежуточных складов до огневых печей и других подобных объектов должно быть не менее 100 м .

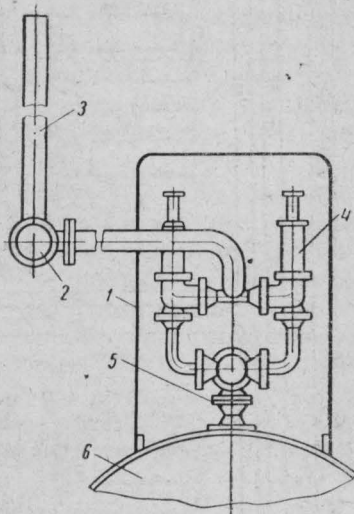


Рис. 36. Размещение предохранительных клапанов на резервуаре со сжиженным газом:

1 — защитный колпак; 2 — общий коллектор; 3 — свеча; 4 — предохранительные клапаны; 5 — патрубок; 6 — резервуар.

Насосные, обслуживающие склады, размещают на расстоянии не менее 15 м от них. В сырьевых и расходных складах сжиженных газов горизонтальные резервуары располагают группами, причем общая емкость группы резервуаров должна быть не более 2000 м³, расстояние между группами резервуаров должно быть не менее 20 м.

В каждой группе резервуары располагают блоками емкостью не более 1000 м³ каждый; расстояние между блоками должно быть не менее 10 м. Расстояние между торцами резервуаров в блоках должно быть не менее 5 м, а между боковыми стенками резервуаров — 3 м, но не менее диаметра самого большого резервуара. Каждую группу резервуаров обваловывают, а блоки разделяют валом или стенкой. Вал должен иметь высоту не менее 1,0 м. При размещении склада или отдельных емкостей учитывают также рельеф местности.

Тушат сжиженный газ струями воды. Гидранты и водоемы следует размещать на таком расстоянии от склада, чтобы ими можно было воспользоваться при интенсивном горении разлившегося газа. В некоторых случаях для охлаждения резервуаров со сжиженными газами целесообразно устраивать наружные кольца из перфорированных труб. Расход воды на тушение газа (при объеме склада более 2000 м³) должен быть не менее 80 л/сек.

В насосных станциях для уплотнения сальников насосов, перекачивающих жидкие газы, применяют гидравлическое масляное уплотнение. На трубопроводах устанавливают не менее двух за-

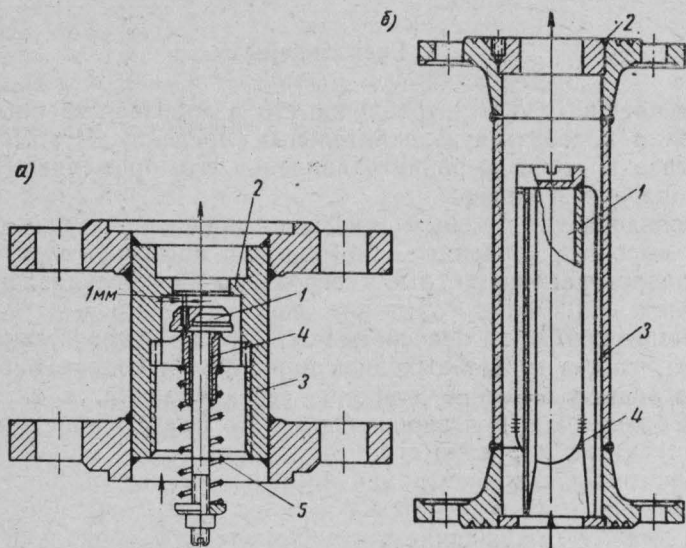


Рис. 38. Скоростной клапан-прерыватель потока жидкости:

а — пружинного типа; б — поплавкового типа; 1 — клапан; 2 — седло клапана; 3 — корпус; 4 — направляющие хода клапана; 5 — пружина.

движек, но линии заполнения газом одновременно двумя задвижками не отключают во избежание ее повреждения при нагревании газа. Чтобы не растекался газ при повреждении линии, применяют скоростные клапаны (рис. 38).

При нормальном расходе газа они пропускают жидкость по трубе, а при ее повреждении и, следовательно, при большой скорости потока жидкого газа они перекрывают линию (обычно клапан регулируют на срабатывание при расходе в 1,5—2 раза выше нормального).

В помещении насосной станции устанавливают внутренние пожарные краны и устраивают стационарную систему тушения паром. Склад освещают прожекторами.

Во всех случаях следует стремиться к уменьшению количества емкостей со сжиженными газами и с ЛВЖ на территории цехов, сосредоточивая их хранение на складах.

В настоящее время ведут работы по организации подземного хранения сжиженных газов в земляных или соляных пластах. Суть его состоит в том, что в плотных слоях земной коры на глубине не менее 100—200 м искусственно создаются пустоты или используются существующие выработки, в которые закачивают сжиженный газ. Проще всего создать герметичные пустоты в соляных пластах путем размывки их водой. В таких пустотах сжиженный газ содержат под давлением столба водного насыщенного раствора соли. Подобного типа хранилища можно создать и в обычных пластах земли. Такой способ хранения сжиженного газа менее пожароопасен, чем все до сих пор применяемые.

3. Газгольдеры

Поступление газа и потребление его в производственных условиях может колебаться в значительных пределах. Чтобы создать резерв газа и чтобы выравнить давление его, применяют газовые хранилища — газгольдеры.

Газгольдеры могут быть низкого давления — мокрые и сухие — и высокого давления. В химической промышленности более всего распространены мокрые газгольдеры низкого давления (до 700 мм вод. ст.).

Основная пожарная опасность мокрых газгольдеров заключается в том, что газ может выходить наружу при недостаточном количестве воды в бассейне или при ее замерзании, а также при перекосах колокола, при переполнении его газом и при повреждении корпуса или коррозии его.

Взрывоопасные концентрации внутри газгольдера могут образоваться чаще всего в периоды остановки или пуска при отсутствии продувки. Во избежание этого газгольдеры оборудуют указателями количества газа, находящегося в них, приспособлениями, отключающими подачу газа в газгольдер при верхнем предельно допустимом положении колокола и отключающими расход газа — при нижнем предельно допустимом положении колокола. Воду в

зимнее время подогревают подачей острого водяного пара. Чтобы предотвратить перекосы колокола, следят за состоянием роликов и направляющих балок.

Для сглаживания избытка газа газгольдер оборудуют клапаном с отводной свечой.

