

**В.В. ФИЛИППОВ**

**ЗАЩИТА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ.  
ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ**

**Учебник**

**Самара  
Самарский государственный технический университет  
2017**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

Кафедра «Химическая технология и промышленная экология»

В.В. ФИЛИППОВ

# ЗАЩИТА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ. ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ

*Учебник*

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2017

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 502.3 (075.8)

ББК 28.081я73

Ф 32

**Филиппов В.В.**

**Ф 32 Защита воздушной среды. Основы проектирования и эксплуатации оборудования:** учебник / *В.В. Филиппов.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 214 с.: ил.

ISBN 978-5-7964-1945-8

Рассмотрены источники поступления в воздушную среду различного рода загрязняющих веществ (гетерогенных и гомогенных) от промышленных предприятий, присутствующих в Самарском регионе. Приведены общие сведения об объектах, являющихся источниками негативного воздействия на воздух. Рассмотрены процессы и аппараты, позволяющие предотвратить поступление загрязняющих веществ в атмосферу.

Полноцветный вариант учебника в формате .pdf помещён на персональном сайте автора <http://filippov.samgtu.ru/>.

УДК 502.3 (075.8)

ББК 28.081я73

Ф 32

Рецензенты:

д-р хим. наук, засл. деятель науки, проф. *И.К. Гаркушин*;

д-р техн. наук, проф. *К.Л. Чертес*.

ISBN 978-5-7964-1945-8

© В.В. Филиппов, 2017

© Самарский государственный  
технический университет, 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Учебным планом подготовки бакалавров по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по профилю «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» предусмотрено изучение дисциплины «Защита воздушной среды». Объём курса: лекции – 18 часов, практические занятия – 18 часов, лабораторные – 36 часов, самостоятельная работа студентов – 72 часа.

Цель настоящего пособия – помочь студентам в овладении курсом «Защита воздушной среды» и поиске материала к разделам, которые вынесены на самостоятельное изучение. Учебной литературы на «бумажном носителе», т.е. обычных книг, на эту тему издано немного, а Интернет-ресурсы поражают своим разнообразием и изобилием, разобраться в которых порой трудно даже специалисту.

В основу пособия положены лекции, которые в разные периоды читались автором по дисциплинам «Технология основных производств и промышленная экология», «Охрана воздушного бассейна», «Защита воздушной среды», «Процессы и аппараты химической технологии».

Из трёх сред, составляющих основу нашей жизни, атмосферу, воздух можно смело в рейтинге значимости поставить на первое место. Если мы хотим подчеркнуть важность, необходимость чего-либо, мы говорим: «Нужен, как воздух». В самом деле, без пищи человек может прожить несколько недель, без воды – несколько дней. А без воздуха не проживёт и пяти минут. Но вот качество воздуха, особенно в крупных городах, оставляет желать лучшего. Это неизбежная плата за высокий уровень комфортности жизненных условий: за автомобиль под окнами, за тепло в доме, за высокую энерговооружённость нашего быта, за разнообразное меню нашего рациона. Можно ли уменьшить эту плату? Можно ли сделать воздух чище, защитить его от вредного воздействия нашей деятельности? Конечно, можно. Вопрос в цене. Очистить можно всё от всего, другой вопрос, сколько это будет стоить. На какие затраты готово пойти общество, чтобы улучшить вдыхаемый воздух (или используемую воду) – вот главный вопрос, о котором надо помнить при решении той или иной инженерно-экологической задачи.

В данном пособии рассмотрены способы защиты воздушной среды от негативного воздействия человека. Пособие построено по следующему принципу.

Раз имеется объект охраны – атмосферный воздух, то, в первую очередь, требуется получить юридическое обоснование такой защиты. Необходим закон, и такой закон в России есть, он будет рассмотрен в первой главе.

Второй логический вопрос – а что представляет собой объект охраны? Каковы его строение, температура и давление? Каков его химический состав? Поэтому необходимо рассмотреть атмосферу с физической и химической точек зрения, что будет сделано во второй главе.

«Врага надо знать в лицо» – первая заповедь воина. А мы именно воины: наша задача «уничтожить врага», а лучше – предотвратить его появление вообще. Но сначала надо узнать, а кто же наши «враги». Это будет рассмотрено в третьей главе пособия.

Совсем избежать присутствия нежелательных компонентов в составе атмосферного воздуха вряд ли удастся. Поэтому нужно определиться, с каким количеством примесей можно смириться на современном этапе развития экономики вообще и техники защиты воздушной среды в частности. Для этого существует экологическое нормирование, в задачу которого входит как раз определение допустимой концентрации абсолютного большинства загрязнителей. Это будет рассмотрено в четвёртой главе. Здесь же мы немного поговорим о тех методах, которые применяются для обнаружения наших «врагов».

Далее, в пятой и шестой главах, мы перейдём к, пожалуй, самому важному разделу – методам очистки воздуха (вентиляционных выбросов) от вредных веществ. Этих методов довольно много, и не все из них применяются одинаково часто. Есть недорогие, но вполне эффективные приёмы очистки, есть сложные, позволяющие практически полностью очистить воздух, в том числе от бактерий.

Затем в последних четырех главах книги будут рассмотрены основные сферы деятельности человека, приводящие к загрязнению воздушной среды. Приоритет при этом будет отдан отраслям промышленности, наиболее развитым в Самарском регионе.

**1. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 04.05.1999 N 96-ФЗ**  
**(РЕД. ОТ 13.07.2015)**  
**«ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА»**

Атмосферный воздух является жизненно важным компонентом окружающей среды, неотъемлемой частью среды обитания человека, растений и животных.

В 1999 году вступил в действие федеральный закон «Об охране атмосферного воздуха». Этот закон заменил закон РСФСР «Об охране атмосферного воздуха», принятый в 1982 году. В течение 2004–2015 годов в закон вносились изменения, связанные, главным образом, с уточнением полномочий субъектов РФ и муниципальных образований в области охраны атмосферного воздуха. По состоянию на 13 июля 2015 года Закон включает в себя десять глав [1]:

Глава I. Основные положения (статьи 1 и 2).

Глава II. Управление в области охраны атмосферного воздуха (статьи с 3 по 8).

Глава III. Организация деятельности в области охраны атмосферного воздуха (статьи с 9 по 20).

Глава IV. Государственный учет вредных воздействий на атмосферный воздух и их источников (статьи 21 и 22).

Глава V. Государственный надзор в области охраны атмосферного воздуха. Производственный и общественный контроль в области охраны атмосферного воздуха. Мониторинг атмосферного воздуха (статьи с 23 по 27).

Глава VI. Экономический механизм охраны атмосферного воздуха (статья 28).

Глава VII. Права граждан, юридических лиц и общественных объединений в области охраны атмосферного воздуха (статьи 29 и 30).

Глава VIII. Ответственность за нарушение законодательства Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха (статьи 31 и 32).

Глава IX. Международное сотрудничество Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха (статья 33).

## Глава X. Заключительные положения (статья 34).

Законодательство Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха основывается на Конституции Российской Федерации и состоит из федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» и принимаемых в соответствии с ним других федеральных законов и иных нормативных правовых актов Российской Федерации, а также законов и иных нормативных правовых актов субъектов Российской Федерации.

В **главе 1** федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» даны определения основных понятий, в том числе: загрязнение атмосферного воздуха; трансграничное загрязнение атмосферного воздуха; технический норматив выброса, предельно допустимая (критическая) нагрузка; предельно допустимый выброс; временно согласованный выброс; экологический норматив качества атмосферного воздуха; качество атмосферного воздуха.

**Глава 2** посвящена управлению в области охраны атмосферного воздуха. Государственное управление в области охраны атмосферного воздуха осуществляется Правительством Российской Федерации непосредственно или через федеральный орган исполнительной власти в области охраны окружающей среды. В главе 2 также рассмотрены полномочия органов государственной власти Российской Федерации, субъектов Российской Федерации и органов местного самоуправления в сфере отношений, связанных с охраной атмосферного воздуха.

В **главе 3** рассматривается организация деятельности в области охраны атмосферного воздуха. В целях определения критериев безопасности и (или) безвредности воздействия химических, физических и биологических факторов на людей, растения и животных, особо охраняемые природные территории и объекты, а также в целях оценки состояния атмосферного воздуха устанавливаются гигиенические и экологические нормативы качества атмосферного воздуха и предельно допустимые уровни физических воздействий на него. В целях государственного регулирования выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух устанавливаются следующие нормативы таких выбросов: технические нормативы выбросов; предельно

допустимые выбросы. Выброс вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух стационарным источником допускается на основании разрешения.

**Глава 4** посвящена государственному учету вредных воздействий на атмосферный воздух и их источников. Юридические лица, имеющие источники выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и источники вредных физических воздействий на атмосферный воздух, а также количество и состав выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух, виды и размеры вредных физических воздействий на него подлежат государственному учету в порядке, определенном Правительством Российской Федерации. Также юридические лица, имеющие источники выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на него, проводят инвентаризацию выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и вредных физических воздействий на атмосферный воздух и их источников.

**В главе 5** рассмотрены вопросы контроля за охраной атмосферного воздуха. Контроль за охраной атмосферного воздуха включают в себя мониторинг атмосферного воздуха, государственный, производственный и общественный контроль за охраной атмосферного воздуха. Мониторинг атмосферного воздуха организуют в целях наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха, комплексной оценки и прогноза его состояния, а также обеспечения органов государственной власти, органов местного самоуправления, организаций и населения текущей и экстренной информацией о загрязнении атмосферного воздуха. Государственный контроль за охраной атмосферного воздуха направлен на обеспечение соблюдения условий, установленных разрешениями на выбросы вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и на вредные физические воздействия на него; стандартов, нормативов, правил и иных требований охраны атмосферного воздуха, в том числе проведения производственного контроля за охраной атмосферного воздуха; режима санитарно-защитных зон объектов, имеющих стационарные источники выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух. Производственный

контроль за охраной атмосферного воздуха осуществляют юридические лица, которые имеют источники вредных химических, биологических и физических воздействий на атмосферный воздух и которые назначают лиц, ответственных за проведение производственного контроля за охраной атмосферного воздуха, и (или) организуют экологические службы. Общественный контроль за охраной атмосферного воздуха осуществляется в порядке, определенном законодательством Российской Федерации и законодательством субъектов Российской Федерации в области охраны окружающей природной среды.

**Глава 6** посвящена экономическому механизму охраны атмосферного воздуха. За загрязнение окружающей природной среды выбросами вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и другие виды воздействия на него с физических и юридических лиц взимается плата в соответствии с законодательством Российской Федерации.

В **главе 7** рассмотрены права граждан, юридических лиц и общественных объединений в области охраны атмосферного воздуха. Юридические лица, имеющие стационарные источники выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух, обязаны:

- обеспечивать проведение инвентаризации выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и разработку предельно допустимых выбросов и предельно допустимых нормативов вредного физического воздействия на атмосферный воздух;

- согласовывать места строительства объектов хозяйственной и иной деятельности, оказывающих вредное воздействие на атмосферный воздух;

- внедрять малоотходные и безотходные технологии в целях снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха;

- планировать и осуществлять мероприятия по улавливанию, утилизации, обезвреживанию выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух, сокращению или исключению таких выбросов;

- осуществлять учет выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух и их источников, проводить производствен-

ный контроль за соблюдением установленных нормативов выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух;

– соблюдать правила эксплуатации сооружений, оборудования, предназначенных для очистки и контроля выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух;

– обеспечивать соблюдение режима санитарно-защитных зон объектов хозяйственной и иной деятельности, оказывающих вредное воздействие на атмосферный воздух;

– обеспечивать своевременный вывоз загрязняющих атмосферный воздух отходов с соответствующей территории объекта хозяйственной и иной деятельности на специализированные места складирования или захоронения таких отходов, а также на другие объекты хозяйственной и иной деятельности, использующие такие отходы в качестве сырья;

– немедленно передавать информацию об аварийных выбросах, вызвавших загрязнение атмосферного воздуха, которое может угрожать или угрожает жизни и здоровью людей либо нанесло вред здоровью людей и (или) окружающей природной среде, в государственные органы надзора и контроля.

Юридические лица и граждане при производстве и эксплуатации транспортных и иных передвижных средств и установок должны обеспечивать для таких средств и установок не превышение установленных технических нормативов выбросов.

**Главы 8, 9 и 10** соответственно посвящены: ответственности за нарушение законодательства Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха; международному сотрудничеству Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха и порядку вступления в силу закона «Об охране атмосферного воздуха».

Лица, виновные в нарушении законодательства Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха, несут уголовную, административную и иную ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации. Вред, причиненный здоровью, имуществу граждан, имуществу юридических лиц и окружающей природной среде загрязнением атмосферного воздуха, подлежит воз-

мещению в полном объеме и в соответствии с утвержденными в установленном порядке таксами и методиками исчисления размера вреда, при их отсутствии в полном объеме и в соответствии с фактическими затратами на восстановление здоровья, имущества граждан и окружающей природной среды за счет средств физических и юридических лиц, виновных в загрязнении атмосферного воздуха. Российская Федерация осуществляет международное сотрудничество в области охраны атмосферного воздуха в соответствии с принципами, установленными международными договорами Российской Федерации в области охраны атмосферного воздуха.

## 2. АТМОСФЕРА КАК ОБЪЕКТ ЗАЩИТЫ

Атмосфера – от греческих слов  $\acute{\alpha}\tau\mu\acute{o}\varsigma$  – «пар» и  $\sigma\phi\alpha\acute{\iota}\rho\alpha$  – «шар». Атмосфера – это воздушная оболочка вокруг Земли, удерживаемая гравитацией. Когда хотят подчеркнуть важность и необходимость чего-либо, говорят: «Нужен, как воздух».

Без пищи человек может прожить 5 недель, без воды 5 дней, без воздуха 5 минут. Потребность человека в воздухе в состоянии покоя –  $5\div 10$  л/мин; при умеренной нагрузке – 30 л/мин; при большой нагрузке – 100 л/мин. За сутки мы потребляем в среднем 30 кг воздуха. Вернее, нам для жизни нужен кислород. Во вдыхаемом воздухе его 20,94 % об., а в выдыхаемом 16,3 % об<sup>1</sup>.

На воздушный бассейн можно посмотреть с физической точки зрения, а можно с химической.

### 2.1. ВОЗДУШНАЯ СРЕДА ГЛАЗАМИ ФИЗИКА

Здесь нас, в первую очередь, интересует структура атмосферы и изменение давления и температуры по высоте.

Масса атмосферы примерно  $5,51 \times 10^{15}$  т. Хотя это и огромная величина, но она составляет всего  $10^{-6}$  массы нашей планеты. При нормальных условиях у земной поверхности 1 кубический метр воздуха весит 1,29 кг. С высотой падает давление, изменяется и плотность – на высоте 20 км она равна  $0,09 \text{ кг/м}^3$ , а на высоте 40 км – всего  $4 \text{ г/м}^3$ . Давление падает линейно и монотонно и на высоте 100 км равно 0, а вот температура изменяется нелинейно (рис. 2.1).

В структуре атмосферы различают несколько слоёв, отличающихся по своему составу, давлению и температуре.

**Тропосфера** находится на высоте до 10 км над полюсами, 12 км в умеренных широтах и 18 км над экватором. В ней находится примерно 80 % всего воздуха планеты. Этот слой наиболее хорошо изучен. В тропосфере температура по высоте снижается на 5-6 °С (до 8 °С) на

---

<sup>1</sup> Состав газов всегда выражается в объёмных процентах, поэтому дальше символ «об.» использоваться не будет.

каждый километр (эта величина называется **температурный градиент**). Причина такого изменения в том, что сам воздух для солнечных лучей абсолютно прозрачен – они проходят через двухатомные газы азот и кислород, не нагревая их. Нагревается, поглощая тепловое излучение, только земная поверхность, и уже она нагревает воздух.

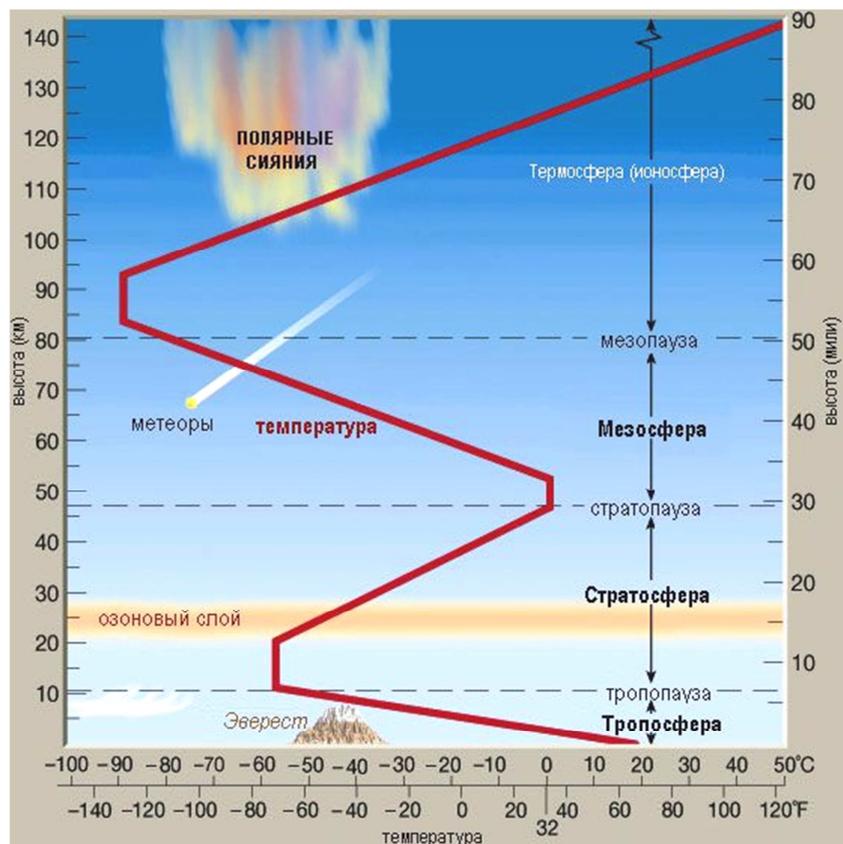


Рис. 2.1. Строение атмосферы. Изменение давления и температуры по высоте

Летом поверхность Земли прогревается солнечными лучами сильно и неравномерно. От более нагретых участков поверхности поднимаются вверх воздушные потоки. На смену поднявшемуся воздуху притекает воздух из менее нагретых зон, который, в свою очередь, замещается воздухом из верхних слоёв атмосферы. Возникает **конвекция**, вызывающая перемещение атмосферы в вертикальном направлении. В результате такого активного вертикального и горизонтального движения воздушных масс появляются облака, циклоны и антициклоны, формируется погода.

Зимой из-за уменьшения угла наклона земной оси к плоскости вращения вокруг Солнца поверхность Земли сильно охлаждается. Солнечные лучи теперь падают на поверхность под острым углом. Кроме того, на поверхности лежит снежный покров, который увеличивает отражение лучистой энергии (альбедо). По этой причине воздух у поверхности оказывается холоднее, чем вверху. Это явление называется *инверсией температуры*. Но температурная инверсия может возникать и в летнее время – при антициклонах, т.е. в областях повышенного давления, и при штилевой погоде: вышерасположенные слои воздуха оказываются более нагретыми, чем расположенные ниже. Нормальная циркуляция воздуха прекращается. В результате земная поверхность оказывается как бы накрытой одеялом. В результате поступающие в атмосферу загрязнители концентрируются в приземном слое и не выносятся. Такие периоды принято называть **неблагоприятными метеоусловиями** (НМУ). Службы экологического мониторинга предупреждают руководителей промышленных предприятий о приближении НМУ и рекомендуют не проводить в эти периоды работы, связанные с поступлением в атмосферу загрязняющих веществ, например, пусконаладочные работы. Нормальное и ненормальное рассеивание продуктов сгорания иллюстрируют фотографии (рис. 2.2).

Если не рассеивается дым от костра в сельской местности, как показано на фото, то это, возможно, неприятно, но уж точно не смертельно. Гораздо хуже, если загрязняющие вещества от автомобильных выхлопов в часы пик остаются в приземном слое мегаполисов.

Все инверсии можно разделить на *приземные* (нижняя граница совпадает с земной поверхностью) и *приподнятые* (нижняя граница расположена на некоторой высоте). Раньше считалось, что инверсия – явление редкое. Сейчас установлено, что инверсивное (аномальное) распределение температуры по высоте наблюдается более чем в половине случаев, т.е. за год примерно 53 %. Причём распределение по временам года почти равномерное: зимой 57 %, весной 53 %, летом 47 %, осенью 56 %.



*а*



*б*



*в*

*Рис. 2.2.* Рассеивание продуктов сгорания:  
*а* – нормальное рассеивание; *б, в* – температурная инверсия, вызванная НМУ

**Стратосфера** находится над тропосферой и простирается до высоты 50÷55 км. На её долю приходится менее 20 % массы воздуха. Перемещение воздушных масс в стратосфере незначительное, а температура возрастает и достигает 0 °С на верхней границе. Относительная влажность приближается к 100 %.

Самое главное, что в стратосфере расположен **озоновый слой**, который защищает Землю от губительного жёсткого ультрафиолетового излучения. Одна из глобальных проблем – разрушение этого слоя. Одной из причин этого считается использование человеком хлорфторпроизводных. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 3.2.6.

**Мезосфера** расположена выше стратосферы на высоте 50÷80 км. На её долю приходится менее 1 % массы воздуха. В мезосфере происходит резкое понижение температуры от 0 °С на границе со стратосферой до -90 °С на верхней границе.

**Ионосфера** находится над мезосферой. Для неё характерно значительное содержание ионов и свободных электронов. Их образование, т.е. ионизация молекул и атомов, происходит за счёт сильного солнечного излучения.

## 2.2. ВОЗДУШНАЯ СРЕДА ГЛАЗАМИ ХИМИКА

Прежде чем защищать воздушный бассейн необходимо установить **природный состав** атмосферного воздуха. Т.е. выяснить, а что же считать эталоном.

Природный химический состав воздуха в пересчёте на абсолютно сухой воздух приведён в табл. 2.1.

Интересно посмотреть на время пребывания компонентов в атмосфере. Глядя на эти буквально астрономические периоды времени, можно допустить, что сию минуту в наших лёгких находится азот, который был в лёгких динозавров. А кислородом, возможно, дышали египетские фараоны (напомним, что человеческий организм использует незначительную часть вдыхаемого кислорода). Говорить о времени

пребывания инертных газов (аргона, неона, гелия, криптона и ксенона) невозможно. Они потому и называются инертными, или благородными, что не вступают при обычных условиях ни в какие реакции.

Таблица 2.1

**Природный состав атмосферного воздуха [2]**

| №  | Компонент        | Концентрация, % об.    | Время пребывания    |
|----|------------------|------------------------|---------------------|
| 1  | Азот             | 78,084                 | 10 <sup>6</sup> лет |
| 2  | Кислород         | 20,9474                | 10 <sup>4</sup> лет |
| 3  | Пары воды        | 3÷4                    | 10 суток            |
| 4  | Аргон            | 0,934                  | нет данных          |
| 5  | Диоксид углерода | 3,14×10 <sup>-2</sup>  | 5÷10 лет            |
| 6  | Неон             | 1,818×10 <sup>-3</sup> | нет данных          |
| 7  | Гелий            | 5,24×10 <sup>-4</sup>  | нет данных          |
| 8  | Криптон          | 1,14×10 <sup>-4</sup>  | нет данных          |
| 9  | Водород          | 5×10 <sup>-5</sup>     | 4÷8 лет             |
| 10 | Ксенон           | 8,7×10 <sup>-6</sup>   | нет данных          |
| 11 | Озон:            | летом                  | 0,3÷2 года          |
|    |                  | зимой                  |                     |

Приведённый в табл. 2.1 состав является природным составом и относится к нашей планете в целом. Между тем, в составе атмосферы различают **постоянные, переменные и случайные** составляющие.

Постоянные составляющие приведены в табл. 2.1. Рассмотрим некоторые из них более подробно.

**Азот** – двухатомный газ, его химическая формула N<sub>2</sub>, молярная масса 28 кг/кмоль. Является основным компонентом атмосферы. Химически очень устойчив, при обычных условиях не вступает ни в какие реакции. Образуется азот в результате жизнедеятельности микроорганизмов (так называемая **денитрификация**<sup>2</sup>). Интересно, что в атмосфере Венеры азота 1,9 %, Марса – 2,7 %, т.е. там, где нет жизни, нет и азота. Кроме того, азот поступает в атмосферу в результате вул-

<sup>2</sup> **Денитрификация** (восстановление нитрата) – сумма микробиологических процессов восстановления нитратов до нитритов и далее до газообразных оксидов и молекулярного азота. В результате азот возвращается в атмосферу и становится недоступным большинству организмов.

канической деятельности. Азот входит в состав аминокислот, а они в свою очередь образуют белок – основу жизни. Роль азота в жизни живых организмов огромна. Другое дело, что молекулярный азот является трудноусвояемым элементом в силу своей химической пассивности. Поглощение его в молекулярном виде происходит с участием азотфиксирующих бактерий. Зато все амины и нитраты являются легкодоступными веществами. Внесение этих соединений в почву вызывает бурный рост растений.

**Кислород** – тоже двухатомный газ, формула  $O_2$ , молярная масса 32 кг/кмоль. Химически чрезвычайно активен. Вырабатывается зелёными растениями: фитопланктоном мирового океана (70 %), лесами Амазонки и Сибири. Его годовое образование оценивается в 100 млрд т. Кислород не только образуется, но и расходуется в огромных количествах. Не будь этого потребления, в атмосфере происходило бы накопление кислорода, но этого не происходит. Статей расхода кислорода несколько, но разделить их можно на две группы: естественное потребление и техногенное или антропогенное. Все живые существа дышат, т.е. потребляют кислород, который нужен для окисления. В огромных количествах кислород расходуется на процессы гниения биологических остатков. Естественные пожары тоже потребляют много окислителя. Антропогенное потребление – это потребление на окисление всех видов органического топлива. Зажигая утром газовую конфорку на кухне, мы запускаем процесс потребления кислорода на окисление метана, а запуская двигатель автомобиля – потребление кислорода на горение паров бензина. Выработка электроэнергии на ТЭЦ, полёт самолёта, производство фенола-ацетона – для всего этого требуется кислород. Расчёты показывают, что для сгорания 1 кг авиационного керосина или реактивного топлива требуется 11 кг воздуха. При этом образуется 12 кг продуктов сгорания. Всего же за один трансатлантический перелёт самолёт «съедает» до 100 т чистого кислорода. Подсчитано, что за последние 100 лет в результате техногенной деятельности и уменьшения воспроизводства природой абсолютное содержание кислорода в атмосфере уменьшилось на 240 млрд т и продолжает уменьшаться на 10 млрд т. ежегодно. Если

содержание кислорода в атмосфере упадёт до 16 %, прекратятся природные процессы – дыхание, горение, гниение. Прекратится жизнь.

В число **переменных** составляющих атмосферы входят **пары воды** и **диоксид углерода**. Из этих двух веществ довольно значительно изменяется концентрация водяного пара: в тропиках его 3 %, в средних широтах – 2 %, а в Антарктиде (Южный полюс) –  $2 \times 10^{-5}$  %. Следует отметить, что содержание влаги в воздухе довольно сильно влияет на комфортность жизненных условий. При низкой концентрации паров воды воздух плохо проводит электрический ток, в результате человек ощущает постоянные удары статического электричества. Излишне сухой воздух в помещении вызывает дискомфорт при дыхании – наблюдается сухость в дыхательных путях, поэтому в продаже появились различного рода увлажнители воздуха. При избыточном содержании влаги ухудшается терморегуляция организма, человек начинает потеть. Понизить концентрацию паров воды довольно просто – с этим прекрасно справляются обычные бытовые кондиционеры. А вот с диоксидом углерода ситуация далеко не однозначная.

**Диоксид углерода  $\text{CO}_2$**  – трёхатомный газ. Молярная масса 44 кг/кмоль. При повышении давления переходит в жидкое состояние. В твёрдом виде известен под названием «сухой лёд» и широко применяется в пищевой промышленности. Образуется в результате процессов окисления любых органических веществ, как в природных, так и в техногенных процессах:

- дыхание всех организмов;
- минерализация органических веществ (гниение);
- выделение по трещинам земной коры из осадочных пород;
- выделение из мантии Земли при вулканических извержениях;
- сжигание топлива.

Однако очень интенсивно идёт и обратный процесс – поглощение  $\text{CO}_2$ , причём концентрация его в атмосфере оказывается меньше, чем должна была бы быть. Куда же расходуется  $\text{CO}_2$ ? На следующие процессы:

- процессы фотосинтеза;

– реакции с карбонатами в океане, который выступает как огромная буферная система (на 1 м<sup>2</sup> суши приходится 1000 м<sup>3</sup> океана).

Считается, что за время существования Земли её атмосфера и гидросфера получили в результате вулканической деятельности  $2 \times 10^{17}$  тонн CO<sub>2</sub>. На сегодня в Мировом океане и других водоёмах его растворено  $130 \times 10^{12}$  тонн. Атмосфера содержит ещё  $2,6 \times 10^{12}$  тонн. Где же остальное количество? Учёные отвечают на этот вопрос: «Ушёл в геологический тупик». Механизм этого перехода такой.

Атмосфера все время обменивается газами с океанической водой, а океаны, в свою очередь, содержат в 50 раз больше CO<sub>2</sub>, чем атмосфера. Диоксид углерода непрерывно путешествует между атмосферой и океаном. В океанической воде диоксид углерода образует угольную кислоту; при ее диссоциации возникает карбонат-бикарбонатная буферная система, которая и регулирует рН океана. Из-за того, что растворимость CO<sub>2</sub> в холодных водах высоких широт выше, чем в теплых тропических водах, океан действует как насос. Он поглощает углекислый газ в холодных областях и отдает его в атмосферу в тропиках, куда CO<sub>2</sub> приносится глубинными холодными течениями. Поэтому парциальное давление CO<sub>2</sub> в атмосфере тропиков несколько выше, чем в высоких широтах.

В целом по планете наблюдается положительный дебаланс по диоксиду углерода – идёт его накопление. В литературе приводятся такие цифры: в начале XX века концентрация CO<sub>2</sub> составляла 270 молекул на миллион, а за последнее столетие поднялась до 379 на миллион. Можно сказать, что это плохо. Но в далёком геологическом прошлом Земли концентрация углекислого газа достигала 6000 на миллион! Живые организмы при этом благоденствовали, растительность развивалась чрезвычайно бурно.

Каждый год в атмосферу поступает 6 млрд т CO<sub>2</sub>, из них 3 млрд т усваивается растениями в процессе фотосинтеза, а оставшиеся 3 млрд т накапливаются. Общая сумма накоплений за последние сто лет составила около 170 млрд т.

Выше было упомянуто, что CO<sub>2</sub> является трёхатомным газом. Из курса физики известно, что двухатомные газы (кислород, азот) прозрачны для инфракрасного излучения (**диатермичны**), т.е. они не способны ни поглощать, ни излучать тепловые волны. Иное дело

трёхатомные газы – они непрозрачны для тепловых лучей. Ежечасно поступающие в атмосферу миллионы тонн диоксида углерода накапливаются в стратосфере. Как полиэтиленовая плёнка в парнике, этот газ препятствует тепловому излучению Земли в космическое пространство. Наблюдается явление, которое получило название «парниковый эффект».

Термин «парниковый эффект» был впервые введён шведским учёным Сванте Аррениусом около 100 лет назад. Он сравнивал процессы в атмосфере с явлением сохранения тепла в парнике. Суть «парникового эффекта» (рис. 2.3): приходящая от Солнца на Землю лучистая энергия в атмосфере частично рассеивается, частично отражается и частично проходит через атмосферу без задержки до поверхности. Причём до земной поверхности доходит только 25 % солнечной энергии. Но нагретая Земля тоже начинает излучать в инфракрасной области, и часть этого излучения также задерживается атмосферой. Создаётся эффект естественного парника, который повышает температуру Земли. Расчёты показывают, что без этого эффекта температура на планете была бы на 30 °С ниже, чем сейчас. А сейчас средняя температура нашей планеты равна 15 °С.



Рис. 2.3. Схема парникового эффекта

Справедливости ради надо сказать, что виновником «парникового эффекта» является не только диоксид углерода, но и другие трёх- и более атомные газы: метан, закись азота, оксид азота, водяной пар, хлорфторуглеводороды. Недаром их называют парниковыми газами<sup>3</sup>. Увеличение их концентрации, по мнению многих ученых, приводит к глобальному потеплению планеты, что, в свою очередь, в дальнейшем вызовет интенсивное таяние арктических льдов, в первую очередь ледников Гренландии, поднятию уровня вод Мирового океана, затоплению стран Европы. На территории России возможно подтаивание вечной мерзлоты, к которой относится почти 60 % нашей территории.

Следует отметить, что не все учёные согласны с такой жёсткой связью: «увеличение концентрации диоксида углерода → усиление «парникового эффекта» → увеличение температуры планеты». Но те, кто такую связь считает бесспорной, видят выход из опасной ситуации в одном – уменьшение выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу. А это возможно только путём снижения потребления горючих ископаемых. Таким образом, проблема диоксида углерода переходит из области экологии в область политики и превращается в глобальную проблему, решать которую приходится на международном уровне. При этом важно отстаивать интересы своей страны.

