



М. С. Коваль

докт. техн. наук, профессор, первый проректор Львовского государственного университета безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина

А. Л. Мирус

канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой Львовского государственного университета безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина

УДК 614.841+614.841.48

ФОСФОРНЫЙ ПОЖАР (ОЖИДОВ, УКРАИНА): УРОКИ И НОВЫЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ РИСКАМИ ВОЗНИКОВЕНИЯ ПОЖАРОВ И ВОЗГОРАНИЙ

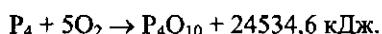
Проанализирован инцидент, связанный с возгоранием фосфора при его транспортировке по территории Украины и с его тушением. Оценены возможные последствия влияния продуктов горения на окружающую среду. Предложен метод повышения уровня обеспечения пожаровзрывобезопасности горючих и токсичных веществ и материалов при их перевозке и хранении на транспорте.

Ключевые слова: пожар; горение фосфора; знаки опасности.

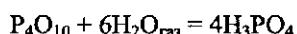
В настоящее время увеличилось число природных и техногенных инцидентов и происшествий (в том числе пожаров), связанных с различными опасными химическими веществами, которые ведут к значительным материальным убыткам, травмам, заболеваниям и даже человеческим жертвам среди населения, а также наносят большой вред окружающей среде. Техногенные аварии, как правило, характеризуются наличием значительного экологического компонента их последствий. Вещества (продукты и отходы), которые при авариях попадают в окружающую среду, часто чужеродны (ксенобиотики), плохо совместимы с ней и трудно нейтрализуются в результате естественных биосферных процессов.

Одной из таких техногенных катастроф явился "фосфорный" пожар вблизи населенного пункта Ожидов (Львовская обл., Украина), в 65 км от Львова. Здесь летом 2007 г. после полудня при движении грузового поезда, перевозящего желтый фосфор транзитом из Республики Казахстан в Польшу, 15 вагонов-цистерн с фосфором сошли с рельсов и перевернулись. Из одной цистерны часть фосфора вытекла и загорелась, после чего произошло самовоспламенение еще шести цистерн. Возникла опасность утечки и возгорания фосфора из всех цистерн.

Известно, что фосфор является очень опасным и ядовитым веществом, которое способно самовозгораться при контакте с воздухом. Горение фосфора — сильноэкзотермический процесс:



Взаимодействие между фосфором и водой (при высокой температуре) может привести к образованию ядовитых веществ — фосфинов и фосфорных кислот [1]. Образующийся при этом декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} очень гигроскопичен. Кроме того, его взаимодействие с водяным паром



также является экзотермической реакцией, которая протекает с выделением большого количества тепла. Энтальпия ΔH_{298} для данного процесса, рассчитанная по термодинамическим данным [2, 3], составляет $-4072,02 \text{ кДж/моль}$. Гидратация оксида фосфора может привести к дополнительному нагреванию зоны горения, увеличив тем самым риск появления новых возгораний. Одна из модификаций P_4O_{10} (а именно, Н-форма) поглощает воду даже со взрывом [3].

Таким образом, тушение горящего фосфора огнетушащими веществами, которые содержат воду,

© Ощаповский В. В., Коваль М. С., Мирус А. Л., 2011

связано с дополнительными серьезными и опасными последствиями для здоровья людей. Попадание же на технику образующихся при горении фосфора кислот может вызвать ее коррозию и разрушение, что также является фактором, снижающим безопасность транспортирования данного вещества.

Поскольку фосфор является одним из важных компонентов боевых дымообразующих средств, его горение может вызвать у неподготовленных людей определенный психологический шок. В то же время горение элементарного фосфора приводит к образованию в конечном счете устойчивых и неопасных фосфорсодержащих продуктов, обладающих положительными агрехимическими свойствами.

Во время тушения вышеуказанного фосфорного пожара образовалось огромное облако из продуктов горения. Температура воздуха в момент аварии составляла 32 °С, скорость ветра — примерно 4 м/с. В зону загрязнения попали 14 населенных пунктов Львовской области.