Располагают газгольдеры на открытых площадках с соблюдением противопожарных разрывов от смежных зданий и сооружений согласно табл. 13 (табл. 9 СНиП II-М. 1-62).

Таблица 13

Противопожарные разрывы от газгольдеров до смежных зданий и сооружений

Наименование зданий и сооружений	Разрывы от газгольдеров, м	
	сухих	мокрых
Жилые и общественные здания	150	100
Промышленные печи на открытых площадках и другие установки с открытыми источниками огня	150	100
Базисные склады ЛВЖ и твердых легкогорючих материалов	150	100
Базисные склады каменного угля и кокса	50	50
Расходные склады огнеопасных жидкостей и твердых легкогорючих материалов	50	50
Расходные склады каменного угля и кокса	30	30
Производственные и вспомогательные здания промышленных предприятий:		
первая, вторая и третья степени огнестойкости	40	30
четвертая и пятая степени огнестойкости	60	50
Подсобные помещения и сооружения для обслуживания газгольдеров. Подъездные и внутривозовские железные и автомобильные дороги	30	20

Указанные разрывы относятся к газгольдерам емкостью от 1000 м³ и более.

При газгольдерах, имеющих суммарную емкость менее 1000 м³, величины разрывов, указанные в таблице, уменьшаются на коэффициент равный: при емкости 250—1000 м³ — 0,7; при емкости менее 250 м³ — 0,5.

Противопожарные разрывы между отдельными газгольдерами мокрыми или сухими принимают равными полусумме диаметров двух смежных газгольдеров.

Газгольдеры с негорючими газами приравнивают к зданиям с производством категории Д и в соответствии с этим устанавливают разрывы до смежных объектов.

Для защиты от грозозовых разрядов газгольдеры защищают молниеотводами.

Ремонт газопроводов, корпуса, затворов и других элементов газгольдера, соприкасающихся с газом, производят только после

опорожнения газгольдера от газа, герметического отключения его от газовых линий при помощи заглушек, после заполнения водой затворов и продувки его негорючими газами. Если обледенели стенки газгольдера или затворы, их отогревают водяным паром или горячей водой.

Вблизи от газгольдера должны быть пожарные гидранты, а непосредственно у газгольдера — огнетушители из расчета один на 20 м его периметра, а также ящики с песком и кошмы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ НЕПОЛАДКИ АППАРАТОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ГАЗОВ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

№ п/п	Наименование неполадок	Причина возникновения	Способ устранения
Аппараты химической очистки и испарения			
1	Обмерзли испарители и упало давление после испарителей	Попали углеводороды в линию греющего пара из-за пропусков в трубах испарителей	Необходимо переключить на резервный агрегат; аппарат поставить на ремонт
2	Сырье не поступает на испарители	В трубопроводах образовались гидратные пробки	По указанию начальника смены отключить замерзший участок; стравить давление на факел и пропарить обмерзший участок
3	Газ проходит через крышки аппаратов и через фланцевые соединения трубопроводов	Повреждены прокладки, слабо затянуты болты	Отключить аппарат или участок, где имеется пропуск; по указанию начальника смены стравить давление на факел; во избежание всыпки газа к месту пропуска подвести пар

Аппараты процесса пиролиза газов

4	Повысилось давление на входе в пирозмеевики	Трубы закоксованы	Печь поставить на выжиг кокса
5	Понижилась температура продукта на выходе из печи	То же	То же
6	Появились светлые пятна на трубах радиантной секции	Трубы закоксованы	Печь поставить на выжиг кокса
7	Газ проходит через фланцевые соединения трубопроводов	Повреждены прокладки	Если обнаружено небольшое повреждение, подвести пар к месту пропуска и продолжать

№ п/п	Наименование неполадок	Причина возникновения	Способ устранения
			работу. Если проходит газ внутри печи, что легко обнаружить по появлению пламени в месте пропуска, то продолжать работу (усилив контроль) до остановки агрегата на ремонт. При больших утечках остановить установку
8	Завышена температура газа в скрубберах	Не хватает воды на орошение	Увеличить подачу воды
9	Завышен уровень воды в скруббере	Забита линия слива	Очистить линию
10	Жидкие углеводороды выбрасываются из форсунки печи или они горят коптящим пламенем	Жидкие углеводороды попали в линию топливного газа	Сообщить начальнику смены, прикрыть немного вентиль на подаче топлива
11	Форсунки не горят	Прекратили подачу топливного газа	Перекрыть вентили на подаче газа к форсункам; при возобновлении подачи топливного газа медленно открыть вентили на топливном газе к форсункам; при длительном простое печи разжигают согласно инструкции

Аппараты процесса газоразделения

Абсорбционно-отпарная колонна

1	Большая разность давлений продукта, поступающего в аппарат и уходящего из него	Холодильник пирогаза забит гидратами	Сообщить начальнику смены и по его указанию аппарат поставить на прогрев
2	Постепенно растет перепад давления между верхом и низом колонны	Перегружена колонна	Сократить подачу пирогаза и абсорбента на колонну

Этиленовая колонна

3	Растет перепад давления в колонне и оно резко изменяется	Замерзла колонна	Остановить установку по распоряжению начальника цеха
4	Резко колеблется уровень в кубе колонны	То же	То же
	Сокращен расход пара на колонну при постоянной нагрузке по газу	»	»

№ п/п	Наименование неполадок	Причина возникновения	Способ устранения
5	Появилось выше 0,4% (по объему) пропилена в этиленовой фракции	Замерзла колонна	Остановить установку по распоряжению начальника цеха
	Появилось выше 0,4% (по объему) пропилена в этиленовой фракции	Понизилось орошение колонны флегмой по следующим причинам: занижена температура куба от забивки кипяtilьника или от неисправности регулятора температуры куба колонны	Переключить на резервный кипяtilьник. Вызвать мастера КИП, чтобы наладить регулятор, временно перейти на ручную регулировку температуры куба
		завышено содержание метана в этиленовой фракции	улучшить отпарку метана
		завышено давление в колонне и превышен уровень хладагента в сепараторах	временно перейти на ручную регулировку
	Постепенно растет перепад давления между низом и верхом колонны	Перегружена колонна по следующим причинам: подают пар в кипяtilьник больше, чем необходимо подают насыщенный абсорбент на колонну больше, чем необходимо	Снизить температуру куба колонны, сократив подачу пара в кипяtilьник сократить подачу абсорбента на абсорбционно-отпарную колонну

