

УДК 614.841:661.744.24

## ПОВЫШЕНИЕ ВЗРЫВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ (ТФК)

Закирова З.А., Абдрахимов Ю.Р.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа*  
*e-mail: <sup>1</sup>zakirovaza@mail.ru,*

Крутовский Д.И.

ОАО «Полиэф»

**Аннотация:** *Проведен анализ взрывопожароопасности производства технической терефталевой кислоты (ТФК) на ОАО «ПОЛИЭФ» в Республике Башкортостан. Выявлено «слабое звено» рассматриваемого технологического процесса, которым является узел приготовления исходной реакционной смеси. Разработан ряд мероприятий по повышению взрывопожарной безопасности рассматриваемого объекта основанный на повышении коррозионной устойчивости эксплуатируемого оборудования, усилении контроля утечек в сварных швах на емкостях работающих с растворами уксусной кислоты и п-ксилола под избыточным давлением, за счет установки системы специальных датчиков, состоящих из газоанализатора и полутрубок, которые навариваются на сварные швы обечайки по всей их длине, а так же способ предотвращения распространения пламени в случае возникновения аварийных ситуаций на воздушниках емкостного оборудования посредством установки огнепреградителя ОП-ЮОА. Предлагаемые способы повышения безопасности данного производства позволят снизить риск возникновения аварийных ситуаций и уменьшить ущерб от возможной аварии.*

**Ключевые слова:** *безопасность, технологический процесс, предприятия нефтехимической промышленности, ОАО «ПОЛИЭФ», терефталевая кислота, горючая жидкость, легковоспламеняющееся вещество, тетрабромэтан, уксусная кислота, метил ацетат, пары п-ксилола, узел приготовления исходной реакционной смеси, разгерметизация емкости ИТД-101, углеродистая сталь марки 08Х18Н10Т, газоанализатор Колион-1А-01С, огнепреградитель ОП-ЮОА, аварийные ситуации.*

В настоящее время сохраняются устойчивые негативные тенденции в области промышленной безопасности на опасных производственных объектах, подтверждением которому является высокий уровень аварийности. Так, на промышленных предприятиях нашей страны за последние 30 лет произошло значительное количество промышленных взрывов с тяжелыми последствиями,

причем отмечается неуклонный рост их числа [1, 2]. При этом локальные взрывы и пожары, ежегодное число которых исчисляется сотнями, при неблагоприятном стечении обстоятельств могут вызывать развитие аварий до катастрофических масштабов [3, 4].

По данным Ростехнадзора в 2011 году на подконтрольных опасных производственных объектах нефтеперерабатывающей, нефтехимической промышленности и объектах нефтепродуктообеспечения произошло 10 аварий. Согласно проведенному анализу за рассматриваемый период, 4 произошедшие аварии (40 %) связаны с взрывами, столько же аварий сопровождалось пожарами. Возросло число аварий с выбросом (разливом) опасных веществ и разрушением технических устройств доля, которых увеличилась с 11 до 20 %, по сравнению с 2010 годом. Высокая взрывопожароопасность и специфика развития аварий на предприятиях нефтехимической промышленности обуславливается большим количеством горючих и легковоспламеняющихся жидкостей и газов, перерабатываемых при высоких давлениях и температурах, наличием открытых источников воспламенения, а также высокой концентрацией технологического оборудования на небольших площадях [5, 6].

Таким образом выявлено, что для предприятий нефтехимии и нефтепереработки наиболее распространенными и тяжелыми типами аварий, являются аварии, связанные со взрывами. Так же следует отметить, что на химически опасных объектах (ХОО) последствия аварий могут быть представлены, в виде совокупности результатов воздействия химического заражения на объекты, население и окружающую среду, результатом которой может стать аварийная химическая обстановка или чрезвычайная ситуация техногенного характера.

Согласно Федеральному Закону № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (статья 2 и приложение 1), принятом Государственной Думой 20 июня 1997 г производство полиэтилентерефталата на ОАО «ПОЛИЭФ» относится к опасным производственным объектам, т.к. является взрывопожароопасным объектом в связи наличием большого количества горючих жидкостей (парахиллол, уксусная кислота, тетробромэтан и др.), нагретых выше температуры вспышки и горючих веществ – терефталевая кислота (ТФК) и другие, способных образовывать взрывоопасные смеси с кислородом воздуха.

В настоящее время ОАО «ПОЛИЭФ» является единственным уникальным предприятием на территории России, которое производит терефталевую кислоту и полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Отличительной особенностью уникального полиэфирного комплекса ОАО «ПОЛИЭФ» в Республике Башкортостан является то, что имеется возможность производства ТФК высокой степени чистоты, пригодной для организации производства ПЭТФ и выпуска тары и упаковочных материалов на его основе для промышленности.