Для тушения пожара было задействовано 11 пожарных поездов, 4 восстановительных и другие силы. Работать пожарным пришлось в крайне тяжелых условиях. Для тушения пожара, охлаждения, покрытия пеной цистерн и территории, загрязненной фосфором и продуктами его горения, было использовано 320 т пенообразователя и свыше 9000 м³ воды.

С начала возникновения ЧС было госпитализировано 180 чел. с подозрением на отравление продуктами горения. Тяжелых пострадавших зарегистрировано не было.

Пожар был ликвидирован за 5 ч. При этом был предотвращен взрыв цистерн, в которых содержалось более 750 т желтого фосфора; локализовано распространение токсических продуктов горения и предупреждена возможная экологическая катастрофа с непредсказуемыми последствиями для населения.

После ликвидации пожара одновременно с необходимыми ремонтно-восстановительными работами на участке поврежденной трассы были проведены мероприятия по регенерации, рекультивации и благоустройству территории. Сточные воды с пеногенератором (общим объемом 535 м³) собраны с почвы и утилизированы. Всего рекультивировано более 6000 м² земли, собрано около 100 т загрязненной смеси. Длянейтрализации очищенного участка пострадавшей территории использовано 120 т извести; вывезено 3250 м³ инертной почвы, 1400 м³ поверхностной плодородной почвы; засеяна трава на площади 6000 м²; проведена санитарная очистка ближайших лесонасаждений на площади 2730 м².

Для анализа состояния территории, экологических и химических исследований на месте инцидента были задействованы семь научно-технических, природоохранных и медицинских учреждений.

Результаты анализа воздуха, грунта, вод

Объект анализа	Ед. изм.	Содержание	
		оксида фосфора	фосфатов
Воздух	мг/м ³	0,05–0,04 0,15 [4]	—
Питьевая вода	мг/м ³	—	0,18–1,30
Поверхностные воды	мг/дм ³	—	0,08–1,30 3,5 [5, 6]
Почва	мг/кг	—	152–193 200 [7]

Примечание. Над чертой указан результат анализа, под чертой — нормативное значение показателя со ссылкой на источник.

По результатам мониторинга окружающей среды в населенных пунктах Бусского, Радеховского и Бродовского районов Львовской области отклонений от действующих нормативов не установлено. Анализ воздуха, грунта и вод проводился с использованием химического и хроматографического методов исследования. Результаты анализа представлены в таблице.

Спустя двадцать суток после аварии поезда и пожара был проведен анализ веществ на местности в зоне пожара. Химическим и физико-химическим анализом проб воздуха, воды и грунта установлено, что все показатели находятся в норме, превышения концентраций вредных веществ сверх предельно допустимых значений не обнаружено. Состояние грунта и грунтовых вод не вызывает опасений. Растительность в зоне пожара не пострадала. Повышенных концентраций фосфора и его производных в почве, грунтовых водах и воздухе не зафиксировано.

Органами Минприроды, Минздрава, МЧС, Минагрополитики, Госземагентства, Госкомлесхоза Украины был организован мониторинг окружающей среды. Независимая химическая комиссия, проводившая анализы на месте аварии спустя два месяца, также не обнаружила повышенных концентраций посторонних веществ. Очевидно, что исследование отдаленных последствий фосфорного пожара следует продолжить.

На основании анализа ситуации и действий аварийно-спасательных служб и персонала Львовской железной дороги по ликвидации пожара и его последствий предложен ряд мероприятий, направленных на предупреждение подобных инцидентов, на уменьшение рисков для жизни и здоровья людей и повреждения техники.

Для повышения уровня безопасности при перевозке опасных грузов (ядовитых, едких, радиоактивных, взрывчатых, горючих и других веществ) на подвижном составе Укржелдортранса (в контейнерах,

цистернах, вагонах, полувагонах и т. п.), а также других транспортных организаций, в том числе других стран, предлагается использовать специальную маркировочную символику согласно справочнику [8], а также международные символы опасности [9].

Эти же международные маркировочные знаки целесообразно наносить на складские и другие помещения, которые используются для хранения или перегрузки веществ, материалов и т. п., а также на соответствующую тару (контейнеры, ящики и т. д.). Конкретно предлагается наносить на вагоны (цистерны, контейнеры и т. п.) маркировочный знак "квадрат опасности" [8], включающий соответствующую символику уровня и признаки опасности (рис. 1).