Итак, мы рассмотрели основные постоянные составляющие атмосферы. Далее перейдем к рассмотрению ее загрязнителей.

---

<sup>3</sup> Парниковые газы — газы с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и с высоким поглощением в дальнем инфракрасном диапазоне. Присутствие таких газов в атмосферах планет приводит к появлению парникового эффекта [ru.wikipedia.org].

### 3. ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

Случайные составляющие атмосферы принято делить на три группы:

- гетерогенные (механические);
- гомогенные (химические);
- биологические.

#### 3.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ (ПЫЛИ, ДЫМЫ, ТУМАНЫ)

Гетерогенные (или механические) загрязнения, или аэрозоли, можно разделить на пыли, дымы и туманы.

Напомним, что неоднородными, или *гетерогенными*, называются системы, состоящие из двух или нескольких фаз. Эти фазы могут быть отделены механически одна от другой.

Любая неоднородная система состоит из **дисперсной**, или **внутренней**, фазы и **дисперсионной**, или **сплошной**, среды. Так как мы рассматриваем загрязнение атмосферы, то сплошной средой является воздух, а дисперсная фаза может находиться как в твёрдом, так и в жидком состоянии. Если она находится в твёрдом состоянии, что бывает в подавляющем большинстве случаев, то мы имеем дело с пылью или дымом (в зависимости от размера частиц), а если в жидком, – то с туманом.

**Пыли** и **дымы** – это системы, состоящие из газа и распределённых в нём частиц твёрдого вещества. Пыли образуются при механическом распределении частиц в газе. Дымы получаются при горении. Размеры частиц в дымах на порядок, т.е. в 10 раз, меньше, чем в пылях. Если дисперсная фаза образована частицами жидкости, то такие системы называются *туманами*. Пыли, дымы и туманы представляют собой аэродисперсные системы, или *аэрозоли*.

Рассмотрение гетерогенных примесей начнём с пылей. Бытует мнение, что в чистом природном воздухе, где-нибудь в Гималаях, пыли нет, что источником пыли является деятельность человека. Это не так: пыль в атмосфере есть всегда. Вопрос только в количестве. Различают пыль **природную** или естественную и **антропогенную**.

Природная пыль имеет следующую природу:

- 1) космическая пыль (чистая неорганика);
- 2) неорганическая (геологическая) пыль, поднимаемая с земли, образующаяся при извержении вулканов, природных пожарах, песчаных бурях, выветривании пород;
- 3) органическая (биологическая) пыль: пыльца и семена растений, планктон, споры и вирусы;
- 4) солевая пыль над океанами, образующаяся при испарении капель воды.

Причины образования антропогенной пыли:

- 1) механическая обработка материалов (дробление, разравнивание, пиление);
- 2) тепловые процессы и процессы горения (сжигание, обжиг, агломерация, упаривание, сушка);
- 3) транспорт зернистых материалов (погрузка, выгрузка, сортирование, классификация, смешивание и т.д.);
- 4) соединение гранулированных веществ (брикетирование, смешение);
- 5) износ металлов и их коррозия.

Интересный исторический факт: во вступлении к поэме «Медный всадник» А.С. Пушкина есть слова: «Пишу, читаю без лампы...». Известно, что Пушкин писал эти строки в Санкт-Петербурге в августе 1833 года, когда известные питерские белые ночи уже закончились. Учёные заинтересовались этим фактом и выяснили, что в августе 1833 года, когда Пушкин писал «Медного всадника», произошло очень сильное извержение вулкана Кракатау (Индонезия). В результате в атмосферу было выброшено огромное количество вулканической пыли, которая рассеивала солнечный свет на большой высоте. По этой причине наш великий поэт и мог читать и писать без дополнительного источника освещения.

**Дымы** образуются в результате конденсации и перехода в твёрдое состояние продуктов сгорания топлива. Размер частиц в дыме составляет 0,3÷5 мкм. Напомним, что микрон – это одна миллионная метра или одна тысячная миллиметра.

**Туманы** – результат конденсации пара и образования частиц жидкости с размером как у частиц дымов 0,3÷5 мкм.

### 3.2. ГОМОГЕННЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

Все мы знаем, что состав городского воздуха оставляет желать лучшего, что в нём много нежелательных и вредных примесей. Но вот вопрос: сколько именно? В работе [3] приводится такой факт: в городском атмосферном воздухе обнаружено 589 (!) загрязняющих веществ, в том числе 1-го класса опасности – 49 веществ (8,3 %), 2-го класса – 178 (30,2 %), 3-го класса – 236 (40,1 %), 4-го класса – 126 (21,2 %). Эти цифры выглядят пугающе. Далее мы рассмотрим подробнее, чем дышат жители городов, и какое влияние оказывает на человеческий организм состав вдыхаемого воздуха.

Порядок рассмотрения химических загрязняющих веществ построим по массам их образования. Начнём с самого многотоннажного вещества. Таковым является, как это ни странно, оксид углерода.

#### 3.2.1. Оксид углерода

Синонимы: угарный газ, монооксид углерода, оксид углерода II. Четвёртый класс опасности по гигиеническому нормативу «ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы».

**Физико-химические свойства.** Химическая формула – CO. Бесцветный, горючий, токсичный газ без запаха. Молярная масса 28 кг/кмоль, температура плавления минус 206 °С, температура кипения минус 191,5 °С, плотность при нормальных условиях 1,25 кг/м<sup>3</sup>. Плохо растворим в воде – 2,17 мл в 100 мл воды при 25 °С – и это очень хорошо, о причине будет сказано чуть позже. Горит (доокисляется до CO<sub>2</sub>) с выделением значительного количества теплоты, поэтому в ряде производств используется как топливо. Связь молекулярная, очень прочная. Монооксид углерода почти не поглощается активированным углем.

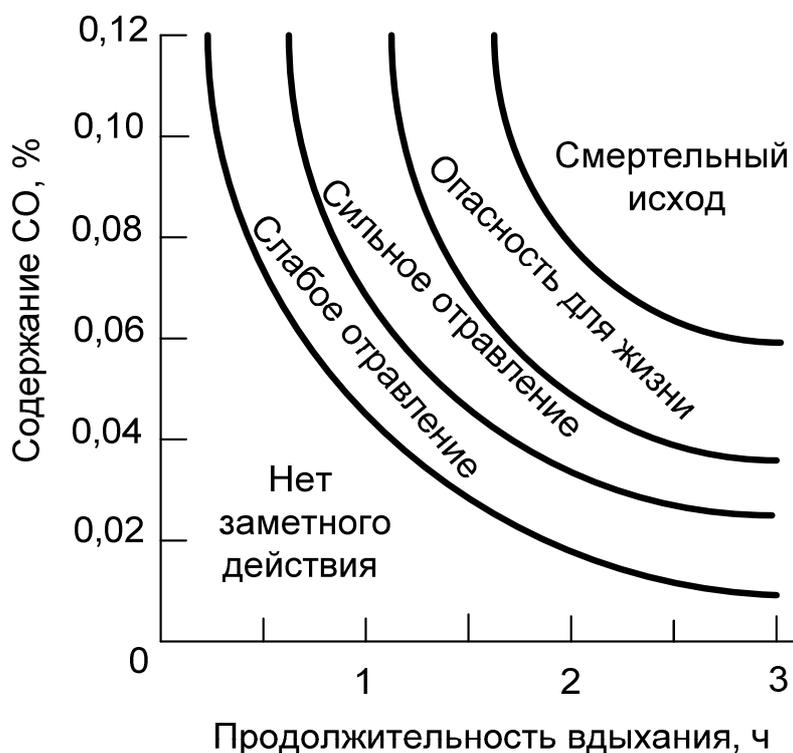


Рис. 3.1. Действие оксида углерода на человека

**Действие на организм.** Оксид углерода – смертельный для человека яд. Его токсичность связана со способностью CO реагировать с гемоглобином крови с образованием карбоксигемоглобина вместо необходимого для дыхания оксигемоглобина. Оксигемоглобин – это переносчик кислорода в организме. Главный и самый чувствительный потребитель кислорода – мозг. Скорость взаимодействия монооксида с гемоглобином (сродство к гемоглобину) в 240 раз больше скорости взаимодействия гемоглобина с кислородом! На счету этого газа тысячи унесенных человеческих жизней. Вот почему хорошо, что растворимость CO в воде (и, следовательно, крови) невысокая: растворяясь он в крови лучше, число жертв было бы больше. На рис. 3.1 показан график воздействия окиси углерода на организм человека в зависимости от концентрации и времени вдыхания.

**Источники поступления в атмосферу.** В естественных условиях CO практически не образуется, поэтому в глобальном масштабе его количество не представляет угрозы. Так, в принципе, и должно быть: в природных процессах происходит полное окисление углерода, а не промежуточное. Фоновая концентрация оксида углерода весьма незначительна: от сотых долей до  $0,2 \text{ млн}^{-1}$  [5]. В Северном

полушарии содержание СО в атмосфере в три раза больше, чем в Южном. Но в городах концентрация этого газа увеличивается в 1000 раз и становится угрожающей [5].

Образуется монооксид углерода при неполном сгорании органического топлива. С помощью теории горения можно строго рассчитать количество воздуха, которое требуется для сжигания единицы веса любого топлива – это так называемый теоретический (стехиометрический) расход воздуха. На практике, как правило, не удаётся так перемешать воздух и топливо, чтобы произошло полное сгорание, поэтому приходится подавать избыток воздуха. При установившемся процессе горения (котлы ТЭЦ, технологические печи) управлять соотношением воздуха и топлива довольно просто. Гораздо сложнее идёт горение в автомобильных двигателях<sup>4</sup>. Во время пуска холодного двигателя и разгона автомобиля используется переобогащённая горючая смесь, в которой воздуха по отношению к топливу не хватает, в результате происходит образование СО. То есть, основным источником образования этого компонента является автотранспорт. В США автомобили ежегодно выбрасывают в атмосферу 120 Мт этого газа [4], что составляет 66 % от всего объёма образования [5]. Примерно такая же картина наблюдается и в масштабе планеты: на долю автотранспорта приходится 55 % образования СО. Абсолютное же мировое образование оценивается в  $350 \times 10^6$  т/год [3], в том числе за счёт сжигания:

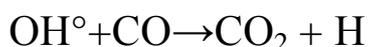
|                        |         |
|------------------------|---------|
| – бензина              | 270 Мт; |
| – угля                 | 15 Мт;  |
| – дров                 | 15 Мт;  |
| – промышленных отходов | 35 Мт;  |
| – лесных пожаров       | 15 Мт.  |

Так как главным источником образования монооксида углерода является автомобиль, то понятно, что особенно высокие концентрации СО наблюдаются на дорогах в пиковые часы. И очень много угарного газа образуется в автомобильных пробках.

---

<sup>4</sup> Влияние автотранспорта на загрязнение атмосферы и принцип работы двигателей внутреннего сгорания будут рассмотрены в отдельной главе.

Хотя парк автотранспорта постоянно увеличивается, заметного увеличения CO в атмосфере не происходит. Это объясняется природными процессами окисления CO гидроксильными радикалами OH°, концентрация которых довольно велика –  $1,5 \times 10^6$  частиц/см<sup>3</sup>



Не исключаются и такие процессы, как перемещение в стратосферу, биологическая переработка, поглощение водами океана.

В промышленности оксид углерода получают во всё больших масштабах газификацией угля. В результате этого процесса образуется так называемый синтез-газ – смесь монооксида углерода и водорода. А из этой смеси по реакции Фишера – Тропша<sup>5</sup> можно получить жидкое топливо, которое составляет конкуренцию традиционному нефтяному. Эту технологию называют CTL (*Coal-to-Liquid* – «из угля в жидкость»). В 1980-1990 годах появился новый способ получения синтез-газа – из природного газа. Соответственно был разработан новый процесс GTL (*Gas-to-Liquid* – «из газа в жидкость»).

### 3.2.2. Диоксид серы

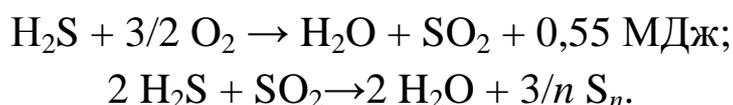
Он занимает второе место по массе образования. Синонимы: сернистый газ, сернистый ангидрид, оксид серы (II).

**Физико-химические свойства.** Химическая формула – SO<sub>2</sub>. Молярная масса 64 кг/кмоль, температура плавления минус 75,5 °С, температура кипения минус 10,2 °С. Это бесцветный газ с острым раздражающим запахом. Запах зажжённой спички – это и есть запах диоксида серы. Диоксид серы не взрывается и не воспламеняется (в отличие от CO). Пороговая концентрация, при которой 50 % испытуемых начинают различать его запах, составляет 1000 млн<sup>-1</sup>. Очень хорошо растворим в воде: 10,5 г/100 мл воды. Это позволяет рассматривать абсорбцию водой или водными растворами как способ удаления

---

<sup>5</sup> В 1913 г. в Германии Франц Фишер и Ганс Тропш разработали технологический процесс получения жидких топлив из угля, позже названный их именами. Реакция Фишера – Тропша – это гетерогенно-каталитический процесс, в ходе которого из газа получается смесь жидких углеводородов.

диоксида серы. В промышленности служит исходным сырьём для получения серы и серной кислоты. Серу получают термическим окислением сероводорода до диоксида серы и в последующем каталитическом взаимодействии этих веществ (метод Клауса)



Кроме того, диоксид серы используют для производства сульфитов и различной сульфорганики.

**Действие на организм.** Симптомы при отравлении сернистым газом: насморк, кашель, охриплость, сильное першение в горле и своеобразный привкус во рту. При вдыхании сернистого газа более высокой концентрации начинается удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен острый отёк лёгких. Исторический факт: при извержении Везувия в 79 г. н.э. многие жители Помпеи погибли именно от отравления сернистым газом. Установлена связь содержания  $\text{SO}_2$  с заболеванием лёгких (табл. 3.1).

*Таблица 3.1*

**Влияние диоксида серы на заболеваемость бронхитом**

| Концентрация сернистого газа, мг/м <sup>3</sup> | Процент обострения хронического бронхита (в человеко-днях) |
|---|--|
| 0,13  | 13,0   |
| 0,26  | 17,1   |
| 0,39  | 18,7   |
| 0,52  | 18,2   |
| 0,66  | 18,6   |
| 0,78  | 22,1   |
| выше 0,78                                       | 26,5   |

**Источники поступления в атмосферу.** К природным (естественным) источникам диоксида серы относятся вулканы, лесные пожары, морская пена и микробиологические превращения серосодержащих соединений.

Основной антропогенный источник поступления в атмосферу – сжигание органического топлива, содержащего серу. Объем образования диоксида серы в мире оценивается в 140÷145 млн т. 72 % от этого количества приходится на тепловые электростанции, 20 % – на

промышленность, 8 % – на транспорт [5]. Из топлива на первом месте находится уголь – от его сжигания образуется до 90 % всего диоксида серы (по другим данным – 70 %). На втором месте стоит мазут, в котором в процессе переработки нефти концентрируются серосодержащие соединения.

Попав в атмосферу,  $\text{SO}_2$  претерпевает существенные превращения. Во-первых, он разрушается в результате воздействия ультрафиолетового излучения с образованием серного ангидрида



Кроме того, в воздухе всегда много влаги, поэтому протекает реакция образования сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$



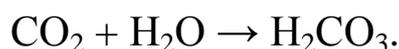
Серный ангидрид даёт серную кислоту



В результате наблюдается явление, которое получило название «кислотные дожди».

Справедливости ради надо сказать, что доля диоксида серы в образовании кислотных дождей составляет только 2/3, а на 1/3 в данном процессе участвуют оксиды азота, о чём мы поговорим чуть позже.

Термин «кислотные дожди» появился довольно давно – в Англии в XIX веке. Учёный Дж. Смит употребил этот термин в своей книге «Воздух и дождь: начала химической климатологии». А применил он его, описывая осадки вокруг Манчестера. Дождевая вода в чистых районах имеет  $pH=5,8 \div 6$  за счёт растворения природного диоксида углерода, в результате чего образуется слабая угольная кислота



Осадки, выпадающие в промышленно развитых странах, имеют  $pH=4$ , а самое низкое из зафиксированных значений  $pH=2,25$  зафиксировано в 1981 г. в Китае в районе с сильным загрязнением воздуха. Для сравнения:  $pH$  коровьего молока 6,6, томатного сока 4,3, «Кока-колы» – 2,8.

Интересен тот факт, что кислотный дождь часто выпадает далеко от места образования диоксида серы.

На что влияет кислотный дождь? Во-первых, на популяцию рыб, так как рыбы живут в воде, в которую попадают стоки после дождя. Исчезает рыба – исчезают и животные, ею питающиеся – трофические цепи действуют как на суше, так и в воде.

Во-вторых, подкисленная вода хорошо растворяет минералы. В результате ионы тяжёлых металлов (ртути, например) могут перейти в раствор.

В-третьих, диоксид серы ускоряет коррозию. Особенно сильно корродируют сплавы чёрных металлов, цветные подвержены коррозии меньше. Например, на алюминии появляется невидимая защитная плёнка. На меди она тоже появляется, но её хорошо видно из-за зелёного цвета и называется она **пати́на**.

В-четвёртых, кислотные дожди разрушают строительные конструкции, в том числе памятники архитектуры. Ведь строения состоят из цемента, карбонатов и силикатов кальция и магния, гипса, т.е. из веществ со щелочной реакцией. Известны примеры разрушения зданий в Риме, Флоренции, Японии (усыпальницы императоров). Памятники архитектуры, такие, как Акрополь в Афинах, Колизей в Риме и Тадж-Махал в Индии, простояли тысячи лет, но в XX столетии из-за загрязнения воздуха начали разрушаться. В конце XIX века в Англию привезли из Египта обелиск Клеопатры, и за 85 лет пребывания на Туманном Альбионе он разрушился больше, чем за 3000 лет в Египте. Есть ещё одна опасность – бактерии, потребляющие серу. Они переводят её из четырёхвалентного в шестивалентное состояние, т.е. превращают в серную кислоту, а она разрушает известняк зданий. Для защиты от них приходится обрабатывать здания антибиотиками или бактерицидными препаратами.

Также диоксид серы разрушает краски и ухудшает их нанесение. Текстильные товары (ткани) разрушаются под действием кислотных дождей.

Наиболее заметно, хотя оно проявляется не сразу, влияние кислотных дождей на растительность. В литературе [6] подробно описано это влияние на хвойные и лиственные леса.

Каковы способы борьбы с кислотными дождями? Можно бороться с последствиями, а можно устранить причину. Для устранения последствий кислотных дождей предлагается, например, защелачивать поражённые водоёмы известняком, в состав которого входит карбонат кальция



Внесение известняка в почву (известкование) тоже даёт положительный результат. Но вносить надо большие количества: например, в Шварцвальде (Германия) внесли в почву 800 кг/га сульфата магния и 2270 кг/га известняка, и после такой обработки деревья выздоровели.

Причина кислотных дождей, как было сказано выше, – появление диоксида серы в продуктах сгорания топлива. Если его оттуда устранить, проблема будет решена. Сделать это можно двумя путями:

- 1) удалять сернистый ангидрид из продуктов сгорания;
- 2) удалять соединения серы из топлива до его сжигания.

Позже, в главе, посвящённой топливной энергетике, мы рассмотрим основные способы удаления  $\text{SO}_2$  как из продуктов сгорания, так и из самого топлива до его сжигания. Пока лишь отметим, что для очистки от  $\text{SO}_2$  отходящих топочных газов предложено 70 способов: 26 с применением неорганических веществ, 34 с применением органических веществ и 10 других способов. Такое количество предлагаемых методов говорит о том, что нет ни одного эффективного, и что эта проблема довольно сложна. Первая и главная сложность – огромные объёмы продуктов сгорания. Из расчётов известно, что при сгорании 1 кг топлива образуется примерно 20 кг продуктов сгорания. Т.е. происходит двадцатикратное увеличение массы. Вторая сложность – это сложный состав продуктов сгорания: азот, пары воды, диоксид и оксид углерода, оставшийся кислород, оксиды азота и диоксид серы. Третья сложность – высокая температура продуктов сгорания.

Понятно, что проще очистить от соединений серы 1 кг топлива, чем 20 кг продуктов его сгорания от диоксида. Поэтому параллельно используются и совершенствуются способы удаления серы из топлива. Что такое топливо? Это природное энергонасыщенное вещество,

содержащее в концентрированном виде энергию Солнца. Основными его компонентами являются углерод и водород. Это вещество, как и любое другое, может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком или газообразном. Очистить от сернистых соединений газообразное топливо очень просто. Эта технология будет рассмотрена в главе, посвящённой охране воздушного бассейна при нефтепереработке. Очистка жидкого топлива для энергетики (мазута) возможна, но довольно сложна. Топлива для транспорта (бензин и дизельное) очищается очень тщательно по той причине, что присутствие соединений серы в них ускоряет износ двигателя внутреннего сгорания. Экологический аспект тут уходит на второй план. А вот очистка твёрдого топлива практически невозможна. Поэтому сернистые угли в топливной энергетике почти не используются.

### 3.2.3. Оксиды азота

Оксиды азота занимают третье место по объёму образования среди гомогенных химических загрязнителей.

**Физико-химические свойства.** Азот образует с кислородом рекордное число оксидов – семь – с разной валентностью:

- 1) оксид азота (I)  $N_2O$  (закись азота, веселящий газ);
- 2) оксид азота (II)  $NO$ ;
- 3) диоксид азота  $NO_2$ ;
- 4) триоксид азота  $NO_3$ ;
- 5) оксид азота (III)  $N_2O_3$ ;
- 6) тетроксид азота  $N_2O_4$ ;
- 7) оксид азота (V)  $N_2O_5$ .

В литературе по защите воздушной среды обычно рассматриваются только второй и третий оксиды:  $NO$  и  $NO_2$ . Так как  $NO$  легко окисляется до  $NO_2$ , а тот опять превращается в  $NO$ , то для удобства расчётов эти два окисла объединяют общей формулой  $NO_x$ . Однако значительный вклад в создание парникового эффекта вносит первый из оксидов – закись азота.

**Оксид азота (I)  $N_2O$ .** Бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Кислородом не окисляется. В промышленности получают термическим разложением нитрата аммония

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Является анальгетиком, поэтому применяется в медицине для наркоза при небольших операциях. В природе основную долю закиси азота производят почвенные бактерии. Установлено, что, во-первых, такие бактерии лучше живут в почве лесов и, во-вторых, что почвы лиственных лесов выделяют больше  $\text{N}_2\text{O}$ , чем почвы хвойных. Изменение климата приводит к тому, что граница между лиственными и хвойными лесами смещается на север. При замещении хвойных пород лиственными следует ожидать двукратного увеличения эмиссии  $\text{N}_2\text{O}$  из почвы в атмосферу.

Вклад различных парниковых газов в изменение климата неодинаков. Его оценивают по утепляющему потенциалу, основанному на теплоёмкости газа и времени его пребывания в атмосфере. Так вот, утепляющий потенциал закиси азота в 296 (!) раз выше, чем у диоксида углерода. И хотя концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  в 1000 раз меньше концентрации  $\text{CO}_2$ , закись азота поступает в атмосферу с большей скоростью, увеличивая свой вклад в создание парникового эффекта.

**Оксид азота (II) NO** – бесцветный газ без запаха. Он не горит и плохо растворим в воде. Химически довольно активен, поэтому на воздухе легко переходит в  $\text{NO}_2$ . Очень токсичен. Вызывает раздражение глаз, першение в горле и хронические заболевания лёгких и верхних дыхательных путей. При концентрации  $3 \text{ мг/м}^3$  органолептически не обнаруживается. При концентрации  $10 \text{ мг/м}^3$  запах чуть заметен. При концентрации  $15 \text{ мг/м}^3$  начинается раздражающее действие. В качестве среднесуточной ПДК в атмосферном воздухе рекомендовано значение  $0,085 \text{ мг/м}^3$ . В окружающую среду NO поступает из двух главных источников:

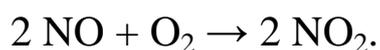
- в виде продукта жизнедеятельности бактерий;
- в результате процессов горения, как естественного, так и антропогенного.

Есть ещё третий источник – производство азотной кислоты. Но на его долю приходится не более 1 % от общего количества выбросов  $\text{NO}_x$ .

Общее количество поступления NO из природных источников оценивается примерно в 450 млн т/год, а общее количество оксида

азота (II) из антропогенных источников – в 48 млн т/год. Время пребывания NO в атмосфере составляет 9 суток [2].

**Диоксид азота NO<sub>2</sub>** – красновато-оранжево-коричневый газ с острым резким запахом. Его температура плавления минус 11,3 °С, температура кипения +21,12 °С. Время пребывания в атмосфере – 8÷11 суток. Образуется из NO при его окислении воздухом при пониженных температурах



Для производства взрывчатых веществ требуется большое количество азотной кислоты, которую производят путём каталитического окисления аммиака воздухом на платинородиевом катализаторе. Обязательным элементом таких установок являются трубы, из которых в атмосферу выходит непрореагировавший оксид азота. Окисляясь до NO<sub>2</sub>, он меняет окраску на оранжево-красную. Это явление называют «лисий хвост» (рис. 3.2)<sup>6</sup>.



Рис. 3.2. «Лисий хвост»

В общем количестве выбросов оксидов азота на долю NO<sub>2</sub> приходится не более 10 %.

<sup>6</sup> Полноцветная версия пособия размещена на персональном сайте автора <http://filippov.samgtu.ru/>

Главный источник антропогенного образования  $\text{NO}_x$  – процессы горения, в ходе которых происходит окисление атмосферного азота. Из неорганической химии известно, что азот  $\text{N}_2$  – довольно инертный газ. Но и он при температурах выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  начинает окисляться.

Существуют три пути образования оксидов азота, различающиеся по способу происхождения, но не по химическому составу:

- тепловые оксиды азота (тепловые  $\text{NO}_x$ );
- быстрые оксиды азота (быстрые  $\text{NO}_x$ );
- топливные оксиды азота (топливные  $\text{NO}_x$ ).

**Тепловые оксиды азота**, составляющие большинство, образуются при температуре более  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  и при условии высокой концентрации кислорода при окислении атмосферного азота в процессе горения. Тепловые оксиды образуются при сжигании газообразного топлива, не содержащего в своём составе химически связанный азот.

**Быстрые оксиды азота** образуются при связывании атмосферного азота углеводородными частицами (радикалами), которые присутствуют в зоне факела. Скорость этого способа образования оксидов очень высокая, отсюда их название – быстрые. Образование быстрых оксидов зависит от концентрации радикалов в концевой части факела. При горении с избытком кислорода их вклад незначителен, но при сжигании обогащенных смесей и при низкотемпературном горении доля быстрых оксидов может достигать 25 % от общего содержания оксидов азота.

**Топливные оксиды азота** образуются при горении топлива, содержащего в своём составе химически связанный азот. Концентрация топливных оксидов может достигать значительных величин, если содержание в топливе азотосодержащих веществ превышает 0,1 % от веса. Как правило, это касается только жидкого и твердого топлива.

Теория окисления азота при высоких температурах была разработана советским физиком академиком Я.Б. Зельдовичем.

Температура процесса горения зависит от соотношения «топливо/воздух». При превышении концентрации топлива над стехиометрической, т.е. при избытке топлива (обогащённая смесь) образование  $\text{NO}$  незначительно. При снижении концентрации топлива ниже сте-

хиометрической (обеднённая смесь) температура пламени также снижается из-за избытка воздуха, так как теплота горения расходуется на его нагрев. Образование NO при этом тоже невелико. Но при стехиометрическом горении температура резко повышается и образование NO возрастает. Надо отметить, что если воздуха подавать меньше стехиометрии, то будет наблюдаться так называемый недожог топлива, при котором образуются частицы сажи, CO, углеводороды. Подробно процесс горения органического топлива и способы подавления образования оксидов азота будут рассмотрены в главе, посвящённой топливной энергетике.

### 3.2.4. Углеводороды

Следующий загрязнитель атмосферного воздуха – углеводороды (УВ). Обычно в атмосфере присутствуют углеводороды с числом атомов углерода от 1 до 10. Основными типами углеводородов являются алканы, алкены, арены. В число последних входит одно из самых опасных веществ бенз(а)пирен  $C_{20}H_{12}$ , обладающий канцерогенной активностью. Также присутствуют кислородсодержащие соединения – альдегиды, кетоны, спирты. Причины появления углеводородов:

- неполное сгорание бензина в двигателях;
- добыча и переработка нефти (в районах, где такие процессы осуществляются);
- жизнедеятельность микроорганизмов (метан на полигонах по захоронению отходов и животноводческих комплексов).

Сколько выделяют антропогенные и естественные источники, сказать довольно трудно из-за низкой достоверности данных. Сведения по США:

- транспорт – 40 %;
- стационарные энергоустановки – 5 %;
- нефтепереработка – 3 %;
- нефтехимия – 5 %;
- утилизация ТБО – 3 %;
- другие источники (пожары, добыча нефти и газа) – 44 %.

Всего же от антропогенных источников в США в атмосферу поступает примерно 28 млн т УВ в год. От биогенных – 65 млн т/год. Отдельной строкой проходит метан – 50 млн т/год. Дело в том, что метан считается очень пассивным веществом, присутствующим в атмосфере в больших количествах, поэтому его обычно вычитают из общего количества поступающих углеводородов.

Бензин, который является основным топливом для двигателей внутреннего сгорания, представляет собой смесь примерно 2000 компонентов. Выкипает эта смесь в температурном интервале от 40 °С до 180 °С. Процесс сгорания топливно-воздушной смеси в двигателе является очень сложным, но хорошо изученным (подробно этот вопрос будет рассмотрен в главе, посвящённой загрязнению атмосферы автомобильным транспортом). Следует отметить, что из десяти основных углеводородов, присутствующих в выхлопных газах автомобиля, шесть отсутствовали в исходном бензине. На их долю приходится 64 % от суммы углеводородов. К ним относятся метан, этан, этилен, пропилен, ацетилен, бутен. Оставшиеся четыре – это толуол, ксилолы, бутан и пентан.

Многие углеводороды не имеют запаха. Например, обычный бытовой газ (смесь пропана и бутана) не пахнет. Это опасно: при поступлении в жилое помещение мы его не почувствуем. Поэтому газ одорируют тиолами (старое название – меркаптаны)<sup>7</sup>. Порог обонятельного ощущения, например, для бензинов равен 7÷10 мг/м<sup>3</sup>, а для бензола – 3 мг/м<sup>3</sup>.

Из органической химии известно, что большинство углеводородов являются веществами с невысокой реакционной активностью. Но в атмосфере под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца эти инертные соединения начинают разлагаться с образованием окислителей и фотохимического смога. Такие реакции называются **фотолизом**.

---

<sup>7</sup> Тиолы — сернистые аналоги спиртов общей формулы RSH, где R — углеводородный радикал, например, метантиол, этантиол и т. д., в терминологии IUPAC название «меркаптаны» признано устаревшим и не рекомендуется к использованию.

Большое число углеводородов и их производных обладают мутагенной и канцерогенной активностями. К ним относят хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, бензол, формальдегид.

Самый простой из углеводородов – метан – является одним из самых вредных для климата газов. Мы уже говорили про парниковый эффект и глобальное потепление, упомянув при этом, что «главным виновником» этого процесса назначен диоксид углерода. Если условно принять степень воздействия углекислого газа на климат за единицу, то парниковая активность (утепляющий потенциал) метана составит 23 единицы. Об этом свойстве метана вспомнили в последнее время в связи с попытками начать добычу данного энергоносителя из природных газогидратных<sup>8</sup> месторождений. По оценкам экспертов, разведанные мировые запасы природного газа оцениваются в  $1,8 \times 10^{14}$  тонн, а запасы газогидрата по самым скромным расчётам составляют  $1,5 \times 10^{16}$  тонн, поэтому в условиях энергетического дефицита разработка таких месторождений – вопрос времени. Как это отразится на экологической ситуации, предсказать не может никто.

Очень большое количество метана поступает в атмосферу от животноводческих комплексов. Животные, в первую очередь крупный рогатый скот, из-за особенностей пищеварения выдыхают очень большое количество этого газа. Он также выделяется из продуктов их жизнедеятельности.

### 3.2.5. Сероводород

Это бесцветный горючий высокотоксичный газ с запахом тухлых яиц. Химическая формула –  $H_2S$ . В природе образуется в результате биологического разложения, деятельности вулканов и геотермальных источников (например, курорт Серные Воды в Самарской области). Антропогенные источники – нефтеперерабатывающие и газоперерабатывающие заводы, производство кокса и др. Технология его поглощения из газовых смесей хорошо известна и с успехом применя-

---

<sup>8</sup> Газовые гидраты – это минералы, состоящие из молекул газа (например, метана), заключённых в ячейки из молекул воды. Один объём газогидрата содержит 160 объёмов метана.

ется во всём мире. На заводах, где выделяется сероводород, его используют для производства серы или серной кислоты.

Сероводород – вещество довольно активное, поэтому в атмосфере живёт всего 1 сутки, после чего окисляется до  $\text{SO}_2$ . Порог обонятельного ощущения находится в пределах  $0,012 \div 0,03$  мг/м<sup>3</sup>.

### 3.2.6. Хлорфторуглеводороды (фреоны)

Фреоны используются главным образом как рабочее вещество в холодильной машине.