Полиэфирный комплекс ОАО «ПОЛИЭФ» позволяет исключить импорт этой важнейшей продукции в России и эта продукция, несомненно, востребована на рынке Российской Федерации, так как наряду с высокими техническими показателями она имеет высокое ценовое преимущество, которое связано со снижением транспортных издержек и исключением таможенных расходов.

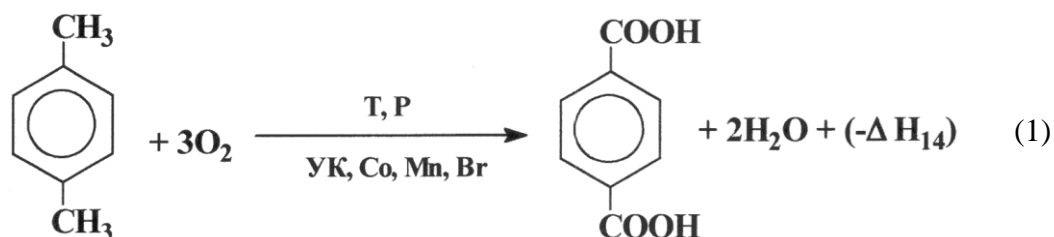
Потребность в ТФК в основном определяется производствами ПЭТФ, которые в настоящее время потребляют 90 % от общего объема ТФК.

Самые крупные мощности по производству ПЭТФ располагаются в США, мощности составляют 690 тыс. тонн в год. В Западной Европе мощности по производству ПЭТФ превышают 1 млн. тонн. Наибольшими мощностями располагают Италия - 485 тыс. тонн, Великобритания - 330 тыс. тонн и Германия — 260 тыс. тонн.

Продукция нового предприятия широко востребована на внутреннем рынке страны. Производство пищевого полиэтилентерефталата в составе первого пускового комплекса позволят получить значительный экономический эффект и окупить вкладываемые инвестиции, поскольку среднегодовая бюджетная эффективность проекта - более 6 млрд. рублей.

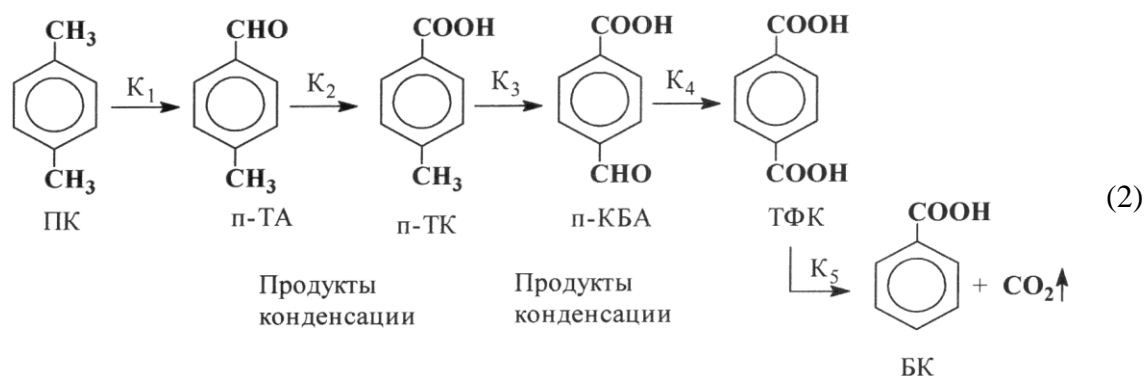
Производство ТФК предназначено для получения аморфного гранулята полиэтилентерефталата пищевого назначения, который является сырьем для производства бутылочного полимера. Поэтому от четкой бесперебойной работы производства ТФК на ОАО «ПОЛИЭФ» зависит получение качественной товарной продукции.

Процесс получения терефталевой кислоты (ТФК) основан на реакции жидкофазного окисления параксилола (ПК) кислородом воздуха в среде растворителя уксусной кислоты (УК), в присутствии катализатора. В качестве катализатора используются соли Co и Mn с добавкой горючей жидкости - тетрабромэтана, который является инициатором процесса (промотором). Брутто-реакция образования ТФК описывается схемой (2.1):



Тепловой эффект реакции  $Q_p = (-\Delta H_p) = 326$  ккал/г-моль. Процесс проводят при температуре 180-200 °С под давлением 8÷14 атм. Теплосъем осуществляется за счет испарения растворителя (уксусной кислоты) и реакционной воды, то есть процесс проводится «на кипу» при температуре, определяемой давлением (упругостью паров воды и уксусной кислоты с учетом наличия в паровой фазе инертнов).