Квадрат опасности — это система для моментальной оценки ситуации после аварии с опасными объектами (веществами) [8]. Этот знак представляет собой геометрическую фигуру — квадрат, разделенный двумя диагоналями на четыре треугольника. В этих треугольниках (полях) указываются три главных опасности и особые примечания. Интенсивность (степень опасности) отражается цифрами от 0 до 4: "4" соответствует наивысшему уровню опасности, "0" — самому низкому уровню.

Левое поле (треугольник) окрашено в голубой цвет и означает опасность для здоровья. Цифры внутри этого поля указывают на уровень опасности и рекомендуют правила поведения персонала при обращении с данным веществом:

- 4 — Крайне опасно! Избегать любого контакта с парами или жидкостями без специальной защиты;
- 3 — Очень опасно! Пребывание в опасной зоне лишь в полностью защищающей одежде и противогазе;
- 2 — Опасно! Пребывание в опасной зоне лишь в противогазе и защитной одежде;
- 1 — Незначительная опасность. Рекомендуется противогаз;
- 0 — Особой опасности нет.

Верхнее поле (треугольник) окрашено в красный цвет и означает опасность пожара. Цифры внутри этого поля указывают на уровень опасности и рекомендуют правила поведения персонала при обращении с данным веществом:

- 4 — Экстремально возгораемые вещества при любых температурах;
- 3 — Опасность воспламенения при нормальных температурах;
- 2 — Опасность воспламенения при нагревании;
- 1 — Опасность воспламенения лишь при нагревании;
- 0 — При обычных условиях опасность воспламенения отсутствует.

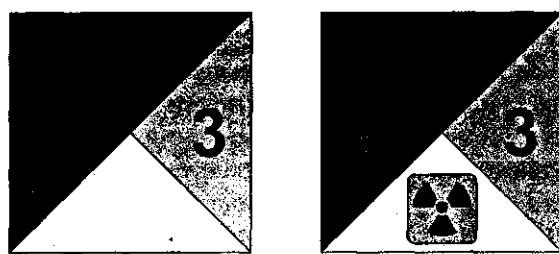


Рис. 1. Квадрат опасности

Правое поле (треугольник) окрашено в желтый цвет и означает опасность протекания реакции. Цифры внутри этого поля указывают на уровень опасности и рекомендуют правила поведения персонала при обращении с данным веществом:

- 4 — Высокая опасность взрыва! Создать зону безопасности. В случае пожара освободить территорию;
- 3 — Опасность взрыва при действии тепла или сильного сотрясения, при ударе и т. п. Создать зону безопасности;
- 2 — Возможна бурная химическая реакция. Усилить мероприятия защиты. Гасить пожар лишь с безопасного расстояния;
- 1 — Вещество становится нестабильным лишь при нагревании. Необходимы защитные мероприятия;
- 0 — При нормальных условиях опасность отсутствует.

Нижнее поле (треугольник) окрашено в белый цвет и предназначено для символов особых указаний.

Все символы особых указаний (или знаки) предназначены для информирования об особых признаках или характеристиках веществ, о способах обращения с ними в чрезвычайной ситуации, а также для предостережения от ошибочных действий личного состава и персонала служб. Эти знаки должны знать не только пожарные, работники спасательных служб, железнодорожники, но и обычные граждане во избежание нежелательных экстремальных ситуаций в случае наступления инцидента (чрезвычайной ситуации), например на курсах или лекциях по основам безопасности жизнедеятельности. Но этот вопрос выходит за рамки данной статьи.

Ниже приведены примеры специальных знаков [9], которые широко используются в маркировочной символике и часто встречаются на практике:

-  — вода разрешена как средство для тушения пожара;
-  — не использовать воду для тушения пожара;
-  — при высвобождении вещества — опасность радиоактивного излучения. Радиация, радиоактивность, ионизирующее излучение;
-  — неионизирующее излучение;



— ядовитое (опасное для жизни) вещество;



— опасно; возможно поражение электрическим током;



— биологическая опасность.