Искусственное охлаждение – это получение холода за счёт кипения хладагента при низкой температуре.

Долгое время существовала проблема: какое вещество применять в качестве рабочего тела холодильной машины? Первоначально в этой роли выступали аммиак, вода, метан, диоксид углерода, пропан, этан, этилен и многие другие вещества, но ни одно из них инженеров не устраивало.

Ситуация изменилась в 1928 году, когда американский химик корпорации «Дженерал Моторс» (*General Motors Research*) Томас Мидглей младший (*Thomas Midgley, Jr.*) впервые выделил и синтезировал в своей лаборатории химическое соединение дихлордифторметан  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , названное впоследствии «фреон» (от латинского *frigor* – «холод»). Торговую марку FREON® зарегистрировала компания Дюпон. Позже была синтезирована целая группа подобных соединений, они оказались носителями уникальных термодинамических свойств и были как будто специально предназначены для использования в компрессионных холодильных машинах.

В настоящее время для обозначения фреонов используется латинская буква *R* от слова *Refrigerant* (хладон) и комбинации цифр (цифровой код). В этом коде первая цифра обозначает число атомов углерода в молекуле фреона минус 1 (т.е.  $n-1$ ). Для производных метана получается ноль – он не ставится. Вторая цифра – число атомов водорода плюс 1, третья цифра – число атомов фтора в молекуле фреона. Например, дихлордифторметан будет иметь обозначение R-12.

Самых известных и распространенных хладагентов пять:

- трихлорфторметан ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) R-11;
- дихлордифторметан ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) R-12;
- хлордифторметан ( $\text{CHClF}_2$ ) R-22;
- трихлортрифторэтан ( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ ) R-113;
- дихлортетрафторэтан ( $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ ) R-114.

Все эти хлорфторуглеводороды использовались не только в холодильных установках и кондиционерах, но и как растворители, исходные вещества для синтеза полимеров, как пропелленты – наполнители аэрозольных баллончиков.

В 1970-х годах американские учёные Шервуд Роуленд и Марио Малина описали механизм разрушения хлорфторуглеродами (ХФУ) озонового слоя, за что получили Нобелевскую премию. Озоновый слой защищает поверхность Земли от губительного ультрафиолетового излучения, исходящего от Солнца. Озона в атмосфере содержится менее 0,001 процента, а поглощает он 99 % излучения, поэтому уменьшение его количества в атмосфере может иметь катастрофические последствия.

ХФУ очень устойчивы и в нижних слоях атмосферы не разрушаются, но со временем они попадают в стратосферу и под влиянием жёсткого ультрафиолетового излучения распадаются с образованием радикала  $\text{Cl}^\circ$  (атомарный хлор). Этот атомарный хлор начинает разрушать озон, превращая его в кислород, причём один атом хлора может «убить» около миллиона молекул озона. В результате ХФУ объявили виновниками появления озоновых дыр и «приговорили к ликвидации». В 1987 году был подписан Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Подписали его 150 государств. Протокол предусматривает поэтапный вывод из обращения сначала ХФУ, а затем гидрохлорфторуглеродов ГХФУ. В 2010 году первый этап завершился: производство ХФУ первого поколения R-11, R-12, R-114, R-115 полностью прекращено. Однако результат можно будет увидеть только через 50 лет после прекращения эмиссии этих веществ в атмосферу. Естественно, встал вопрос, чем заменить фреоны.

Согласно современным представлениям, фторуглероды делятся на три группы:

- вещества с высокой озонразрушающей силой (ХФУ);
- с низкой озонразрушающей силой (ГХФУ);
- полностью безопасные для озонового слоя и содержащие только углерод и фтор (ФУ) или углерод, водород и фтор (ГВУ).

Получается, что с точки зрения «озоновой проблемы» наиболее перспективными являются ФУ и ГФУ.

Однако было установлено, что:

- получать их технологически сложнее и, следовательно, цена их будет выше;
- утепляющая способность этих соединений в 1300–8500 раз выше, чем у углекислого газа;
- время их жизни в атмосфере достигает 50 000 лет.

Может показаться, что это не большая проблема: для работы холодильника или кондиционера необходимо совсем немного хладагента. Но их так много, что масштабы мирового производства получаются просто огромными. По данным на 2009 г., только в США работа 135 миллиардов единиц оборудования зависела от производства хладагентов. В России ещё несколько лет назад домашние кондиционеры были редкостью, теперь же это обычный атрибут любого жилого дома.

Фреоны очень инертны в химическом отношении, поэтому они не горят на воздухе, невзрывоопасны даже при контакте с открытым пламенем. Однако при нагревании фреонов свыше 250 °С образуются весьма ядовитые продукты, например фосген  $\text{COCl}_2$ , который в годы Первой мировой войны использовался как боевое отравляющее вещество.

Печальный факт: 8 ноября 2008 г. во время ходовых испытаний на атомной субмарине «Нерпа» произошло несанкционированное срабатывание автоматизированной системы пожаротушения и выброс фреона, используемого в системе. Жертвами аварии стали 20 человек – трое военнослужащих и 17 гражданских специалистов.

И в заключение – сведения по утепляющей способности различных газов, попадающих в атмосферу из природных и антропогенных источников (табл. 3.2).

## Утепляющая способность различных газов

| Газ   | Утепляющая способность |
|---|------------------------|
| Диоксид углерода CO <sub>2</sub>            | 1                      |
| Метан CH <sub>4</sub>                       | 30                     |
| Закись азота N <sub>2</sub> O               | 296                    |
| Хлорфторуглеводороды (ХФУ)                  |                        |
| CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>            | 1230                   |
| Фреон-22 (CHF <sub>2</sub> Cl)              | 7500                   |
| Фреон-11 (CHCl <sub>3</sub> )               | 22000                  |
| Фреон-12 (CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 25000                  |

## 3.2.7. Химические изменения загрязнителей в атмосфере

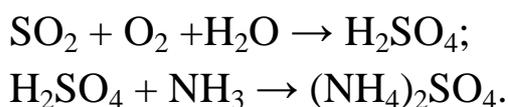
В обычной жизни мы привыкли считать, что с химическими соединениями ничего не происходит на протяжении очень длительного промежутка времени. Например, ацетон в бутылке остаётся ацетоном сколь угодно долго. Но в воздушной среде всё иначе.

Поступающие в атмосферу вещества претерпевают сложные и подчас трудно объяснимые химические превращения. Иногда загрязнения атмосферы даже разделяют на первичные и вторичные. Главным фактором таких изменений является солнечное излучение. Есть даже специальный раздел химии, изучающий превращения веществ под действием солнечной радиации – фотохимия. В конце 80-х годов XX века академик К. Замараев, директор Института катализа Сибирского отделения РАН, инициировал исследования, основная цель которых заключалась в анализе происходящих в атмосфере химических реакций. Результаты оказались довольно неожиданными.

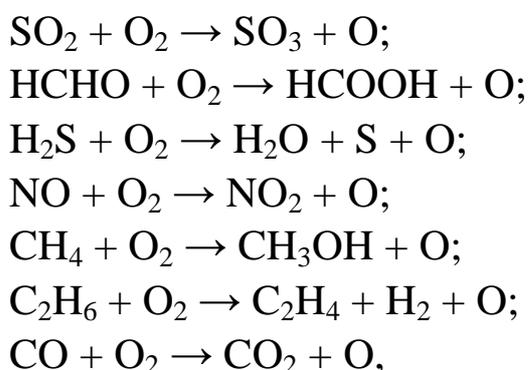
Что такое атмосфера с точки зрения химика? По сути дела, это огромный химический реактор, в котором известны давление и температура. Обычные химические процессы, может быть, действительно протекают в атмосфере довольно вяло, поскольку температура невысока. А вот фотохимические и, в частности, фотокаталитические реакции (фотолиз), которые инициируются светом (а света в атмосфере предостаточно) идут довольно активно. В основном, ученые исследовали реакции, происходящие под влиянием жесткого ультрафиолета в верхних слоях атмосферы, поскольку жесткий ультрафиолет до земной поверхности не доходит. В настоящее время установ-

лено, что в тропосферной пыли довольно много твердых аэрозолей, содержащих соединения железа, титана, цинка и т. д, а они во многом напоминают катализаторы, поэтому в тропосфере, т.е. нижнем слое атмосферы, могут идти фотохимические процессы, ускоряемые катализаторами. И эти реакции генерируются не жестким ультрафиолетом, а видимым светом.

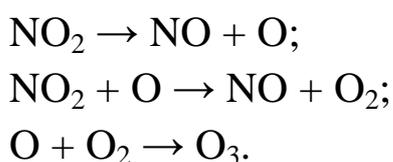
Мы уже знаем, что кислые газы  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  взаимодействуют с атмосферной влагой с образованием кислотных дождей. Имеющаяся в воздухе пыль может выступать как катализатор и ускорять медленные реакции, например, такие:



Окисление – наиболее часто протекающий в атмосфере процесс. На его скорость влияют многие факторы: температура, влажность, солнечная активность, наличие твёрдых частиц. Наиболее сильно влияет свет на окисление серы, азота и альдегидов. Эти превращения можно описать уравнениями:



т.е. в каждом превращении выделяется атомарный кислород. Но между этими реакциями есть и отличие. Реакции с участием диоксида серы и альдегидов протекают необратимо, поэтому количество образовавшегося атомарного кислорода невелико: оно соответствует содержанию диоксида серы и альдегида в атмосфере. А вот реакция окисления оксида азота в диоксид обратима:



Реакция протекает до тех пор, пока не исчезнет диоксид азота, а исчезнуть он может только в результате превращения в азотную кислоту или образования органического нитросоединения. Следовательно, даже незначительное количество диоксида азота может стать причиной образования большого количества атомарного кислорода и озона. Поэтому оксид азота является причиной образования так называемого **окислительного смога**.

Международный термин «**смог**» является комбинацией английских слов «дым» (*smoke*) и «туман» (*fog*). Он характеризует состояние атмосферы с пониженной видимостью за счёт высокой концентрации промышленных выбросов и выхлопных газов автомобилей. Смог вызывает сильное раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и органов дыхания и отрицательно влияет на здоровье людей.

Различают два типа смога: **восстановительный** или лондонский (так как впервые появился в Англии) и **фотохимический окислительный**, который был обнаружен в Лос-Анжелесе – городе с высокой автомобилизацией населения и большим числом солнечных дней в году.

Восстановительный смог – это смесь дыма, сажи и диоксида серы. Он появляется, как правило, утром при температуре около 0 °С и обязательно при высокой влажности воздуха. Еще одно обязательное условие его возникновения – температурная инверсия. В 1952 г. смог в Лондоне стал причиной смерти примерно четырёх тысяч человек всего за несколько дней.

Фотохимический окислительный смог достигает максимума к полудню при температуре воздуха 24÷32 °С. Влажность, в отличие от условий возникновения восстановительного смога, должна быть низкой, а вот температурная инверсия и в этом случае обязательна. Основным условием появления фотохимического окислительного смога является наличие в атмосфере оксидов азота. В результате приведённых ранее реакций появляется сильный окислитель кислород в двух своих формах: атомарный кислород и озон. Они вызывают цепь других превращений. Эффект усиливает пыль, которая создаёт поверхность для протекания реакций, адсорбируя молекулы газа, т.е. выполняет роль катализатора.

На фото (рис. 3.3) показана эстакада трубопроводов одного из нефтехимических заводов г. Новокуйбышевска. Снимок сделан солнечным августовским днём. Если присмотреться, на снимке можно заметить дымку. Это не дефект снимка, это фотохимический окислительный смог.



*Рис. 3.3. Смог на нефтехимическом предприятии*

## 4. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

### 4.1. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА

Конвенция Общеввропейского совещания Европейской экономической комиссии ООН сформулировала следующие определения:

а) «загрязнение воздуха» означает введение человеком, прямо или косвенно, веществ или энергии в воздушную среду, влекущее за собой вредные последствия такого характера, как угроза здоровью людей, нанесение вреда живым ресурсам, экосистемам и материальным ценностям, а также нанесение ущерба ценности ландшафта или помехи другим законным видам использования окружающей среды; определение «загрязнение воздуха» понимается соответствующим образом;

б) «трансграничное загрязнение воздуха на большие расстояния» означает загрязнение воздуха, физический источник которого находится полностью или частично в пределах территории, находящейся под национальной юрисдикцией одного государства, и отрицательное влияние которого проявляется на территории, находящейся под юрисдикцией другого государства, на таком расстоянии, что в целом невозможно определить долю отдельных источников или групп источников выбросов.

Во всём мире, где-то раньше, где-то позже, появилась задача **нормирования** качества окружающей среды. Нормирование – это установление нормативов предельного воздействия человека на природу. Наиболее разработано **гигиеническое нормирование** – система норм, правил и регламентов для оценки качества окружающей природной среды. основополагающим параметром гигиенического нормирования является предельно допустимая концентрация (ПДК).

**ПДК – это такие концентрации вредных веществ, которые практически не оказывают вредного влияния на здоровье человека и не вызывают неблагоприятных последствий у его потомства.**

Для каждого вещества, загрязняющего атмосферу, установлено три норматива:

1) максимальная разовая предельно-допустимая концентрация за 20-минутный период измерения – ПДК<sub>м.р.</sub>, мг/м<sup>3</sup>;

2) среднесуточная предельно-допустимая концентрация, т.е. осреднённая концентрация за длительный, вплоть до года, период (ПДК<sub>с.с.</sub>), мг/м<sup>3</sup>;

3) ПДК рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>) – концентрация, которая при работе не более 41 часа в неделю в течение всего рабочего стажа не может вызвать заболевания у работающих и их детей.

При действии на организм одновременно нескольких вредных веществ сумма отношений фактических концентраций каждого вещества к его предельно допустимой концентрации не должна превышать 1

$$\sum \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1.$$

Для курортных мест, зон размещения санаториев, домов отдыха эта сумма не должна превышать 0,8.

Гигиеническое нормирование началось в 20-х годах прошлого века с введения ПДК в рабочих помещениях. В 1951 г. для атмосферного воздуха были введены первые ПДК для 10 веществ. Теперь их уже около 500.

Интересно сравнить ПДК, действующие в США, европейских странах и в России. Оказывается, что в 80 % случаев российские нормы значительно жёстче. Так, для анилина ПДК<sub>р.з.</sub> в США составляет 19 мг/м<sup>3</sup>, в России – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, для диоксана – 360 и 10, оксида этилена – 90,0 и 1,0 соответственно. Однако необходимо учитывать, что, во-первых, российские стандарты технически просто недостижимы, а во-вторых, существующие методы аналитического контроля не позволяют определять столь низкие концентрации.

#### **4.2. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ**

Невозможно управлять тем, что невозможно измерить. Мы хотим управлять качеством воздушного бассейна, для этого необходимо измерять и контролировать выбросы вредных веществ в атмосферу.

Оценить поступление вредных веществ призван так называемый *предельно-допустимый выброс* (ПДВ), который устанавливается для каждого источника поступления загрязняющего вещества в атмосферу. При этом должно соблюдаться условие: выбросы данного источника в сумме с выбросами рядом расположенных источников не должны вызывать приземную концентрацию вредного вещества, превышающую ПДК.

При расчёте ПДВ учитываются следующие параметры:

- 1) характеристика источника выброса (одиночная дымовая труба или группа труб, высотный или наземный источник и т.д.);
- 2) свойства выбрасываемой вредной примеси;
- 3) метеорологические параметры атмосферы (скорость и направление ветра, повторяемость штилей и др.);
- 4) топографические особенности района (возвышенность или низина, наличие водоёмов, застройки).

Таким образом, **ПДВ есть научно обоснованная техническая норма выброса вредных веществ из промышленных источников в атмосферу.**

Необходимость разработки нормативов предельно допустимых выбросов (ПДВ) загрязняющих веществ в атмосферный воздух закреплена федеральными законами «Об охране окружающей среды» и «Об охране атмосферного воздуха».

Основная цель разработки нормативов ПДВ – обеспечение возможности государственного регулирования выбросов на основе научно обоснованной оценки воздействия производственной деятельности предприятия, имеющего стационарные и нестационарные источники выбросов в атмосферу, на загрязнение атмосферного воздуха.

Нормативная база, регламентирующая порядок разработки нормативов ПДВ загрязняющих веществ в атмосферный воздух, представляет собой многоуровневую иерархическую структуру: федеральные законы, постановления Правительства РФ, руководящие и методические документы, согласованные государственными уполномоченными органами в области охраны окружающей среды.

Основные требования к разработке нормативов сформулированы в гл. 5 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ.

Федеральным законом «Об охране атмосферного воздуха» от 4.05.1999 № 96-ФЗ установлены полномочия государственных органов в области регулирования воздействий на атмосферный воздух, виды устанавливаемых нормативов воздействия. В соответствии со ст. 30 закона обязанности по обеспечению проведения инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух и разработки нормативов ПДВ в атмосферный воздух возложены на юридических лиц, имеющие стационарные источники выбросов загрязняющих веществ.

Порядок разработки и утверждения нормативов выбросов определен постановлениями Правительства РФ от 3.08.1992 № 545 и от 2.03.2000 № 183.

Величины максимальных и валовых выбросов загрязняющих веществ из источников предприятия рассчитывают на основании специализированных методик, включенных в Перечень документов по расчету выделений (выбросов) загрязняющих веществ в атмосферный воздух, разрабатываемый ежегодно Научно-исследовательским институтом охраны воздуха (НИИ Атмосфера).

Разработка Проекта нормативов ПДВ состоит из следующих этапов:

- проведение инвентаризации источников выбросов загрязняющих веществ;
- расчет концентраций загрязняющих веществ в атмосфере;
- определение оптимальных предложений по снижению выбросов предприятия в целях снижения максимальных концентраций;
- планирование природоохранных мероприятий, включая оценку их эффективности; формирование проекта нормативов ПДВ; согласование проекта нормативов ПДВ уполномоченными федеральными органами в области охраны окружающей среды и органами санитарно-эпидемиологического надзора;
- получение разрешения на выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух в соответствии с установленными нормативами.

Инвентаризацию источников выбросов проводят с периодичностью 1 раз в 5 лет. В ходе инвентаризации выявляют технологические процессы, связанные с выделением загрязняющих веществ, стационарные и нестационарные источники выбросов в атмосферу, их количество, параметры выбросов, режимы функционирования, характеристики пылегазоочистного оборудования. Характеристики выбросов в ходе инвентаризации должны определяться при регламентной нагрузке технологического и пылегазоочистного оборудования.

Инвентаризация источников выбросов загрязняющих веществ может проводиться с использованием инструментальных и расчетных методов. Для организованных источников выбросов предпочтительно использование инструментальных методов, для неорганизованных либо нестационарных – расчетных.

Расчетные методы, как правило, основаны на данных материального баланса, сведениях об удельных нормативах выбросов или физико-химических закономерностях протекания технологических процессов.

В основе инструментальных методов лежит экспериментальное определение характеристик выбросов с использованием химико-аналитического оборудования. Измерения в данном случае должны выполняться специалистами лаборатории, аккредитованной в системе Госстандарта России.

При проведении инвентаризации расчетными методами используют специализированные методики, разработанные НИИ Атмосфера или другими организациями. Эти методики должны быть внесены в Перечень документов по расчету выделений (выбросов) загрязняющих веществ в атмосферу.

Результаты инвентаризации оформляют в виде «Отчета по инвентаризации выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух предприятия».

Проведение инвентаризации источников выбросов целесообразно начинать с изучения отчета о предыдущей инвентаризации, перечня оборудования предприятия, краткого описания технологии производства, карты-схемы промплощадки предприятия.

Ознакомление с указанными материалами позволяет разработчику выявить большинство источников выброса загрязняющих веществ, технологические процессы, в ходе которых возможно выделение загрязняющих веществ, а также определить перечень расчетных и инструментальных методик, используемых при проведении инвентаризации.

Методики проведения инвентаризации, как правило, ориентированы на отдельные технологические процессы, например: сварка и резка металлов, эксплуатация автомобильного транспорта, производство тепловой и электрической энергии, механическая обработка материалов и т.п. При этом каждая методика характеризуется специфичным для нее набором исходных данных. На основании таких наборов исходных данных для каждого технологического процесса формируются специальные бланки для сбора исходных данных – «Опросные листы». Обычно у разработчика такие «Опросные листы» для типовых технологических процессов сформированы заранее.

В качестве исходной информации, необходимой для заполнения «Опросных листов», используют данные материально-сырьевого баланса, технологические карты, документацию по учету наработки оборудования, паспорта оборудования и другие производственные документы.

В целях сокращения трудозатрат для систематизации собранной информации и проведения на ее основе расчетов выбросов (выделений) загрязняющих веществ используют специализированное программное обеспечение (ПО). Оно, как правило, представляет собой базу данных для хранения информации обо всех источниках выбросов предприятия, проводимых природоохранных мероприятиях, используемых пылегазоочистных установках и их характеристиках, а также набор методик по расчету максимальных и валовых выбросов на основании предоставленных данных. Кроме того, при использовании специализированного ПО результаты проведения инвентаризации могут быть автоматически преобразованы в «Отчет по инвентаризации».

После завершения инвентаризации проводят расчет приземных концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, осно-

ванный на Методике определения максимальных концентраций в атмосфере загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах промышленных предприятий (ОНД-86). Для выполнения расчетов приземных концентраций используют универсальные программы расчета загрязнения атмосферы, реализующие алгоритмы ОНД-86. С помощью этих программ определяют максимальные концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе на территории промплощадки предприятия и на границах санитарно-защитной зоны предприятия (для множества возможных направлений и скоростей ветра) с учетом фоновых концентраций загрязняющих веществ.

Основными критериями качества атмосферного воздуха при установлении нормативов ПДВ для источников загрязнения атмосферы являются величины предельно допустимых концентраций (ГОСТ 17.2.3.02-78).

Исходными данными для расчета приземных концентраций загрязняющих веществ служат:

- информация о загрязняющих веществах, выбрасываемых каждым источником предприятия;
- данные инвентаризации источников загрязнения атмосферы;
- локальные метеорологические параметры;
- значения фоновых концентраций загрязняющих веществ.

Данные о метеопараметрах, характерных для местности, и значения фоновых концентраций загрязняющих веществ должны быть получены от местного подразделения Росгидромета на основании запроса разработчика проекта нормативов ПДВ.

До проведения расчета приземных концентраций загрязняющих веществ целесообразно сформировать группы технологического оборудования, работающего одновременно. Расчеты следует проводить для каждой группы оборудования. Если в составе оборудования предприятия существуют объекты с сезонным графиком работы (например, котельное оборудование), расчеты рассеивания выбросов необходимо выполнить отдельно для условий зимнего и летнего времени, в противном случае достаточно проведения расчетов для условий летнего времени.

По результатам расчета приземных концентраций загрязняющих веществ разрабатывают предложения по нормативам ПДВ и перечню мероприятий по работе предприятия в неблагоприятных метеорологических условиях, а также план мероприятий по снижению выбросов предприятия (при необходимости).

В целях сокращения времени разработки нормативов ПДВ материалы проекта нормативов ПДВ предприятия формируют на базе предварительно разработанного шаблона, соответствующего Рекомендациям по оформлению и содержанию проекта нормативов ПДВ в атмосферу предприятия, с учетом результатов инвентаризации, расчетов и обоснования нормативов.

Срок действия нормативов ПДВ – 5 лет. По решению уполномоченного государственного органа в области охраны окружающей среды этот срок может быть уменьшен. Нормативы ПДВ подлежат пересмотру досрочно в случае выявления неучтенных источников выбросов или загрязняющих веществ, изменений технологии производства и режима работы предприятия, связанных с изменением источников выбросов.

На основании разработанного Проекта нормативов ПДВ предприятию выдается разрешение на выброс загрязняющих веществ и устанавливается величина платежей за загрязнение окружающей среды.

Значение ПДВ устанавливается при условиях полной нагрузки технического и газоочистного оборудования. Обязательно учитываются фоновые концентрации  $C_{\phi}$ :

$$C = C_p + C_{\phi},$$

где  $C$  – расчётная концентрация вредного вещества в приземном слое атмосферного воздуха населённых мест, мг/м<sup>3</sup>,

$C_p$  – концентрация в расчётной точке.

Следующий этап – разработка мероприятий по уменьшению выбросов и оценка их эффективности с учётом развития предприятия. Последний этап – организация контроля установленных значений нормативов допустимых выбросов. И тут мы подходим к проблеме определения загрязнений в воздухе. Это уже чисто аналитическая, инструментальная задача.

### 4.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Определение вредных веществ в воздухе – довольно сложная аналитическая задача, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, надо анализировать сложную многокомпонентную смесь; во-вторых, определить надо очень маленькую концентрацию вещества, на уровне ПДК и ниже. Кроме того, ограничено время анализа, обычно не более 30 мин.

Независимо от применяемого метода определения вредного вещества традиционная схема анализа состоит из следующих операций:

- 1) отборы проб воздуха и концентрирование микропримесей вредного вещества;
- 2) подготовка проб к анализу;
- 3) собственно анализ микропримесей;
- 4) обработка результатов анализа.

Рассмотрим эти операции. Отбор проб проводится двумя способами: в сосуд определённого объёма, или, гораздо чаще, **аспирационным** методом. Аспирационный метод основан на извлечении интересующего нас вещества раствором или твёрдым поглотителем. Если же улавливается аэрозоль, т.е. гетерогенная примесь, то в аспираторе<sup>9</sup> используется фильтрующий материал.

Аспираторы делятся на следующие виды:

- 1) в зависимости от расхода воздуха бывают малорасходные и высокорасходные;
- 2) в зависимости от источника энергии – сетевые, аккумуляторные, универсальные и ручные;
- 3) в зависимости от природы отбираемой пробы – для гомогенных или аэродисперсных примесей;
- 4) в зависимости от степени автоматизации – на аспираторы ручного управления, полуавтоматические и автоматические;

---

<sup>9</sup> Аспиратор – (от лат. *aspiro* – «дую, вдыхаю, выдыхаю») прибор для отбора проб воздуха из производственной атмосферы с целью анализа его состава и запыленности.

5) в зависимости от условий эксплуатации – на стационарные, переносные и индивидуальные.

Сам контроль можно организовать следующими способами.

1. Непрерывный контроль с автоматической регистрацией получаемых результатов. Это наиболее предпочтительный способ, он позволяет получить наиболее полную картину состава атмосферы.

2. Периодический контроль проводится через определённые промежутки времени, которые установлены графиком или привязаны к определённым стадиям технологического процесса. При таком способе организации анализ выполняется в лаборатории.

3. Экспресс-методы контроля используются в экстремальных ситуациях или при измерениях на рабочем месте (в воздухе рабочей зоны).

Теперь коротко рассмотрим сами инструментальные методы, с помощью которых происходит определение (детектирование) вредных веществ в воздухе<sup>10</sup>.

Все используемые на практике методы анализа можно разделить на группы.

Первая группа – **оптические методы**. Они основаны на определении светопоглощения растворов в зависимости от концентрации вредного вещества. Их несколько: абсорбционные, эмиссионные, оптико-акустические, фотоколориметрические, фотометрические.

1. Абсорбционные методы основаны на ослаблении активности электромагнитных излучений при их прохождении через исследуемую воздушную смесь.

2. Эмиссионные основаны на измерении интенсивности спектральных линий определяемого газа при изменении его концентрации в воздухе.

3. Оптико-акустические основаны на измерении поглощения газом инфракрасного излучения.

4. Фотоколориметрические основаны на измерении поглощения газом ультрафиолетового излучения.

---

<sup>10</sup> Этот вопрос является предметом изучения аналитической химии, здесь приводятся лишь общие сведения.

5. Фотометрические основаны на измерении поглощения газом лучистой энергии в видимой части спектра.

Вторая группа методов – **хроматографические методы**. Видов хроматографии тоже несколько. Наиболее часто применяется газожидкостная хроматография (ГЖХ). Суть метода: на твёрдый высокопористый мелкодисперсный носитель наносится жидкая фаза<sup>11</sup>, выступающая в роли абсорбента. Полученный порошок засыпается в хроматографическую колонку. Первоначально хроматографические колонки представляли собой трубку диаметром примерно 5 мм и длиной от метра и выше. Затем перешли на капиллярные колонки – трубки диаметром 0,1 мм и длиной несколько метров. Для них уже не требуется твёрдый носитель для нанесения жидкой фазы – она наносится непосредственно на стенки капиллярной колонки. На вход колонки подаётся газ-носитель: азот, водород или гелий. Расход газа поддерживается строго постоянным с помощью специального блока. Независимо от типа колонки она помещается в термостат с определённой температурой, которую подбирают экспериментально или руководствуясь методикой. Анализируемая проба вводится шприцем в начало колонки в поток газа-носителя, переводится в парообразное состояние с помощью испарителя (если это жидкость) и начинает перемещаться вместе с ним. По мере продвижения смеси её компоненты сорбируются-десорбируются в жидкой фазе, находящейся в колонке. Так как растворимость компонентов различна, то они двигаются с различными скоростями  $w$ : появляются лидеры и аутсайдеры. Поэтому к финишу, т.е. к концу колонки, компоненты приходят порознь (рис. 4.1). Таким образом проба разделяется на компоненты.

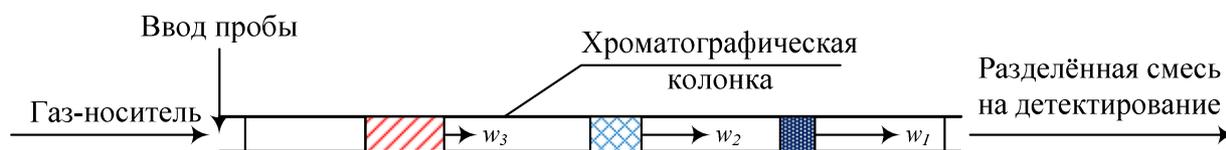


Рис. 4.1. Разделение трёхкомпонентной смеси в хроматографической колонке

<sup>11</sup> Правильный выбор жидкой фазы определяет успех всего анализа. Эту важную задачу решает химик-аналитик.

Теперь надо узнать, сколько какого компонента было в исходной пробе. Для этого на выходе из колонки устанавливается детектор. Типов этих детекторов довольно много. Наиболее простым является детектор по теплопроводности – **катарометр**, он реагирует на изменение теплопроводности проходящего через него потока газа. Широко применяется **пламенно-ионизационный детектор (ПИД)**. Вышедший из колонки газ попадает в маленький факел пламени, образованный горением водорода в кислороде. Этот факел находится между электродами, которые создают сильное электрическое поле. Пока из колонки выходит чистый газ-носитель, ионизация пламени постоянна и сигнал отсутствует. При поступлении в пламя какого-либо вещества оно моментально сгорает, образуются носители заряда, электропроводность пламени резко меняется. Фиксирующий прибор это показывает в виде пика, причём чем больше концентрация вещества, тем больше будет высота и ширина этого пика. Затем выходит следующее вещество, и картина повторяется. Могут использоваться другие типы детекторов. Но независимо от типа применяемого детектора конечным результатом анализа будет **хроматограмма** (рис. 4.2).

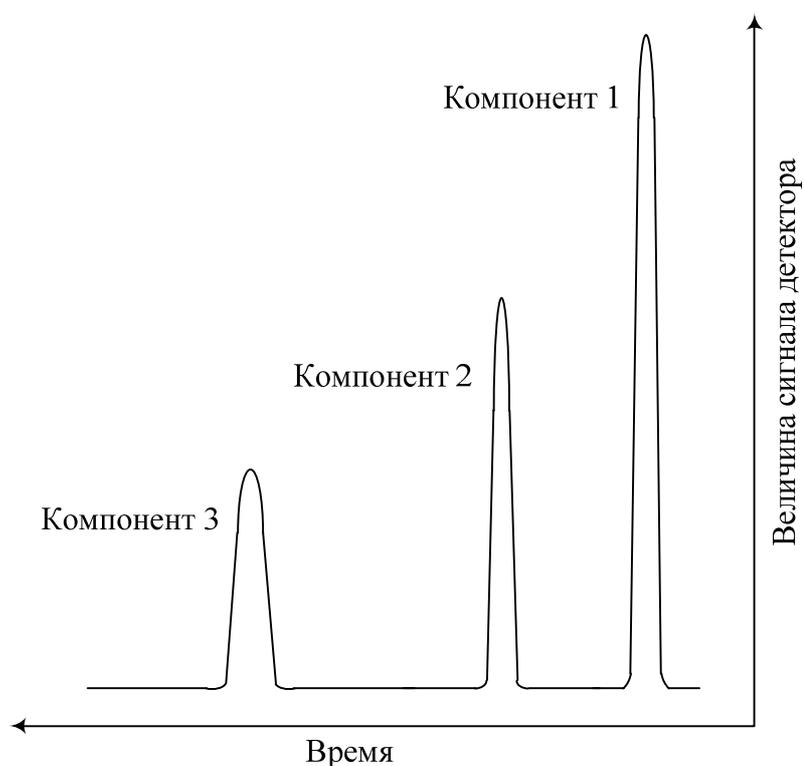


Рис. 4.2. Хроматограмма трёхкомпонентной смеси

Однако сразу определить по хроматограмме состав анализируемой смеси не получится. Во-первых, надо узнать, какой пик какому компоненту соответствует. Кроме того, не доказано, что детектор одинаково реагирует на все компоненты: он может на какое-то вещество реагировать сильно, а другое почти не замечать. Поэтому используют калибровочные смеси и вводят поправочные коэффициенты. Обработка хроматограммы заключается в измерении площадей всех пиков и нахождении доли интересующего нас вредного вещества. Раньше это делали вручную, теперь используют компьютеры.