Механизм реакции - радикально-цепной с короткой цепью. Упрощенно реакцию можно рассматривать как последовательно-параллельную:



где ПК – параксилол,  $C_6H_4(CH_3)_2$ ;

п-ТА – пара-толуиловый альдегид,  $p-C_6H_4(CH_3)CHO$ ;

п-ТК – пара-толуиловая кислота,  $p-C_6H_4(CH_3)COOH$ ;

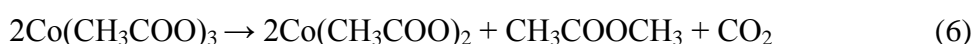
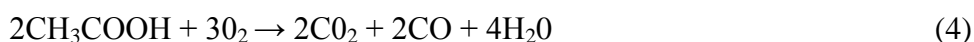
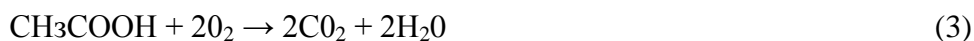
п-КБА – пара-карбокситолуальдегид,  $p-C_6H_4(CH_3)(CHO)COOH$ ;

ТФК – терефталевая кислота,  $p-C_6H_4(COOH)_2$ ;

БК – бензойная кислота,  $C_6H_5COOH$ ;

$K_i$  – константа скорости  $i$  стадии реакций окисления.

Кроме образования бензойной кислоты и продуктов конденсации, основной побочной реакцией является деструктивное окисление уксусной кислоты и образование легковоспламеняющейся жидкости метил ацетата (МА):



Реакция происходит при температуре от 180 °С до 200 °С и давлении 0,9-1,1 МПа.

Технологический процесс производства технической терефталевой кислоты (ТФК) является непрерывным и относится к числу взрыво- и пожароопасных. В процессе сушки и транспортирования терефталевой кислоты возможно образование взрывоопасных концентраций пыли терефталевой кислоты с воздухом.

Применение в производстве токсических и едких веществ (парахлорбензол, уксусная кислота, щелочь, нормальный бутилацетат и др.) создает опасность отравления обслуживающего персонала и получение химических ожогов.

Процесс получения технической терефталевой кислоты включает в себя следующие технологические стадии (операции) в соответствии с приложенной блок-схемой.

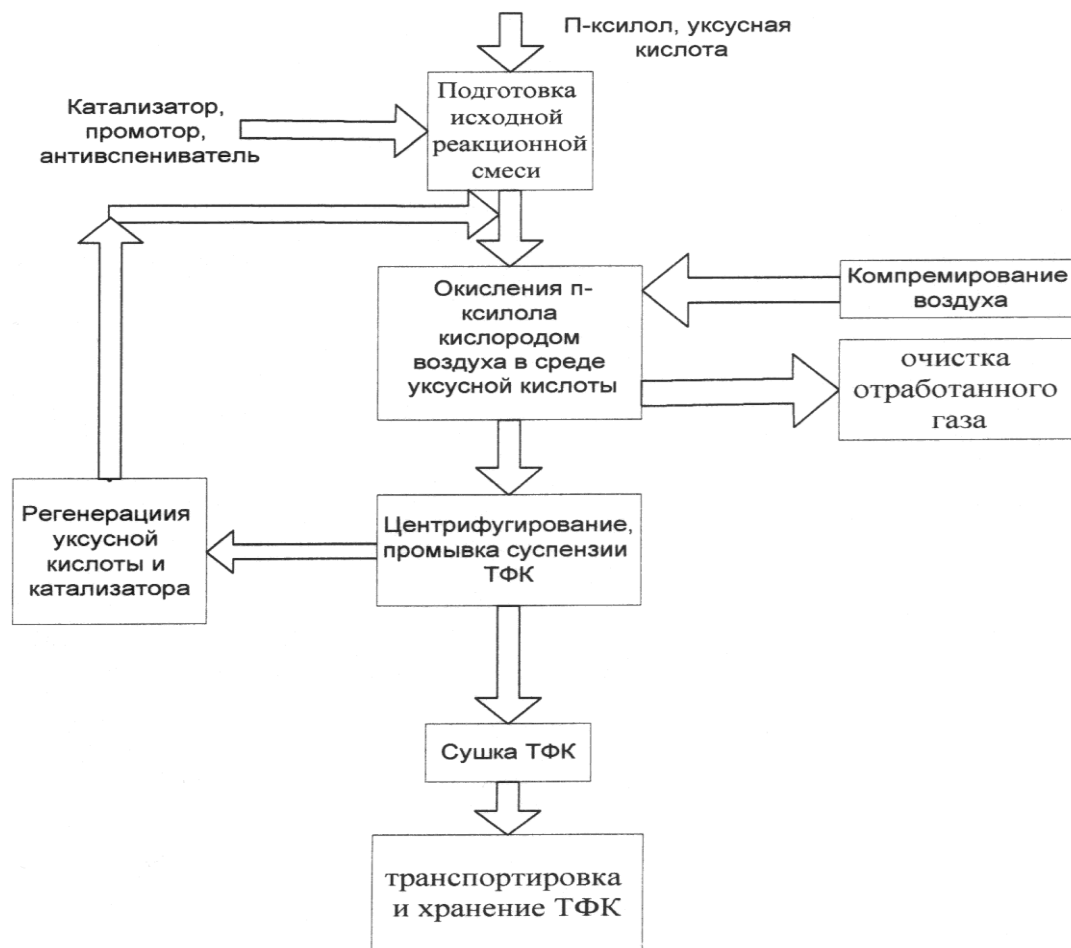


Рис. 1. Блок-схема процесса получения технической терефталевой кислоты

В процессе первых лет работы установки производства терефталевой кислоты, был выявлен ряд существенных недостатков проекта, так как проект был создан в 1983 году и в процессе пуско-наладочных работ не был доработан с учётом опыта последних лет таких стран как Китай и Япония.

