

УДК 656.025

ЖИТАРЬ Б.Е., доцент (Донецкий институт железнодорожного транспорта),
САМОЙЛОВ В.В., старший преподаватель (Донецкий институт железнодорожного транспорта)

Учет физико-химических свойств опасных грузов при перевозке железнодорожным транспортом

Zhitar B.E., Associate Professor (DRTI),
Samoylov V.V., Senior Lecturer (DRTI)

Accounting for physical and chemical properties of dangerous goods in the rail transport

Введение

Среди опасных грузов, перевозимых по железной дороге, есть много аварийно химически опасных веществ (АХОВ), способных к горению, взрыву, проявлению токсического действия [1]. Опасность во многих случаях связана с физико-химическими свойствами, которые определяют состояние вещества и зависимость его от внутренних и внешних факторов. Внутренние факторы обуславливают природу вещества, внешние – определяются такими показателями, как температура, влажность воздуха, давление и другие. В связи с этим, при перевозках химически опасных веществ необходим строгий учет их физико-химических показателей. Учет рисков при авариях в таких случаях, обычно производится предъявляемыми особыми требованиями: к условиям перевозки, к таре, в которой перевозятся АХОВ, а также специализированному железнодорожному составу. Все направленные на обеспечение безопасности перевозки мероприятия находят отражение в сопроводительной документации.

Постановка проблемы

В статье рассмотрен случай самовозгорания желтого фосфора (товарного продукта белого фосфора) во время железнодорожной аварии. Необходимо было, с учетом физико-химических свойств фосфора, раскрыть химизм последствий его самовозгорания и составить модель этого процесса, а также на примере самовозгорания желтого фосфора показать влияние физико-химических свойств перевозимых веществ на безопасность их перевозки железнодорожным транспортом.

Анализ последних исследований и публикаций

Анализ последних исследований и публикаций свидетельствует о том, что аналогичные исследования не проводились, есть отдельные сообщения в Интернете, которые информируют о технических вопросах проблемы. Исследования данной аварийной ситуации, затрагивающие физико-химические аспекты транспортирования опасного вещества проведены впервые

СТРОИТЕЛЬСТВО, РЕКОНСТРУКЦИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Цель работы

Установить влияние физико-химических свойств на самовозгорание желтого фосфора и необходимость их учета при перевозке АХОВ, а также ликвидации аварии.

Основной материал

При исследовании использован метод системного анализа сложных систем.

На первом этапе рассмотрены причинно-следственные связи процессов горения и образования побочных химических продуктов. Для объяснения этих связей составлена схема реакций автоускоряющегося окисления фосфора. Выполнен структурный анализ молекулы фосфора. На заключительном этапе применен метод моделирования. Это дало возможность установить закономерности проявления физико-химических свойств желтого фосфора в данной системе.

Следуя поэтапному изучению объекта, в первую очередь приведем физико-химическую характеристику фосфора, определяющую его индивидуальность. Фосфор – простое вещество, существует в виде нескольких аллотропных модификаций – белый, красный и черный.

Белый фосфор ($t_{пл}=44\text{ }^{\circ}\text{C}$) – белая легковоспламеняющаяся, ядовитая масса, нерастворимая в воде; применяется для получения красного фосфора, фосфорных кислот и их производных, как раскислитель и компонент некоторых сплавов. Большая часть фосфора идет на производство фосфорных удобрений. Желтый фосфор – торговое название товарного продукта белого фосфора, содержащее примеси кристаллическое вещество желтого цвета.

Химически наиболее активен белый фосфор. Он самовозгорается уже при слабом нагревании (для чего достаточно простого трения), загорается и сгорает, выделяя большое количество тепла; может самовоспламениться на воздухе. Транспортирование желтого фосфора

допускается только в специально предназначенных цистернах под слоем воды [2].

Белый фосфор по опасности относится к 4-у классу (подкласс 4.2). Основными свойствами АХОВ этого класса является их способность химически превращаться (разлагаться и загораться) в результате трения, нагревания, воздействия тепла или открытого огня, активного поглощения при воздействии воздуха, влаги [1]. Они также способны к выделению токсических газов, взрыву и пожару.

Обратимся к конкретному аварийному случаю, который произошел при перевозке желтого фосфора, и проанализируем его в связи с поставленной целью данной работы.

