

Авария с цианидом

Инженер Ярослав Ружичка

Lučební závody Draslovka a.s. Kolín (Draslovka Химический завод в г.Коллин)

Основан в 1906 г.

Расположен на периферии г. Коллин, составляет часть большой промышленной зоны.

Основная производственная линия состоит из химического производства, производства водородного цианида и других цианистых химических продуктов.

Также производство ядов и едких веществ, хранение и работа с химическими веществами и продуктами.

Lučební závody Draslovka a.s. Kolín

На базе уведомления оператора соответствующего Акту предупреждения крупных аварий, объект был включен в группу В.

17. –18.5.2005 - инспекция согласно Акту предупреждения крупных аварий

12.7.2005 - утверждение отчета по безопасности,
действителен с 1.8.2005

9.1.2006 - утечка сточных вод с высоким содержанием цианидов в реку Эльба



Крупная авария

В общем об аварии с цианидом

Причинами утечки цианидов в подземные воды являлись технические и, в особенности, технико-операционные ошибки. Остальные условия большей частью имели отношение к цианидам:

- Ошибка в управлении процессом хранения, в особенности с концентратом цианида.
- Применение неквалифицированной и/или недостаточной аналитики для проверки воздействия деактивации.
- Сбой персонала заводов по переработке сточных вод и/или недостаток знаний этого персонала для обнаружения такого сбоя
- Недостатки процедуры детоксикации
- Низкий уровень знаний оператора по аварийным утечкам цианида за пределы установки, функциональным сбоям и пр.
- Комбинация множества причин обычно приводит к утечке цианидов в подземные воды

Ход аварии в январе 2006г. (1)

- 10.1.2006 – Изолированный случай гибели рыбы в реке Эльба – г.Колин; дефицит кислорода был по ошибке назван причиной
- 12.1.2006 – Массовая гибель рыбы в реке Эльма – г. Нымбург и появление голубого окрашивания подземных вод; наличие цианидов обнаружено в результате анализа ($0.4 \text{ mg/L CN}_{\text{total}}$ и $0.038 \text{ mg/L CN}_{\text{tox}}$).
- 13.1.2006 – проверка ЧИОС единственно возможной причины заражения цианидом – Draslovka Kolín; были обнаружены следы перелива сточных вод в систему ливневого дренажа.



Ход аварии в январе 2006г.(2)

- 13.-21.1.2006 – проверка качества подземных вод Rovodí Labe (Администрация бассейна р.Эльба) в р. Эльба обнаружила индикаторы CN_{total} и CN_{tox} . Проверка заражения цианидом на границе с Федеративной республикой Германия, р.Эльба – Шмилка, была проведена немецкой стороной в период 18. – 23.1.2006.
- 16.1.2006 – Инспекция ЧИОС на Draslovka Kolín по причинам утечки цианида показала перелив сточных вод в ливневую дренажную систему.
- 16.1. – 31.3.2006 – проверка комиссии по причина аварии и ее воздействию; были выработаны экспертные мнения и пр.

16 января 2006 г.