В частности была ошибочно подобрана сталь марки - 03X17H14M2, на трубопроводе выхода парогазовой смеси из реактора в результате чего происходила сильная коррозия трубопровода и создавалась потенциальная опасность образования взрывоопасных смесей, так как в результате коррозии трубопровода происходила сильная загазованность помещения парами уксусной кислоты, ТБЭ, п-ксилола и метилацетата. К тому же коррозия приводила к снижению износостойкости трубопровода, вследствие чего увеличивалось время ремонта установки.

Известно, что тетробромэтан является сильным окислителем и горючим веществом, в результате чего он является основным источником коррозии и

источником взрывопожарной опасности. В связи с этим были проведены изменения существующего проекта, в частности была проведена замена материала трубопровода с хром-молибденистой стали на титан марки - ВТІ-0, изменение трассировки и наклона горизонтальных участков трубопровода для исключения скопления кислого конденсата внутри трубы. Также были внесены некоторые изменения в технологический процесс. Было принято решение об уменьшении подачи ТБЭ в реакционную смесь из-за чего уменьшалось содержания бромистых соединений в отходящих газах. При этом сбалансировано увеличивалась подача катализатора, увеличивалось давление и уровень реакционной смеси в реакторе. Данные изменения производились постепенно в процессе опытного пробега и позволили без ухудшения качества ТФК прийти к уменьшению количества ТБЭ.

В результате проведенных внедрений, удалось практически исключить коррозию трубопровода отходящих газов из ректора, что способствовало улучшению состояния воздушной среды в корпусе, исключению дополнительных потенциальных источников образования взрывоопасных смесей и увеличению износостойкости оборудования на данном участке.

Но и на сегодняшний день в процессе получения ТФК остаются уязвимые места, способные привести к образованию взрывоопасных смесей в результате разгерметизации оборудования и других причин.

Исходя из анализа возможных опасностей в производстве ТФК, наиболее опасным блоком является узел приготовления исходной реакционной смеси, которая включает в себя следующие стадии:

- прием параксилола в емкость 1TD-101;
- приготовление раствора антивспенивателя в емкости 1TD-105;
- прием свежей уксусной кислоты в емкость 1TD-500;
- приготовление раствора промотора в емкости 1TD-103А;
- приготовление раствора катализатора в емкости 1TD-103В;
- рециркуляция растворителя, промотора и катализатора через емкость 1TD-102А (2TD-102А).

Сущность процесса приготовления исходной реакционной смеси заключается в следующем [7]. Параксиллол из емкости 1TD-101 насосом подается в реактор окисления 1TD-201 (2TD-201) в количестве 7,5-10,5 т/ч. В случае останова процесса получения ТФК, при освобождении емкости 1TD-101, параксиллол по циркуляционному трубопроводу насосами 1ТР-101А/В откачивается обратно в отделение подготовки химического сырья и реагентов. С целью исключения образования пены в реакторе окисления 1TD-201 в него подается раствор антивспенивателя, который готовится в емкости 1TD-105 следующим образом: параксиллол в количестве 255 л из отделения подготовки химического сырья и реагентов подается в емкость приготовления антивспенивателя 1TD-105. Раствор антивспенивателя из емкости 1TD-105

насосом 1 ТР-105А/В подается в трубопровод подачи параксилола в реактор окисления 1ТD-201, прием свежей уксусной кислоты в емкость 1ТD-500. Свежая уксусная кислота (АСА) с температурой от 25 до 75 °С подается из отделения подготовки химического сырья и реагентов по обогреваемому трубопроводу в емкость 1ТD-500 с постоянной циркуляцией обратно на склад по параллельному трубопроводу для предотвращения кристаллизации. Емкость 1ТD-500 является общей для обеих технологических линий. Процесс приготовления раствора тетрабромэтана в параксилоле (промотора реакции окисления) готовится в емкостях 1ТD-103А, 1ТD-104А. Параксилол в количестве 2050 л с температурой от 25 °С до 40 °С по обогреваемому трубопроводу подается из отделения подготовки химического сырья и реагентов в емкость приготовления раствора тетрабромэтана 1ТD-103А, которая является общей для двух технологических линий.