Пропиленовая колонна

6	Завышено давление в пропиленовой колонне	Недостаточно подают воду в конденсаторы	Увеличить подачу воды
		Ухудшена отпарка углеводородов в кубе этиленовой колонны	Улучшить отпарку углеводородов
7	Систематически занижается температура куба колонны при максимальной подаче пара	Недостаточная отдувка несконденсировавшихся газов из сборников пропилена	Увеличить стравливание несконденсировавшихся газов. Если давление не снижается, начать стравливание газа из сборников пропилена на факел
		Забит кипяtilьник Неисправен конденсационный горшок	Переключить на резервный кипяtilьник Сбросить конденсат по шунту; конденсационный горшок отключить на ремонт

№ п/п	Наименование неполадок	Причина возникновения	Способ устранения
8	Повысился уровень в кубе пропиленовой колонны	Недостаточный уровень в кубе колонны	Поднять уровень жидкости в кубе колонны
		Переполнена емкость абсорбентом	Увеличить отбор абсорбента из емкостей на факел и довести уровень до нормального
9	Резко завышено давление и температура в теплообменных аппаратах	Отключена электроэнергия	Сообщить начальнику смены и по его указанию прекратить подачу хладагента в испарители, остановить установку
		Сильно переброшен жидкий хладагент из одного или нескольких испарителей	Выяснить, в каких испарителях завышены уровни и сократить подачу хладагента в них

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ АППАРАТУРЫ И СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПЕРЕД РЕМОНТОМ

Чтобы исключить взрывы, отравления и пожары, которые могут быть при остановке аппаратов на ремонт, чистку и профилактический осмотр, руководствуются следующим:

1. Всякий аппарат (или емкость), содержащий горючее вещество или вещество, пары которого способны образовывать взрывоопасные смеси с воздухом, должен быть изолирован от проникновения в него воздуха. Опорожнение таких объектов должно сопровождаться впуском внутрь сосуда инертного газа (ингаза) при постоянном положительном избыточном давлении внутри сосуда.

2. После опорожнения такого сосуда от содержимого в аппарат или в сосуд подают чистую воду и одновременно выпускают в атмосферу инертный газ, смешанный с парами вещества, содержащегося в сосуде; затем воду спускают из сосуда и одновременно впускают внутрь аппарата ингаз, давление которого должно поддерживаться сверх атмосферного.

3. Производя пробу ингаза из сосуда, необходимо убедиться в том, что в нем отсутствуют огнеопасные пары и газы. В отрицательном случае операции вытеснения ингаза водой и замены воды на ингаз должны повторяться до исчезновения паров вещества в пробе ингаза из сосуда.

4. В том случае, если в аппарате находилось горючее вещество, тяжело-кипящее и вязкое, способное при сливе остаться на стенках сосуда, следует при заполнении аппарата водой пропарить его впуском острого пара в воду и затем кипятить воду до полной отгонки из аппарата летучей части огневзрывоопасного вещества.

После указанных действий вода в сосуде может быть заменена ингазом согласно пп. 2 и 3 настоящих положений.

В том случае, если содержимое сосуда после перегонки с паром способно оставлять в сосуде не летучие, но огне- или взрывоопасные остатки, то после спуска воды проводят операции под защитой инертного газа, гарантирующие обезвреживание осадков.

5. Сосуд, подготовленный согласно пп. 3 или 4, может быть представлен для внутреннего осмотра только после того, как ингаз вытеснен из него водой и при сливе воды впушен воздух. Перед допуском людей в аппарат должен быть сделан анализ воздуха из него, чтобы убедиться в отсутствии углеводородов и инертного газа.

6. До обезвреживания сосуд необходимо надежно отключить от сетей, присоединенных к нему, путем установки заглушек на соединительных трубопроводах.

7. Во всех случаях, когда условия, изложенные в пп. 1—6 включительно, не могут быть выполнены в указанном порядке, порядок выполнения должен составляться начальником цеха, согласовываться в письменном виде с отделом техники безопасности и утверждаться главным инженером или одним из его заместителей.

8. Сварочные и другие огневые работы на подготовленных аппаратах или трубопроводах можно проводить только после получения разрешения.

10. Отремонтированные аппараты перед пуском заполняют водой, чтобы удалить из них воздух, а затем вытесняют воду инертным газом при постоянном избыточном давлении последнего. Те аппараты, в которые вода не должна попадать, продувают перед пуском в работу после ремонта инертным газом до достижения нормального состава продувочного газа по анализу.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СТРОИТЕЛЬСТВО СКЛАДОВ КАУЧУКА НА ЗАВОДАХ СК¹

1. Настоящие технические условия распространяются на вновь проектируемые склады каучука.

2. Здания складов каучука должны быть одноэтажными.

3. Здания складов каучука должны быть не ниже второй степени огнестойкости.

4. Каучук хранят в изолированных отсеках вместимостью не более 350 т каждый.

5. Площадь отсека должна быть не более 750 м².

6. Общую емкость склада не ограничивают.

7. Каучук может храниться на стеллажах, в штабелях на полу и в штабелях на поддонах.

8. На каждом стеллаже или в каждом штабеле каучука должно быть не более 50 т.

9. Стеллажи или колонны для установки на них поддонов с каучуком должны быть несгораемыми с пределом огнестойкости не менее 2 час.

При устройстве поддонов допускается применять деревянный настил по металлическому каркасу.

Деревянный настил поддонов должен быть подвергнут пропитке огнезащитными составами.

10. Стены, разделяющие склад на отсеки, должны быть несгораемыми, их выполняют из кирпича толщиной не менее 25 см, швы кладки заполняют раствором с таким расчетом, чтобы не было проемов.

11. В каждом отсеке склада каучука устраивают не менее двух выходов наружу.

12. В каждом отсеке склада должен быть центральный проезд или проход шириной не менее 2,5 м. Ширина прохода между штабелями, а также между штабелями и стенами должна быть не менее 1 м.

13. Пол склада должен быть бетонным.

14. Платформы для погрузки каучука и навес над ними должны быть не ниже второй степени огнестойкости.

¹ Из «Противопожарных норм и технических условий строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта». Госхимиздат, 1959.

15. Склад каучука должен быть обеспечен естественным и искусственным освещением в соответствии со строительными нормами и правилами.

16. Если устраивают над складом продольный световой фонарь, то в плоскости и в межотсечных стенах фонаря предусматривают разделительные стенки той же ступени огнестойкости, что и межотсечные стены. При этом разделительные стенки должны выступать за внешний контур фонаря не менее чем на 0,4 м.