Третья группа – это **электрохимические методы**, в основе которых лежит принцип электролиза. Наиболее часто используется полярографический метод, который известен с 1922 г. Полярография – это электролиз с капающим ртутным электродом. Этот метод является основным методом аналитической химии. В его основе лежит явление предельного диффузионного тока, величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества. Величину этого тока находят по так называемой полярограмме, представляющую собой кривую зависимости силы тока  $I$  от приложенного напряжения  $I=f(U)$ . Эту кривую называют **полярографической волной**. Её высота пропорциональна концентрации анализируемого вещества.

Этапы выполнения анализа.

1. Загрязнения с помощью аспиратора переводят в специально подобранный раствор.
2. Раствор анализируется на полярографе, снимается полярограмма.
3. По высоте полярографической волны находят концентрацию анализируемого иона.

Чувствительность различных методов анализа приведена в табл. 4.1.

К четвёртой группе можно отнести **индикаторные трубки**. Представляют собой герметизированные прозрачные (как правило стеклянные) трубки диаметром 4 или 7 мм, длиной 100 мм и более с наполнителем (дробленый силикагель, стеклянная или фарфоровая крошка и др.), обработанным растворами химических реагентов. Если

реагенты взаимодействуют друг с другом, их растворы запаивают в разные ампулы, которые разбивают при использовании индикаторных трубок. Для связывания мешающих определению веществ применяют химические поглотители, помещаемые непосредственно в индикаторные трубки или в фильтрующие приставки к ним. При проведении анализа трубку вскрывают и с помощью специального устройства (аспиратора) пропускают через нее определенный объем исследуемого воздуха. Концентрацию контролируемой примеси устанавливают по длине или интенсивности окрашивания прореагировавшего слоя наполнителя. Простота и быстрота анализа, а также наглядность результатов определения способствуют широкому использованию индикаторных трубок для контроля за содержанием вредных примесей в воздухе, особенно в рабочих зонах производственных помещений. Отечественной промышленностью выпускается очень большое число индикаторных трубок, предназначенных для определения практически любых веществ в любых диапазонах концентраций.

Таблица 4.1

**Пределы обнаружения загрязняющих веществ**

| Метод                                  | Предел обнаружения |
|--|--------------------|
| УФ-спектрофотометрия                   | $10^{-8}$          |
| ИК-спектрофотометрия                   | $10^{-5}$          |
| Атомная абсорбция                      | $10^{-8}$          |
| Эмиссионная спектроскопия              | $10^{-8}$          |
| Плазменная фотометрия                  | $10^{-8}$          |
| Полярография                           | $10^{-11}$         |
| Тонкослойная хроматография             | $10^{-9}$          |
| Газожидкостная хроматография:          |                    |
| – с пламенно-ионизационным детектором; | $10^{-10}$         |
| – с электронно-захватным детектором    | $10^{-12}$         |

Для экологического мониторинга приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха в последнее время стали применять системы пассивного пробоотбора, представляющие собой трубки или специальные патроны, которые заполнены различного типа сорбентами и размещаются в металлических ящиках.

Отбор проб осуществляется за счет диффузии и последующей сорбции определяемых веществ в пробоотборнике в течение определенного промежутка времени (как правило, нескольких недель), что позволяет получать данные о реальных средних концентрациях токсикантов в атмосферном воздухе.

При мониторинге содержания токсикантов в атмосферном воздухе измеряют их среднесуточные концентрации согласно действующим нормативам. За исключением выполнения мониторинга в реальном режиме времени, как это происходит на передвижных или стационарных станциях при контроле окислов азота или серы с помощью газоанализаторов, в большинстве случаев проводится дискретный отбор проб с последующим анализом их в лабораторных условиях. Одним из видов контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны и являются так называемые «системы пассивного пробоотбора».

Среди органических веществ, относящихся к приоритетным загрязнителям атмосферного воздуха, можно выделить группу ароматических углеводородов: бензол, толуол, этилбензол и изомерные ксилолы (БТЭК), в зарубежной литературе – показатель ВТЕХ.

Для проведения постоянного мониторинга за содержанием БТЭК в атмосферном воздухе разработаны пассивные пробоотборники и необходимые устройства для их размещения. Определены условия анализа отобранных веществ. Схема метода заключается в следующем: пробоотборник – стеклянная трубка, заполненная сорбентом и заглушенная с одной стороны – помещается в специальный контейнер (как правило, на одной из стационарных станций), через две недели пробоотборник заменяется на новый, а отобранная проба транспортируется в лабораторию.

Методы анализа постоянно совершенствуются. Развитие газоаналитической аппаратуры идёт по следующим направлениям:

- 1) повышение быстродействия;
- 2) снижение порога чувствительности;
- 3) увеличение селективности;
- 4) уменьшение энергоёмкости, габаритов и стоимости.

В связи с развитием информационных технологий большое внимание уделяется созданию электронных преобразователей для измерения концентраций газов. Разрабатываются следующие типы приборов.

1. Электрохимические датчики, основанные на потенциометрическом принципе.

2. Пьезоэлектрические датчики, основанные на адсорбции исследуемого компонента поверхностью специального вещества, нанесённого на пьезоэлемент. В результате сорбции происходит сдвиг частоты колебания этого элемента, который пропорционален количеству адсорбированного газа.

3. Диодные и транзисторные датчики. Их принцип действия основан на изменении или проводимости, или энергии выхода электрона из полупроводника в зависимости от состава атмосферного воздуха.

4. Полупроводниковые сорбционные элементы (ППСЭ). Их принцип работы основан на взаимодействии газов, обладающих окислительными или восстановительными свойствами, с поверхностью элемента. В результате изменяется его электрическое сопротивление.

5. Перспективным считается определение вредных примесей в атмосфере с помощью таких газоанализаторов, которые работают без отбора и подготовки проб.

Более подробную информацию по аналитическим методам контроля в охране окружающей, в частности, воздушной среды можно получить, например, в источнике [7].

## 5. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Посторонние примеси, содержащиеся в воздухе, могут быть гетерогенными или гомогенными. Процессы и аппараты, применяемые для их удаления, совершенно различные [8, 9].

Известно несколько методов выделения пыли, основанных на использовании той или иной силы (рис. 5.1):

- 1) с помощью силы тяжести (пылеосадительные камеры);
- 2) с помощью силы инерции;
- 3) с помощью силы электростатического поля (электрофильтры);
- 4) фильтрование через пористую перегородку;
- 5) мокрая очистка (мокрые пылеуловители).



Рис. 5.1. Методы удаления гетерогенных примесей

Для сравнения названных методов необходимо ввести параметры, характеризующие эффективность работы того или иного устройства.

Введём обозначения:

- $G_{\text{вх}}$  – расход исходной пылегазовой смеси, кг/с;
- $G_{\text{вых}}$  – расход очищенного газа, кг/с;
- $G_{\text{пл}}$  – расход отделённой пыли; кг/с;
- $x_{\text{вх}}$  – содержание пыли в исходном газе, масс. доли;

–  $x_{\text{ВЫХ}}$  – содержание пыли в очищенном газе, масс. доли.

Теперь можно записать два уравнения материального баланса: по общему количеству вещества (сумме дисперсионной среды и дисперсной фазы) и только по дисперсной фазе.

Уравнение по общему потоку вещества имеет вид

$$G_{\text{ВХ}} = G_{\text{ВЫХ}} + G_{\text{ПЛ}}. \quad (5.1)$$

Можно записать материальный баланс по пыли – вся вошедшая пыль разделилась на две части: одна осталась в аппарате, вторая вышла с потоком газа

$$G_{\text{ВХ}} x_{\text{ВХ}} = G_{\text{ВЫХ}} x_{\text{ВЫХ}} + G_{\text{ПЛ}}. \quad (5.1a)$$

КПД аппарата можно охарактеризовать через степень улавливания пыли

$$\eta = \frac{x_{\text{ВХ}} - x_{\text{ВЫХ}}}{x_{\text{ВХ}}} \times 100. \quad (5.2)$$

Довольно часто эффективно очистить газ только каким-то одним способом не удаётся. Тогда используется многоступенчатая очистка. Для многоступенчатой очистки вводится **общий КПД** с учётом качества улавливания пыли на каждой ступени

$$\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2)(1 - \eta_3) \dots \quad (5.3)$$

Для оценки эффективности работы аппарата используется также **коэффициент проскока**

$$K = \frac{x_{\text{ВЫХ}}}{x_{\text{ВХ}}}. \quad (5.4)$$

Нетрудно убедиться, что КПД и коэффициент проскока связаны между собой соотношением  $K = 1 - \eta$ .

При прохождении через аппарат запылённого газа происходит потеря энергии, которую принято выражать через потерю давления в

аппарате. Поэтому следующий параметр – гидравлическое сопротивление аппарата

$$\Delta P = P_{\text{ВХ}} - P_{\text{ВЫХ}} \cdot \quad (5.5)$$

Эта величина очень важна, так как характеризует энергетические затраты на проведение процесса. Зная сопротивление всей системы очистки, мы можем подобрать вентилятор или другое устройство, обеспечивающее заданный расход газа. В ходе процесса сопротивление аппарата или каскада аппаратов увеличивается от начального значения  $\Delta P_{\text{нач}}$  до конечного  $\Delta P_{\text{кон}}$ . При достижении конечного сопротивления процесс необходимо прекратить и провести регенерацию. Это особенно важно для фильтров.

### 5.1. ОТДЕЛЕНИЕ ПЫЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

Это довольно примитивный и неэффективный способ, но дешёвый. Для его расчёта и последующего выбора оборудования должны быть известны следующие величины:

- 1) объёмный расход подлежащего очистке газа;
- 2) минимальный размер частиц, подлежащих отделению;
- 3) концентрация пыли в газе;
- 4) параметры газового потока (температура и давление).

Удаление пыли с использованием силы тяжести проводится в осадительных камерах различной конструкции. Принцип действия этих камер основан на том, что частицы пыли за время пребывания газа в камере должны успеть опуститься на дно аппарата. В ходе расчёта требуется определить размеры камеры.

Рассмотрим поведение твёрдой частицы в потоке газа, который заходит в осадительную камеру (рис. 5.2).

Камера имеет линейные размеры: длина  $L$ , ширина  $b$ , высота  $H$ . Интересно установить, какой размер (или какие размеры) является определяющим.

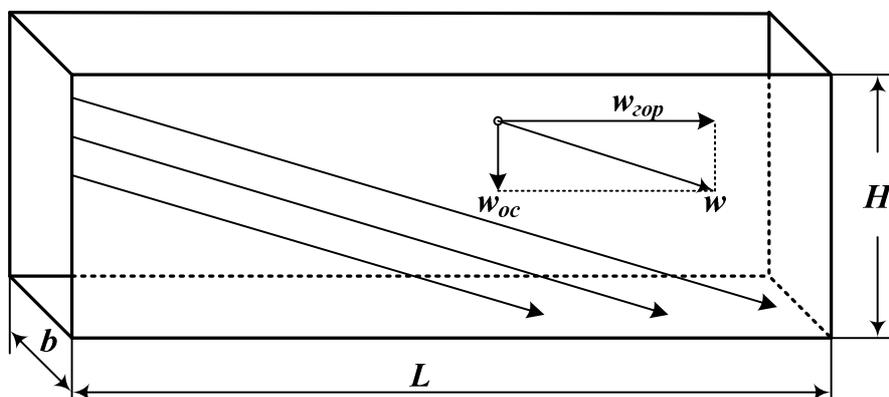


Рис. 5.2. К расчёту осадительной камеры

Площадь основания камеры равна

$$S = Lb, \quad (5.6)$$

а сечение, перпендикулярное направлению потока газа

$$f = Hb. \quad (5.7)$$

По мере движения запылённого газа вдоль камеры происходит постепенное осаждение твёрдых частиц. Из школьного курса физики известно, что каждая частица будет участвовать в двух движениях: вертикальном со скоростью  $w_{ос}$ , причиной которого является сила тяжести, и горизонтальном со скоростью  $w_{гор}$ , вызванном силой инерции. Получается классический параллелограмм скоростей: скорость движения частицы  $w$  раскладывается на две составляющие: вертикальную  $w_{ос}$  и горизонтальную  $w_{гор}$ .

Обозначим время пребывания газа в нашем аппарате через  $\tau_{пр}$ , а время осаждения самой верхней частицы минимального заданного размера через  $\tau_{ос}$ . Тогда условие полного осаждения будет выглядеть так

$$\tau_{пр} \geq \tau_{ос}. \quad (5.8)$$

Выразим время пребывания и время осаждения через соответствующие пути и скорости

$$\tau_{пр} = \frac{L}{w_{гор}}; \quad (5.9)$$

где  $w_{\text{гор}}$  – горизонтальная составляющая скорости потока, определяется из уравнения расхода

$$V = fw_{\text{гор}}, \quad (5.10)$$

$$w_{\text{гор}} = \frac{V}{f} = \frac{V}{Hb}, \quad (5.11)$$

где  $V$  – объёмный расход запылённого газа.

Подставив в уравнение (5.9) значение горизонтальной составляющей скорости из уравнения (5.11), найдём время пребывания частицы в осадительной камере

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{LHb}{V} = \frac{HS}{V}. \quad (5.12)$$

При скорости осаждения частицы  $w_{\text{ос}}$  время, необходимое для полного осаждения частицы, будет равно

$$\tau_{\text{ос}} = \frac{H}{w_{\text{ос}}}. \quad (5.13)$$

После подстановки полученных выражений для времён пребывания (5.12) и осаждения (5.13) в соотношение (5.8) получим

$$\frac{HS}{V} \geq \frac{H}{w_{\text{ос}}}. \quad (5.14)$$

После сокращения находим необходимое условие для работы осадительной камеры

$$V \leq Sw_{\text{ос}}. \quad (5.15)$$

Отсюда следует, что **производительность осадительной камеры зависит не от её высоты, а от площади основания.**

В формулу входит скорость осаждения частицы под действием силы тяжести  $w_{\text{ос}}$ . В теории гидродинамики неоднородных систем эту скорость рассчитывают по формуле Стокса

$$w_{\text{ос}} = \frac{d^2 g (\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Г}})}{18\mu}, \quad (5.16)$$

где  $d$  – диаметр частицы, м;

$\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность вещества пыли, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{Г}}$  – плотность газа при рабочих условиях, кг/м<sup>3</sup>,

$\mu$  – вязкость газа при рабочих условиях, Па·с,;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Так как плотность вещества пыли обычно на 2-3 порядка больше плотности газа, то формулу без ущерба для точности расчёта можно упростить

$$w_{\text{ос}} = \frac{d^2 g \rho_{\text{ТВ}}}{18\mu}. \quad (5.16a)$$

При выводе формул (5.16) и (5.16a) делается ряд допущений, например, о том, что форма частицы – шар. Поэтому в расчётах целесообразно использовать опытные значения скорости осаждения усреднённых частиц пыли различного размера (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Экспериментальные значения скорости осаждения частиц**

|                                  |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d$ , мм                         | 0,01 | 0,044 | 0,074 | 0,104 | 0,147 | 0,208 | 0,295 | 0,417 | 0,813 |
| $w_{\text{ос}} \cdot 10^2$ , м/с | 0,61 | 11,6  | 28,4  | 49    | 82    | 125   | 183   | 265   | 520   |

Конструкций пылеосадительных камер довольно много. Основные типы приведены на рис. 5.3. Полая камера (рис. 5.3, а) является наиболее простой. Для повышения эффективности отделения пыли и уменьшения размеров аппарата применяют различного типа вертикальные перегородки (рис. 5.3, б, в), которые вызывают изменение траектории движения потока газа и заставляют, кроме гравитационной силы, работать **силу инерции**.

Для повышения эффективности отделения пыли в камере устанавливают горизонтальные перегородки (полки) (рис. 5.3, г). Зачем их ставят? На этот вопрос отвечают полученные ранее уравнения. Если выразить из них длину камеры  $L$ , то получим соотношение

$$L = \frac{HV}{w_{\text{ос}} f}. \quad (5.17)$$

Из этого уравнения следует, что длина пути газа в аппарате пропорциональна высоте  $H$ . Поэтому, чтобы уменьшить путь, уменьшаем высоту.

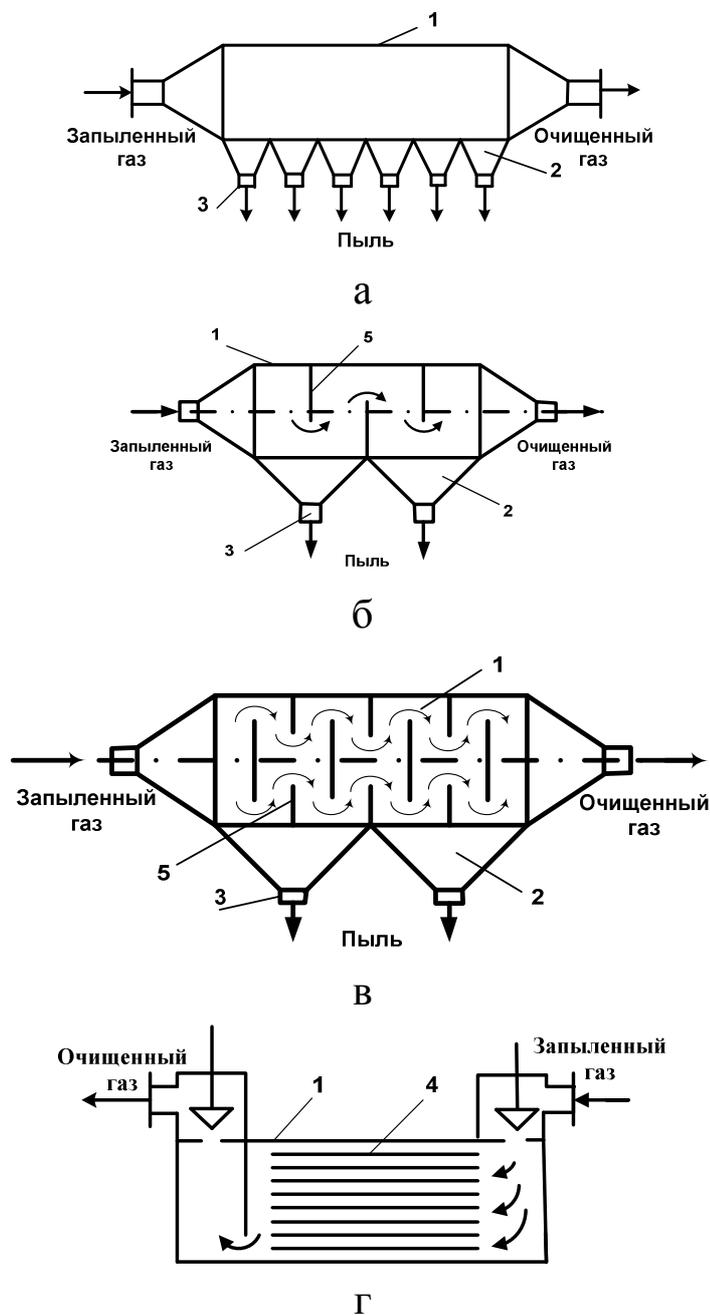


Рис. 5.3. Основные конструкции пылеосадительных камер:

- а – полая камера, б, в – камера с вертикальными перегородками,
- г – многосекционная камера с горизонтальными полками (работает периодически, циклы очистки газа и продувки камеры чередуются);
- 1 – корпус камеры, 2 – бункер, 3 – штуцер для удаления пыли,
- 4 – горизонтальные перегородки, 5 – вертикальные перегородки.

Можно также установить связь размеров аппарата с диаметром частиц пыли. Подставив в уравнение (5.17) значение скорости из закона Стокса (5.16а), получим

$$L = \frac{18HV\mu}{fd^2\rho g}. \quad (5.18)$$

Из соотношения (5.18) видно, что длина пути газа обратно пропорциональна квадрату диаметра пылинок. Т.е. при необходимости улавливания частиц в два раза меньшего диаметра длину камеры придётся увеличить в 4 раза.

У многосекционной камеры с горизонтальными полками (рис. 5.3, з) есть ещё две особенности. Первая – это наличие вертикальной перегородки 5 на пути газа. Если её не будет, то сопротивление разных секций будет различным. Это объясняется тем, что длина пути газа между полками различная – для верхних она будет меньше, для нижних – больше. В результате поток пойдёт по верхним полкам, где сопротивление меньше, создав там бóльшую скорость. Газ будет очищаться плохо. Нижние секции окажутся недогруженными, время движения газа по ним будет неоправданно большим. Наличие перегородки выравнивает пути, а значит и гидравлические сопротивления секций. В результате поток газа распределяется по секциям равномерно.

Вторая особенность связана с изменением направления движения потока. При повороте потока оставшиеся в нём частицы подвергаются действию новой силы – силы инерции. Происходит дополнительная очистка газа. Причём возникающая сила инерции может превосходить силу тяжести. И тут мы подходим ко второму методу отделения пыли из потока газа – с использованием силы инерции.

## **5.2. ОТДЕЛЕНИЕ ПЫЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЫ ИНЕРЦИИ**

Сила тяжести применительно к мелким частицам, в отличие от крупных объектов, довольно слабая. Поэтому в пылесадительных камерах с её помощью можно удалять пыль с размером частиц до 50 мкм. Степень очистки невысока – 40 – 50 %, зато и сопротивление аппарата небольшое – от 50 до 150 Па.

Для того чтобы заставить работать силу инерции, необходимо резко изменить траекторию потока, причём лучше это сделать не один раз, а несколько. Частицы пыли при каждом повороте будут двигаться в прежнем направлении и могут быть выделены из потока. Такой приём используется в инерционных уловителях, один из которых – жалюзийный – показан на рис. 5.4. В аппарат заходит один поток, а выходит два: один считается полностью очищенным (примерно на 90 %), а второй идёт на дополнительную очистку в циклон или фильтр. Обычно жалюзийные пылеуловители используют для предварительной очистки газового потока. Они способны задерживать пыль с размером частиц до 20 мкм. Гидравлическое сопротивление аппарата 100–400 Па, скорость газа 5–25 м/с, допустимая температура газа до 450 °С.

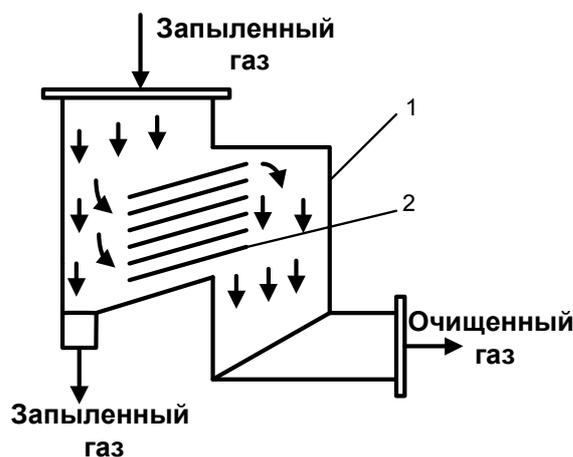


Рис. 5.4. Жалюзийный пылеуловитель:  
1 – корпус, 2 – решётка

### 5.3. ОТДЕЛЕНИЕ ПЫЛИ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Среди множества инерционных сил наибольший интерес представляет **центробежная** сила, поскольку она **управляема**. Аппараты, в которых для отделения пыли используется центробежная сила, получили название **циклонов**. Есть ещё один класс аппаратов, в которых используется центробежная сила – это центрифуги и сепараторы. Но они предназначены для разделения неоднородных жидких сред (суспензии и эмульсии).

Для оценки эффективности осаждения под действием центробежной силы целесообразно сравнить его с осаждением под действием силы тяжести. Центробежная сила  $F_{\text{ц}}$ , действующая на частицу, равна

$$F_{\text{ц}} = \frac{mw_r^2}{r}, \quad (5.19)$$

где  $m$  – масса частицы,

$r$  – радиус её вращения,

$w_r$  – окружная скорость вращения частицы вместе с потоком на радиусе  $r$ .

Сила тяжести нам хорошо известна:

$$F_{\text{т}} = mg. \quad (5.20)$$

Найдём соотношение этих сил, разделив центробежную силу на силу тяжести:

$$\frac{F_{\text{ц}}}{F_{\text{т}}} = \frac{w_r^2}{gr}. \quad (5.21)$$

Таким образом, действующая на частицу центробежная сила во столько раз больше силы тяжести, во сколько раз центробежное ускорение  $\frac{w_r^2}{r}$  больше ускорения свободного падения  $g$ . Отношение этих ускорений называют фактором разделения  $K_p$

$$K_p = \frac{w_r^2}{gr}. \quad (5.22)$$

Окружную скорость  $w_r$  можно также выразить через частоту вращения  $n$

$$w_r = 2\pi rn. \quad (5.23)$$

Тогда фактор разделения можно рассчитать по формуле

$$K_p = \frac{(2\pi rn)^2}{gr} = \frac{4\pi^2 r^2 n^2}{gr} = \frac{4\pi^2 n^2 r}{g}. \quad (5.24)$$

Для циклонов значение фактора разделения  $K_p$  составляет несколько сотен. Это означает, что действующая на частицу пыли центробежная сила в сотни раз больше силы тяжести. Поэтому в циклонах можно осаждать частицы размером до 10 мкм.

В литературе можно найти основы теории осаждения частиц в поле центробежных сил. Однако теоретические формулы для определения скорости и времени осаждения в практике расчётов циклонов не используются, так как, во-первых, получены только для ламинарного режима и не учитывают влияние вихрей, а во-вторых, предполагают, что отделяемые частицы пыли имеют форму шара. Поэтому проектный расчёт циклонов проводится методом последовательного приближения, этапы которого будут показаны ниже.

Устройство и принцип работы циклона показаны на рис. 5.5.

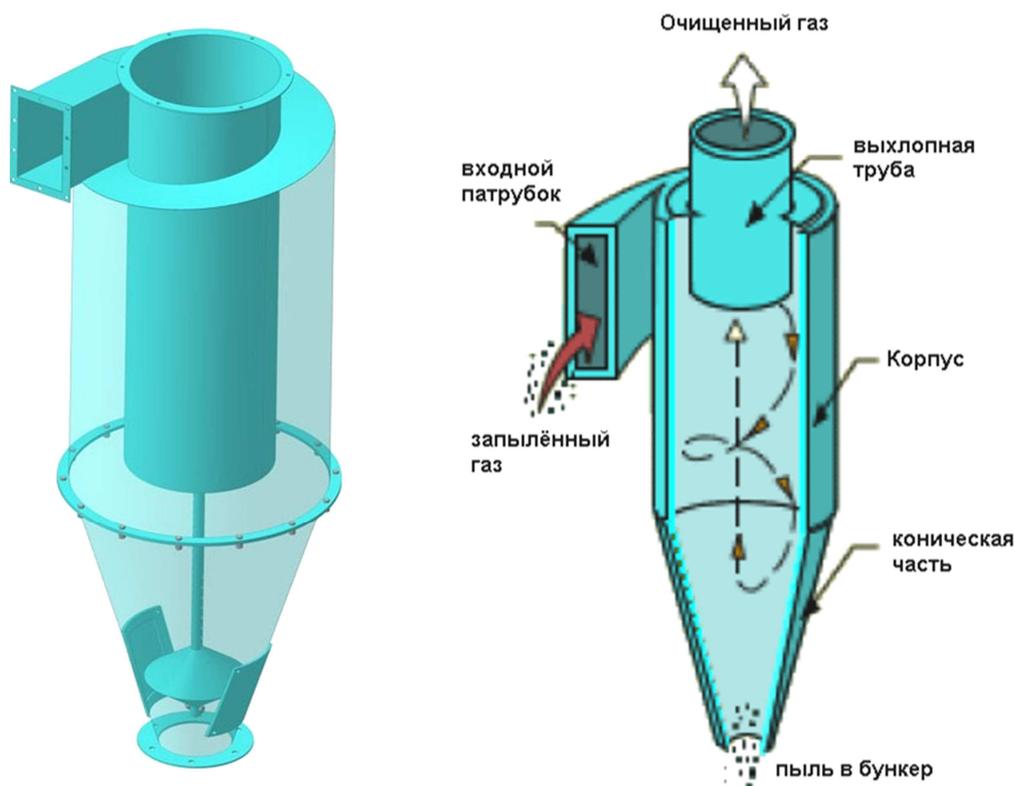


Рис. 5.5. Циклон и принцип его работы

Циклон состоит из цилиндрического корпуса с коническим днищем. Запылённый газ вводится в корпус через штуцер тангенциально со скоростью 20 – 30 м/с. Высокое значение скорости предотвращает досрочное выпадение частиц пыли из потока. Благодаря тангенци-

альному вводу газ приобретает вращательное движение вокруг центральной трубы, которая предназначена для вывода очищенного газа из аппарата. Сделав 2-3 оборота и потеряв энергию, очищенный газ покидает аппарат. Частицы пыли под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам корпуса, а затем под действием силы тяжести перемещаются в бункер. В аппарате создаются два спиральных потока: внешний поток запылённого газа движется вниз вдоль стенок корпуса, а внутренний поток уже очищенного газа поднимается вверх и удаляется из аппарата.

Циклон может работать как **под напором** (газодувка, вентилятор или компрессор перед циклоном создают избыточное давление), так и **под разрежением** (вентилятор или вакуум-насос после циклона создают вакуум). В любом случае узел вывода твёрдого материала из циклона должен быть герметизирован (шнек, мигалка, шлюзовой или секторный затвор и т.д.). Иначе, если аппарат работает под давлением, вместе с твёрдым материалом наружу выйдет газ. Если же в аппарате вакуум, то будет засасываться воздух снаружи, который подхватит осевшие частицы.

Кольцевое пространство между корпусом циклона и центральной трубой называется **рабочим объёмом** циклона. Проходя рабочий объём, газ делает 2 – 3 полных витка. При этом крупные частицы успевают достигнуть стенок и осесть на них, а мелкие оседают только частично. Получается, что циклон обладает сепарирующим действием.

Степень очистки газа в циклонах тем лучше, чем больше фактор разделения  $K_p$ . Из выражения (5.24) видно, что фактор разделения можно увеличить либо уменьшением радиуса вращения газового потока, либо увеличением его скорости. Однако уменьшение радиуса циклона приводит к снижению его производительности (уменьшается сечение потока). А увеличение скорости вызывает возрастание гидравлического сопротивления и увеличение турбулентности газового потока, которая ухудшает процесс осаждения частиц и способствует перемешиванию очищенного газа с запылённым.

Поэтому при больших расходах запылённого газа вместо одного циклона большого диаметра применяют несколько циклонных эле-

ментов меньшего размера, объединённых в одном корпусе – получается **батаре́йный циклон** или **мультициклон** (рис. 5.6). Диаметры элементов мультициклона могут принимать значения 100, 150 и 250 мм, оптимальная скорость газа в них от 3,5 до 4,75 м/с.

Для технологического расчёта циклона должны быть заданы:

- 1) производительность по газу;
- 2) предельный размер улавливаемых частиц;
- 3) степень очистки газа.

Теоретический расчёт очень сложен, поэтому в практике проектирования используется упрощённая методика.

Гидравлическое сопротивление циклона можно представить уравнением

$$\Delta P = \xi \frac{w^2 \rho}{2}, \quad (5.25)$$

где  $w$  – скорость газа в циклоне,  $w = \frac{V}{S}$ , м/с;

$\xi$  – коэффициент сопротивления циклона, в зависимости от конструкции принимает значения 60, 160 и 250;

$S$  – площадь поперечного сечения цилиндрической части аппарата.

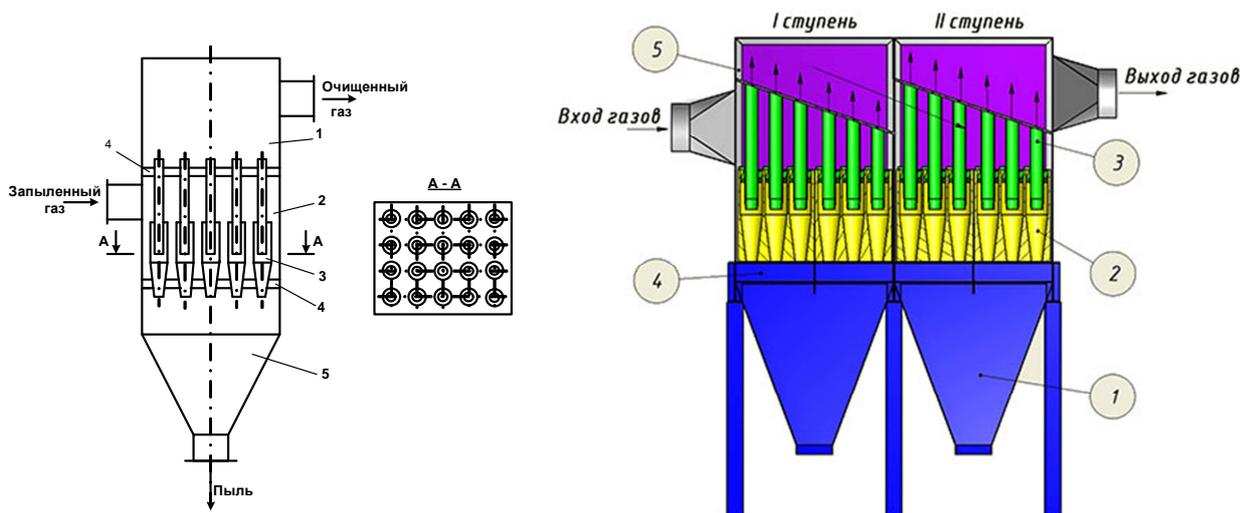


Рис. 5.6. Устройство мультициклона:

1 – пылесборный бункер; 2 – мультициклонный блок; 3 – направляющий аппарат с профилированными лопатками безударного входа; 4 – опорный пояс; 5 – корпус

Выразим дробь

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \xi \frac{w^2}{2}. \quad (5.26)$$

Из опытов установлено, что отношение  $\frac{\Delta P}{\rho}$  для каждого типа циклона имеет оптимальное значение, обычно  $500 - 750 \text{ м}^2/\text{с}^2$ . Выбрав значение дроби и зная  $\xi$ , по соотношению (5.26) можно рассчитать фиктивную скорость газа в циклоне  $w$ . Далее из уравнения расхода находится диаметр аппарата  $D$ . Для найденного значения диаметра по нормальям определяют степень очистки газа. Если найденное значение степени очистки окажется недостаточным, следует сделать пересчёт, увеличив отношение  $\frac{\Delta P}{\rho}$  и, как следствие, повысив скорость  $w$  и уменьшив диаметр циклона.