Более полно и подробно система символов опасности описывается в справочнике [8]. Она позволяет использовать не только цветовую, но и черно-белую систему знаков. Легко понять, что знаки на нижнем поле квадрата опасности могут играть роль подсказчика пожарному или спасателю, как поступать в той или иной ситуации во время пожара или чрезвычайной ситуации. Это весьма важно, учитывая особенности пожаров на транспорте: 1) удаленность от населенных пунктов и пожарных частей; 2) усиленный приток воздуха во время движения и, соответственно, повышенная скорость диффузии реагентов в зону горения и продуктов — из зоны горения; 3) колебания и вибрация, способствующие размолу, дроблению (а значит, увеличению поверхности) и перемешиванию горючих и окисляющих веществ, что облегчает их контакт.

“Квадрат опасности” имеет размер 250×250 мм (или другой формат, который выбирается по усмотрению владельца опасного объекта, но не менее 100×100 мм). Он наносится на поверхность емкости (контейнера) согласно указанию административного руководителя либо пожарного инспектора. Кроме того, знак “квадрат опасности” с соответствующими символами заносится в аварийную карточку на опасный груз (в черно-белом варианте).

Похожая символика при перевозке грузов используется в США. Национальная ассоциация защиты от пожаров в США имеет стандарт знака (рис. 2) в виде ромба с четырьмя разноцветными секциями и числами в них, обозначающими степень угрозы (от 0 до 4: 0 — нет риска, 4 — максимальный риск). В красной секции (верхней) указана возгораемость, голубой (левой) — риски для здоровья, желтой

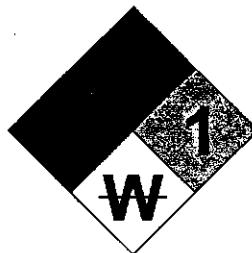


Рис. 2. NFPA 704 — американский стандарт обозначения опасных грузов



Рис. 3. Европейский знак опасности

(правой) — взрывоопасность, белой (нижней) — специальная информация.

В свою очередь, в Европейской системе символов опасности знак опасности представлен в виде прямоугольника оранжевого цвета (рис. 3), где в верхнем поле указан знак опасности, обозначающий, например, огнеопасно (33), а в нижнем — вещество, например бензин (1203).

Недостаток этих знаков состоит в том, что спасатель (пожарный и пр.) должен помнить достаточно большой набор цифровых обозначений. Напротив, предложенная нами маркировка опасных грузов достаточно просто и наглядно иллюстрирует опасность перевозимого или хранимого вещества (в том числе пожарную) и способы борьбы с ней.

В случае той или иной чрезвычайной ситуации (пожары, аварии с выбросами или излиянием опасных веществ, ДТП и т. п.) спасатели (пожарные, ликвидаторы ЧС) по знаку “квадрат опасности” могут легко сориентироваться в обстановке, оценить риски, спрогнозировать ход событий, предложить определенные мероприятия по снижению уровня опасности и реализовать их, минимизировав расходы.

Принятие предложения о новой маркировке грузов и объектов будет способствовать более эффективным действиям личного состава в условиях дефицита времени во время чрезвычайной ситуации и позволит обезопасить людей, технику и материалы при пожаротушении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. — М. : Мир, 1982. — 680 с.
2. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. — М. : Химия, 1975. — 584 с.
3. Химическая энциклопедия. Т. 5. — М. : Большая Российская энциклопедия, 1998. — 783 с.
4. URL : http://buklib.net/component?option=com_jbook/task/view/Itemid,99999999/catid,127/id,3613.
5. Зеркалов Д. В. Экологическая безопасность: управление, мониторинг, контроль. — К. : КНТ, Дакор, Основа, 2007. — 412 с. (на укр. яз.).
6. Химическая энциклопедия. Т. 1. — М. : Советская энциклопедия, 1988. — 623 с.
7. URL : <http://www.tnpu.edu.ua/subjects/12/1/Files/dod6.htm>.
8. Небезпечні хімічні речовини в природі, промисловості і побуті. Довідник експрес-інформації у символах. — Київ : Чорнобильінтерінформ, 1998.
9. Символы опасности. URL : <http://ru.wikipedia.org/wiki>.

Материал поступил в редакцию 11 мая 2011 г.

Электронные адреса авторов: oshchapovsky@yahoo.com; koval@ubgd.lviv.ua.