16 июля 2007 г. на 12-м км перегона Ожидов – Красное в Львовской области сошли с рельсов два полувагона с коксом и 15 цистерн с желтым фосфором, шесть из которых загорелись. Были приняты меры по ликвидации этого чрезвычайного происшествия, для чего были задействованы около полутысячи пожарных и 220 сотрудников милиции. Во время тушения пожара образовалось ядовитое облако из продуктов горения с зоной поражения 90 км^2 (охвачено 14 населенных пунктов). Из близлежащих сел было эвакуировано более 800 чел., госпитализировано более 160 чел.[3].

Расследование показало, что во время схода с рельсов произошли разгерметизация цистерн и вытек водного шлам-фосфора из-за отсутствия уплотняющей прокладки в месте утечки. Кроме этого был неисправен клапан регулирования давления, что стало причиной недостаточного теплообмена между воздушной прослойкой, находящейся над защитным слоем воды и фосфором. Это привело к его оплавлению [4].

С учетом приведенных выше фактов происшедшего при перевозке желтого фосфора, была составлена схема химических процессов, которые сопутствовали этой аварии (см. рис. 1)

СТРОИТЕЛЬСТВО, РЕКОНСТРУКЦИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

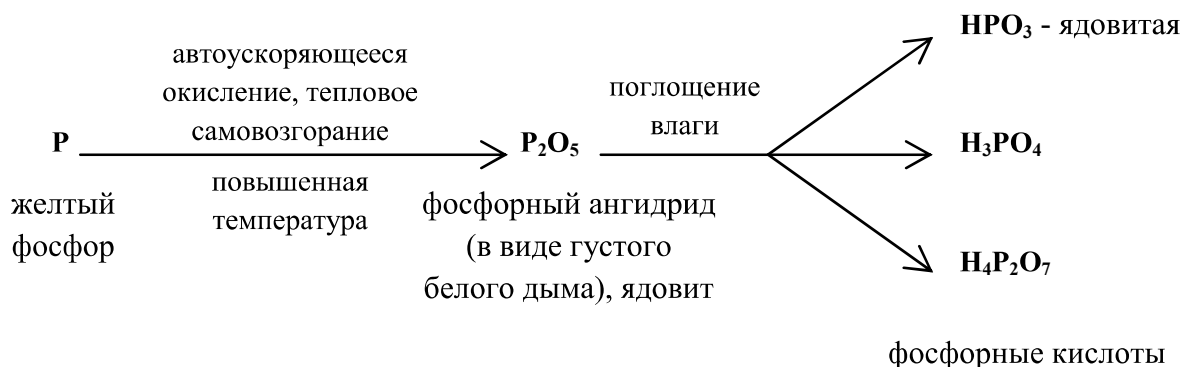


Рис. 1 – Схема химических процессов, протекавших при аварии с возгоранием фосфора

Объяснение случившемуся самовозгоранию фосфора можно найти исходя из концептуального положения о зависимости химических свойств вещества от его состава, структуры, а также от организации системы, в которой это вещество находится. На воздухе фосфор окислился с выделением тепла, которое вызвало его самовоспламенение – это так называемая автоускоряющаяся химическая реакция окисления или тепловое самовоспламенение.