Достоинства циклонных пылеуловителей:

- 1) отсутствие движущихся частей;
- 2) возможность очистки газа, имеющего высокую (до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температуру;
- 3) возможность очистки газов, имеющих высокое давление;
- 4) возможность улавливания абразивных материалов;
- 5) отделяемая пыль находится в сухом состоянии;
- 6) постоянство гидравлического сопротивления аппарата;
- 7) рост запылённости газа не приводит к снижению эффективности очистки;
- 8) правильно спроектированные циклоны могут эксплуатироваться десятки лет.

Недостатки циклонов:

- 1) довольно высокое гидравлическое сопротивление – до  $1250 - 1500 \text{ Па}$ ;
- 2) плохое улавливание частиц размером меньше  $5 \text{ мкм}$ ;
- 3) невозможность очистки газа от липких загрязнений.

## 5.4. ОТДЕЛЕНИЕ ПЫЛИ ФИЛЬТРОВАНИЕМ

Фильтрацию применяют для тонкого отделения пыли от сплошной среды. Суть процесса очень проста: твёрдые частицы задерживаются на поверхности фильтровальной перегородки, образуя осадок, или проникают в поры перегородки и остаются там. Поэтому различают два крайних случая:

- 1) фильтрация с образованием осадка;
- 2) фильтрация с закупориванием пор.

На практике обычно работают оба механизма – образуется осадок и закупориваются поры.

Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений до и после фильтрующей перегородки. Эта разность может быть постоянной, тогда при увеличении толщины слоя осадка скорость процесса уменьшается. А может идти при постоянной скорости, для этого разность давления надо увеличивать.

С процессом фильтрации воздуха все из нас хорошо знакомы. Обычный бытовой пылесос – это многоступенчатый фильтр. Работает он под вакуумом – турбина вентилятора создаёт в пылесосе разрежение. Пыль отделяется на фильтрующей перегородке, которая может быть тканой и подлежит периодической чистке, а может быть нетканой – бумажный мешок, который по мере загрязнения просто заменяется на новый. Для тонкой очистки воздуха и защиты электродвигателя пылесоса в нём установлен ещё один фильтрующий элемент для тонкой очистки. Как правило, это полимерная пористая перегородка. Её тоже требуется периодически очищать.

Если для фильтрации суспензий существует хоть какая-то теория, то для фильтрации газов теории нет, поэтому расчёт газовых фильтров основан на экспериментальных данных и опыте эксплуатации.

В зависимости от типа фильтровальной перегородки различают следующие фильтры для очистки газов.

1. С гибкими пористыми перегородками, для изготовления которых применяют:

- тканевые материалы (из синтетических или природных волокон);

- нетканые волокнистые материалы (войлок, картон);
- металлоткани.

2. С полужёсткими перегородками (слои из волокон, металлической сетки).

3. С жёсткими пористыми перегородками (из керамики, пластмасс, спечённых или спрессованных металлических порошков);

4. С зернистыми перегородками (слои шлака, гравия, песка).

Выбор материала перегородки определяется размером частиц пыли, температурой газа, его химическим составом, допустимым гидравлическим сопротивлением.

Задачу очистки воздуха от пыли приходится решать в самых разных сферах деятельности. Для каких-то производств требуется очень тщательная очистка воздуха, поступающего в технологические помещения. А где-то требуется очистить воздух, выбрасываемый из производственных помещений в окружающую среду. Для каких-то предприятий вполне достаточно уловить пыль с размером 10 мкм. А где-то надо задержать бактерии. Такое разнообразие требований породило большое количество фильтров, применяемых для очистки воздуха в производственных и бытовых помещениях.

Классификация воздушных фильтров производится в зависимости от эффективности их очистки и регламентируется стандартами ГОСТ-Р-ЕН 779-2007, ГОСТ-Р-ЕН 1822-1-2010 и Евростандартами EN 779 и EN 1822.

По степени очистки все фильтры делятся на четыре категории:

1) грубая очистка;

2) тонкая очистка;

3) высокоэффективная очистка (HEPA – *High Efficiency Particulate Air*, что в дословном переводе означает «высокоэффективный уловитель частиц», читается «хепа-фильтр»);

4) сверхвысокая (ULPA – *Ultra Low Penetrating Air*).

В принципе, любой пылевой фильтр можно назвать HEPA, но не все они очищают воздух одинаково эффективно. Поэтому в Европе был принят стандарт EN 1822, регламентирующий класс HEPA-фильтра в зависимости от его эффективности при задержке частиц с

максимальной проникающей способностью (англ. MPPS – *Most Penetrating Particle Size*). Для HEPA-фильтров MPPS начинается от 0,3 мкм и выше.

Согласно международным стандартам, существует 17 классов фильтрации от G1 до U17. Чем выше класс, тем лучше качество фильтрации воздуха.

Для фильтров грубой очистки существует четыре класса: G1, G2, G3 и G4, которые отличаются средней степенью отделения пыли. Фильтры грубой очистки используются в помещениях и процессах с низкими требованиями к чистоте воздуха. Применяются для предварительной очистки в системах вентиляции и центрального кондиционирования, а также при эксплуатации компрессоров, холодильных машин в условиях большой запыленности.

Для фильтров тонкой очистки существует пять классов: F5, F6, F7, F8 и F9. Они применяются для очистки циркулирующего воздуха газотурбинных агрегатов, в качестве фильтров второй степени очистки (доочистки). Также используются в больничных палатах, административных зданиях, гостиницах, при производстве продуктов питания, лекарств, в электронной, мясомолочной промышленности.

Для фильтров высокоэффективной очистки (HEPA-фильтров) ГОСТ Р 51251-99 предусматривает пять классов: от H10 до H14. Фильтры абсолютной очистки применяют для чистых зон и чистых помещений. Их используют в фармацевтической и электронной промышленности, в качестве «финишных» фильтров, для решения проблем санитарии, гигиены и микроклимата в лечебных учреждениях (операционные); на АЭС; при производстве продуктов питания (бродильные отделения), лекарств. Они задерживают 99 % частиц с размером до 0,3 мкм. Поскольку большинство аллергенов (пыльца, споры грибов, шерсть и перхоть животных, продукты жизнедеятельности пылевых клещей) имеют размеры более 1 мкм, HEPA-фильтры рекомендуется использовать при респираторной аллергии.

Фильтры окончательной очистки воздуха (ULPA) применяются в помещениях с самыми высокими требованиями к чистоте воздуха. Их делят на три класса: U15, U16 и U17. Эти фильтры могут улавливать до 99,999 % частиц размером до 0,1 мкм.

В отечественной промышленности наиболее широко применяется рукавный фильтр (рис. 5.7). Это фильтр с гибкой пористой перегородкой. Он состоит из корпуса, в котором находятся тканевые мешки-рукава. Нижние концы рукавов открыты, а верхние закрыты (защиты). Снизу рукава одеты на патрубки трубной решётки, а сверху закреплены на встряхивающем устройстве.

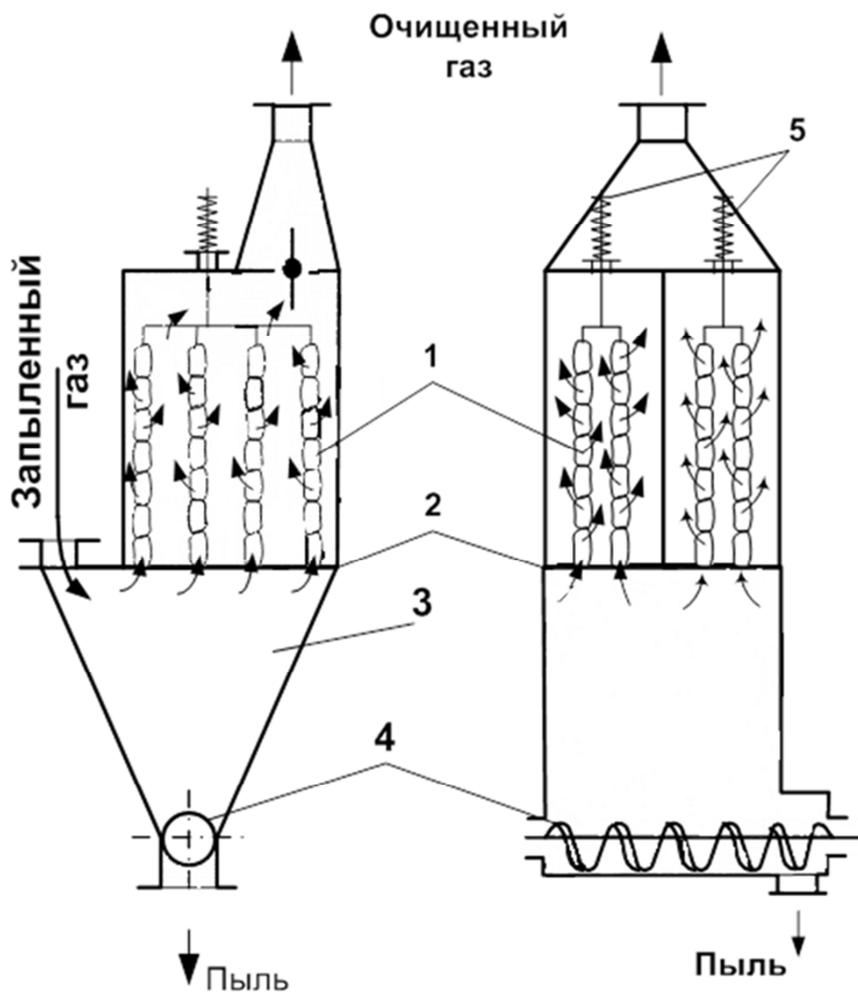


Рис. 5.7. Рукавный фильтр:

- 1 – рукава; 2 – опорная плита со штуцерами для рукавов;  
3 – конус; 4 – шнек; 5 – встряхивающее устройство

Запылённый газ вводится в аппарат через боковой штуцер и попадает внутрь рукавов. Выходит он только через ткань. Газ проходит через поры, снова объединяется в общий поток и выходит через верхний штуцер. Пыль задерживается на ткани и в её порах. Понятно, что гидравлическое сопротивление по мере работы возрастает. Когда оно достигает максимального значения, рукава очищают. Аппарат отклю-

чают от линии подачи запылённого газа, на встряхивающее устройство подаётся механический импульс, пыль падает в разгрузочный бункер и её удаляют шнеком. Для очистки пор в аппарат подают **обратным ходом** чистый воздух. Чтобы рукава при продувке не сложились, они надеты на кольца жёсткости (рис. 5.8).



*Рис. 5.8.* Рукава фильтра

Наиболее надёжной и эффективной системой регенерации фильтрующих элементов является импульсная регенерация.

Импульсная регенерация производится сжатым воздухом, предварительно осушенным и очищенным от масла, влаги и пыли, давлением  $0,35 \div 0,6$  МПа. Расход сжатого воздуха, подаваемого на регенерацию фильтрующих элементов, обычно не превышает 0,1 % от объёма очищаемого газа. Регенерация фильтрующих элементов производится автоматически, без остановки рабочего цикла.

В зависимости от условий эксплуатации рукавный фильтр может быть изготовлен с одним из двух режимов системы регенерации:

– режим «ON LINE» – традиционный, «щадящий режим», когда процесс регенерации фильтрующих рукавов происходит параллельно с процессом очистки газа на этих же фильтрующих элементах;

– режим «OFF LINE» – для особо тяжёлых условий эксплуатации. Режим предусматривает секционное изготовление корпуса рукавного фильтра и предусматривает отключение одной из секций работающего фильтра на время регенерации. Фильтры в режиме регенерации «OFF LINE» могут быть изготовлены с возможностью полного отключения каждой секции рукавного фильтра (как со стороны выхода чистого газа, так и со стороны входа запылённого газа) с целью проведения регламентных работ или работ по замене фильтрующих рукавов на работающем фильтре.

Импульсная регенерация может выставляться как по диффманометру (по перепаду давления), так и по таймеру.

Рукавные фильтры относятся к пылеулавливающему оборудованию «сухого» типа. Рукава обычно изготавливают из хлопчатобумажных или шерстяных тканей. Максимальная температура газа определяется термостойкостью ткани, а минимальная должна быть на 10 °С выше **точки росы**<sup>12</sup>, иначе ткань будет увлажняться, и её гидравлическое сопротивление резко возрастёт. Как правило, производители выпускают аппараты с температурой эксплуатации до +260 °С. Срок службы фильтрующих рукавов в рукавных фильтрах в среднем составляет два-три года, а в отдельных случаях может достигать шести и более лет эффективной работы.

Рукавные фильтры предназначены как для очистки дымовых газов, так и аспирационных выбросов предприятий различных отраслей промышленности, перечисленных ниже:

- чёрная металлургия;
- цветная металлургия;
- промышленность строительных материалов;

---

<sup>12</sup> Точка росы – это температура, до которой должен охладиться воздух, чтобы содержащийся в нём пар достиг состояния насыщения и начал конденсироваться в росу. Этот параметр зависит от давления воздуха и, самое главное, от содержания в нём влаги.

- машиностроение;
- литейное производство;
- металлообработка;
- стекольная промышленность;
- химическая промышленность;
- горнодобывающая промышленность;
- пищевая промышленность;
- деревообработка и мебельная промышленность;
- энергетика.

Рукавные фильтры являются наиболее универсальным видом пылегазоочистного оборудования, поскольку способны надёжно и эффективно работать практически во всех выделяющих пыль технологических процессах. Рукавные фильтры способны работать непрерывно и не требуют постоянного обслуживания.

Отечественная промышленность выпускает большой ассортимент рукавных фильтров. Одним из лидеров производства является НПП «Сфера», г. Саратов. Предприятие выпускает следующие модификации рукавных фильтров:

- рукавные фильтры с вертикальным расположением рукавов (обслуживание рукавов осуществляется сверху, со стороны «чистого отсека» рукавного фильтра);
- рукавные фильтры с горизонтальным расположением рукавов (обслуживание рукавов осуществляется сбоку, с площадки обслуживания рукавного фильтра);
- напорные фильтры;
- рукавные фильтры-циклоны (в круглом корпусе с предочисткой на жалюзийном сепараторе);
- компактные рукавные фильтры, изготовленные с использованием гофрированных рукавов;
- высокопроизводительные рукавные фильтры (для очистки объёмов газа свыше 200 000 м<sup>3</sup>/час);
- высокоэффективные рукавные фильтры (с остаточной запылённостью до 3÷1 мг/м<sup>3</sup>);
- взрывобезопасные рукавные фильтры;

– точечные фильтры (для аспирации мест пересыпок конвейеров, расходных бункеров и др.).

Рукавные фильтры изготавливаются как для эксплуатации внутри отапливаемого помещения, так и для работы на открытой площадке. В последнем случае необходима установка следующих конструктивных элементов:

- шатровое укрытие, защищающее фильтр от погодных осадков;
- обогрев системы регенерации рукавного фильтра (и в случае необходимости бункеров фильтра);
- теплоизоляция корпуса в случае возможной конденсации газов.

Достоинства рукавных фильтров:

- 1) могут улавливать частицы размером до 1 мкм, а тонковолокнистые фильтры [10] способны задерживать частицы размером 0,05÷0,1 мкм;
- 2) высокая степень очистки – 98-99 %.
- 3) остаточная запылённость газа 10 мг/м<sup>3</sup>, специальные модификации очищают до 1 мг/м<sup>3</sup> и менее.

Недостатки:

- 1) высокое гидравлическое сопротивление – до 2500 Па;
- 2) быстрый износ ткани;
- 3) непригодны для очистки влажных газов.

Алгоритм расчёт рукавного фильтра.

1. Определяется удельная газовая нагрузка на аппарат  $q$ ,  $\frac{м^3}{м^2 \cdot мин}$

$$q = q_n c_1 c_2 c_3 c_4 c_5, \quad (5.27)$$

где  $q_n$  – нормативная удельная нагрузка, зависящая от вида пыли и ее склонности к агломерации, для расчетов следует принять  $q_n = 2,6$ ;

$c_1$  – коэффициент, характеризующий особенность регенерации фильтрующих элементов, находится по табл. 5.2;

$c_2$  – коэффициент, учитывающий влияние концентрации на удельную нагрузку, находится по графику рис. 5.9;

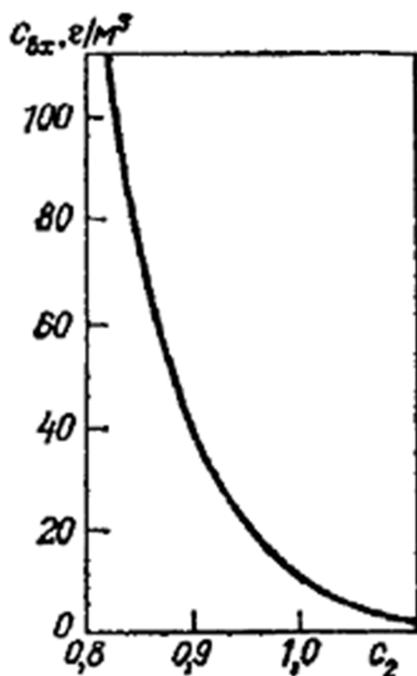


Рис. 5.9. Зависимость коэффициента  $c_2$  от концентрации пыли на входе в фильтр  $c_{ex}$

$c_3$  – коэффициент, учитывающий влияние дисперсного состава пыли в газе, находится по табл. 5.3;

$c_4$  – коэффициент, учитывающий влияние температуры газа, находится по табл. 5.4;

$c_5$  – коэффициент, учитывающий требования к качеству очистки. Коэффициент  $c_5$  при концентрации пыли в отходящих газах от 30 до 10 мг/м<sup>3</sup> рекомендуется принимать равным 1, а при концентрации менее 10 мг/м<sup>3</sup> – 0,95.

2. Рассчитываем поверхность фильтрования  $F$ , м<sup>2</sup>

$$F = \frac{V}{60q}, \quad (5.28)$$

где  $V$  – объемный расход очищаемого газа, м<sup>3</sup>/час.

3. По каталогу выбираем фильтр с близкой поверхностью фильтрования (табл. 5.5).

Таблица 5.2

**Значения коэффициента  $c_1$**

| Тип регенерации                                | $c_1$       |
|--|-------------|
| Импульсная продувка сжатым воздухом            | 1           |
| Обратная продувка и одновременное встряхивание | 0,75...0,85 |
| Обратная продувка                              | 0,55...0,70 |

Таблица 5.3

**Зависимость коэффициента  $c_3$  от диаметра частиц**

|             |         |      |       |        |         |
|-------------|---------|------|-------|--------|---------|
| $d_m$ , МКМ | <3      | 3–10 | 10–50 | 50–100 | >100    |
| $c_3$       | 0,7–0,9 | 0,9  | 1,0   | 1,1    | 1,2–1,4 |

Таблица 5.4

**Зависимость коэффициента  $c_4$  от температуры газа**

|          |    |     |      |      |      |      |      |     |
|----------|----|-----|------|------|------|------|------|-----|
| $t$ , °С | 20 | 40  | 60   | 80   | 100  | 120  | 140  | 160 |
| $c_4$    | 1  | 0,9 | 0,84 | 0,78 | 0,75 | 0,73 | 0,72 | 0,7 |

Таблица 5.5

**Основные характеристики некоторых фильтров**

| Марка фильтра | Площадь фильтрующей поверхности, м <sup>2</sup> | Количество секций, шт. | Количество рукавов в секции, шт. | Диаметр рукава, мм | Высота рукава, м | Гидравлическое сопротивление, Па |
|---------------|---|------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| ФР-6П         | 18  | 1                      | 6                                | 390                | 2,5              | 500                              |
| ФТ-2М         | 20  | 1                      | 12                               | 300                | 1,8              | 600                              |
| ФТНС-4М       | 12,4  | 1                      | 4                                | 386                | 2,6              | 490                              |
| ФТНС-8М       | 24,8  | 2                      | 4                                | 386                | 2                | 490                              |
| ФТНС-12М      | 37,2  | 3                      | 4                                | 386                | 2,6              | 490                              |
| ФРКИ-30       | 30  | 1                      | 36                               | 135                | 2                | 2000                             |
| ФРКИ-60       | 60  | 2                      | 36                               | 135                | 2                | 2000                             |
| ФРКИ-90       | 90  | 3                      | 36                               | 135                | 2                | 2000                             |
| ФРКИ-180      | 180   | 4                      | 36                               | 135                | 3                | 2000                             |
| ФРКИ-360      | 360   | 8                      | 36                               | 135                | 3                | 2000                             |
| ФРКИ-550      | 550   | 6                      | 36                               | 135                | 6                | 2800                             |
| ФРКИ-720      | 720   | 8                      | 36                               | 135                | 6                | 2800                             |

4. Определяем гидравлическое сопротивление фильтровальной перегородки

$$\Delta P_{II} = K_{II} \cdot \mu \cdot w^n + K_1 \cdot \mu \cdot \tau \cdot c_{ВХ} \cdot w^2, \quad (5.29)$$

где коэффициент  $K_{II}$  характеризует сопротивление фильтровальной перегородки, м<sup>-1</sup>,  $K_{II} = 2,76 \cdot 10^9$  м<sup>-1</sup>;

$\mu$  – динамическая вязкость газа, Па·с (при 20 °С  $\mu = 1,82 \times 10^{-6}$  Па·с);

$w$  – скорость фильтрования, м/с ( $w = 0,015$  м/с);

$n$  – показатель степени, зависящий от режима течения газа сквозь перегородку (для ламинарного режима  $n = 1$ );

$\tau$  – продолжительность фильтровального цикла, с ( $\tau = 600$  с);

$c_{\text{вх}}$  – концентрация пыли на входе в фильтр, кг/м<sup>3</sup>;

$K_1$  – параметр сопротивления слоя пыли м/кг,  $K_1 = 80 \cdot 10^9$  м/кг.

Основной характеристикой фильтра является общая поверхность его рукавов  $F$ , которая составляет  $F = n\pi dH$ , где  $n$  – число рукавов,  $d$  – диаметр рукава,  $H$  – высота рукава. Но нужно помнить, что часть рукавов  $n_{\text{рег}}$  отключается на регенерацию. Потому общая поверхность рукавов должна быть больше расчётной поверхности фильтрации  $F_{\text{ф}}$

$$F = F_{\text{ф}} \frac{n}{n - n_{\text{рег}}}. \quad (5.30)$$

Величина расчётной поверхности фильтра  $F_{\text{ф}}$  находится из уравнения расхода

$$F_{\text{ф}} = \frac{V}{w}, \quad (5.31)$$

где  $V$  – объёмный расход запылённого газа,

$w$  – допустимая скорость газа в фильтре. Это та скорость, при которой гидравлическое сопротивление аппарата имеет максимальное значение. Обычно  $w = 0,01$  м/с.

## 5.5. ОТДЕЛЕНИЕ ПЫЛИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Метод основан на ионизации молекул газа в сильном электрическом поле. Со школы мы знаем, что воздух не проводит электрический ток. Но в нём присутствуют и отрицательно, и положительно заряженные частицы. Считается, что присутствие этих частиц определяет «свежесть» воздуха – в давно непроветриваемом помещении этих частиц очень мало, мы называем такой воздух «спёртым», говорим, что нам душно. В быту используются специальные ионизаторы воздуха (люстры и лампы Чижевского).

С ионизацией воздуха человек познакомился давно. И знакомство это было печальным: моряки парусных судов заметили, что перед бурей, штормом на концах мачт появляется свечение (рис. 5.10). Его назвали огнями святого Эльма – в честь покровителя моряков. Эти огни предвещали серьёзное испытание для корабля и его экипажа.



*Рис. 5.10.* Огни святого Эльма

Теперь мы знаем, что огни святого Эльма образуются в моменты, когда напряжённость электрического поля в атмосфере у острия достигает величины порядка  $500 \text{ В/м}$  и выше, что чаще всего бывает во время грозы или при её приближении и зимой во время метелей. По физической природе эти огни представляют собой особую форму коронного разряда.

При попадании заряженных частиц в постоянное электрическое поле они начинают двигаться по силовым линиям. Скорость этого движения и, следовательно, кинетическая энергия частиц будут определяться напряжённостью электрического поля. При повышении разности потенциалов до десятков киловольт скорость и энергия электронов и ионов становится достаточной для ионизации нейтральных

молекул. Если в нейтральную молекулу врезался тяжелый ион с большой кинетической энергией, то молекула не выдерживает удара, из неё вылетает электрон, а сама она превращается в новый ион. Этот ион сразу оказывается под действием силового поля, которое его разгоняет. Приобретая достаточную скорость, новоявленный ион сам становится разрушителем молекул, процесс нарастает, начинается хорошо известная цепная реакция. Наступает пробой и короткое замыкание электродов – между ними проскакивает разряд. Для предотвращения пробоя необходимо создать **неоднородное электрическое поле**. Для этого достаточно один электрод сделать с маленькой поверхностью, а другой – с большой, например, катод<sup>13</sup> сделать из проволоки, а анод – из трубы, окружающей эту проволоку. В результате напряжённость у катода (проволоки) будет огромная, но по мере движения к аноду (трубе) она будет убывать. В результате пробоя не произойдет. Можно взять вместо трубы пластину – эффект будет тот же.

При подаче высокого напряжения начинается ионизация газа возле проволочного электрода. Появляется светящийся разряд – **корона**, поэтому проволочный электрод назвали **коронирующим**. Противоположно заряженный электрод получил название **осадительного**. Коронирующий электрод присоединяют к отрицательному полюсу, а осадительный – к положительному.

Что же будет происходить с запылённым газом в таком силовом поле? В области короны образуются положительные и отрицательные частицы. Положительные подлетают к проволочному электроду, который находится совсем рядом с ними, и разряжаются на нём, а вот отрицательным предстоит путь из области короны к положительному электроду. На этом пути отрицательные ионы и электроны встречаются с пылинками, прилипают к ним и увлекают в путь к осадительному электроду. Получается, что нейтральные пылинки получают заряд. Прилетев к осадительному электроду, пылинки разряжаются и прилипают к его поверхности. Небольшая часть положительных ионов тоже сталкивается с пылинками и увлекает их на проволоку –

---

<sup>13</sup> Напомним, что катод – это отрицательно заряженный электрод, анод – положительно заряженный электрод.

отрицательный электрод. В результате на нём тоже оседает пыль, но в гораздо меньших количествах.

Процесс выглядит просто, но в нем могут возникать осложнения. На эффективность процесса оказывает влияние сочетание двух свойств частиц пыли: электропроводность и адгезия, т.е. сила сцепления с твёрдой поверхностью.

Пусть частицы пыли хорошо проводят ток, но сила адгезии невелика. Тогда, подлетев к осадительному электроду, частицы отдают заряд, получают положительный заряд электрода и улетают в обратном направлении, к коронирующему электроду. Это снижает эффективность процесса.

Если же пыль плохо проводит электрический ток при сильной адгезии, то, подлетев к положительно заряженной трубе, частицы оседают на ней, но заряд не отдают. В результате на электроде образуется плотный толстый слой отрицательно заряженных частиц, который создаёт своё поле и отталкивает новые частицы. При большой толщине такого слоя может возникнуть **обратная корона** – ионизация начнётся у осадительного электрода. Бороться с этим явлением можно путём частой очистки электрода.

При высокой концентрации частиц пыли сила тока падает до нуля – происходит **запирание короны**. Это явление объясняется тем, что все образовавшиеся ионы и электроны прилипают к частицам пыли, и сама эта пыль становится переносчиком заряда. Но скорость движения таких переносчиков мала по сравнению со скоростью элементарных носителей, вследствие чего заряд практически не переносится. Бороться с этим явлением можно путём предварительной очистки газа от пыли каким-либо другим методом.

Понятно, что оптимальным вариантом будет пыль с хорошей электропроводимостью и умеренной адгезией.

Подводя итог, можно сказать, что эффективность газоочистки с помощью электрофильтров определяется следующими факторами:

- 1) свойства газа (химический состав, температура, влажность);
- 2) свойства пыли (химический состав, электрические свойства, дисперсность);

- 3) концентрация пыли;
- 4) скорость газа;
- 5) параметры электрофильтра.

Теоретический расчёт электрофильтров сложен и неточен. Поэтому выбор конструкции и типоразмера аппаратов осуществляется на основе практических данных о допустимой скорости газа и обеспечения максимальной степени очистки газового потока. Приняв скорость запылённого газа и зная его расход, находят площадь активного сечения электрофильтра. По значению этой площади выбирают типоразмер.

**Конструкции электрофильтров.** По форме электродов фильтры делятся на **трубчатые** и **пластинчатые** (рис. 5.11). В зависимости от вида удаляемых частиц – на сухие и мокрые. В сухих электрофильтрах температура очищаемого газа выше температуры точки росы, поэтому улавливается сухая пыль. Мокрые электрофильтры предназначены для удаления влажной пыли или тумана.

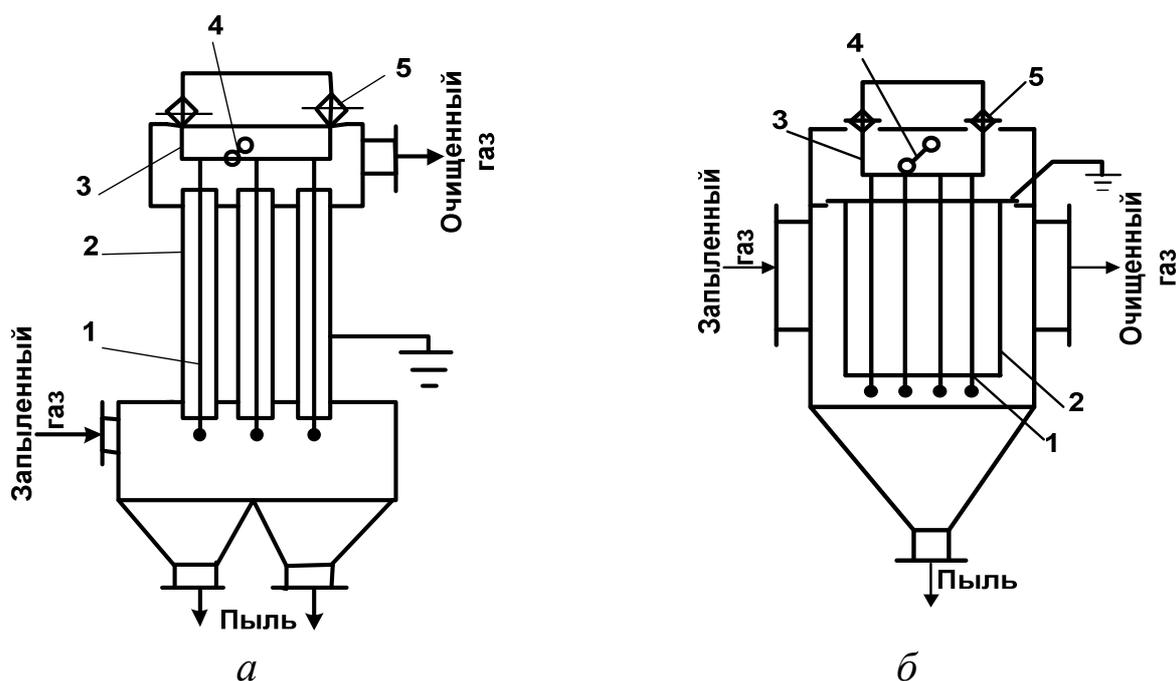


Рис. 5.11. Трубчатый (а) и пластинчатый (б) электрофильтры:

- 1 – коронирующие электроды; 2 – осадительные электроды; 3 – рама;
- 4 – устройство для встряхивания электродов; 5 – изоляторы

Трубчатый электрофильтр в классическом исполнении состоит из осадительного электрода – труб диаметром 150÷300 мм и длиной 3÷4

м. По оси труб проходят коронирующие электроды из проволоки диаметром 1,5÷2 мм. Эта проволока подвешена на изоляторах. Запылённый газ (рис. 5.11, а) заходит через нижний штуцер, проходит по трубам и выводится через боковой штуцер. Пыль оседает на стенках труб. В сухих электрофильтрах она удаляется периодически путём встряхивания электродов с помощью специального устройства (рис. 5.13). В мокрых ЭФ удаление осадка проводится непрерывно или периодически путём промывки труб водой.