При длине фонаря более 80 м в нем устраивают разрывы шириной не менее 3 м.

17. Искусственное освещение склада должно осуществляться применением водо-пыленепроницаемой осветительной арматуры с электропроводкой в газовых трубах. Выключатели электроосвещения должны устанавливаться снаружи здания склада. Освещенность склада должна быть не менее 10 лк.

18. Здание склада каучука нельзя отапливать.

19. Склад должен быть обеспечен естественной вентиляцией через фрамуги и дверные проемы. Если есть световой фонарь, то его снабжают приспособлением для открывания фрамуг в целях аэрации в летнее время.

20. В каждом отсеке склада должны быть установлены внутренние пожарные краны по общим нормам для складских помещений. Водопровод в складе должен быть кольцевым: его следует подключать к наружной сети водопровода двумя вводами; водопровод должен быть снабжен задвижками и спускными устройствами, расположенными в утепленном здании.

21. В районе склада, на расстоянии не более 100 м от него, располагают не менее двух пожарных гидрантов, которые должны подавать воду в количестве не менее 30—35 л/сек.

22. Склад каучука должен быть обеспечен электрической пожарной сигнализацией и телефонной связью.

23. Он должен быть обеспечен подъездными путями для автотранспорта и для пожарных автомашин.

24. Бытовые и вспомогательные помещения должны быть изолированы от складских помещений капитальными стенами и иметь самостоятельный наружный выход. Устраивать неизолированные от склада конторки и обогревалки непосредственно в отсеках склада запрещается.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ВРЕМЕННЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СБРОСА ГОРЮЧИХ ГАЗОВ НА ФАКЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ ЗАВОДОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО СПИРТА И СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА¹

1. Факельные установки (устройства для открытого сжигания горючих газов) предназначены для сжигания избыточных газов, стравливаемых из технологического оборудования и коммуникаций при нормальной эксплуатации их, а также при аварийном отключении аппаратов или трубопроводов.

2. Факельные установки для указанных выше целей предусматривают в производствах синтетического спирта и получения дивинила из бутана.

3. Факельные установки размещают с учетом розы ветров на расстоянии не менее 500 м от сырьевых складов сжиженных газов, 150 м — от промежуточных складов сжиженных газов и 100 м — от других зданий, сооружений и установок завода, а также от железнодорожных путей и шоссейных дорог общего пользования.

4. Высота ствола факела (вертикальной трубы) должна быть не менее 25 м.

5. Территория вокруг ствола факела в радиусе не менее 50 м ограждают колючей проволокой и обозначают предупредительными знаками.

Устраивать колодцы, приямки и другие заглубления в пределах огражденной территории ствола факела не допускается.

¹ Из «Противопожарных норм и технических условий строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта». Госхимиздат, 1959.

6. Конструкция факельного устройства должна обеспечить непрерывность сжигания подаваемого газа путем устройства легкозажигаемого и защищенного от ветра «маяка» (постоянного горящего языка пламени), который должен непрерывно питаться от линии топливного газа.

7. На общей линии газов, подаваемых на факел вблизи ствола, предусматривают огнепреградитель, доступный для осмотра и ремонта. Он должен быть выполнен по нормам Гипрокаучука.

8. Для того, чтобы не конденсировались углеводороды и не замерзала вода в магистральных, направленных на факел, предусматривают обогрев при помощи паровых спутников диаметром не менее 25 мм. Паровые спутники греющим паром обеспечивают по участкам, а конденсат водяного пара отводят при помощи конденсато-отводчиков с термостатом.

9. Для всех газовых потоков, передаваемых на факельное сжигание от отдельных цехов, установок и складских емкостей, в случае, если эти потоки связаны с механическим уносом жидкости, должны быть устроены сепараторы, размещаемые при цехе или при установке и предотвращающие возможность уноса жидкости в общезаводские магистрали, направляемые на факел.

Трубопроводы от указанных сепараторов в общезаводские магистрали, направляемые на факел, должны иметь уклон в сторону сепараторов.

10. Сепараторы должны устанавливаться на земле, на полу или на площадке. Устанавливать их в приемках и заглублениях, как правило, не допускается.

11. Устанавливать запорную арматуру на факельных линиях после сепаратора не допускается.

12. Кислые горючие газы, стравливаемые на факел от соответствующих цехов или от установок, необходимо нейтрализовать до передачи их в общезаводские магистрали. Устройства для указанной нейтрализации должны размещать при соответствующем цехе или при установке.

13. В цехе или на установке линии ручного стравливания на факел допускаются объединять в коллектор. Вентили для ручного стравливания размещают в легко доступных и удобных для обслуживания местах, т. е. по возможности вблизи помещения КИП.

14. Газы, сбрасываемые с предохранительных клапанов на технологических аппаратах и на складских емкостях сжиженных газов, отводят в атмосферу непосредственно или, если можно выбрасывать жидкости, через соответствующие сепараторы. Газы необходимо выбрасывать на 2—3 м выше конька крыши прилегающих зданий и сооружений¹, но не менее, чем на высоте 30 м. «Воздушка» должна быть снабжена огнепреградителем.

15. В пределах одного цеха или установки допускается сбрасывать газы от предохранительных клапанов на аппаратах в одну или в несколько линий, которые направляют в атмосферу через сепаратор.

Сепаратор не должен иметь запорной арматуры; он должен быть снабжен «воздушкой» в атмосферу, как указано в п. 14.

16. Емкости для сжиженных газов должны быть обеспечены устройствами, сигнализирующими о заполнении их выше допустимой нормы или исключаящими заполнение их выше допустимой нормы. Если емкости оборудованы только сигнализирующим устройством, то первый сигнал подают при заполнении не более 0,8 емкости резервуара.

17. На вводе магистралей горючих газов на факельное сжигание предусматривают общий сепаратор, который располагают на расстоянии 50 м от ствола факела; его снабжают змеевиком для парового обогрева и устройством для выгрузки тяжелых остатков.

18. Аварийное сжигание сероводородной фракции от цехов сероочистки заводов синтетического спирта в случае перебоев в потреблении этой фракции в перерабатывающих цехах производится в печах контактного дожигания цехов сероочистки с отводом продуктов сжигания через дымовую трубу высотой не менее 80 м.

На общезаводскую факельную установку сероводородную фракцию не передают.

¹ Прилегающими зданиями и сооружениями считают такие, которые расположены на расстоянии до 20 м от сепаратора и снабжены «воздушкой».