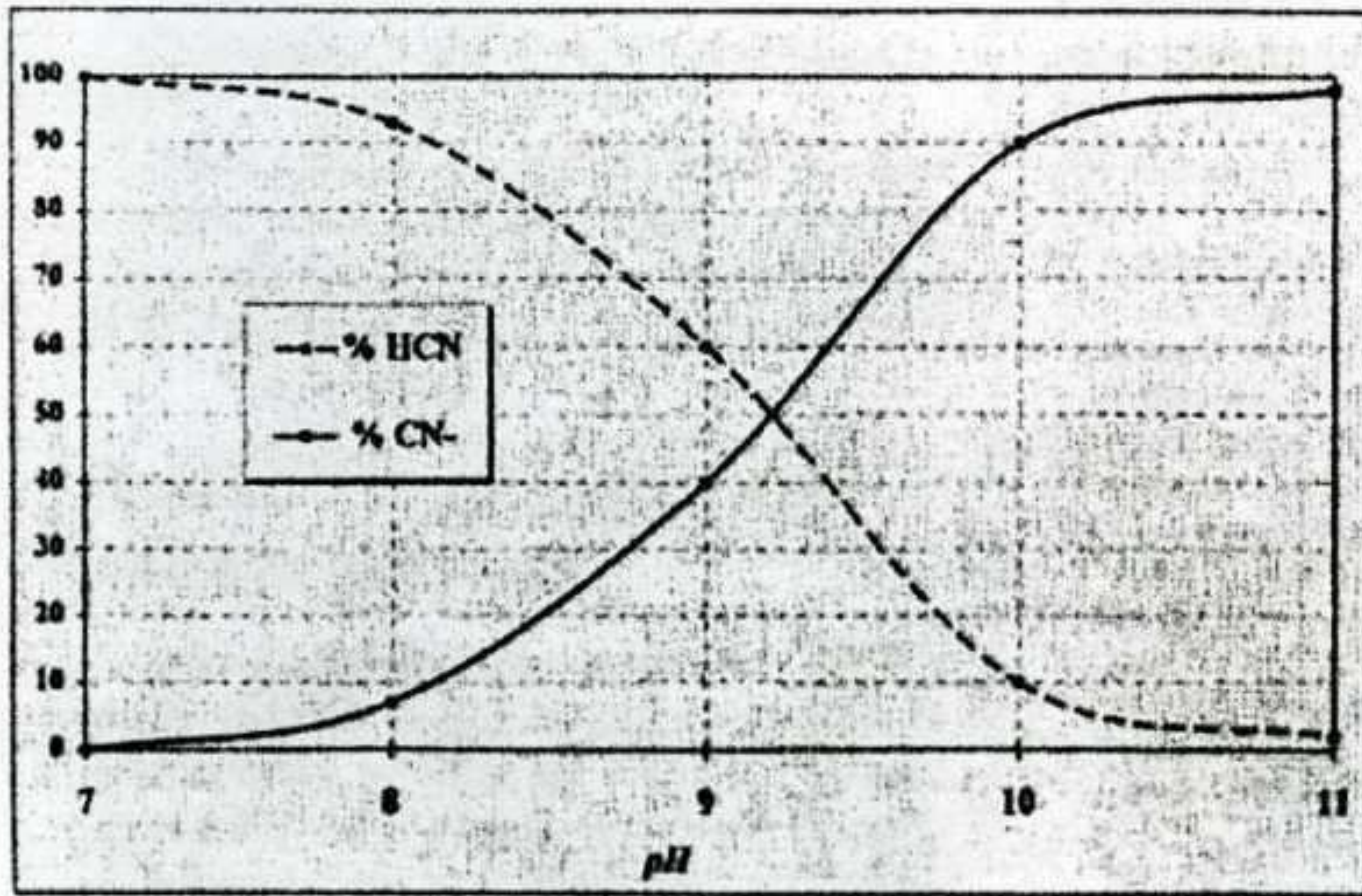


Основные данные по выявлению цианидов в подземных водах (1)

- Цианиды выявляются в форме простых или сложных составов в воде. Первая форма представляет собой CN^- анион и неотделенный HCN (слабая кислота с постоянной разложения 10^{-9}) – см. рис. 1.

Рис. 1 – Процентное соотношение HCN и CN⁻ в зависимости от показателя рН в воде

Graf 1 - Procentické zastoupení HCN a CN⁻ v závislosti na pH vody⁹



Основные данные по выявлению цианидов в подземных водах(2)

- Цианидные соединения с металлами показывают различные уровни стабильности (с Fe наблюдается наибольшая стабильность), тогда как ионы CN^- являются продуктом их распада – см. таблицу 1.

Complex compound type	Dissociation coefficient	Free cyanide amount in mg/L, corresponding to the initial concentration of the given complex compound		
		10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
/ Hg (CN) ₄ /	$4 \cdot 10^{-42}$	0,00003	0,000045	0,00007
/ Ag (CN) ₂ /	$1 \cdot 10^{-21}$	0,0002	0,0004	0,0009
/ Fe (CN) ₆ / ⁴⁻	$1 \cdot 10^{-42}$	0,061	0,085	0,117
/ Fe (CN) ₆ / ³⁻	$1 \cdot 10^{-36}$	0,058	0,081	0,110
/ Ni (CN) ₄ /	$1 \cdot 10^{-22}$	0,215	0,340	0,54
/ Cu (CN) ₄ /	$1 \cdot 10^{-22}$	0,215	0,340	0,54
/ Zn (CN) ₄ /	$1,3 \cdot 10^{-17}$	2,26	3,59	5,68
/ Cd (CN) ₄ /	$1,4 \cdot 10^{-17}$	2,30	3,64	5,77