Пластинчатые электрофильтры устроены аналогично. Отличие лишь в том, что осадительные электроды выполнены в виде прямоугольных пластин или сеток. Они более компактны, чем трубчатые, с них легче удалять пыль. Но напряжённость поля у них меньше, чем у трубчатых, а производительность меньше.

Внешний вид промышленных электрофильтров показан на рис. 5.12.



Рис. 5.12. Внешний вид промышленных электрофильтров

Основные параметры электрофильтров: напряжение постоянного тока 40÷75 кВ; потребляемая мощность 0,2÷0,3 кВт×час на 1000 м<sup>3</sup> газа, гидравлическое сопротивление всего 150÷200 Па; степень очистки 95÷99 %.

В настоящее время мокрые электрофильтры, работающие на отечественных предприятиях, изготавливают из свинца и освинцованной стали, кремнистого чугуна, никельсодержащей коррозионно-стойкой стали. Они были разработаны в 60-80 годах прошлого столетия. Их существенными недостатками являются высокая материало-

ёмкость, трудоёмкость изготовления и длительность монтажа, деформация свинцовых электродов и др.



*Рис. 5.13. Механизм встряхивания электродов*

Современные мокрые электрофильтры, которые разработало и выпускает ЗАО «НПФ «Газоочистка», выполнены из полимерных материалов. Предназначены они для очистки газов, в состав которых входят химически агрессивные компоненты, прежде всего туман и капли серной кислоты, примеси оксидов металлов, соединений фтора, селена и др. Такие электрофильтры отличаются высокой химической стойкостью и гидрофобностью, что исключает шламовые отложения на поверхности электродов. Изготовлены эти электрофильтры из композиционного полимерного материала на основе полипропилена. Для повышения эффективности газоочистки от мелкодисперсного тумана разработаны новые конструкции как самих электрофильтров, так и основного их элемента – коронирующего электрода (рис. 5.14). Последний за счёт оригинальной конструкции, имеющей фиксированные точки коронирования, обладает принципиально более высокой эмиссионной способностью по сравнению с металлическими аналогами. Такие электрофильтры установлены и работают в ОАО

«Сибнефть-Омский НПЗ», ОАО «Уралэлектромедь», ОАО «Челябинский цинковый завод», ОАО «Гродно «Азот», ОАО «ГМК «Норильский никель», ОАО «Киришинефтеоргсинтез» и др.

## 5.6. МОКРАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ

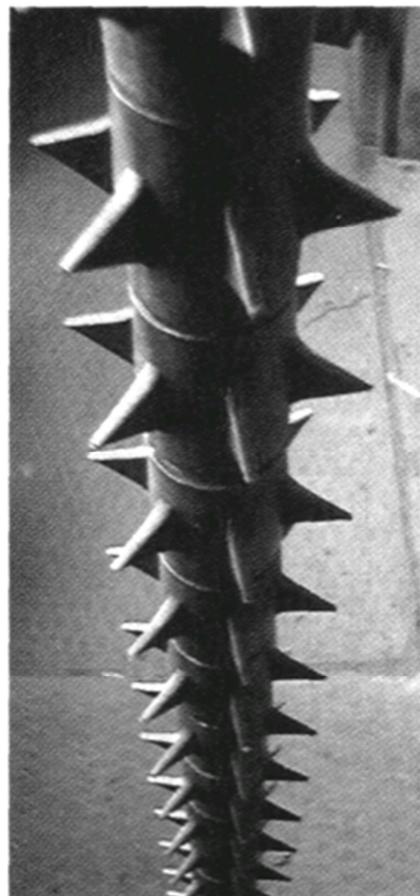
Она применяется для улавливания как пыли, так и тумана. В качестве промывной жидкости обычно используют воду, реже растворы соды, серной кислоты и другие жидкости. Аппараты, которые применяются для мокрой очистки газа, называются **скрубберами**, а сам процесс – **скруббингом**.

Для перехода вещества из газовой фазы в жидкую требуется создать поверхность контакта этих фаз в колонных аппаратах. Такая поверхность может быть образована:

- стекающей жидкой плёнкой в насадочных скрубберах;
- каплями жидкости (полые скрубберы и скрубберы Вентури);
- пузырьками газа (барботажные скрубберы).

Чтобы частица пыли перешла в жидкую фазу, она (частица) должна обладать какой-то силой, энергией. Иначе ей не удастся пробить плёнку жидкости.

При мокром улавливании можно поймать частицы до 3÷5 мкм. Почему же оказывается трудно уловить более мелкие частицы? Во-первых, мелкие частицы движутся как единое целое с газом и просто огибают смоченную поверхность, не соприкасаясь с ней. А во-вторых, как мы знаем из гидродинамики, вблизи поверхности жидкости имеется пристенный пограничный слой газа, который движется



*Рис. 5.14.* Современный коронирующий электрод из электропроводящего полипропилена с фиксированными точками коронирования

ламинарно. Для преодоления этого слоя мелким частицам не хватает энергии. Исключение – скрубберы Вентури: в них газ движется с большой скоростью, сильно турбулизован, поэтому можно задержать частицы с размером  $1\div 2$  мкм.

Есть ещё одна проблема: улавливаемые частицы могут быть **гидрофильны**, а могут быть **гидрофобны**<sup>14</sup>. В первом случае вода частицы принимает легко, а во втором – отталкивает.

Для того чтобы пробиться в жидкую фазу, частицы должны обладать значительной кинетической энергией, чтобы преодолеть силы поверхностного натяжения воды. Можно облегчить протекание этого процесса, ослабив поверхностное натяжение путем введения в жидкость поверхностно активного вещества (ПАВ). Но решение одной проблемы может породить другую: если промывная вода уходит в канализацию, то, возможно, её потом придётся очищать от этого ПАВ. Кроме того, в промывных водах остаются пойманные твёрдые частицы. Они могут представлять ценность, а могут её не иметь, но в любом случае в целях экономии воды, уменьшения загрязнения окружающей среды эту воду нужно очистить и вернуть в цикл. Если поглощенные частицы имеют ценность, то очистка от них обязательна из экономических соображений.

Особенно эффективно мокрое улавливание в случаях, когда очищаемый газ **нужно** охлаждать и **можно** увлажнять. При охлаждении газа ниже температуры точки росы происходит конденсация содержащихся в нём паров воды, а конденсация пара происходит на частицах, которые при этом становятся мокрыми и хорошо улавливаются.

Рассмотрим основные конструкции скрубберов.

**Полые скрубберы** – это колонны, орошаемые водой (рис. 5.15). Вода разбрызгивается с помощью специальных оросителей, конструкций которых очень много. Обычно организуется противоток, т.е. газ подаётся снизу.

---

<sup>14</sup> От лат. *fileo* – «любить», *fobia* – «бояться».

Отработанная жидкость выводится снизу. Если газ требуется в первую очередь охладить, то расход воды небольшой –  $0,3 \div 0,5 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа. Если же главная задача – удалить пыль, то расход воды значительно больше: от 3 до  $10 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа, причём степень улавливания напрямую зависит от этого расхода. Обычно поглощается  $60 \div 75 \%$ . Сопротивление полых скрубберов невелико –  $100 \div 250 \text{ Па}$ .

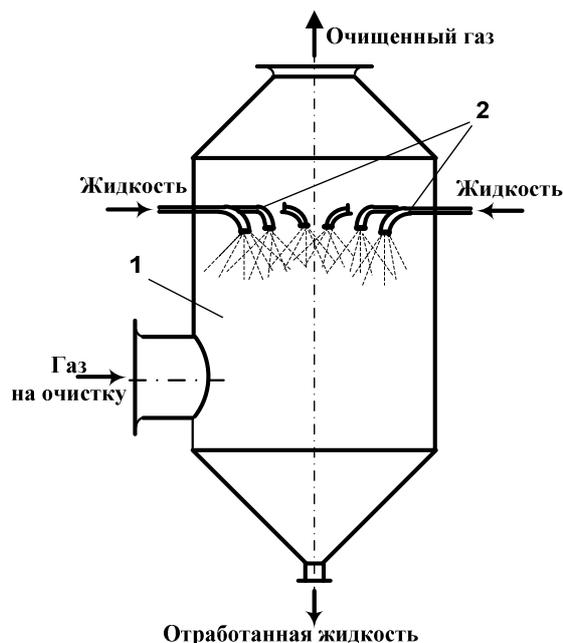


Рис. 5.15. Пोलый скруббер:  
1 – корпус, 2 – форсунки

**Насадочные скрубберы** (рис. 5.16). В аппаратах этой конструкции жидкость стекает по поверхности, образованной **насадкой**. Противотоком движется газ. В процессе работы возможно отложение пыли на насадке, что приводит к возрастанию гидравлического сопротивления. Расход промывной жидкости –  $1,5 \div 6 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа. Гидравлическое сопротивление невелико, хотя и больше, чем у полых аппаратов:  $200 \div 300 \text{ Па}$ . Степень улавливания частиц размером  $2 \div 3 \text{ мкм}$  составляет  $70 \%$ , более крупных –  $80 \div 90 \%$ . Частицы размером  $1 \text{ мкм}$  и менее улавливаются плохо.

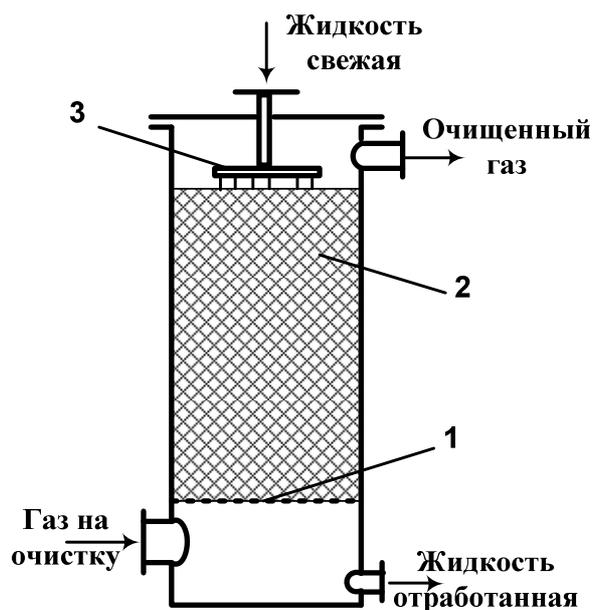


Рис. 5.16. Насадочный скруббер:  
1 – опорная решётка, 2 – насадка,  
3 – ороситель

В качестве насадки используются специально созданные элементы, некоторые из которых показаны на рис. 5.17.



*Рис. 5.17. Типы насадок*

**Центробежный скруббер.** В нём используется поле центробежных сил (рис. 5.18). В конструкции этого аппарата прослеживается некоторая аналогия с циклонами. Запылённый газ поступает в аппарат со скоростью 20 м/с. Как и в циклонах, входной патрубок прямоугольного сечения и тоже расположен тангенциально. Изнутри корпус орошается из сопел жидкостью. Причём жидкости тоже сообщается вращение в том же направлении, что и у газа. В результате закрученная жидкость плёнкой стекает по корпусу вниз. Отброшенные за счёт центробежной силы частицы смачиваются плёнкой и увлекаются ею вниз, после чего суспензия выводится из аппарата. Очищенный газ удаляется через выходной патрубок. Расход жидкости  $0,1 \div 0,2 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа. Гидравлическое сопротивление  $500 \div 800 \text{ Па}$ . Степень улавливания частиц с размером  $2 \div 5 \text{ мкм}$  90 %, т.е. выше, чем в насадочных скрубберах.

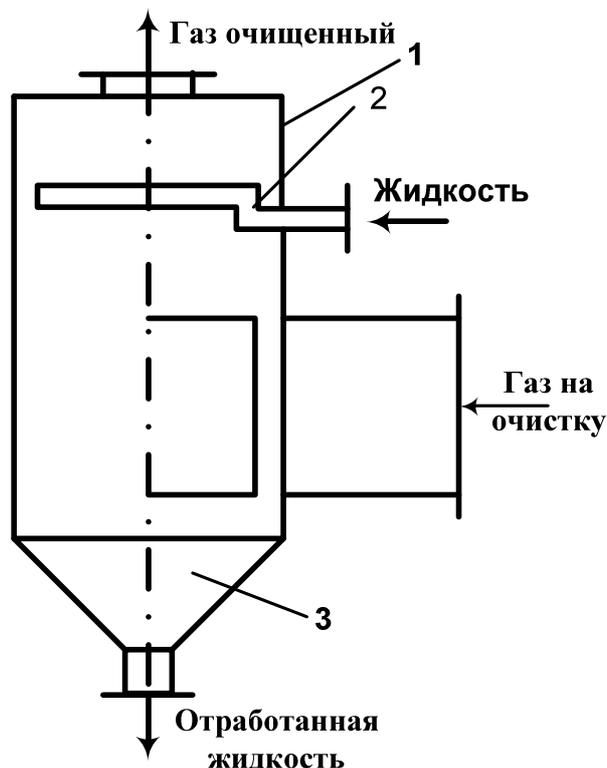


Рис. 5.18. Центробежный скруббер:  
 1 – корпус, 2 – кольцевая оросительная трубка,  
 3 – коническое днище

**Барботажные (пенные) пылеуловители** (рис. 5.19). Их применяют для очистки сильно запылённых газов. Отличительная особенность – жидкость приводится в состояние подвижной пены, в результате поверхность контакта фаз резко возрастает. По форме это цилиндрический аппарат с перфорированной тарелкой. Жидкий поглотитель через входной штуцер подаётся на эту тарелку, а под тарелку заходит запылённый газ. При прохождении через отверстия тарелки газ барботирует через слой жидкости, переводя её в подвижную пену, и в этой пене идёт интенсивное поглощение частиц пыли. Часть отработанной жидкости проваливается через решётку, а вторая часть уходит через сливной порог. При высокой запылённости газа можно установить две или три тарелки. Расход жидкости в барботажных колоннах составляет  $0,2 \div 0,3 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа. Гидравлическое сопротивление  $500 \div 1000 \text{ Па}$ . Степень улавливания пыли с размером частиц  $5 \text{ мкм}$  составляет  $80 \div 90 \%$ . Требуется поддержание постоянного расхода газа, так как иначе нарушится работа тарелки.

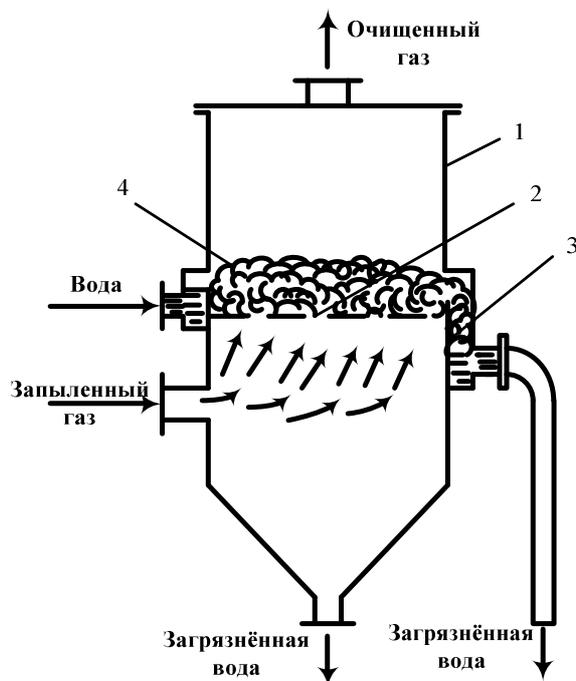


Рис. 5.19. Барботажный (пенный) пылеуловитель:  
 1 – корпус, 2 – барботажная тарелка,  
 3 – сливной патрубок, 4 – слой подвижной пены

**Скрубберы Вентури** (рис. 5.20). В основу работы этого аппарата положен **эффект Вентури**: явление уменьшения давления в потоке жидкости или газа, когда этот поток проходит через суженный участок трубы. Они применяются для очистки газов от мелких частиц пыли, которым для проникновения в капли жидкости надо сообщить дополнительную энергию. Понятно, что это потребует дополнительных затрат: и капитальных (усложнение аппаратного оформления процесса), и эксплуатационных (возрастание энергозатрат). Запылённый газ вводится через сопло в трубу Вентури. Скорость газа в сопле достигает 100 м/с. За счёт возникшего разрежения в сопло всасывается вода. Происходит столкновение двух потоков: воды и газа. За счёт высокой скорости газа происходит коагуляция пылинок и капель воды. В **конфузоре**<sup>15</sup> газ за счёт сужения потока ускоряется, его давление падает. В **диффузоре**<sup>16</sup> трубы Вентури скорость снижается до

<sup>15</sup> Конфузор – часть канала, в которой происходит плавное сужение. Скорость движения потока при этом увеличивается, а статическое давление падает.

<sup>16</sup> Диффузор – часть канала, в которой происходит плавное расширение потока. Скорость при этом падает, а статическое давление возрастает.

20 м/с. Поток поступает далее в циклонный сепаратор, где под действием ЦБС происходит отделение капель жидкости от газового потока. На нашем рисунке применена также схема повторного использования воды, т.е. её рекуперация. Суспензия из циклона направляется в отстойник. Шлам выводится снизу, а осветлённая вода поступает в промежуточную ёмкость. Сюда же поступает свежая вода для подпитки. Далее вода возвращается в процесс.

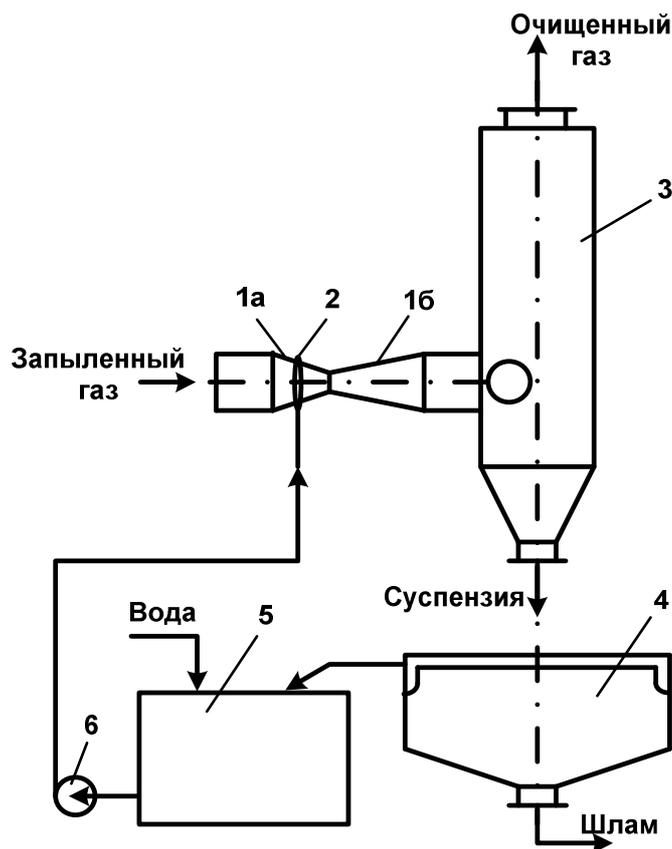


Рис. 5.20. Схема очистки газа с применением скруббера Вентури:

- 1 – труба Вентури (1а – конфузор, 1б – диффузор),
- 2 – распределительное устройство, 3 – циклонный сепаратор,
- 4 – отстойник для суспензии, 5 – промежуточная ёмкость, 6 – насос

На рис. 5.21 показана конструкция скруббера, в которой аппарат объединён с трубой Вентури [10].

Для эффективной работы скруббера Вентури газ должен быть предварительно охлаждён и насыщен водяным паром. Иначе в трубе Вентури будет происходить испарение самых мелких капель жидкости, которые больше всего нужны для улавливания пыли.

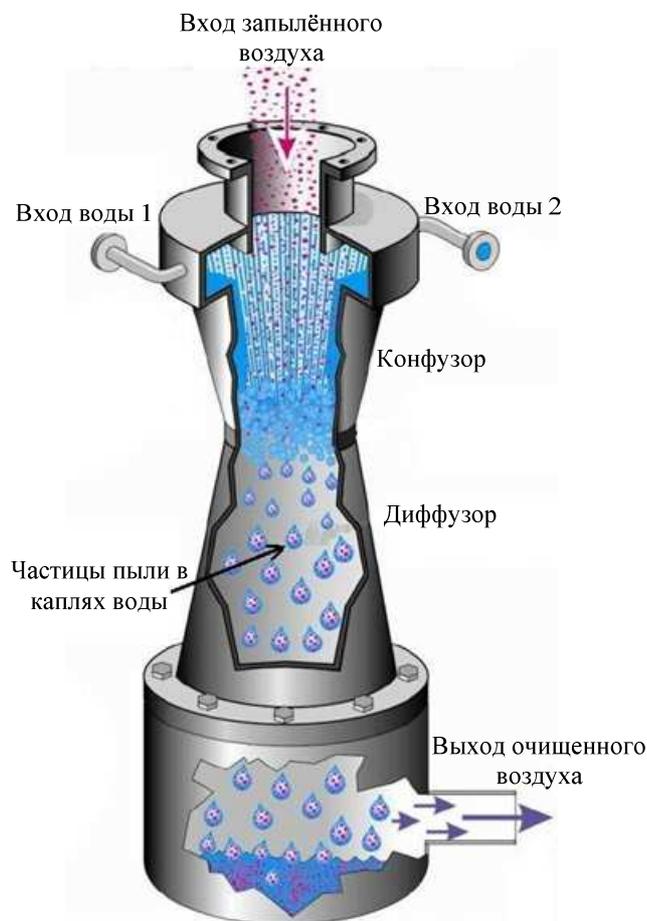


Рис. 5.21. Скруббер Вентури [10]

Расход воды в скрубберах Вентури довольно высок:  $0,7 - 3 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3$  газа. Гидравлическое сопротивление тоже значительно –  $3000 - 7000 \text{ Па}$ . Но степень улавливания частиц пыли размером  $1 \div 2 \text{ мкм}$  и тумана  $0,2 \div 1 \text{ мкм}$  составляет  $95 \div 99 \%$ .

## 5.7. ВЫБОР СПОСОБА ОТДЕЛЕНИЯ ПЫЛИ

При выборе метода очистки газа и его аппаратного оформления приходится учитывать множество факторов, которые можно разделить на группы.

Первая группа факторов – это качество разделения. Оно может быть вызвано требованиями:

- экологии (обеспечение чистоты выбросов);
- технологии (например, защита оборудования от эрозии);
- ценностью взвешенных твёрдых частиц или частиц жидкости.

Вторая группа факторов – это свойства разделяемой системы:

- концентрация частиц в газе;
- распределение частиц по размерам;
- агрессивность газа;
- температура газа.

И третья группа – это технико-экономические показатели. Сюда обычно относят капитальные, т.е. разовые, и эксплуатационные, т.е. постоянные, затраты. Их оптимальное сочетание даёт минимум приведённых затрат.

При выборе метода разделения и его аппаратного оформления необходимо помнить, что рост эффективности очистки вызывает увеличение затрат. Например, электрофильтры и рукавные фильтры обеспечивают наилучшую очистку от пыли при небольших скоростях газа. А небольшая скорость предполагает большой объём аппарата. Большой объём – это большая металлоёмкость и высокие капитальные затраты. Эффективность разделения в циклонах и скрубберах Вентури тем выше, чем больше их гидравлическое сопротивление. Но высокое сопротивление предполагает значительные энергозатраты на его преодоление, т.е. возрастают эксплуатационные затраты.

В табл. 5.6 приведены усреднённые характеристики основных способов отделения пыли от потока газа, которые позволяют выбрать тот или иной метод.

Нетрудно установить, что самыми дешёвыми как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам являются пылеосадительные камеры и циклоны. Но они улавливают лишь крупные частицы. Поэтому их целесообразно применять или на производствах малой мощности для очистки от крупной пыли, или как первую степень очистки перед электрофильтрами или рукавными фильтрами, а также для защиты лопастей вытяжных вентиляторов от крупных частиц.

Электрофильтры обеспечивают высокую степень очистки, но требуют предварительной подготовки газа. Кроме того, они непригодны для отделения частиц с небольшим удельным сопротивлением.

Рукавные фильтры дают высокую степень очистки, но предполагают невысокую запылённость газа и определённую температуру. По капитальным затратам они дешевле электрофильтров, но затраты на эксплуатацию у них выше.

**Сравнительная характеристика различных способов удаления пыли  
из потока газа**

| Метод улавливания пыли<br>(аппараты) | Максимальное<br>содержание<br>пыли, кг/м <sup>3</sup> | Минимальный<br>размер частиц,<br>мкм | Степень<br>очистки, % | Гидравлическое<br>сопротивление,<br>Па |
|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------|--|
| Осадительные камеры                  | Не лимитируется                                       | 100                                  | 30÷40                 | 50                                     |
| Циклоны                              | 0,4   | 10                                   | 70÷95                 | 400÷700                                |
| Батарейные циклоны                   | 0,1   | 10                                   | 85÷95                 | 500÷800                                |
| Электрофильтры                       | 0,01-0,05   | до 0,01                              | 95÷99                 | 100÷200                                |
| Рукавные фильтры                     | 0,02  | 1                                    | 98÷99                 | 500÷2500                               |
| Центробежные скрубберы               | 0,05  | 2                                    | 90÷95                 | 400÷800                                |
| Барботажные пылеуловители            | 0,3   | 5                                    | 80÷99                 | 500÷1000                               |
| Скрубберы Вентури                    | 0,05  | 1                                    | 95÷99                 | 3000÷7000                              |

Аппараты мокрой очистки эффективны для очистки газа от пыли средних размеров. Они просты в изготовлении, имеют невысокую стоимость и небольшие затраты на обслуживание. Но их применение связано с расходом воды, а это предполагает серьёзную защиту от коррозии. Кроме того, если частицы пыли имеют высокий класс опасности, т.е. представляют угрозу для окружающей среды, необходима дополнительная аппаратура для их выделения из жидкой фазы.

## 6. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТАТЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ГОМОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Для удаления гомогенных примесей из газов используются следующие методы:

- 1) абсорбция;
- 2) адсорбция;
- 3) конденсация;
- 4) термическое обезвреживание;
- 5) каталитическое обезвреживание.

## 6.1. АБСОРБЦИЯ

Абсорбция – это процесс избирательного поглощения компонента из газовых смесей жидким поглотителем, который называется **абсорбентом**. Абсорбция относится к процессам массопередачи и изучается в курсе «Процессы и аппараты защиты окружающей среды».

Для проведения процесса поглощения целевого компонента, в первую очередь, необходимо подобрать абсорбент. Это одна из сложных задач на пути реализации процесса, так как к абсорбенту предъявляются многочисленные требования:

- 1) высокая поглотительная способность только целевого компонента;
- 2) возможность извлечения поглощённого вещества при изменении внешних условий (десорбция);
- 3) низкое давление пара, предотвращающее испарение и унос абсорбента потоком газа;
- 4) доступность и по возможности низкая стоимость;
- 5) пожаро- и взрывобезопасность.

В абсолютном большинстве случаев абсорбент химически реагирует с целевым компонентом с образованием нового соединения. Такую абсорбцию принято называть **хемосорбцией**, в отличие от **физической абсорбции**, когда химической реакции не происходит. Сразу следует сказать, что в абсолютном большинстве случаев в промышленности используется именно хемосорбция.

Абсорбция, как правило, обратима. Обратный процесс называют **десорбцией**. В ходе десорбции достигаются две задачи:

- 1) происходит регенерация абсорбента и возврат его в цикл;
- 2) выделяется целевой компонент в чистом виде.

Известно, что **с повышением давления и понижением температуры растворимость газов в жидком поглотителе возрастает**. Отсюда следует, что процесс абсорбции необходимо вести при повышенном давлении и пониженной температуре, а обратный процесс – десорбцию – при пониженном давлении и повышенной температуре.

Для расчёта процесса абсорбции необходимо располагать данными по равновесию между жидкой и газовой фазами. Эти данные, как правило, получают опытным путём. Приводятся они в специальной литературе. В некоторых случаях можно провести расчёт равновесных составов фаз по закону Генри.

Принципиальная схема абсорбционной установки показана на рис. 6.1.

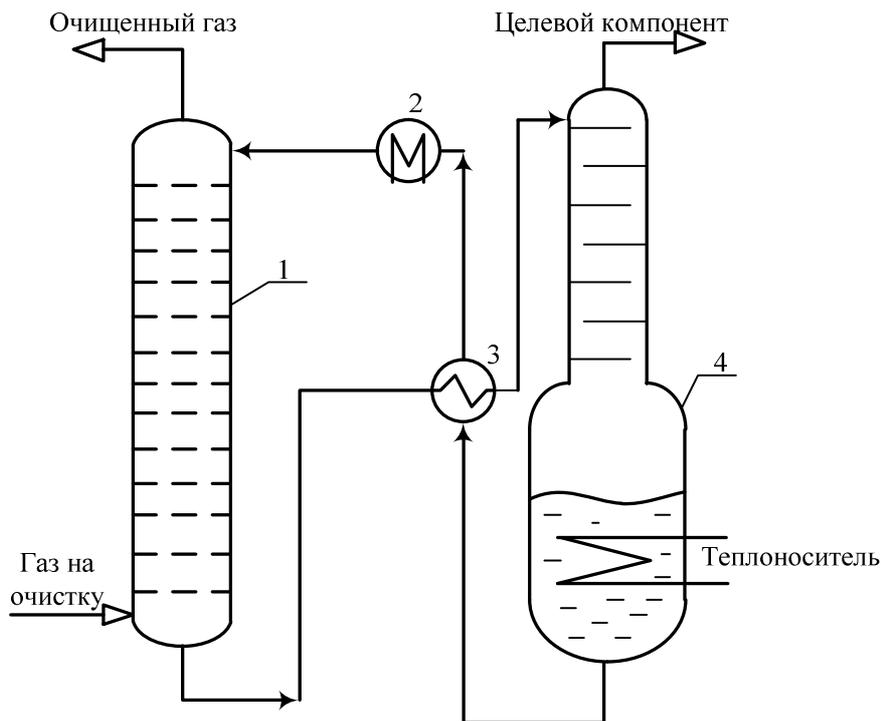


Рис. 6.1. Принципиальная схема абсорбционной установки:

1 – тарельчатый абсорбер, 2 – холодильник абсорбента,  
3 – рекуперативный теплообменник, 4 – десорбер

Для расчёта абсорбционной установки необходимы следующие исходные данные (данные на проектирование):

- 1) расход подлежащего очистке газа;
- 2) давление и температура этого газа;
- 3) начальная концентрация целевого компонента в газе;
- 4) конечная концентрация целевого компонента.

Кроме того, должен быть рекомендован абсорбент.

В ходе проектирования находятся следующие величины:

- 1) расход абсорбента;
- 2) конечная концентрация целевого компонента в абсорбенте;
- 3) тип принятых контактных устройств;
- 4) высота колонны;
- 5) диаметр колонны;
- 6) гидравлическое сопротивление аппарата;
- 7) затраты теплоты на десорбцию;
- 8) размеры и устройство десорбера.

В технологии очистки газовых выбросов абсорбция применяется для улавливания следующих загрязнителей:

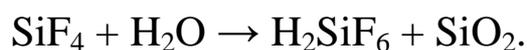
- 1) диоксид серы из продуктов сгорания органического топлива (см. главу 9);
- 2) сероводород из состава углеводородных газов в нефте- и газопереработке (см. главу 8);
- 3) оксиды азота;
- 4) галогены и их соединения;
- 5) оксид углерода.

Распространёнными поглотителями NO<sub>x</sub> являются растворы соды, едкого натра и карбоната аммония, известковое молоко и пр. Процесс очистки от оксидов азота протекает в две стадии: сначала оксиды азота взаимодействуют с водой с образованием кислот, затем происходит нейтрализация кислот щелочами. Образующиеся при этом растворы азотнокислых солей могут быть использованы в промышленности и сельском хозяйстве. Однако их переработка, в частности концентрирование, и транспортировка вызывают определенные трудности. Весьма важным недостатком абсорбционных методов щелочными растворами является невысокая эффективность (70÷85 %), поэтому концентрация оксидов азота в очищенных газах значительно превышает ПДК и требуется многократное их разбавление.

Поэтому для удаления оксидов азота обычно применяются другие способы, например, селективное каталитическое или некаталитическое восстановление.

Абсорбцию успешно применяют для очистки газов от галогенов. Фторсодержащие газы образуются при электролитическом производ-

стве алюминия и при переработке природных фосфатов в фосфорные удобрения. Эти газы содержат в своём составе фторид водорода HF и тетрафторид кремния SiF<sub>4</sub>. Для улавливания этих соединений применяют воду и водные растворы щелочей и солей. При растворении HF в воде происходит его гидратация и диссоциация растворённых молекул. Тетрафторид кремния растворяется в воде с образованием кремнефтористоводородной кислоты H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>



Теоретически можно получить 32%-ный раствор кремнефтористоводородной кислоты, но при этом уменьшается движущая сила процесса. Поэтому на практике процесс ведут до получения на выходе из абсорбера 10-22%-ного раствора. Степень поглощения при этом достигает 90÷95 %. Образовавшуюся кремнефтористоводородную кислоту перерабатывают в кремнефториды и фториды, в том числе плавиковую кислоту.