19. Для подачи горючих газов на факельное сжигание для каждого из указанных в п. 2 производств должны предусматривать две отдельные магистральные общезаводские линии;

1) для заводов синтетического спирта: магистральная линия для газов стравливания от технологических аппаратов, работающих под давлением до 6 ати (линия стравливания низкого давления).

магистральная линия для газов стравливания от технологических аппаратов, работающих под давлением свыше 6 ати (линия стравливания высокого давления);

2) для производства дивинила из бутана: магистральная линия для газов стравливания от технологических аппаратов, работающих под давлением до 3 ати (линия стравливания низкого давления); магистральная линия для газов стравливания от технологических аппаратов, работающих под давлением свыше 3 ати (линия стравливания высокого давления).

20. Общее количество газов Q , направляемых на факельную установку для расчета общезаводских магистралей согласно п. 18 настоящих «Временных положений» принимают равным

$$Q = 1,2A,$$

где A — самый большой часовой газовый поток из всех потоков, направляемых на факел от отдельных цехов или установок. Скорость газов в стволе должны принимать от 4 до 6 м/сек.

21. Количество газа, стравливаемого из технологической аппаратуры на факельное сжигание, определяют с учетом особенностей технологической схемы отдельных цехов и заводов, а также с учетом других конкретных условий производства и включают в пояснительную записку по технологической части к техническому проекту.

22. Диаметр магистральных линий, указанных в п. 19 настоящих «Временных положений», выбирают из расчета, что максимальное давление в любой точке этих линий не должно превышать следующих величин:

1) для производства синтетического спирта: в линии стравливания низкого давления (до 6 ати) — 1 ати; в линии стравливания высокого давления (свыше 6 ати) — 1,5 ати;

2) для производства дивинила из бутана: в линии стравливания низкого давления (до 3 ати) — 0,5 ати; в линии стравливания высокого давления (свыше 3 ати) — 1 ати.

23. При укладке факельных линий на эстакаде последние должны быть выполнены из негорючих материалов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ПОРЯДОК ВЫДАЧИ РАЗРЕШЕНИЯ НА ПРОИЗВОДСТВО РЕМОНТНЫХ И МОНТАЖНЫХ РАБОТ ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСТАНОВОК¹

Общие положения. 1. Настоящее положение распространяется на ремонтные, монтажные, такелажные и строительные работы в действующих или подготовленных к пуску цехах завода и на действующих межцеховых и заводских магистралах; на работы, производимые цеховыми ремонтными рабочими, ремонтными рабочими вспомогательных цехов и рабочими строительных и монтажных организаций.

2. К работам на указанных выше объектах допускаются лишь те рабочие, которые сдали экзамен на знание правил техники безопасности при производстве работ по своей специальности и прошли специальный инструктаж по технике безопасности и по пожарной безопасности.

3. В связи с наличием в оборудовании и в действующих магистралах огнеопасных, взрывоопасных и вредных продуктов, а также кислот и щелочей, весь персонал, производящий ремонт в действующих цехах, или в цехах, готовящихся

¹ Заимствовано из заводской инструкции.

к пуску, должен строго соблюдать установленные правила техники безопасности и порядок оформления допуска к ремонту. Нарушение правил техники безопасности, пожарной безопасности, а также порядка оформления допуска может привести к авариям, несчастным случаям, отравлениям, пожарам или взрывам.

4. На производство перечисленных выше работ должен выписываться допуск по специальной форме.

5. Работы, выполняемые сменным персоналом, проводят без допуска, но под наблюдением начальника смены соответствующего цеха или по его поручению, под наблюдением мастера.

6. Аварийные работы можно проводить без допуска под руководством начальника цеха, по его поручению, под руководством заместителя начальника цеха, а при их отсутствии — под руководством начальника смены.

7. Обслуживание контрольно-измерительных и электрических приборов (смазка, протирка, чистка и т. п.), если не связано с отключением приборов или оборудования, осуществляют без особого разрешения, но опытным, проработавшим персоналом цехов, постоянно выполняющим данную работу. Если необходимо на время отключить прибор (без ущерба для работы цеха), то это делают с разрешения начальника смены и под его контролем. Во всех остальных случаях допуск должен быть оформлен в установленном порядке.

8. Канализационные магистрали обслуживают без специального разрешения, но опытным, проработавшим персоналом, постоянно обслуживающим эти магистрали, под наблюдением руководителей цеха или смены.

Работы на канализационных сетях, проводимые рабочими других цехов или рабочими подрядных организаций, проводят с оформлением допуска.

9. Газосварочные, электросварочные, паяльные и другие огневые работы можно производить только в случае крайней необходимости; причем должно быть специальное разрешение, подписанное заместителем директора по контролю за соблюдением правил техники безопасности, главным инженером или начальником цеха и согласовано с начальником пожарной части.

10. Порядок допуска монтажных, строительных или ремонтных бригад как подрядных организаций, так и ремонтных служб завода на действующие электротехнические установки оговорен специальным разделом правил техники безопасности в действующих электроустановках.

Ответственность за оформление допусков. Лицо, выдающее допуск, отвечает за следующее, а именно: знание рабочими правил техники безопасности по своей специальности; знание рабочими основных правил пожарной безопасности при производстве работ в действующем или пускаемом цехе и на действующих магистралях; знание рабочими настоящей инструкции; обеспеченность рабочих соответствующими приспособлениями, инструментом, спецодеждой и средствами защиты; соответствие квалификации рабочих характеру предстоящей работы.

Непосредственный руководитель работ (бригадир) отвечает за своевременное оформление допуска и его продление; за выполнение всеми рабочими бригады установленных правил техники безопасности и пожарной безопасности.

Лица, разрешившие производство работ (начальник цеха, начальник смены) отвечают за то, чтобы участок был обезврежен перед началом работы и за то, чтобы он был безопасен во время производства работ: кроме того, они контролируют выполнение установленных правил техники безопасности работающими.

Рабочие во время производства работ отвечают за выполнение установленных правил техники безопасности по своей специальности, а также за выполнение установленных правил техники безопасности и пожарной безопасности, связанных с особенностями участка, на котором производятся работы (огнеопасность, взрывоопасность, вредность и т. п.).

Порядок оформления допуска. 1. Допуск на работы выдается независимо от объема работы и количества рабочих, выполняющих эти работы, по установленной форме.

2. Допуск выписывает лицо (начальник или механик цеха, мастер по ремонту), направляющее бригаду (рабочего) на работу в цех.