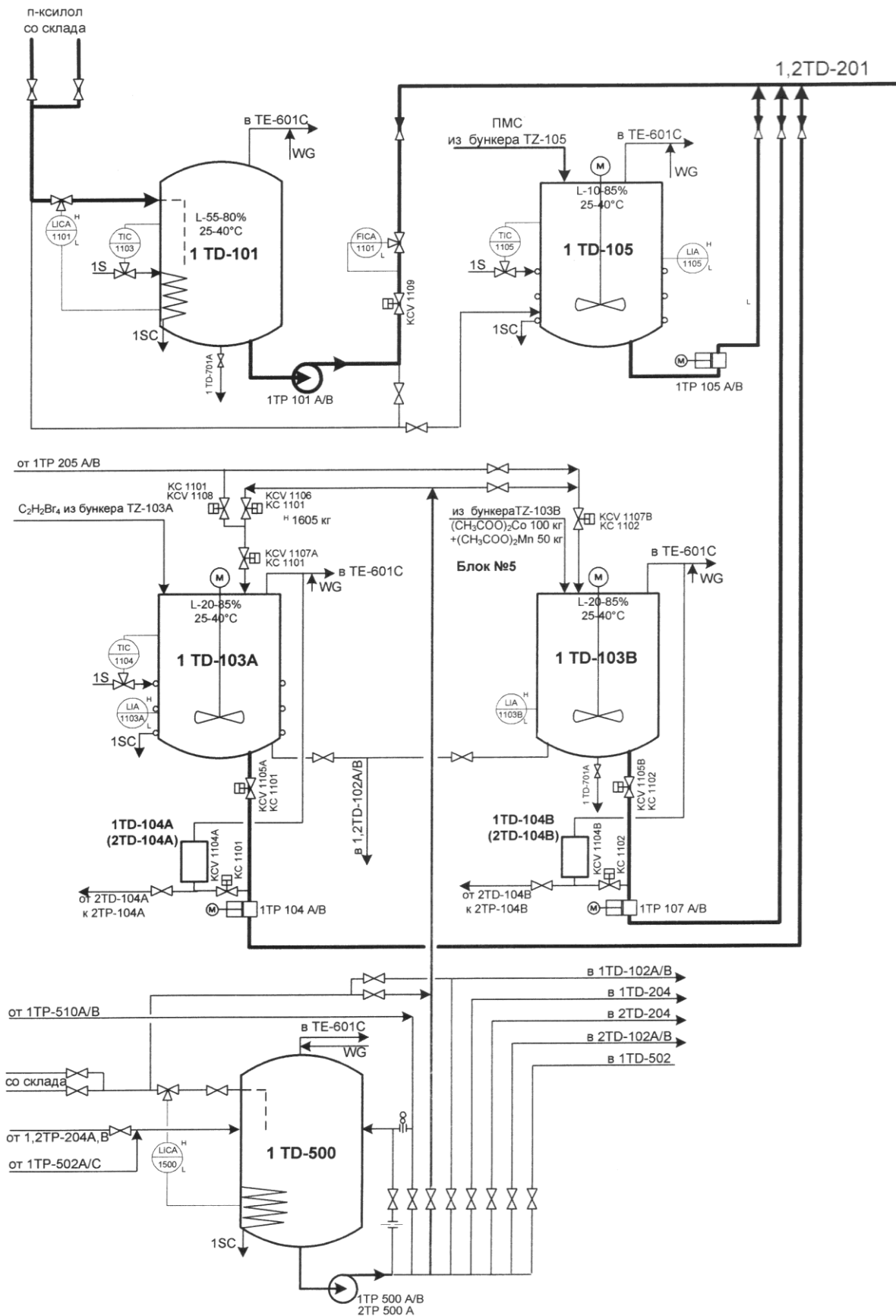


Рис. 2. Схема узла приготовления исходной реакционной смеси



Процесс приготовления раствора тетрабромэтана в уксусной кислоте автоматизирован и управляется системой последовательного управления КС-1101 с автоматизированного рабочего места в корпусе 117 в соответствии с установленным алгоритмом. Процесс приготовления раствора смеси кобальта (II) уксуснокислого 4-водного и марганца (II) уксуснокислого 4-водного в уксусной кислоте (катализатора реакции окисления) в емкостях 1TD-103B, 1TD-104B (2TD-104B) автоматизирован и управляется системой последовательного управления КС-1102 с автоматизированного рабочего места в соответствии с установленным алгоритмом.

Анализ вероятных сценариев возникновения и развития аварий на производстве ТФК показал, что наиболее опасными участками при подготовке исходной реакционной смеси является емкость 1TD-101 в результате разгерметизации которой возможен взрыв паров 1062 кг п-ксилола и трубопровод результатом разгерметизации которого может стать взрыв 456 кг паров п-ксилола.



Рис. 3. Блок-схема анализа вероятных сценариев возникновения и развития аварий в цехе №1

Ситуационный план для наиболее вероятной аварии, связанной с разгерметизацией аппарата и выбросом продукта представлен на рис. 4.

Все вышесказанное указывает на необходимость разработки дополнительных мероприятий по предупреждению взрывов или уменьшению их последствий.