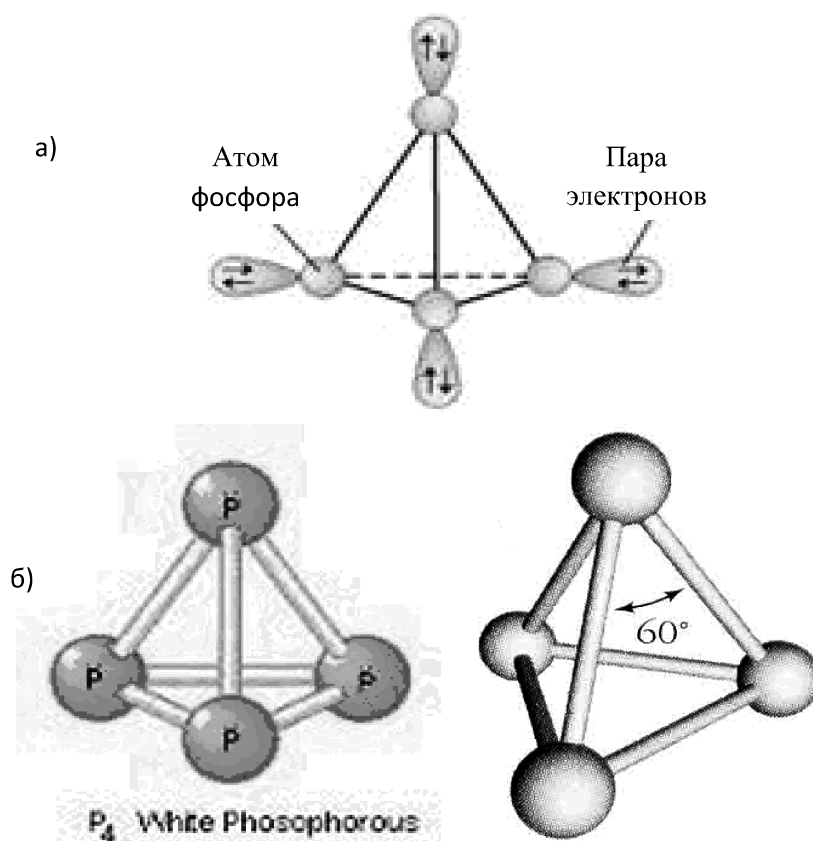
Фосфор состоит из четырехатомных молекул P₄. Строение его молекул показывает, что каждый атом фосфора реализует все свои три валентности для образования связей за счет трех неспаренных p-электронов с остальными тремя атомами (см. рис. 2, а). Однако, хотя p-орбитали каждого атома фосфора должны были бы образовывать взаимно ортогональную систему, вместо углов по 90° в молекуле фосфора все углы имеют только по 60° (см. рис. 2, б).

Таким образом, структура молекулы фосфора оказывается довольно напряженной, и хотя она все же обладает значительной устойчивостью в результате того, что каждый атом связан с тремя другими атомами, молекулярная форма фосфора является в химическом отношении наиболее активной среди всех его других форм. Эта форма фосфора, называемая белым фосфором, самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Что касается

организации системы, в которой находился фосфор, то она обусловлена аварийными обстоятельствами при сходе с пути железнодорожных цистерн с фосфором.

Продуктом горения фосфора был фосфорный ангидрид, который выделялся в виде густого белого дыма (ядовит). Фосфорный ангидрид (или пятиокись фосфора) – очень гигроскопичен и с водой образует фосфорные кислоты (см. рис. 1). В зависимости от количества поглощенной влаги образуются разные кислоты: метафосфорная (HPO₃), пиррофосфорная (H₄P₂O₇) и ортофосфорная (H₃PO₄). Среди фосфорных кислот метафосфорная – является сильно ядовитой (впитывается через слизистые оболочки). Поэтому при тушении фосфора водой (ее подают в нижнюю часть цистерны для охлаждения) нужно избегать разбрызгивания воды, ввиду присутствия в ней фосфорных кислот и риска попадания их на незащищенные участки тела. Таким образом, учет физико-химических показателей АХОВ и знание химизма процессов необходим для обеспечения безопасности при перевозке таких грузов.

Любой аварии присущ ситуативно-вероятностный характер, не является исключением и рассматриваемая нами авария с самовозгоранием желтого фосфора. Для изучения таких аварий целесообразно использовать ситуативное моделирование (см. рис. 3).