Примечание. Допуск на работы, осуществляемые строительными, монтажными и другими подрядными организациями, выдает начальник того цеха, в котором будут проводить работы.

3. На допуске ставят порядковый номер и заносят в журнал учета выданных допусков по прилагаемой форме. Описание работ в допуске должно точно соответствовать описанию их в наряде.

4. Лицо, выписавшее допуск, проверяет, прошли ли рабочие, идущие на работу, инструктаж по технике безопасности и по пожарной профилактике и обеспечены ли они соответствующими приспособлениями, инструментом, спецодеждой и средствами защиты.

5. Бригадир (рабочий), получивший допуск, расписывается в получении его в журнале выданных допусков.

6. Начальник того цеха, в котором должны производиться работы (или по его поручению заместитель начальника цеха, механик цеха, технолог, начальник отделения) проверяет инструмент, полноту обезвреживания оборудования, в целом подготовленность объекта к ремонту. Допуск подписывает начальник цеха и начальник смены.

Начальник смены лично проверяет полноту обезвреживания оборудования, наличие необходимых заглушек и безопасность предстоящих работ в целом. Он на месте инструктирует бригаду (рабочего) о необходимых мерах предосторожности в связи с условиями работы на данном объекте, делает запись в журнале регистрации допусков на производство ремонтных и монтажных работ, отмечает в допуске и в журнале время начала работы, подписывает допуск и дает разрешение приступить к работе.

7. Допуск, как правило, выдают на сутки. Начальник того цеха, в котором производят работу, может установить более длительный срок, если это необходимо. Причем, каждый раз перед началом работы начальник смены проверяет безопасность работы, после чего делает отметку в допуске и в журнале регистрации допусков на проведение ремонтных и монтажных работ и разрешает продолжать работу. Так же ежедневно начальник смены принимает от бригадира (рабочего) место работы и делает отметки о времени окончания работ в допуске и в журнале регистрации допусков.

При сдаче-приеме смены начальник, сдающий смену, обязан ознакомить начальника принимающей смены с проводимыми в цехе работами. Начальник принимающей смены обязан на месте проверять безопасность ведения ремонтных работ.

8. Бригадир (рабочий), выполняющий работу, должен иметь при себе допуск и предъявлять его по требованию работников цеха, администрации завода и пожарной охраны.

За проведение работ без допуска или с просроченным допуском бригадир (рабочий), выполняющий работу, привлекается к ответственности. По окончании работ допуск сдают вместе с нарядом и хранят в течение месяца.

9. Если при работах применяют газосварку, электросварку, пайку и т. п., то на проведение подобного рода работ необходимо иметь разрешение. Порядок оформления допуска в этом случае такой же, как и порядок оформления допуска при ведении работ с применением огня.

Огневые работы должны проводить под наблюдением представителей отдела техники безопасности и пожарной охраны.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И НОРМЫ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПАРА ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

1. Применять водяной пар для тушения целесообразно только при ограниченном воздухообмене или в закрытых помещениях, или при незначительной площади горения в условиях открытого пожара.

2. Огнегасительную концентрацию водяного пара в воздухе принимают порядка 35% (по объему).

3. Для тушения может быть применен насыщенный или отработанный (матый) водяной пар; перегретый водяной пар технологического назначения.

4. По условиям тушения паром объекты предприятий синтетического каучука и синтетического спирта могут быть разделены на открытые и закрытые. К от-

крытым объектам относят аппараты, установки и сооружения, расположенные вне зданий и помещений (наружные установки, пиролизные печи и другие сооружения). К закрытым объектам относят производственные помещения с аппаратами и оборудованием и отдельные закрытые сооружения.

5. Пар для тушения пожаров на технологических установках может быть подан посредством стационарных и полустационарных систем. К стационарным относят такие системы паропроводов и паровых вводов, которые подводят пар непосредственно к защищаемому объекту. К полустационарным относят системы, состоящие из паропроводов, подводящих пар на территорию производственной установки и заканчивающихся стояками — кранами.

Последние размещают с таким расчетом, чтобы специальными паровыми шлангами длиной до 15 м можно было бы подать пар от них к местам загораний.

6. Стационарные системы тушения паром следует применять в производственных помещениях объемом не более 500 м³, если в них расположена аппаратура и оборудование с легковоспламеняющимися и горючими веществами. На прочих объектах следует применять полустационарные системы тушения паром.

Для этого на территории производственных установок размещают наружные паротушительные стояки — краны для подачи пара к люкам колонн и к другой производственной аппаратуре через паровые шланги.

7. Запорные приспособления на пожарных паропроводах (вентили, задвижки) должны располагаться в доступных местах вне помещений.

8. Каждое из запорных приспособлений на пожарных паропроводах должно быть обеспечено четким, ясно видимым на расстоянии, специальным обозначением с указанием обслуживаемого объекта. В ночное время каждый узел управления подачи пара должен освещаться.

9. В качестве внутренних распределительных паропроводов следует применять перфорированные трубы.

Отверстия для выпуска пара должны быть диаметром 4—5 мм, располагать их следует на расстоянии не более 50 мм друг от друга.

Для спуска конденсата из подводящих паропроводов и паровых вводов должны быть предусмотрены спусковые отверстия, которые надо располагать в самых низких местах по уклону труб и с таким расчетом, чтобы конденсат и струи пара не мешали действиям обслуживающего персонала.

10. Для выпуска пара в закрытых помещениях трубы укладывают по всему внутреннему периметру на высоте 200—300 мм от пола. Отверстия труб должны располагать так, чтобы струи пара были направлены горизонтально внутрь помещения.

11. При расчете систем тушения паров за основные показатели принимают интенсивность подачи пара и расчетное время тушения пожара.

Под интенсивностью подачи пара понимают количество пара, подаваемого в закрытое помещение в единицу времени на единицу объема, заполняемого паром (кг/сек · м³).

За расчетное время тушения принимают промежуток времени с момента подачи пара на тушение (с заданной интенсивностью) до полной ликвидации горения. Это время должно быть равно 3 мин.

12. Расчетная интенсивность подачи пара (для перегретого пара) приведена в таблице.