Для уменьшения вероятности разгерметизации емкости 1TD-101, изготовленной из углеродистой стали марки - 08X18H10T, вследствие коррозии из-за постоянного воздействия паров уксусной кислоты и ТБЭ предлагается

использовать систему винил-эпоксидных покрытий, общая толщина которых (1 слоя грунтовки и 2 слоя эмали) составит не менее 260-280 мкм.

Установка системы датчиков утечки в сварных швах на емкостях работающих с растворами уксусной кислоты и п-ксилола и под избыточным давлением, позволит повысить взрывобезопасность рассматриваемого участка. Предлагается внедрить систему датчиков утечки, состоящую из газоанализатора и полутрубок, которые навариваются на сварные швы обечайки по всей их длине. Для контроля целостности сварки в полутрубки подается чистый азот, чистота которого на выходе контролируется газоанализатором марки Колион-1А-01С.

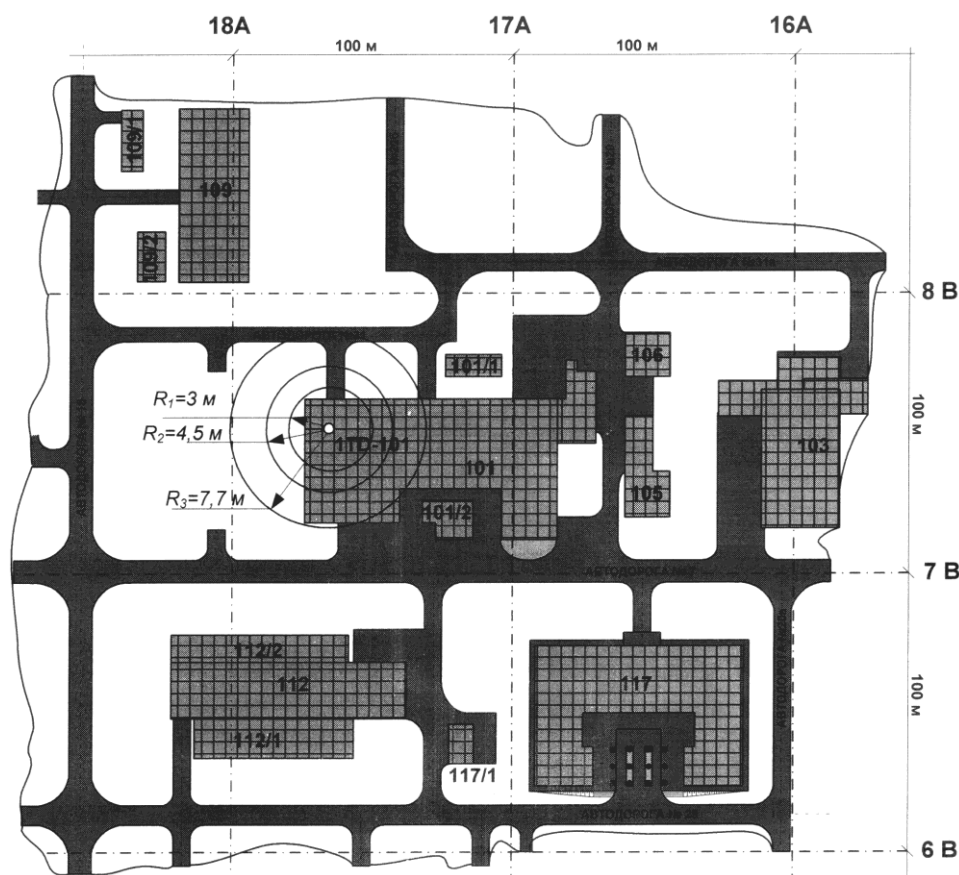


Рис. 4. Ситуационный план аварийной разгерметизации емкости 1TD-101 с выбросом продукта.

Газоанализатор Колион-1А-01С устанавливается за пределами взрывоопасной зоны, присоединяясь к месту отбора проб в трубопроводе анализируемого газа. Он имеет циклический режим работы, с длительностью цикла 45 секунд. При его использовании измерения необходимо производить в течение 10 секунд. Оставшееся время отводится на очистку детектора и газовых трактов, что позволяет прибору длительно работать без загрязнения детектора. В момент превышения концентрации измеряемого вещества порогового значения, газоанализатор оповестит световой сигнализацией. Для коммутирования

устройств исполнения в газоанализаторе предусмотрены (для каждой неисправности и порога) реле с размыкающими и замыкающими контактами. Также в газоанализаторе имеется токовый выход (4 - 20 мА), обеспечивающий связь с внешними устройствами. Рассмотренная система предлагаемых внедрений для повышения безопасной эксплуатации емкости 1TD-101 представлена на рисунке 5.