Во многих производствах образуются отходящие газы и вентиляционные выбросы, содержащие хлор, хлорид водорода, хлорорганические соединения. В первую очередь, это процессы получения элементарного хлора и щелочей электролизом поваренной соли, металлического магния электролизом его хлорида, соляной кислоты, хлорсодержащих неорганических и органических соединений. В последнее время источником выделения хлорида водорода стали установки по сжиганию хлорсодержащих отходов, например, поливинилхлорида (ПВХ).

В качестве абсорбента для улавливания хлора наиболее эффективно применение водного раствора гидроксида натрия NaOH с концентрацией 100÷150 г/л и водной суспензии гидроксида кальция (известковое молоко) Ca(OH)<sub>2</sub> (100÷110 г/л). В ходе процесса протекают реакции



Образующиеся в процессе хлораты (гипохлориты) могут быть использованы в процессах обеззараживания сточных вод.

При использовании известкового молока степень поглощения невысока, но при этом не требуется защиты оборудования от коррозии.

При применении щёлочи эффективность возрастает, достигая 90÷98 %, но стоимость очистки существенно возрастает.

Имеются сведения о применении в качестве абсорбента для поглощения хлора тетрахлоридов углерода  $\text{CCl}_4$  и титана  $\text{TiCl}_4$ . На некоторых предприятиях цветной металлургии применяется водный раствор хлорида железа (II)  $\text{FeCl}_2$ , который получают растворением железной стружки в соляной кислоте. Образующийся в результате абсорбции хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  является товарным продуктом.

Очистка отходящих газов от хлористого водорода основана на его прекрасной растворимости в воде. Добавление в воду щёлочи повышает эффективность процесса. Имеется опыт эксплуатации как насадочных, так и тарельчатых абсорберов. В насадочных при плотности орошения  $5,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , высоте насадки 12,7 м, начальной концентрации хлорида водорода  $4 \text{ г/м}^3$  степень поглощения достигает 88 %. Дальнейшее увеличение плотности орошения не повышает эффективность улавливания, приводя лишь к снижению концентрации соляной кислоты на выходе. Основным недостатком процесса очистки водой является образование тумана соляной кислоты.

Применение водных растворов  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для абсорбции хлористого водорода позволяет повысить эффективность очистки и одновременно нейтрализовать образующиеся стоки. Наиболее дешёвым из этих абсорбентов является гидроксид кальция (известковое молоко).

Очистка соединений брома от молекулярного брома ( $\text{Br}_2$ ) применяется при их извлечении из морской воды, а также при производстве бромпроизводных продуктов. В качестве абсорбента используют растворы бромидов, соды, известкового молока. Процесс проводят до накопления в жидкой фазе 150 – 200 г/л брома в виде бромидов, гипобромидов и броматов. Отработанный абсорбент регенерируют острым паром, бром конденсируют и выводят на дальнейшую переработку.

Высокую эффективность обеспечивает применение в качестве абсорбента бромистого железа:



Процесс проводят в насадочном абсорбере с рециркуляцией поглотителя до тех пор, пока 80÷90 %  $\text{Fe}^{2+}$  не окислится до  $\text{Fe}^{3+}$ . Затем раствор заменяют свежим. Окисленное железо восстанавливают до  $\text{Fe}^{2+}$  железными стружками, после чего раствор упаривают, охлаждают и кристаллизуют бромид железа (II). Достоинством метода является полная рекуперация продуктов и отсутствие сточных вод. Недостаток – значительный расход теплоты на упаривание и расход железных стружек.

## 6.2. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – это процесс поглощения вещества из газовой или парогазовой смеси твёрдым поглотителем, который называется адсорбентом.

Адсорбция имеет много общего с абсорбцией: в обоих процессах поглощается компонент из газа, только в одном случае для поглощения используется жидкость, в другом – твёрдое вещество. Но есть и существенные различия:

- процесс адсорбции является периодическим, а процесс абсорбции – непрерывным;
- при абсорбции можно удалить значительную часть вещества, но не всё вещество, а при адсорбции удалить вещество можно практически полностью.

Отсюда область применения адсорбции: полное удаление целевого компонента. Многие загрязнители с сильным запахом обнаруживаются при концентрации 1/100 млрд, и вещество с такой исчезающе малой концентрацией необходимо уловить. Такие задачи возникают:

- 1) в химической и перерабатывающей промышленности для улавливания вредных и ядовитых примесей;
- 2) в пищевой промышленности для удаления запахов при переработке кофе, рыбы, вытапливании сала, жарении, производстве табачных изделий, пива и т.д.

Также адсорбция применяется для улавливания паров растворителей при нанесении клеевых составов, покраске, производстве пороха, для улавливания радиоактивных веществ (радона и йода) из воздуха атомных электростанций.

Есть и ещё одна область применения адсорбции – концентрирование примесей перед их сжиганием (см. раздел 6.4). При сжигании приходится нагревать огромные массы газа с очень малыми концентрациями загрязнителей. Это требует больших затрат энергии. Экономичность процесса дожигания можно значительно повысить за счёт адсорбционного концентрирования загрязнений. Газ пропускают через слой адсорбента, вредная примесь поглощается, затем проводят десорбцию горячим воздухом. Он выдувает примесь и уходит на дожигание. При этом концентрация увеличивается в 40 и более раз. Наибольший экономический эффект будет при концентрации загрязнений от 20 до 100 млн<sup>-1</sup>.

Имеется успешный опыт применения адсорбции для очистки вентиляционного воздуха канализационных насосных станций (КНС) с низким исходным содержанием сероводорода как основного компонента (менее 10 мг/м<sup>3</sup>) и примесями других неприятно пахнущих одорантов. В качестве сорбента используется импрегнированный активированный уголь АУ-644, который прошёл успешные испытания на Аксарайском газоперерабатывающем заводе (Астраханская область). В течение 9 месяцев обеспечивается степень очистки газа от сероводорода и других неприятно пахнущих углеводородов на 99 %. Учитывая повсеместное распространение КНС с неприятно пахнущими выбросами, метод может с успехом применяться как для крупных городов, так и для небольших населенных пунктов для создания благоприятных условий в районах проживания населения.

Адсорбцию делят на два вида: физическую и химическую, или хемосорбцию. В практике защиты воздушного бассейна используются оба вида. Отличие их в том, что физическая адсорбция обратима и предполагает регенерацию адсорбента и рекуперацию поглощённого вещества, а хемосорбция необратима, поэтому адсорбент должен иметь низкую стоимость.

По химическому составу адсорбенты делятся на углеродные и неуглеродные. Углеродные – это главным образом активированные угли, а также углеродные волокнистые материалы. Неуглеродные – это силикагели, алюмогели, цеолиты.

**Активированные (активные) угли** получают в России сухой перегонкой древесины, каменного угля, костей от мясной промышленности. В США для этих целей используют скорлупу кокосовых орехов, персиковые косточки и другие растительные отходы. При сухой перегонке происходит удаление летучих соединений и смол. После этого уголь прокаливают при  $800\div 900$  °С, в результате поры освобождаются от смолистых соединений. Можно активировать угли экстракцией органическими растворителями. У углей полидисперсная пористая структура, т.е. есть поры всех размеров: макропоры, переходные поры и микропоры.

**Макропоры** – наиболее крупные поры, их радиус  $1000\div 2000$  Å (1 ангстрем =  $10^{-10}$  м, а 1 микрон =  $10^{-6}$  м). Это слишком большие поры, их адсорбционная активность равна активности непористых углеродных веществ. Поэтому адсорбция на поверхности макропор не имеет практического значения, а нужны они лишь как транспортные каналы, по которым молекулы доходят вглубь зерна. Объём макропор  $0,2\div 0,8$  см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность  $0,5\div 2$  м<sup>2</sup>/г – это очень мало.

**Переходные поры** – поры радиусом от 16 до 1000 Å. Они заполняются в результате капиллярной конденсации пара вещества, т.е. участвуют в процессе адсорбции, но вклад их незначителен. В адсорбционном отношении эти поры, как и макропоры, ведут себя как непористые угли. Их назначение, как и макропор, обеспечивать транспорт молекул адсорбтива в микропоры. Объём переходных пор до  $0,1$  см<sup>3</sup>/г, а удельная поверхность до  $70$  м<sup>2</sup>/г.

**Микропоры** имеют размер  $15\div 16$  Å. Их размер соизмерим с размерами адсорбируемых молекул. Во всём объёме микропор существует адсорбционное силовое поле, которое и удерживает молекулы вещества, но электрический градиент отсутствует, т.е. поле **неспецифично**, поэтому ориентировать и притягивать полярные молекулы оно не может. Уголь поэтому является неселективным адсорбентом. Положительным свойством угля как неселективного адсорбента является его способность работать с влажными газовыми потоками. Удельная поверхность микропор огромна:  $600\div 1700$  м<sup>2</sup>/г, объём  $0,4\div 0,5$  см<sup>3</sup>/г.

Поглотительная способность активированных углей очень большая. Недостаток углей – невысокая механическая прочность и горючесть.

Согласно ГОСТу активные угли выпускаются нескольких типов:

– для улавливания газов и паров в рекуперационных установках, для разделения или очистки газов. Такие угли должны иметь высокую механическую прочность, малое аэродинамическое сопротивление и низкую удерживающую способность. Сюда относят марки АР-3, АРТ, АРТ-2, СТК-3. Активность по бензолу статическая примерно 135 г/л, динамическая 115 г/л;

– осветляющие активные угли предназначены для поглощения растворённых веществ, для обесцвечивания (осветления) растворов. Область применения: пищевая промышленность (производство растительных масел, сахара-рафинада, элитных сортов водок) и фармацевтическая промышленность. Такие угли нет смысла делать в виде гранул, лучше использовать тонкоизмельчённый порошок. Их основные марки АГС-4, МД, ОС;

– активированные угли газового типа, предназначенные для улавливания малых концентраций адсорбтива из газов, паров и жидкостей, т.е. для тонкой очистки. Кроме того, их используют как матрицу для катализаторов. Их марки: АГ-2, АРД, СКТ.

**Силикагель** – обезвоженный гель кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Его получают обработкой раствора силиката натрия (жидкое стекло) серной кислотой. Образуется гель, который промывают водой и сушат до влажности 5÷7 %. Получившийся продукт имеет неравномерное распределение заряда, т.е. полярен, поэтому обладает селективностью и используется для улавливания полярных соединений. Является прекрасным осушителем. Неполярные соединения, например пары углеводородов, практически не сорбирует. Удельная поверхность силикагеля колеблется в пределах 400÷770 м<sup>2</sup>/г. Различные марки силикагелей выпускаются как в виде частиц неправильной формы с размером 0,2÷7 мм, так и гранулированные с размером 2÷7 мм. Достоинства силикагеля: негорючесть, высокая механическая прочность.

**Алюмогели** получают термической обработкой гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при температуре 600÷1000 °С. Их используют для

осушки газов, очистки минеральных масел, но главным образом как основу для производства катализаторов. Удельная поверхность алюмогелей  $200 \div 400 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Цеолиты** (молекулярные сита) – это минералы, которые являются водными алюмосиликатами, содержащими оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов. Они имеют регулярную структуру пор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул адсорбтива. Главная их особенность в том, что поры соединены проходами определённого диаметра, через которые проходят только молекулы меньшего размера. Получается, что можно как бы просеивать молекулы, отсюда другое название цеолитов – *молекулярные сита*. Размер зёрен цеолитов  $1 \div 5 \text{ мм}$ .

**Равновесие при адсорбции.** Для расчёта любого массообменного процесса необходимы данные по равновесию. В нашем случае это зависимость статической активности адсорбента  $a_c^*$  по отношению к какому-либо веществу от концентрации этого вещества в газовой фазе  $y$ , т.е. зависимость  $a_c^* = f(y)$ . Эту зависимость называют **изотермой адсорбции**. Иногда данные по равновесию удаётся найти в справочной литературе, но гораздо чаще эту зависимость приходится рассчитывать. Согласно теории Эйкена и Поляни, располагая изотермой адсорбции пара стандартного вещества при температуре  $T_1$ , можно вычислить изотерму адсорбции пара другого вещества при температуре  $T_2$ . Для вычисления величин адсорбции служит формула

$$a_2^* = \frac{a_1^* V_1}{V_2}, \quad (6.1)$$

где  $a_1^*$  – ордината изотермы стандартного вещества,

$a_2^*$  – ордината определяемой изотермы,

$V_1, V_2$  – молярные объёмы стандартного и исследуемого вещества в жидкой фазе.

Напомним, что молярный объём определяется по формуле

$$V = \frac{M}{\rho}, \quad (6.2)$$

где  $M$  – молярная масса вещества,

$\rho$  – плотность жидкости.

Влияние температуры и давления на равновесие хорошо известно: с ростом давления и понижением температуры активность адсорбента увеличивается и наоборот.

**Десорбция.** Процесс адсорбции отличается от других массообменных процессов тем, что является неустановившимся: имеет начало и конец. Что делать, когда конец наступил, адсорбент отработал? Тут всё решают экономика и экология.

Можно направлять отработанный адсорбент в отход и заменять его новым. Такой путь возможен, если количество адсорбата невелико или процесс замены проводится редко. Понятно, что стоимость свежего адсорбента должна быть меньше затрат на его регенерацию. Если адсорбат не является токсичным или канцерогенным веществом и если он нерастворим в воде, то адсорбент можно вывезти на полигон для захоронения. В противном случае его сжигают.

Для выделения поглощённого вещества (адсорбата) и регенерации адсорбента используют десорбцию. Её можно осуществить следующими методами:

1) нагревание адсорбента до температуры выше температуры кипения адсорбата (так регенерируют адсорбент в лаборатории кафедры ХТиПЭ СамГТУ);

2) вакуумирование, если при нагревании адсорбента начинается разложение адсорбата;

3) продувка инертным газом (снова получаем газовый поток с адсорбтивом, который поглощали);

4) вытеснение адсорбата другим веществом, которое поглощается лучше;

5) комбинация названных способов.

На практике главным образом применяется вытеснение адсорбата водяным паром (отпарка). При этом одновременно происходит и нагревание адсорбента. После проведения процесса получается смесь конденсата водяного пара и адсорбата. Эта смесь может быть гомогенной или гетерогенной. В любом случае её надо разделять, так как

адсорбат дорог или токсичен, это самостоятельная проблема. После пропарки адсорбент, во-первых, насыщен водяным паром, во-вторых, горячий, поэтому его продувают горячим воздухом, а затем охлаждают. В последнее время от охлаждения стали отказываться: в большинстве случаев сразу пускают холодный газ на очистку.

**Аппаратурное оформление процесса.** В мировой практике используют три способа организации процесса адсорбции: на стационарном слое, в движущемся слое и в кипящем слое. Разновидностью первого способа является адсорбция со сменными контейнерами адсорбента, которые уничтожаются. На отечественных производствах применяется только адсорбция на стационарном слое с регенерацией, хотя в литературе подробно описываются и процессы с псевдооживлением, и адсорберы с движущимся слоем.

Для расчёта процесса обычно задан объёмный расход очищаемого газа, концентрация адсорбтива в нём, температура и давление, требуемая степень поглощения.

В ходе расчёта необходимо определить тип адсорбента, геометрические размеры аппарата, число аппаратов, составить график работы аппаратов в режиме адсорбции, десорбции, продувки и охлаждения, рассчитать потребность в адсорбенте, водяном паре, воздухе и предусмотреть схему извлечения адсорбата из пропарочного конденсата.

**Область применения адсорбции для очистки газовых выбросов.** В своём классическом варианте адсорбция применяется для улавливания паров летучих растворителей. Рентабельность процесса зависит от начальной концентрации паров. В табл. 6.1 приведены нижние пределы содержания растворителя в газе, при которых обеспечивается рентабельность рекуперации. Эти данные отражают только экономическую сторону возврата вещества и не учитывают размер причиняемого ущерба окружающей среде. Кроме того, при изменении стоимости уловленного растворителя будут изменяться и нижние пределы содержания вещества в выбросах, т.е. то, что вчера было невыгодно, сегодня становится экономически привлекательным.

**Нижние пределы содержания паров растворителей**

| Растворитель | C, г/м <sup>3</sup> | Растворитель     | C, г/м <sup>3</sup> |
|--------------|---------------------|------------------|---------------------|
| Ацетон       | 3,0                 | Метиленхлорид    | 2,0                 |
| Бензин       | 2,0                 | Сероуглерод      | 6,0                 |
| Бензол       | 2,0                 | Тетрахлоруглерод | 4,5                 |
| Бутилацетат  | 1,5                 | Толуол           | 2,0                 |
| Ксилол       | 2,1                 | Трихлорэтилен    | 1,8                 |
| Метилацетат  | 2,1                 | Этиловый спирт   | 1,8                 |

Для очистки газов от неорганических веществ (оксиды азота, серы, соединения галогенов, сероорганика) целесообразно применять хемосорбцию. В качестве поглотителей используют природные вещества (торф, оксиды марганца, алюминия, железа, известняк, доломит и другие минералы).

### **6.3. ПРИМЕНЕНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Если газ содержит пары какого-либо вещества и температура этого газа близка к точке росы, то можно попытаться применить конденсацию для удаления пара этого вещества. Напомним, что температурой точки росы какого-либо вещества называется та температура, охлаждаемая до которой газ становится насыщен паром этого вещества.

Метод конденсации эффективен в тех случаях, когда:

- 1) температура газа близка к температуре точки росы;
- 2) температура точки росы не очень низка.

Это справедливо для органических соединений с достаточно высокими температурами кипения при обычном давлении: тогда не требуются особо низкие температуры, и в качестве хладагента можно применять воду и воздух как наиболее дешёвые. Если же растворитель легколетуч, то можно попытаться использовать двухстадийное охлаждение: сначала водой, затем каким-либо низкотемпературным хладагентом.

Тут надо отметить, что охлаждение до температур даже чуть ниже температуры окружающей среды – очень дорогой процесс, так как

на генерирование холода расходуется много энергии, поэтому метод конденсации применяется довольно редко из-за высоких эксплуатационных затрат. Капитальные затраты при этом способе будут, как правило, незначительны, если источник холода имеется. Если же эффективного хладагента нет, то и капитальные затраты будут высокими из-за необходимости приобретения холодильной машины.

Есть ещё одно существенное ограничение метода: понятно, что методом конденсации можно удалить только часть паров загрязнителя, и также понятно, что эта часть будет тем больше, чем ниже температура используемого хладагента. Поэтому метод нельзя применять для удаления опасных или ядовитых органических соединений.

Конденсацию можно использовать как предварительный метод для выделения части ценных соединений, после которого будет применён другой метод. Этот метод также можно рекомендовать в том случае, если поток газа не выбрасывается, а возвращается снова в процесс или направляется на дожигание. Кроме того, мы только что рассмотрели процесс адсорбции и знаем, что для него очень желательна низкая температура, а если очищаемый поток газа в любом случае подвергается охлаждению, то почему бы не попытаться сконденсировать часть целевого компонента.

В ходе расчёта процесса конденсации в первую очередь надо определить температуру точки росы. Это делается на основе известной зависимости: парциальное давление пара должно быть равно давлению насыщенного пара данного вещества

$$P_{y_n} = p_i = P_i, \quad (6.3)$$

где  $P$  – общее давление;

$P_i$  – давление насыщенного пара;

$p_i$  – парциальное давление целевого компонента;

$y_n$  – молярная доля целевого компонента в паре.

Расчёт проводится методом линейной интерполяции: задаётся температура, находится давление пара вещества и проверяется выполнение равенства. Такой расчёт называется определением температуры **начала конденсации** компонента.

Далее необходимо найти ту температуру, до которой нужно охладить газ. Для этого нужно задаться конечной концентрацией целевого компонента после проведения процесса  $u_k$ . Обычно эта величина определяется санитарными нормами. Расчёт проводится также методом линейной интерполяции, но теперь это будет **температура конца конденсации**.

**Аппаратурное оформление процесса.** Конденсацию можно проводить как в теплообменниках смешения, так и в поверхностных аппаратах. Принцип очень простой: если конденсируемое вещество смешивается с хладогентом, то нужен кожухотрубчатый аппарат, если же не смешивается, то можно применять конденсаторы смешения.

#### 6.4. ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ

Это метод термического обезвреживания газовых выбросов путём окисления примесей до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Его наиболее целесообразно применять для удаления углеводородов, что и делается на НПЗ и родственных предприятиях.

На стадии проектирования системы термического окисления должны быть известны следующие параметры:

- природа источника;
- объёмный расход;
- температура;
- давление;
- состав;
- теплота сгорания (её можно выразить в процентах от величины нижнего предела воспламеняемости НПВ);
- содержание кислорода в газе (внутренний кислород);
- содержание конденсирующихся продуктов.

Процесс горения обычно проектируют без системы контроля. За основу расчёта берут некоторую скорость подачи загрязнённого воздуха в топку, обеспечивающую полноту сгорания примесей.

Процесс сжигания может быть организован с утилизацией теплоты продуктов сгорания или без использования этой энергии. От

этого зависит всё оформление процесса. Если источник поступления загрязнённого газа постоянный, то теплоту стараются утилизировать, например, для выработки водяного пара. Если же источник выбросов периодический, то организуется факельное хозяйство (рис. 6.2).



*Рис. 6.2.* Факельное хозяйство нефтеперерабатывающего завода

## **6.5. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Принцип каталитического обезвреживания основан на превращении вредных веществ в безвредные или легко удаляемые из газа соединения. Особенность каталитической очистки в том, что её можно применять при малых концентрациях вредных примесей. При этом достигается высокая степень очистки. Недостаток метода – могут образовываться новые, порой достаточно вредные вещества.

В зависимости от стадий, лимитирующих скорость реакции, различают три области протекания каталитических процессов: внешнедиффузионную, кинетическую и внутридиффузионную. Во внешнедиффузионной области скорость реакции определяется скоростью подвода вещества к поверхности катализатора. В области химической кинетики скорость реакции определяется обычным кинетическим

уравнением. Для внутридиффузионной области лимитирующей является скорость массопередачи.

Суть процесса очистки газовых выбросов заключается в том, что на катализаторе происходит окислительное или восстановительное разложение токсичных примесей до безвредных – воды, азота, диоксида углерода. Оксиды азота, наоборот, восстанавливаются до азота.

Катализаторы сжигания – это металлы в элементарном состоянии (иногда оксиды или соли), нанесённые на матрицу – инертный носитель. Чаще всего это платина, палладий и другие металлы платиновой группы. Цена их весьма значительна, зато и степень очистки они обеспечивают очень высокую.

Катализаторы окисления гарантируют быстрое и полное протекание реакций при достаточно низких температурах, причем это горение будет беспламенным. Задача исследователей состоит в том, чтобы снизить температуру начала каталитического процесса. Приемлемой считается температура 350÷400 °С, хорошей 300 °С, а качественные современные катализаторы способны начать процесс при 250 °С.

Несмотря на относительно высокие первоначальные затраты, каталитический способ очистки имеет много преимуществ, в том числе и по сравнению с термическим дожиганием.

Во-первых, экономичность в эксплуатации:

- рабочая температура каталитического процесса существенно ниже температуры термического дожигания;

- более мягкие условия эксплуатации оборудования и, как следствие, более длительный срок его службы;

- многолетняя устойчивость катализатора (зафиксирована работа катализатора очистки вентиляционных выбросов в цехе участка покрытия лаком эмальпровода (очистка от паров растворителя) в течение 28 лет);

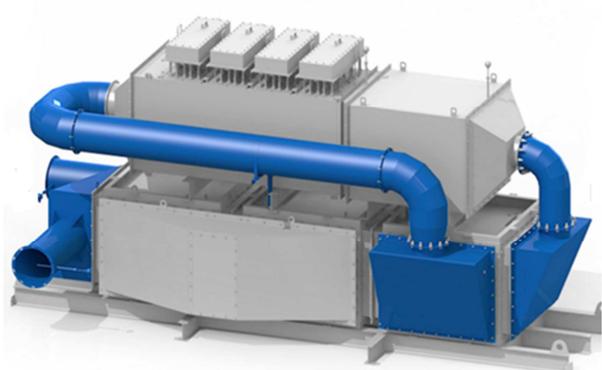
- возможность регенерации катализатора;

- возможность переработки катализатора с целью извлечения драгоценных металлов.

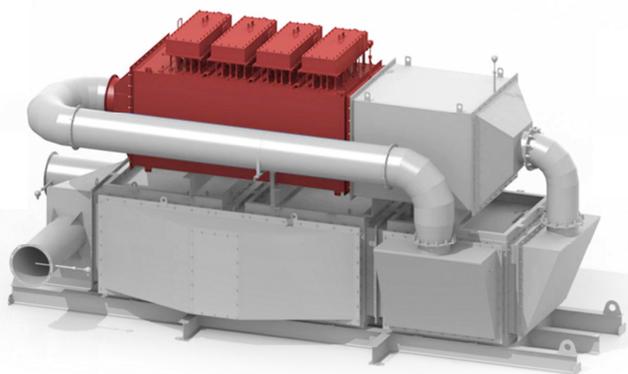
Во-вторых, использование каталитических технологий позволяет проводить очистку газовых выбросов с низкой концентрацией вредных

веществ, что невозможно при использовании термических методов. Кроме того, устойчивая работа катализаторов и надежность каталитических установок проверены многими годами эксплуатации. В Самарской области имеется успешный опыт эксплуатации каталитического обезвреживания выбросов предприятия «Пластик» в Сызрани.

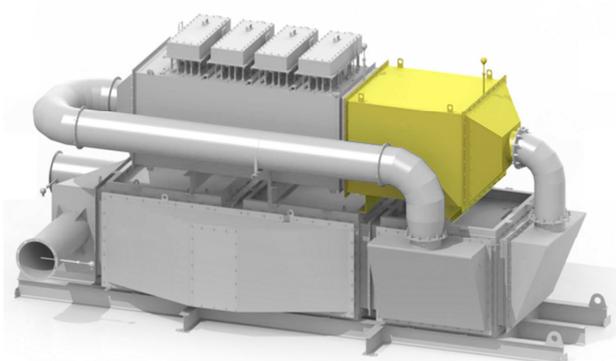
Интересные решения по очистке газовых выбросов от примесей вредных веществ предлагает пермская компания «ЭКАТ». На рис. 6.3 показаны модули установки УТК (установка термокаталитическая). Названные на рисунках модули выделены тёмным цветом. (Полноцветный вариант пособия находится на сайте [http://filippov.samgtu.ru/.](http://filippov.samgtu.ru/))



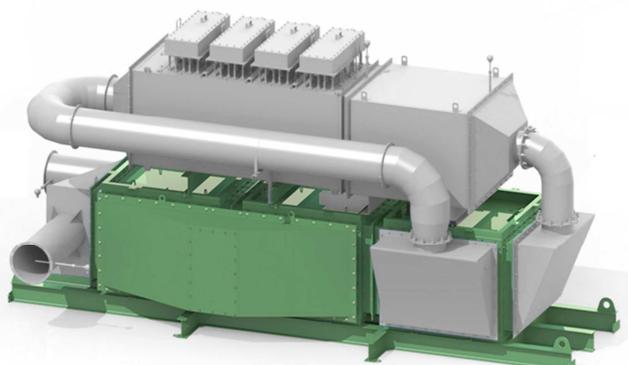
Воздуховод



Модуль нагрева



Каталитический модуль



Модуль рекуперации тепла

Рис. 6.3. Установка термокаталитической очистки газовых выбросов предприятия «ЭКАТ», г. Пермь

Особо следует сказать о главном загрязнителе воздуха городов – автомобильном транспорте. В выхлопных трактах всех современных

автомобилей устанавливают каталитические конверторы-нейтрализаторы. Их функция – восстановление оксидов азота до элементарного азота и использование выделившегося кислорода для доокисления монооксида углерода (угарного газа) до диоксида.

В выхлопе автомобиля содержится три основных и совершенно безвредных компонента: азот, водяной пар и диоксид углерода. Однако процесс горения несовершенен и, помимо безвредных веществ, при работе двигателя выделяются токсичные и вредные вещества. Этими веществами являются:

- углеводороды (СН<sub>x</sub>);
- оксиды азота (NO<sub>x</sub>);
- окись углерода (СО).

Эти компоненты необходимо превращать в безвредные, но один катализатор с этим не справляется, поэтому применяют трёхкомпонентные катализаторы – по одному на каждое из вредных веществ. Трёхкомпонентный катализатор представляет собой металлический корпус из нержавеющей стали, в котором находится «сотовая» конструкция или, реже, конструкция типа «керамические бусины». Сотовая конструкция бывает металлической или керамической и покрыта веществами-катализаторами, обычно это платина, родий или палладий. В последнее время на некоторых моделях начинают применять золото, так как оно дешевле других металлов-катализаторов платиновой группы. Керамическая конструкция более распространена, так как она дешевле, однако у такой конструкции есть большой минус – хрупкость: достаточно небольшого удара, чтобы керамические соты осыпались. В каталитических преобразователях используются два вида катализаторов: восстанавливающий и окислительный.

Восстанавливающий катализатор содержит платину и родий, чтобы уменьшить выбросы оксидов азота. Когда молекула оксида или двуокиси азота встречается с молекулами катализатора, от нее отделяется атом азота, высвобождая кислород. Атом азота же связывается с другим атомом азота, образуя газообразный азот.

Окислительный катализатор уменьшает количество несгоревшего топлива и окиси углерода путем их сжигания (окисления) с помо-

щью платины и палладия. Этот катализатор также помогает оксиду углерода вступить в реакцию с несгоревшим кислородом, образуя углекислый газ.

Каталитический нейтрализатор начинает работать только после нагревания – при пуске холодного двигателя (и некоторое время до его прогрева) нейтрализатор бездействует. При этом в атмосферу поступают вещества, которые не могут образоваться при нормальном горении, поэтому выхлоп пахнет весьма специфически. Но через несколько минут нейтрализатор прогревается и начинает работать, после чего странный запах пропадает.

Даже при правильной эксплуатации автомобильный катализатор со временем забивается нагаром и превращается в своеобразный «кирпич» в выхлопной системе, который необходимо удалить.

Внешний вид автомобильного каталитического нейтрализатора вредных компонентов выхлопа показан на рис. 6.4.



*Рис. 6.4.* Автомобильный каталитический нейтрализатор выхлопных газов

## **7. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ АВТОМОБИЛЬНЫМ ТРАНСПОРТОМ**

Автомобиль в России – это больше чем средство передвижения. Это символ. Автомобиль любят, его холят, о нём заботятся. На его приобретение тратят последние средства или даже покупают в кредит, порой не задумываясь о том, как будут расплачиваться. Автомобиль под окном – это мечта, которую очень просто осуществить. Любой мальчишка знает названия мировых автомобильных брендов и представляет себя сидящим за рулём «крутой тачки» и утопившим в пол педаль газа. Результат всем хорошо известен: это бесконечные пробки на дорогах, это проблемы с парковкой автомобиля (родилась и быстро стала крылатой фраза: «Велика Россия, а машину поставить негде»). Но это проблемы, которые видны всем, а есть еще проблемы, хорошо известные лишь специалистам в области охраны окружающей среды – это загрязнение автомобилем всего, что только можно загрязнить: воды, воздуха, почвы. В данном разделе мы поговорим о загрязнении автотранспортом воздушной среды, рассмотрим причины этого загрязнения и попытаемся выяснить, как его уменьшить.

### **7.1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА**

Видов транспорта существует несколько: железнодорожный, автомобильный, морской (речной) и воздушный. Каждый из них воздействует на окружающую среду, каждый имеет свои экологические проблемы, но самым «грязным» из этих видов является автомобильный транспорт. Автомобиль при своём движении выбрасывает в атмосферу большое количество загрязняющих веществ, многие из которых имеют высокий класс опасности. Заехав в автосервис на плановое техническое обслуживание, автомобиль становится источником образования большого числа отходов, из которых ни один не является инертным, а побывав на мойке, автомобиль образует третий вид отходов, негативно воздействующих на окружающую среду, –

стоки. Нельзя также забывать про проблему обеспечения автомобиля горючим. Каждому автомобилю необходимо залить в бак топливо, сырьём для производства топлива является нефть, а нефтяной комплекс – это сфера большой политики. Все войны последних лет так или иначе связаны с переделом нефтяного рынка. О нефти и её переработке пойдет речь в следующем разделе.

Подсчитано, что на долю автотранспорта приходится 87 % общего выброса в атмосферу ото всех видов транспорта. Железнодорожный транспорт даёт только 8 %, речной и морской 2 %, а воздушный – 1 %. Оставшиеся 2 % приходятся на дорожный комплекс.

Во всём мире наблюдается устойчивая тенденция роста числа автомобилей на душу населения. Россия здесь не только не отстаёт от других стран, но даже вырвалась в лидеры, однако, до ТОП-10 нам ещё далеко. Уровень автомобилизации в среднем по России составляет 317 машин на 1000 жителей. Это лишь 57 место, между Иорданией и Ливией.

Автомобильный транспорт принято делить на легковой, грузовой и автобусы (общественный). В России на долю легковых автомашин приходится 80 % всех загрязнений, 18 % – на грузовой парк, оставшиеся 2 % генерируют автобусы. Средний возраст автомобилей в России весьма солиден. Так, по данным аналитического агентства «Автостат», средний возраст легковых автомобилей на апрель 2015 г. составляет 12,4 года, а грузовых – 18,9 года. Понятно, что от таких «дедушек» и «бабушек» трудно ждать безвредного выхлопа.