Наименование объектов	Расчетная интенсивность, кг/сек · м ³
Помещения, в которых обеспечивают перекрытие всех проемов	0,002
Помещения, в которых перекрывают все проемы, кроме окон и световых и вентиляционных фонарей	0,005
Технологические узлы, заключенные в специальные коробки, которые могут плотно закрываться	0,002

Примечание. Для закрытых объектов расчетным объемом является их полный внутренний объем.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЦЕХОВ И ОТДЕЛЕНИЙ ПО ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ И ПО КАТЕГОРИЯМ И ГРУППАМ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ СРЕДЫ¹

Наименование цехов и отделений	Категория пожарной опасности	Категория и группа воспламе- няемости по правилам устрой- ства электро- оборудования
Получение спирта из газов нефтеперерабатывающих заводов		
Цех сероочистки и получения серы:		
если в помещение цеха заведен сероводород	А	4Г
при отсутствии в помещении цеха сероводорода	А	2Б
Цех разделения газов	А	2Б
Цех компрессии газов:		
компрессорное отделение	А	3А
отделение абсорбции	А	3А
Цех пиролиза:		
отделение пиролиза (кроме печей)	А	2Б
печи	Г	—
Цех прямой гидратации:		
компрессорное отделение	А	3А
отделение гидратации	А	3А
отделение ректификации спирта	А	2А
Цех гидратации по серноокислотному методу:		
отделение гидратации	А	3А
отделение ректификации	А	3Г
Цех приемки, отпуска и хранения спирта:		
при отсутствии эфира	А	2А
при наличии эфира	А	3Г
Производство дивинила из этилового спирта		
Шихтовальная станция (спиртовая шихта)	А	2Б
Испарительное отделение контактного цеха	А	2А
Отделение контактных печей	Г	—
Отделение приготовления катализатора для кон- тактных печей	Д	—
Отделение электромашинное	Г	—
Цех конденсации и ректификации спирта:		
отделение электромашинное	Г	—
остальные отделения	А	3А
Цех ректификации дивинила	А	3Г
То же, выделения и переработки побочных про- дуктов производства	А	3Г
Цех стержневой полимеризации	А	3А
Цех бесстержневой полимеризации:		
отделение полимеризации	А	3А
то же, разделки блоков	В	—
» электромашинное	Г	—
Приготовление катализатора полимеризации:		
отделение приготовления катализатора	А	—

¹ Из «Противопожарных норм и технических условий строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта», Госхимиздат, 1959.

Наименование цехов и отделений	Категория пожарной опасности	Категория и группа воспламеняемости по правилам устройства электрооборудования
отделение ремонтно-сварочное и обжига	Г	—
остальные отделения	Д	—
Корпус вспомогательных устройств (КВУ):		
отделение вакуум-насосов	А	2А
отделение электромашинное	Г	—
остальные отделения	А	3А
Цех получения полидиенов:		
отделение подготовки катализатора и хранения готовой продукции	В	—
то же, полимеризации и извлечения эфира	А	3Г
» электромашинное	Г	—
Цех обработки каучука:		
отделение вакуум-мешалок	В	—
отделение электромашинное и подстанция	Г	—
остальные отделения	В	—
Гидратация эфира:		
реакторное отделение	А	3Г
остальная часть цеха гидратации эфира	А	3Г
Производство дивинила из бутана		
Склад и насосная для фракции C_4	А	3А
Цехи дегидрирования бутана и бутиленов:		
все отделения, кроме печного	А	3А
печное отделение	Г	—
Цех разделения контактного газа	А	3А
То же, выделения бутиленов с применением ацетона	А	3А
Цех выделения изобутилена	А	2А
Производство стирола		
Печной цех:		
печное отделение	Г	—
отделение конденсации	А	2Б
Цех ректификации стирола	А	2Б
Промежуточный склад (насосная)	А	2Б
Производство метилстирола		
Печной цех:		
печное отделение	Г	—
отделение конденсации	А	2Б
Цех ректификации метилстирола	А	2Б
Промежуточный склад (насосная)	А	2Б
Производство каучука СКС и СКМС		
Шихтовальная станция	А	2Б
Компрессорная	А	3А
Цех полимеризации	А	3А
Цех некаля		
Отделение получения некаля	А	2А
Отделение хранения кислоты	Д	—

Наименование цехов и отделений	Категория пожарной опасности	Категория и группа воспламеняемости по правилам устройства электрооборудования
Цех медных солей		
Отделение приготовления поглотительного раствора	A	1A
Отделение обогащения дивинила	A	3A
Производство каучука СКН		
Склад нитрилакриловой кислоты	A	2A
Отделение полимеризации	A	3A
Отделение отгонки мономеров	A	3A
Производство бутилкаучука¹		
Склад жидких продуктов	A	2A
Цех бутилкаучука:		
отделение полимеризации	A	2A
то же, ректификации	A	2A
» обработки (при водной дегазации)	B	—
» резки и упаковки	B	—
Производство ацетилена		
Генераторное отделение	A	4Г
Цех очистки ацетилена	A	4Г
Компрессорная ацетилена	A	4Г
Отстойники ила	A	4Г
Насосная шламов	A	4Г
Отделение растворения шлама	A	4Г
Производство наирита		
Реакторный цех синтеза моновинилацетилена	A	4Г
Цех абсорбции-десорбции моновинилацетилена	A	4Г
То же, регенерации абсорбента	A	4Г
» производства хлоропрена	A	4Г
» ректификации хлоропрена	A	4Г
» полимеризации хлоропрена	A	2Б
» выделения каучука	B	—
» лаковый	A	4Г
Производство ацетальдегида		
Цех гидратации ацетилена:		
отделение гидратации	A	4Г
то же, выделения инертных газов	A	4Г
» компрессорное	A	4Г
Цех ректификации ацетальдегида	A	2Б
Склад ацетальдегида и кротонового альдегида	A	2Б
Отделение регенерации контактной кислоты	Д	—
Отделение регенерации ртути	Г	—

¹ При расположении емкостей и насосов для изопрена в изолированной части цеха, которое относится к категории 3Б.