а – электронная конфигурация молекулы; б – геометрическая форма

Рис. 2 – Структура молекулы фосфора P_4

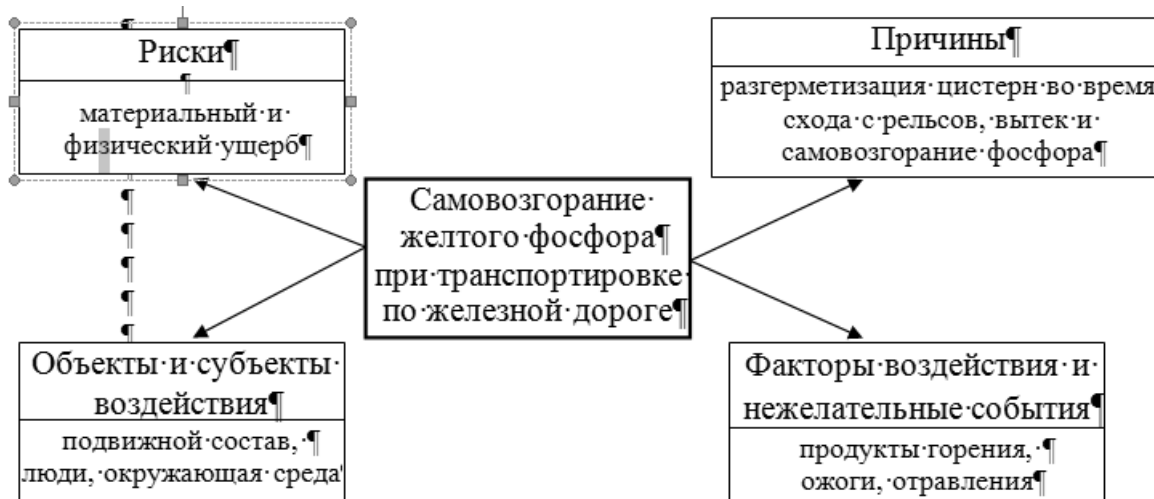


Рис. 3 – Ситуативная модель самовозгорания фосфора во время железнодорожной аварии

Из модели видно, что каждой ситуации соответствуют определенные обстоятельства и факторы. Модель можно использовать при обучении персонала (инструктировании)

СТРОИТЕЛЬСТВО, РЕКОНСТРУКЦИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

обеспечивающего безопасность
транспортирования грузов по железной дороге.

Анализ полученных результатов

Исследование химизма процесса, самовозгорания желтого фосфора и образования побочных продуктов в аварийных условиях показывает важность учета физико-химических свойств АХОВ при их перевозке.

При возникновении опасных ситуаций моделирование может способствовать их идентификации и изучению всех связанных с ними фактов, что позволит принимать правильные решения для уменьшения рисков железнодорожных аварий. Наглядно это показано на модели (см. рис. 3) самовозгорания фосфора. Принимая во внимание, что желтый фосфор является одним из крупнотоннажных грузов, перевозимых по железной дороге, результаты данной работы могут быть полезными работникам железнодорожной отрасли (для обеспечения безопасности при перевозке опасных грузов, при реагировании на подобную возникшую опасную аварийную ситуацию и при ликвидации ее последствий).

Выводы

1. На примере самовозгорания желтого фосфора (товарного продукта белого фосфора) во время железнодорожной аварии показана важность строгого учета физико-химических свойств химически опасных веществ, перевозимых железнодорожным транспортом, проявление которых может привести к тяжелым последствиям (материальному, физическому и экологическому ущербу).

2. Изложен химизм процессов самовоспламенения желтого фосфора в аварийных условиях и сопутствовавших ему побочных реакций.

3. Выполнен структурный анализ молекулы фосфора.

4. Составлена ситуативная модель самовозгорания желтого фосфора во время аварии при перевозке по железной дороге.

5. Рассмотренные в статье закономерности можно будет отнести и на другие опасные вещества и ситуации.

Список литературы:

1 Обеспечение безопасности перевозок опасных грузов железнодорожным транспортом / Под ред. А.В. Кириченко. – СПб.: Питер, 2004. – 21 с.

2 НПАОП 63.21-5.04-84. Инструкция по наливу, сливу и эксплуатации железнодорожных цистерн для транспортировки фосфора желтого.

3 Фосфорная катастрофа под Львовом [Электронный ресурс]. – Адрес доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/341736>.

4 Мямлин С. Причина фосфорной аварии установлена [Электронный ресурс]. – Адрес доступа: <http://rus.newsru.ua/ukraine/14aug2007/fosforexpert.html>. – (новостной сайт © NEWSru.ua: Новости Украины 2007-2015).

Аннотации:

На примере самовозгорания желтого фосфора во время железнодорожной аварии показана зависимость безопасности перевозки АХОВ от их физико-химических свойств.

Ключевые слова: опасные вещества, фосфор, физико-химические свойства, безопасность перевозок.

For example, spontaneous combustion of yellow phosphorus at the time of the accident shows the railway transport safety emergency chemically hazardous substances on their physicochemical properties.

Key words: hazardous substances, phosphorus, physicochemical properties, transport safety.