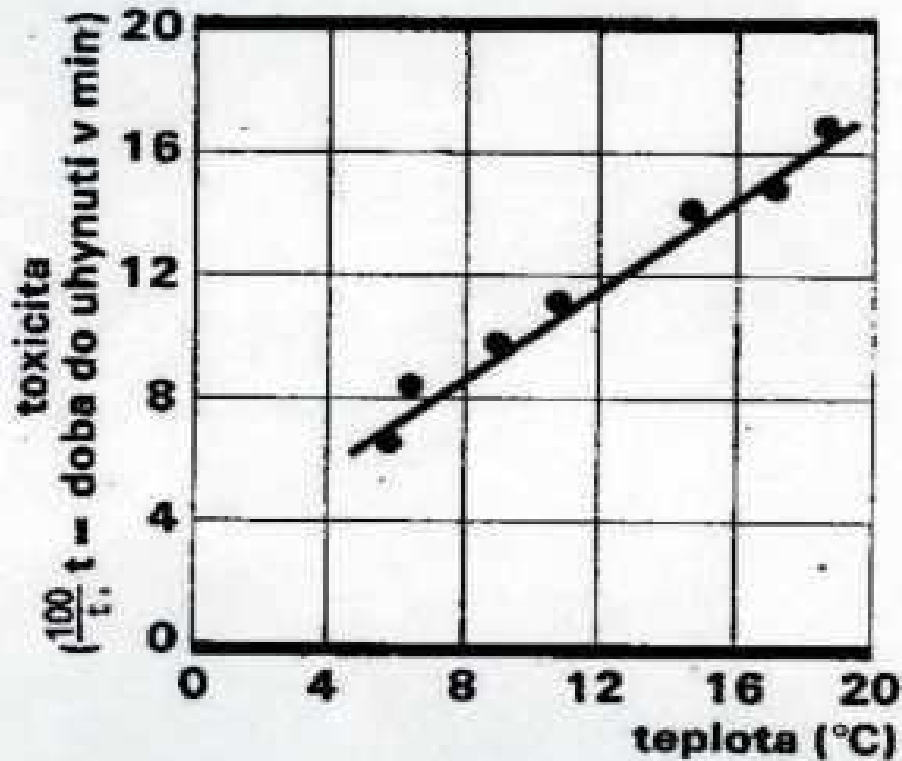
Основные данные по выявлению цианидов в подземных водах (3)

- Цианиды очень токсичны для рыбы
- Безопасная концентрация дается в пределах 0,003-0,005 мг/л; гибель рыбы случилась из-за концентрации в пределах от 0.05 м/л. Токсический эффект зависит от температуры, рН и содержания кислорода.

Зависимость токсичности от температуры

Ось y : токсичность время до гибели в мин.

Ось x : температура



1. Závislost toxicity na teplotě.

Основные данные по выявлению цианидов в подземных водах(4)

- Распад цианидов в подземных водах подвержен многочисленным процессам. Простые цианиды нестабильны в воде и продукт их разложения - водородный цианид – изменчив и его удаление является одним из процессов, который необходим для снижения объема цианида в подземных водах.

$$\text{Log } \frac{C_t}{C_0} = k.t$$

C_0 – Начальная концентрация цианида

C_t – Концентрация цианида во время t

T – время

K – постоянная уровня реакции (0.02 hr^{-1})

Происхождение и причины аварии (1a)

- Химический завод Draslovka в г.Колин был источником утечки цианидов. Завод расположен на левом берегу реки Эльба (река 145 км). В настоящее время, вода с цианидом следующих двух видов производится на заводе:
 - а) Из производства цианида и HCN
 - б) Из органического синтеза, для которого используется цианид
- Первый тип сточных вод с содержанием CN в размере 10-300 г/л удаляется сначала помещением в кислую среду – постепенно детоксикация осуществляется окислением с использованием кальция hypochlorite. По выпадению осадка, сточные воды попадают в дренажную систему завода.

Происхождение и причины аварии (1b)

- Другой тип сточных вод с содержанием CN достигающим сотен мг/д и содержащий другие органические вещества (COD_{Cr} до 8000 мг/л) утилизируется через комплексообразование составов Fe^{2+} и сопровождающего его подщелачивания.
- Технология осуществляется в замкнутом цикле (включая отложение осадка в так называемых ямах детоксикации (Зрсс, 120 м³ каждая); сточные воды далее закачиваются через песочные фильтры в дренажную систему завода. Ямы детоксикации находятся на открытом пространстве; исторически, этот объект был в действии продолжительное время и сточные воды в него закачивались около 2 раз в год во время остановки производства HCN и NaCN (через высококонцентрированную воду, использующуюся для промывки частей производственного оборудования, остановленного на время проведения обслуживающих работ).

Происхождение и причины аварии (2)

Чрезвычайная ситуация на объекте произошла в ночь с 8го на 9е января 2006 г.; в это время наружная температура упала до -15°C , когда концентраты произведенные в результате чистки технологического оборудования уже протекли в яму детоксикации. Причиной утечки был перелив недеактивированных сточных вод в следующих условиях:

- замерзание плавающих уровней воды;
- Отсутствие внимания персонала, включая неточные записи оператора;
- Ошибка лабораторной проверки сточных вод, поступивших в р. Эльба

Меры оператора

- Закрывать входного отверстия дренажной системы;
- Обеспечить двойную систему уведомления плавающих индикаторов уровня;
- Увеличение частоты визуальной проверки заполнения ям детоксикации, включая повышение аккуратности проверок и записей по ним;
- Повышение частоты проведения анализа сточных вод, поступающих из дренажной системы завода в реку Эльба.

Меры предложенные государственной администрации

- Избегать потоков концентрированных сточных вод от производства HCN и NaCN в ямы детоксикации.
- Улучшить операционное управление и аналитические проверки хранилища циандных вод.
- Добавить в дальнейшем риски утечки опасных веществ, которые не были зарегистрированы, в чрезвычайный план управления водными ресурсами.
- Установить элементы поддержания безопасности в точке вытекания воды с завода для возможности вмешательства в случае чрезвычайной ситуации.

Спасибо за внимание