Наименование цехов и отделений	Категория пожарной опасности	Категория и группа воспламеняемости по правилам устройства электрооборудования
Производство уксусной кислоты		
Отделение окисления ацетальдегида	A	2Б
Отделение ректификации и очистки технической уксусной кислоты	A	2Б
Насосная и склад уксусной кислоты	A	1А
Производство спирта путем гидрирования альдегида		
Производство водорода	A	4А
Компрессорная водорода	A	4А
Цех гидрирования альдегида	A	4А
Цех ректификации спирта	A	2А
Склад спирта (насосная)	A	2А
Производство изопропилового спирта		
Отделение абсорбции и отгонки	A	2Б
Отделение ректификации изопропилового спирта	A	2Б
Склад и насосная и изопропилового спирта (при отсутствии емкостей с эфиром)	A	2А
Производство фенолацетона		
Производство изопропилбензола:		
цех рафинирования бензола	A	2Б
то же, алкилирования	A	2Б
» ректификации изопропилбензола	A	2Б
Производство гидроперекиси изопропилбензола (гипериз)	A	2Б
Производство ацетона и фенола:		
отделение разложения гипериза	A	2Б
то же, ректификация ацетона и фенола	A	2Б
Цех переработки смол	A	2А
Склад и насосная для бензола, ацетона, фенола	A	2Б
Склад гипериза	A	2Б
Производство ацетона из изопропилового спирта		
Контактное отделение	A	2А
Отделение ректификации ацетона	A	2А
Насосная и склад ацетона	A	2А
Производство метилэтилкетона		
Склад сырья и готовой продукции	A	2А
Производство метилэтилкетона:		
отделение реакторное	A	2А
то же, ректификации метилэтилкетона	A	2А
Производство нормального бутилового спирта		
Склад жидких продуктов	A	2Б
Дегидрирование этилового спирта в ацетальдегид	A	2Б
Ректификация ацетальдегида и спирта	A	2Б

Наименование цехов и отделений	Категория пожарной опасности	Категория и группа воспламеняемости по правилам устройства электрооборудования
Цех альдололизации и кротонизации	A	2Б
Гидрирование кротонового альдегида в бутанол	A	2Б
Очистка бутилового спирта		
Отделение очистки абгаза после скрубберов пятого цеха	A	4A
Гидрирование бутилового спирта и высших спиртов	A	4A
Выделение высших спиртов из пенореагента	A	2A
Ректификация бутилового спирта	A	2A
Холодильные цехи		
Аммиачные:		
компрессорное отделение	Б	1A
испарительные отделения:		
если давление рассола меньше давления охлаждаемой среды категории A	A	3A
если давление негорючего рассола больше давления охлаждаемой среды	Б	1A
Пропан-пропиленовые	A	2Б
Этиленовые	A	3A
Фреоновые (кроме Ф-30)	Д	—
Склад спирта		
Насосные станции, щиты управления и мерники	A	2A
Отделение электромашинное	Г	—
Склад каучука		
Помещение для хранения каучука	В	—
Отделение ремонта и подготовки тары	В	—
Центральные и цеховые лаборатории		
Хранение проб и горючих реактивов	A	Устанавливают в зависимости от хранимых веществ
Помещение для химических анализов	В	В—16
Весовые	В	В—16
Помещения для физико-механических испытаний	В	—
Химически загрязненные стоки		
Насосные для перекачки стоков	A	2A

ЛИТЕРАТУРА

Крючков А. П. Общая технология синтетического каучука. Госхимиздат, 1954.

Федоренко Н. П. Экономика промышленности синтетических материалов. Экономиздат, 1961.

Литвин О. Б. Технология синтетических каучуков. Госхимиздат, 1956.

Клименко А. П. Получение этилена из нефти и газа. Гостоптехиздат, 1962.

Смирнов Н. И. Синтетические каучуки. Госхимиздат, 1949.

Рихе А. Основы технологии органических веществ. Госхимиздат, 1959.

Вольфович С. И., Роговин З. А. и др. Общая химическая технология, том II. Госхимиздат, 1959.

Охрана химических предприятий от пожаров и взрывов. Сб. статей под общей редакцией И. В. Рябова. НИИТЭХИМ, 1961.

Юкельсон И. П. Технология основного органического синтеза. Госхимиздат, 1958.

Клименко А. П. Сжиженные углеводородные газы. Гостоптехиздат, 1962.

Соловьев Н. В., Ермилов П. И., Стрельчук Н. А. Основы техники безопасности и противопожарной техники в химической промышленности. Госхимиздат, 1960.

Алексеев М. В., Смирнов В. М. Пожарная профилактика в технологических процессах, связанных с обращением горючих и легковоспламеняющихся жидкостей. Изд. МХХ РСФСР, 1955.

Баратов А. Н., Годжелло М. Г. Пожарная опасность производств, применяющих газы в жидкости. Изд. МХХ РСФСР, 1961.

Противопожарные нормы и технические условия строительного проектирования заводов синтетического каучука и синтетического спирта (с изменениями от 23 мая 1958 г.). Госхимиздат, 1959.

Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производств этилена, синтетического этилового спирта и синтетического каучука. Госхимиздат, 1961.

Пожарная безопасность новых производств химической промышленности. Сб. статей. Изд. МХХ РСФСР, 1962.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Пожарная профилактика при производстве этилена из нефтяных газов	8
1. Подготовка сырья к пиролизу	10
2. Пиролиз газов. Охлаждение пирогаза	16
3. Сжатие пирогаза компрессорами	22
4. Разделение газов пиролиза и ректификация этилена	31
Глава II. Пожарная профилактика при производстве синтетического этилового спирта из этилена	38
1. Компримирование и подогрев этилена	40
2. Гидратация этилена	43
3. Разделение продуктов гидратации и ректификация спирта	45
Глава III. Пожарная профилактика при производстве стирола из этилбензола	48
1. Подготовка и дегидрирование этилбензола	49
2. Разгонка печного масла и ректификация стирола	54
Глава IV. Пожарная профилактика при производстве бутадиена по методу академика С. В. Лебедева	59
1. Составление шихты, испарение спирта и перегрев его	61
2. Процесс контактирования	64
3. Конденсация контактного газа	72
4. Улавливание бутадиена и его очистка	74
Глава V. Пожарная профилактика при получении бутадиена из нефтяных газов (из бутана)	76
1. Дегидрирование бутана	77
2. Дегидрирование бутилена	82
3. Разделение контактных газов. Пожарная опасность процесса	87
Глава VI. Пожарная профилактика при производстве синтетических каучуков	88
1. Эмульсионная сополимеризация бутадиена и стирола	90
2. Коагуляция латекса, формование ленты и сушка каучука	100
3. Краткие сведения о получении других видов каучуков	102
Глава VII. Противопожарные требования к генеральному плану и к отдельным установкам предприятий органического синтеза	108
Глава VIII. Противопожарные требования к хранилищам сырья промежуточных продуктов и готовой продукции	116
1. Склады легковоспламеняющихся и горючих жидкостей	117
2. Склады сжиженных газов	119
3. Газгольдеры	128
Приложения	131
Литература	147