Для предотвращения распространения пламени в аварийных ситуациях на воздушках емкостного оборудования предлагается установить огнепреградители ОП-ЮОА, принцип действия которого основан на задержке пламени кассетой, размещенной внутри корпуса. Кассета состоит из пакета чередующихся гофрированных и плоских пластин, образующих каналы малого диаметра. Пламя, попадая в каналы малого сечения, дробится на отдельные мелкие потоки. Поверхность соприкосновения пламени с огнепреградителем увеличивается, возрастает теплоотдача стенкам каналов, и пламя гаснет. Гасящее действие огнепреградителя, установленного на крыше ёмкости, основано на принципе интенсивного теплообмена, который происходит между стенками узких каналов огнепреграждающего элемента и проходящим через него газовоздушным потоком.

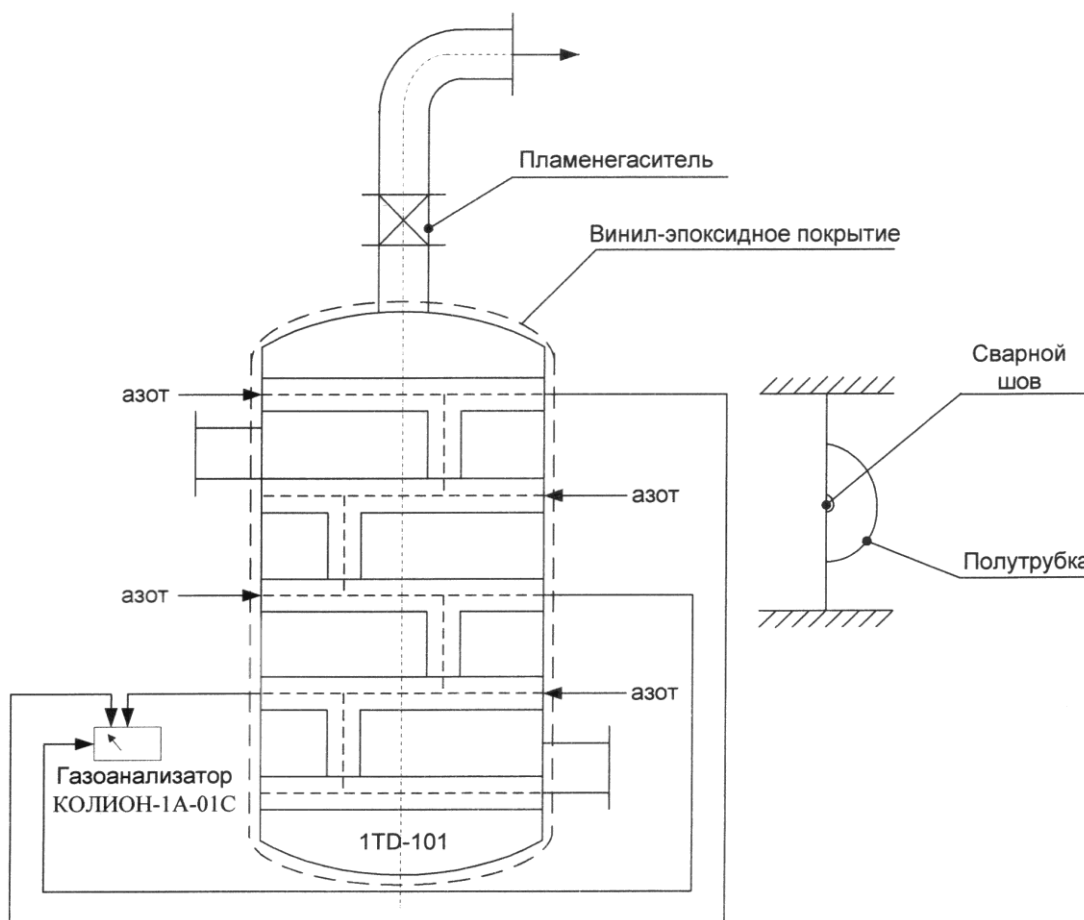


Рис. 5. Схема обеспечения безопасной эксплуатации емкости 1TD-101

При этом достигается снижение температуры газоздушного потока до безопасных пределов.

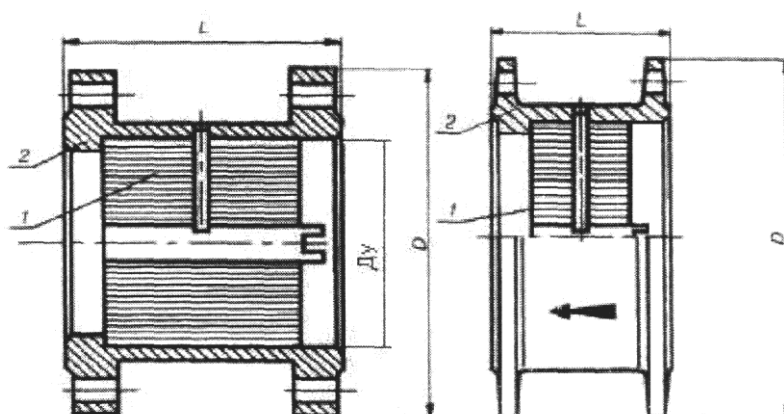


Рис. 6. Огнепреградитель ОП-ЮОА

Необходимо отметить, что установка двух отдельных ёмкостей меньшего объёма, по одной на каждую технологическую линию (1TD-101, 2TD-101), вместо одной ёмкости 1TD-101, позволит уменьшить ущерб от возможной аварии.

### Выводы

Таким образом, проведенный анализ потенциальной взрывопожарной опасности производства терефталевой кислоты ОАО «ПОЛИЭФ» показал, что «слабым звеном» данного производства является узел приготовления исходной реакционной смеси, на котором обращаются значительные количества токсичных и горючих веществ, которые при неблагоприятном стечении обстоятельств могут привести к аварии с гибелью и травмами людей. В связи с этим предлагается провести внедрение дополнительных мероприятий, позволяющих повысить взрывобезопасность рассматриваемого объекта и уменьшить ущерб от возможной аварии.

### Литература

1. Романов В.С. Механизм управления рисками предприятия в современных условиях хозяйствования: учеб. пособие. М.: Химия, 2002. 175 с.
2. Кириллова Е.Б., Попков В. Ф., Хуснияров М. Х. Оценка последствий аварий на объектах нефтепереработки, нефтехимии и химии: учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. 287 с.
3. Абдрахимов Ю.Р., Закирова З.А. Производственная безопасность: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ, 2006. 122 с.

4. Абдрахимов Ю.Р., Закирова З.А. Безопасность эксплуатации нефтегазового оборудования: учеб. пособие (эл. ресурс) Уфа: УГНТУ, 2010. 135 с.

5. Хуснияров М.Х., Абызгильдина С.Ш., Егорова В.И. Обеспечение работоспособности оборудования установок нефтепереработки: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ, 2003. 125 с.

6. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. - Введ.2003-08-01. М.:ВНИИПО, 2003. 43 с.

7. План локализации и ликвидации аварийных ситуаций производства технической терефталевой кислоты ОАО «ПОЛИЭФ». Уфа, 2007. 205 с.

## IMPROVING EXPLOSION SAFETY OF THE TECHNICAL TEREPHTHALIC ACID (TPA) PRODUCTION

Abdrakhimov Yu. R, Zakirova Z. A.  
Ufa state petroleum technical University, Ufa, Russia  
e-mail: zakirovaza@mail.ru

Krutovsky D.I.  
OAO "Polief", Ufa, Russia

**Abstract.** *The analysis of the explosive production of technical terephthalic acid (TPA) by JSC "POLYEF" in the Republic of Bashkortostan. Found a "weak link" of the reporting process, which is the site of the initial preparation of the reaction mixture. A number of measures to improve safety explosion of the object based on the increase of the corrosion resistance of operating equipment, gain control of leaks in the welds on vessels operating with a solution of acetic acid and p-xylene under excess pressure, due to the installation of special sensors, consisting of a gas analyzer and half pipes that is welded to the shell welds along their entire length, and the way to prevent flame propagation in case of emergency on air ducts storage equipment by installing flame arrester OP YUOA. Suggested ways to improve the safety of the production will reduce the risk of accidents and to reduce the damage from an accident.*

**Keywords:** *safety, process, petrochemical industry, JSC "POLYEF" terephthalic acid, flammable liquid, flammable material, tetrabrometan, acetic acid, methyl acetate, a pair of p-xylene, the node making the initial reaction mixture, depressurization capacity 1TD-101, carbon steel 08Kh18N10T, gas analyzer Kolion-1A-01C, OP-YUOA flame arrester, emergencies.*

### References

1. Romanov B.C. Enterprise risk management mechanism in the contemporary economy: studies. allowance. Khimiya, 2002. 175 p.
2. Kirillov E., Popkov, VF, Husniyarov M. X. Assessment of the impact accidents at oil refining, petrochemistry and chemistry: studies. allowance. Ufa: Izd UGNTU, 2004. 287.
3. Abdrakhimov YR, Zakirova ZA Industrial safety: studies. posobie.Ufa: UGNTU, 2006. 122.
4. Abdrakhimov YR, Zakirova ZA Safe operation of oil and gas equipment: studies. allowance (e resource) Ufa UGNTU, 2010. 135 p.

5. Husniyarov MH, Abyzgildina SS, Vladimir Yegorov Integrity management of oil installations: studies. allowance. Ufa UGNTU, 2003. 125 p.

6. PB 09-540-03. General rules for the explosion explosive chemical, petrochemical and refining industries. - Vved.2003-08-01. Moscow: Institute of Fire Prevention, 2003. 43.

7. Terms of localization and liquidation of emergency situations terephthalic acid production technology of "POLYEF." Ufa, 2007. 205.