По данным упомянутого выше агентства «Автостат», на 1 июля 2016 г. Самара занимает 21-е место в России по числу автомобилей: 309 на тысячу жителей. По этому показателю мы обогнали даже Москву, в которой 308 автомашин на тысячу человек. Лидирует же, как это ни странно, Камчатский край с его 482 машинами на тысячу человек.

Основная масса вредных веществ (80 %) выбрасывается автотранспортом в населённых пунктах. Сам автотранспорт получил название **подвижные источники загрязнения**, в отличие от стационарных источников. И эти подвижные источники имеют свои особенности:

- высокие темпы роста числа автомобилей;
- пространственная рассредоточенность;
- близость к жилым районам;
- более высокая по сравнению со стационарными источниками токсичность выбросов;
- сложность реализации средств защиты от загрязнений;
- низкое расположение источника загрязнения от земли, что вызывает накопление этих загрязнений и слабое рассеивание их ветром.

По видам используемого топлива автотранспорт делится на три группы:

- работающий на бензине (65÷70 %);
- работающий на дизельном топливе (28-30 %);
- работающий на газе (2 %).

В последнее время ведутся работы по созданию двигателей, работающих на водороде.

## **7.2. ОСНОВЫ УСТРОЙСТВА ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Без преувеличения можно сказать, что сердцем автомобиля является двигатель внутреннего сгорания (ДВС)<sup>17</sup>. Именно в нём происходит превращение внутренней энергии топлива в механическую энергию. Эта внутренняя энергия топлива высвобождается при его сгорании, поэтому нам очень важно установить, **что** сгорает и **как** сгорает. Именно здесь скрыта причина загрязнения воздушной среды автомобилями.

Для организации горения используются специальные камеры сгорания, которые имеют форму цилиндров и поэтому так и называются – «цилиндры». Количество этих цилиндров может быть различным – обычно их 4, реже 8, ещё реже 2. Чем больше число цилиндров, тем выше мощность двигателя.

---

<sup>17</sup> Раз есть двигатель **внутреннего** сгорания, то логично предположить, что должен быть и двигатель внешнего сгорания. Это действительно так: известен двигатель с внешним подводом теплоты, но здесь он не рассматривается.

В цилиндрах находятся поршни, которые перемещаются за счёт энергии сгорания топливо-воздушной смеси и передают выделившуюся энергию на коленчатый вал. Каждый цилиндр перемещается из нижней мёртвой точки (НМТ) в верхнюю мёртвую точку (ВМТ).

Для характеристики совершенства двигателя используется **степень сжатия**.

**Степень сжатия** – это отношение надпоршневого объёма в нижней мёртвой точке к надпоршневому объёму в верхней мёртвой точке. С увеличением степени сжатия рабочее тело в конце хода сжатия занимает меньший объём, давление и температура его повышаются, в результате процесс сгорания протекает быстрее и с меньшими потерями тепла. Повышение степени сжатия увеличивает мощность и улучшает топливную экономичность двигателя, однако оно ограничивается стойкостью топлива по отношению к детонации. Степень сжатия карбюраторных двигателей составляет 6,5–9,5 и выше, дизелей – 16–21.

Степень сжатия характеризует полноту использования рабочего объёма двигателя. Поэтому конструирование ДВС идёт по пути увеличения (**форсирования**) этого параметра. Первые серийные бензиновые двигатели имели степень сжатия 4, потом добились степени 6, потом 8, сейчас она составляет 12 и выше. Форсирование степени сжатия предъявляет специальные требования к бензину, т.е. нефтепереработчики вынуждены обслуживать интересы конструкторов автомобильных и авиационных бензиновых двигателей.

Степень сжатия часто путают с понятием «компрессия». Это не одно и то же: компрессией называют максимальное давление в цилиндре при движении поршня от нижней мёртвой точки к верхней. Компрессия измеряется в атмосферах, а степень сжатия имеет вид математического отношения, например, 10:1 (десять к одному) или просто 10.

Двигатели внутреннего сгорания делятся по способу воспламенения горючей смеси. Чтобы выделилась внутренняя энергия топлива, оно должно сгореть, а для начала горения необходимо его воспламенить. На заре автомобилизации конструирование двигателей автомо-

билей пошло по двум направлениям: двигатели с воспламенением горючей смеси от искры (бензиновые двигатели) и двигатели с воспламенением горючей смеси от сжатия (эти двигатели мы называем дизелями по имени их изобретателя Рудольфа Дизеля).

Чтобы образовать горючую смесь, необходимо перемешать пары бензина и воздух. Сделать это можно двумя способами. Первый, уходящий в прошлое, основан на использовании специального, очень сложного и капризного устройства – карбюратора. Во втором – современном способе – применяется так называемый отдельный электронный впрыск топлива в цилиндры с помощью инжекторов.

Классификация ДВС показана на рис. 7.1.

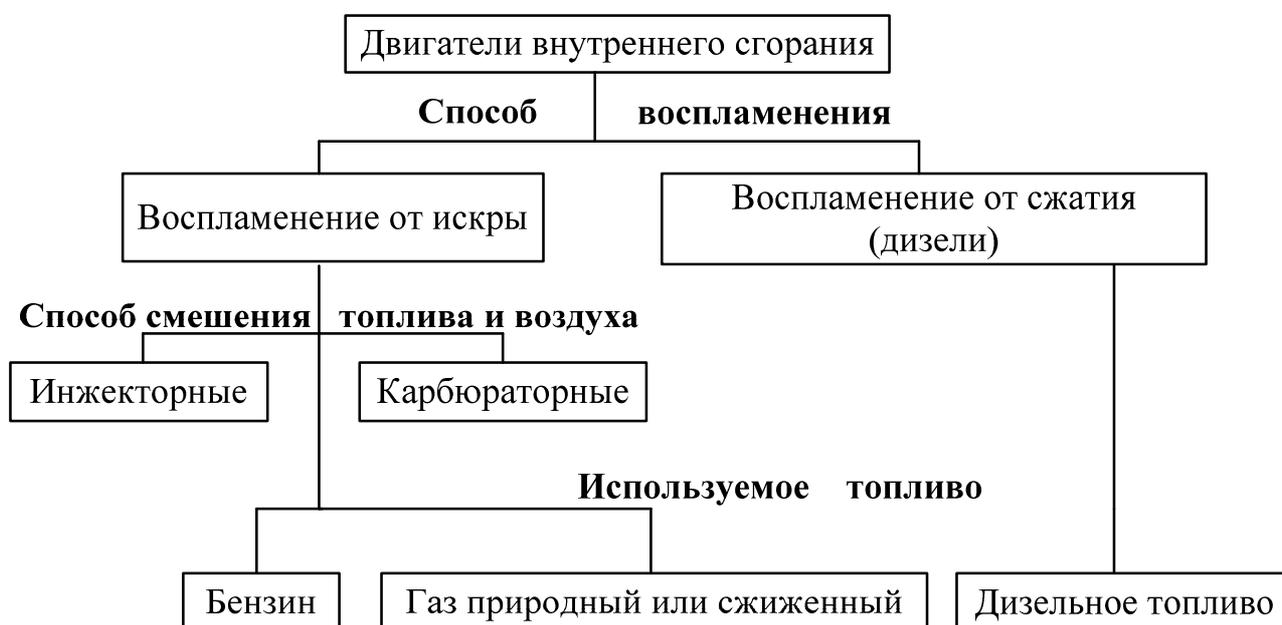


Рис. 7.1. Классификация двигателей внутреннего сгорания

### 7.3. ДВИГАТЕЛИ, РАБОТАЮЩИЕ НА БЕНЗИНЕ

Чтобы найти причины воздействия автомобиля на окружающую среду, необходимо изучить принцип его работы. Рассмотрим процессы, происходящие в бензиновом четырехтактном двигателе<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> Существуют ещё бензиновые **двухтактные** двигатели. Их особенность – довольно низкий КПД и невысокая масса, с этим связана область их применения: лодочные моторы, газонокосилки, мотопомпы, мотороллеры, т.е. устройства, где на первое место выходит масса силового агрегата.

В первом такте смесь паров топлива и воздуха поступает в цилиндр (рис. 7.2).

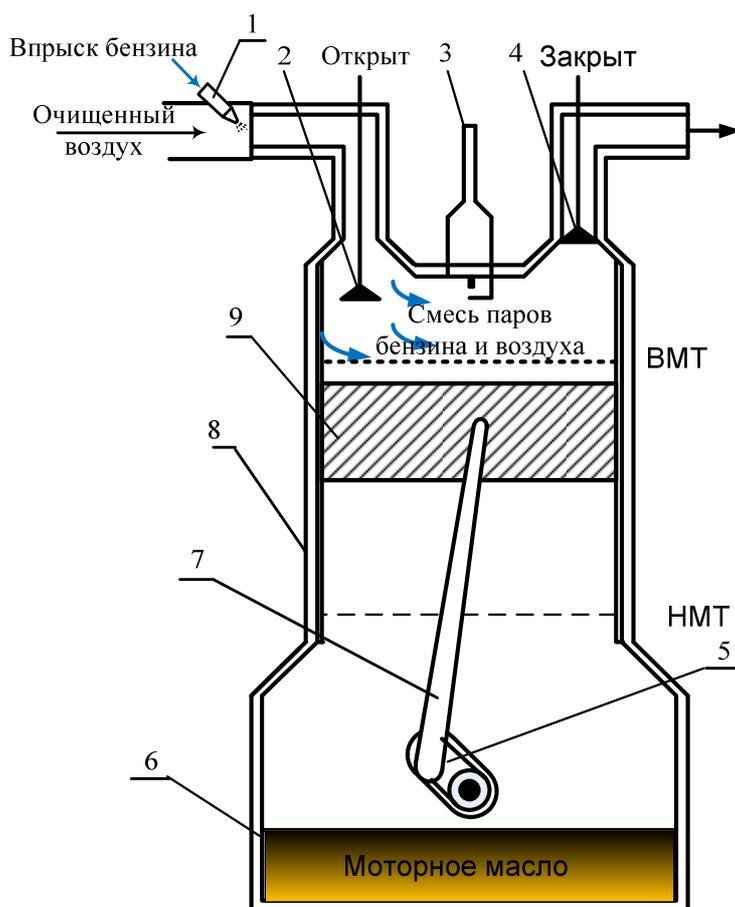


Рис. 7.2. Первый такт работы ДВС – всасывание топливно-воздушной смеси:

1 – форсунка; 2 – впускной клапан; 3 – свеча; 4 – выпускной клапан; 5 – коленвал; 6 – ванна с маслом (картер); 7 – шатун; 8 – цилиндр; 9 – поршень; ВМТ (верхняя мертвая точка) и НМТ (нижняя мертвая точка) – верхнее и нижнее положения поршня в цилиндре

Второй такт – сжатие поступившей смеси (рис. 7.3). В конце второго такта горючая смесь сжимается поршнем до  $P = 0,8 \div 2,0$  МПа, температура при этом повышается до  $200 \div 400$  °С. В конце такта сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры (рис. 7.4).

Теперь начинается самое главное и интересное – горение паров бензина. Время этого горения – тысячные доли секунды, это малый, но все же конечный промежуток времени. Топливо сгорает не мгновенно, а как бы постепенно, по камере сгорания перемещается **фронт пламени**.

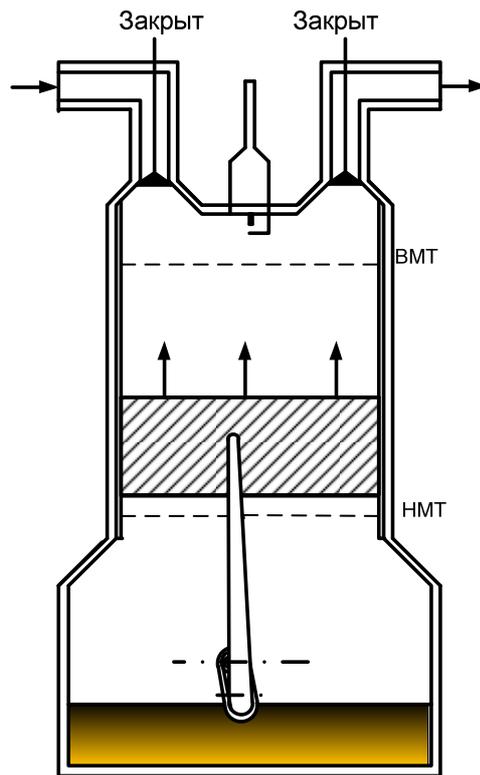


Рис. 7.3. Второй такт работы ДВС – сжатие топливно-воздушной смеси

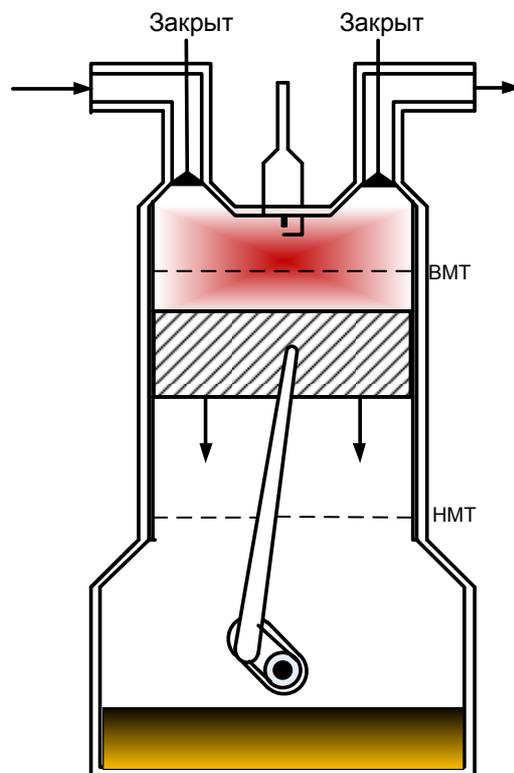


Рис. 7.4. Третий такт работы ДВС – горение топливно-воздушной смеси и рабочий ход поршня

**Фронтом пламени** называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения. Скорость продвижения фронта составляет 20÷30 м/с, давление при этом возрастает до 3÷6 МПа, а температура повышается до 1600÷2000 °С. Интересно отметить, что на сгорание 1 кг бензина требуется 14,95 кг воздуха.

Третий такт заканчивается реализацией выделившейся при сгорании топлива энергии.

Четвёртый и последний такт – эвакуация продуктов сгорания из объёма камеры (рис. 7.5). При абсолютно «правильном» сгорании в выхлопных газах должно содержаться два оксида – оксид углерода  $\text{CO}_2$  и оксид водорода  $\text{H}_2\text{O}$ , а также азот, который был в воздухе. Но так как за тысячные доли секунды обеспечить условия для полного окисления невозможно, то несгоревшие (недоокисленные) продукты надо нейтрализовать. Для этого используют каталитический дожигатель-нейтрализатор, установленный в выхлопном тракте (см. раздел 6.5 и рис. 6.4).

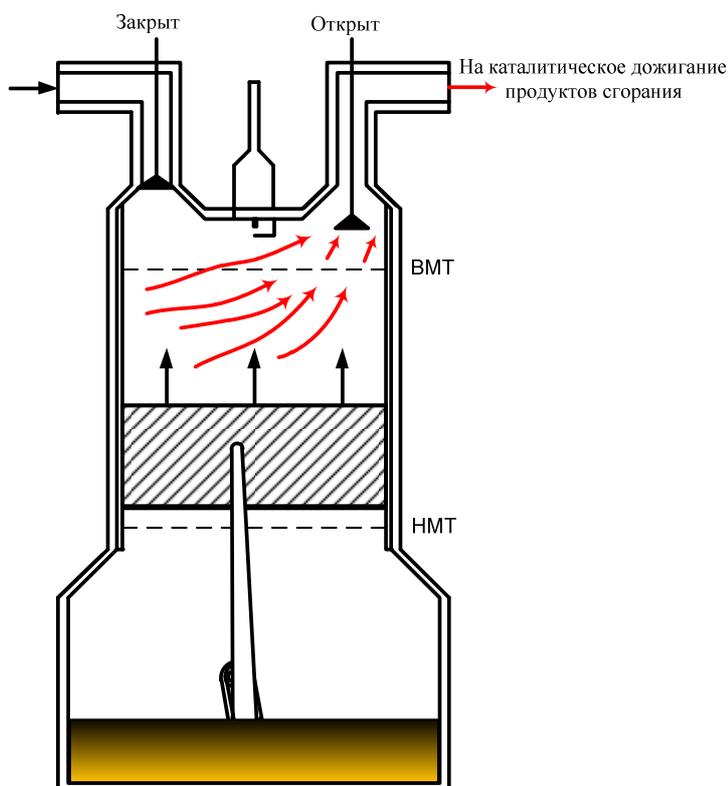


Рис. 7.5. Четвёртый такт работы ДВС – выхлоп

Для нас наибольший интерес представляет стадия собственно горения топлива, так как именно на этом этапе появляются загрязнители воздушной среды, и определяющую роль здесь будет играть качество бензина.

Если бензин соответствует степени сжатия двигателя, то во втором такте он будет гореть с образованием фронта пламени. Если же бензин не соответствует степени сжатия, то он взрывается, т.е. **детонирует**<sup>19</sup>.

Явление детонации с химической точки зрения объясняется перенасыщением топливного заряда первичными продуктами окисления углеводородов – гидропероксидами и продуктами их распада.

Последняя порция топливного заряда (до 15÷20 %) мгновенно самовоспламеняется, в результате фронт пламени распространяется со скоростью, в несколько раз большей скорости звука – 1500÷2500 м/с. Давление при этом возрастает не плавно, а скачком.

Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну, которая разрушает двигатель, ускоряет его износ. В продуктах сгорания при этом появляются новые весьма вредные соединения. Гидроперекиси и свободные радикалы образуют далеко не все углеводороды, отсюда следует, что основным фактором, определяющим способность топлива к детонации, является его **состав**.

Оценка детонационной стойкости (ДС) топлив проводится путем их сравнения с топливами эталонного состава, которые готовят из двух компонентов: н-гептана и изооктана (2,2,4-триметилпентана), а детонационную стойкость характеризуют октановым числом. При этом н-гептан считается самым «плохим» компонентом, его ДС принята равной 0, а изооктан – самым «хорошим» компонентом, его ДС принята равной 100.

Оценка детонационной стойкости бензина проводится на стандартных двигателях в стандартных условиях. Различают моторный и исследовательский методы определения октанового числа.

---

<sup>19</sup> **Детонация** (франц. détoner – «взрываться», от лат. detono – «гремлю»), процесс химического превращения взрывчатого вещества, сопровождающийся освобождением энергии и распространяющийся по веществу в виде волны от одного слоя к другому со сверхзвуковой скоростью.

Для определения октанового числа моторным методом используют одноцилиндровую установку ИТ9-2М, позволяющую проводить испытания топлива с переменной степенью сжатия от 4 до 10.

Моторный метод имитирует работу двигателя на форсированных режимах при достаточно больших и длительных нагрузках, характерных для междугородного движения (при частоте вращения вала 900 об/мин. и подогреве рабочей смеси до 150 °С).

Для определения детонационной стойкости бензина по исследовательскому методу используют установку ИТ9-6, которая имитирует режим работы легкового автомобиля при его движении в условиях города (при частоте вращения вала 600 об/мин и без подогрева рабочей смеси).

Универсальная установка УИТ-65 служит для одновременного определения октанового числа по моторному методу (ОЧМ) и исследовательскому (ОЧИ), разность между которыми называют чувствительностью бензина. Эта величина составляет от 2 до 12 и характеризует возможные отклонения детонационной стойкости бензина в реальных условиях эксплуатации от стойкости, определяемой лабораторными методами.

В последние годы стали использовать так называемое дорожное октановое число (ДОЧ), которое определяют методом дорожных детонационных испытаний и которое наиболее точно характеризует эксплуатационные свойства высокооктановых бензинов. Например, бензин АИ-93 соответствует смеси 93 % изооктана и 7 % гептана, причем определение ДС проводилось исследовательским методом.

Для современных высокофорсированных ДВС с высокими степенями сжатия требуются бензины с высокими октановыми числами 92, 95, 98 и выше. На нефтеперерабатывающих заводах традиционным способом повышения октанового числа до недавнего времени был процесс каталитического риформинга. Этот процесс предназначен для выработки ароматических углеводородов, имеющих высокие октановые числа. Но при сгорании ароматики в ДВС образуются токсические компоненты. Поэтому стандарт Евро-5 требует снижения содержания аренов в составе топлива. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Есть и другие пути повышения октанового числа бензинов. Первый – применение антидетонаторов. Антидетонаторы – это вещества, которые добавляются к бензинам в очень незначительных количествах, но при этом существенно повышают их ДС. Второй путь – введение высокооктановых неуглеводородных компонентов, например, метилтретбутилового эфира (МТБЭ), октановое число которого 115 пунктов.

В странах Евросоюза для характеристики детонационной стойкости бензина используют аббревиатуры MON – *Motor Oktan Number* – для моторного октанового числа и RON – *Research Oktan Number* – для исследовательского октанового числа. Кроме того, в США и Канаде вместо октанового числа используется октановый индекс – среднее арифметическое между MON и RON.

#### 7.4. ДИЗЕЛЬНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Дизельные двигатели<sup>20</sup> – это тоже двигатели внутреннего сгорания, но в них воспламенение топливо-воздушной смеси происходит не от электрической искры, а от адиабатического эффекта сжатия этой смеси. В дизельных двигателях в первых двух тактах засасывается и сжимается чистый воздух, при этом его температура поднимается до 550÷650 °С, а давление до 4 МПа (40 ат). В сжатый и разогретый воздух под большим давлением (с помощью топливных насосов высокого давления – сокращённо ТНВД) через форсунки впрыскивается порция топлива. Естественно, что при такой температуре это топливо переходит в парообразное состояние, самовоспламеняется и сгорает. Важный момент: между впрыском топлива и его воспламенением имеется промежуток времени, который называется **периодом**

---

<sup>20</sup> Исторически эти двигатели появились раньше бензиновых. Предание гласит, что озарение посетил Рудольф Дизель на ярмарке, где он увидел выступление фокусника, воспламенявшего смоченную лёгким углеводородом вату быстрым (*адиабатическим*) сжатием поршня в цилиндре. Но первоначальная идея Дизеля использовать в качестве топлива измельчённый в пыль уголь оказалась ошибочной – такое топливо было очень трудно дозировать. Замена угля прямым бензином закончилась взрывом и гибелью рабочих (теперь мы знаем причину этого). И только использование в качестве топлива сырой нефти вызвало мировое признание этого двигателя.

**задержки самовоспламенения.** В современных быстроходных дизелях этот период составляет от 0,0002 до 0,0005 с. Чем продолжительнее этот период, тем большее количество топлива успевает поступить в цилиндр двигателя, в результате воздуха (вернее, кислорода) не хватает для полного окисления компонентов топлива: двигатель дымит, выбрасывает много сажи и других продуктов неполного сгорания, неприятный запах дизельного выхлопа хорошо знаком каждому.

Одним из главных требований к дизельному топливу является его хорошая воспламеняемость и быстрота сгорания. Воспламенительные свойства топлива зависят, в первую очередь, от его химического и фракционного состава. Это объясняется температурой воспламенения компонентов. Например, арены имеют очень высокие температуры воспламенения (500÷600 °С). Отсюда следует, что ароматизированные продукты неприемлемы в качестве дизельных топлив. Наоборот, для алканов характерны самые низкие температуры воспламенения, и дизельные топлива из парафинистых нефтей обладают хорошими эксплуатационными качествами.

Оценка воспламенительных свойств дизтоплив, так же как и детонационной стойкости бензинов, проводится методом сравнения на лабораторных установках с испытательными топливами.

По аналогии с октановым числом для дизтоплив принято **цетановое число**.

**Цетановым числом** называется объемный процент цетана (н-гексадекана  $C_{16}H_{34}$ ) в смеси с альфа-метилнафталином, эквивалентный по самовоспламеняемости исследуемому топливу.

Цетановые числа дизельных топлив обычно находятся в пределах 40÷50 пунктов. Чем выше цетановое число дизтоплива, тем лучше его пусковые свойства, тем короче период задержки самовоспламенения, больше полнота сгорания топлива, меньше дымность выхлопных газов и склонность к образованию нагара в камере сгорания и форсунках.

В России суровый климат, морозы – обычное явление, а топливо должно воспламеняться при любых температурах. Но при понижении температуры дизельное топливо теряет текучесть. Поэтому для его характеристики вводится показатель – предельная температура филь-

труемости (ПТФ). Ранее в СССР и позднее в России применялся ГОСТ на дизельное топливо, согласно которому оно делилось на три категории: Л – летнее с температурой застывания не выше минус 5 °С, З – зимнее с температурой застывания минус 35÷45 °С, А – арктическое с температурой застывания минус 55 °С.

В России при уходе от советского стандарта изначально решили переходить на европейскую систему классификации. С 2005 г. в РФ действует новый государственный стандарт на дизельное топливо – ГОСТ Р 52368-2005. Он полностью соответствует спецификации EN 590. Согласно новому стандарту, в дизельном топливе ограничивается содержание серы, а именно:

- вид I – содержание серы не более 350 мг/кг;
- вид II – содержание серы не более 50 мг/кг;
- вид III – содержание серы не более 10 мг/кг.

Новый ГОСТ рассматривает дизельное топливо отдельно в зависимости от климатических условий местности его использования. Для районов с умеренным климатом дизельное топливо разделяется по сортам, которые указывают на предельную температуру фильтруемости:

- сорт А (+5 °С);
- сорт В (0 °С);
- сорт С (минус 5 °С);
- сорт D (минус 10 °С);
- сорт Е (минус 15 °С);
- сорт F (минус 20 °С).

Для районов с холодным климатом дизельное топливо подразделяют на классы с предельной температурой фильтруемости:

- класс 0 (минус 20 °С);
- класс 1 (минус 26 °С);
- класс 2 (минус 32 °С);
- класс 3 (минус 38 °С);
- класс 4 (минус 44 °С).

Проведём сравнение бензиновых и дизельных двигателей.  
Преимущества ДВС с воспламенением от искры.

1. Имеют низкий коэффициент избытка воздуха и за счёт этого большую литровую мощность. Поэтому при равной мощности их габариты и масса меньше, чем у дизелей.

2. Имеет меньшую степень сжатия горючей смеси, поэтому нагрузки на детали силового агрегата меньше.

3. Аппаратура для приготовления топливной смеси и её воспламенение проще, чем у дизелей.

4. Пусковые качества лучше, поэтому их стартер и аккумулятор имеют меньшую мощность.

5. Стоимость дизельного топлива стандарта Евро 5 выше, чем бензина АИ-92.

Преимущества дизелей.

1. Дизели имеют высокую топливную экономичность. Расход топлива у них на 30 % меньше. Следствием этого оказывается второе преимущество.

2. За счёт большей плотности и меньшего расхода топлива запаса хода автомобилей с дизельным двигателем на 35÷45 % больше, чем у бензиновых.

3. Дизельное топливо более пожаро- и взрывобезопасно.

## **7.5. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ГАЗОМОТОРНОГО ТОПЛИВА**

Хорошо известно, что газ является более экологически чистым и дешёвым топливом по сравнению с бензином и тем более дизельным топливом.

Автотранспорт, работающий на природном газе, выбрасывает в атмосферу в среднем в 5 раз меньше вредных веществ, чем автотранспорт, работающий на бензине (например, выбросы CO<sub>2</sub> снижаются на 25 %, а выбросы угарного газа – на 80 %). В крупных городах, где доля транспортных средств среди всех источников загрязнения атмосферы может достигать 90 %, переход на газомоторное топливо поможет снизить нагрузку на окружающую среду и, как следствие, уменьшить негативное влияние продуктов сгорания на здоровье людей.

В качестве моторного топлива природный газ используется, главным образом, в двух разновидностях:

1) в виде сжиженного углеводородного газа (СУГ) пропан-бутана;

2) в виде компримированного<sup>21</sup> (сжатого) природного газа метана (КПГ).

В первом случае в автотранспортное средство устанавливается один баллон объёмом примерно 50 л и давлением в нём до 4 МПа (40 ат), во втором – 5–8 небольших баллонов, в которых газ находится под очень высоким давлением до 25 МПа (250 ат) (рис. 7.6). В обоих случаях газ из баллона проходит через редуктор для уменьшения давления, фильтруется и дозируется. Затем газ смешивается с воздухом и поступает в цилиндры.



*а*



*б*

*Рис. 7.6. Газо-баллонное оборудование:  
а – на сжиженном газе; б – на сжатом природном газе*

При обсуждении вопроса перевода автотранспорта на газомоторное топливо необходимо сразу определиться, о каком транспорте будет идти речь. Понятно, что целесообразность такого перевода для, например, муниципального пассажирского транспорта и личного автомобиля будет различной.

Планируется, что в России соотношение транспорта, работающего на газомоторном топливе (КПГ и СУГ), относительно транспорта,

<sup>21</sup> Компримирование — повышение давления газа с помощью компрессора.

работающего на традиционных видах топлива, к 2020 году будет следующим.

На КПГ:

- общественный транспорт и коммунальная техника – 50 %;
- грузовой транспорт для внутригородских перевозок и легкий коммерческий транспорт – 30 %;
- личный транспорт – 10 %;
- сельскохозяйственная техника – 20 %.

На СУГ:

- сельскохозяйственная техника – 20 %;
- магистральный автотранспорт – 30 %;
- железнодорожный транспорт – 2 %.

Преимущества работы на газомоторном топливе.

1. Газовое топливо значительно дешевле бензина<sup>22</sup>.
2. Газ лучше бензина смешивается с воздухом, и поэтому полнее сгорает, что приводит к существенному сокращению выбросов вредных веществ.
3. Газ имеет высокое октановое число: от 105 до 110 пунктов.
4. Применение газового топлива увеличивает ресурс двигателя примерно на 40 %.
5. Сокращение общего уровня инфляции (вызываемого ростом цен на моторное топливо).

Недостатки газомоторного топлива.

1. Снижение мощности на 18÷20 % (данный пункт оспаривается).
2. Довольно высокая стоимость газовой аппаратуры (реальный срок окупаемости в 1,5–2 года возможен только при постоянной эксплуатации автомобиля, например, в качестве такси).
3. В результате внесения конструктивных изменений в конструкцию автомобиль снимается с гарантии.
4. Уменьшение свободного объема багажника.

---

<sup>22</sup> Следует отметить, что в РФ цены на топливо определяются не спросом и предложением, и предсказать соотношение стоимости бензина и газа на долгосрочную перспективу довольно трудно.

5. Запуск автомобиля осуществляется на бензине, т.е. полного отказа от бензина не происходит.
6. Уменьшение пробега на одной заправке.
7. Недостаточно развитая сеть заправочных станций.
8. Цена заводского автомобиля на природном газе больше бензинового или дизельного аналога примерно на 20 %.

Перевод автотранспорта на газ – это мировая тенденция. В настоящее время Россия занимает 5 место по числу автомобилей на СУГ (1,3 млн) и делит 17–18 места с США по числу автомобилей на КПП (около 100 тыс.).

О роли газомоторного топлива в России говорит такой красноречивый факт: публичное акционерное общество (ПАО) «Газпром» создало дочернее предприятие – компанию ООО «Газпром газомоторное топливо», которая является единым оператором по развитию рынка газомоторного топлива в Российской Федерации.

## **7.6. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА АВТОМОБИЛЬНЫМ ТРАНСПОРТОМ**

Путей снижения негативного воздействия автотранспорта на воздушный бассейн несколько. Основными из них являются:

- организационно-правовые;
- конструкторско-технологические;
- архитектурно-планировочные;
- эксплуатационные;
- качество используемого топлива.

**Организационно-правовые мероприятия.** Россия глубоко интегрирована в международное сообщество и участвует в правовых и нормативных мероприятиях. При ООН функционирует Комитет по экологической политике Европейской Экономической Комиссии (ЕЭК ООН). Россия стала участником этой организации в 1987 г. и обязана соблюдать её правила. Главные требования к автотранспорту изложены в Правиле № 49 ЕЭК ООН «О принятии единообразных технических предписаний для колесных транспортных средств, предметов оборудования и частей, которые могут быть установлены

и/или использованы на колесных транспортных средствах, и об условиях взаимного признания официальных утверждений, выдаваемых на основе этих предписаний».

С 1 января 2014 г. на территории РФ введён экологический стандарт Евро 5. В Европе экологический класс Евро 5 действует с сентября 2009 года для легковых автомобилей и с октября 2008 года для грузовых автомобилей. А с 1 сентября 2015 г. в Евросоюзе введён топливный стандарт Евро 6.

Несколько упрощённо можно сказать, что этот стандарт регламентирует содержание вредных веществ в выхлопных газах автомобиля. Для того, чтобы негативное воздействие автомобиля на воздушную среду снижалось, необходимо совершенствовать как сам автомобиль, так и топливо для него.

Требования к автомобилю можно сформулировать так: снижение потребления топлива и полное его сгорание в двигателе. При этом пробег автомобиля, в течение которого он должен соответствовать стандарту Евро 5, увеличен с 80 тыс. км (Евро 4) до 160 тыс. км.

Снижение расхода топлива предполагает уменьшение выбросов диоксида углерода в атмосферу. Напомним, что этот газ «обвинён» в потеплении климата, и все страны, которых потепление тревожит, «объявили ему войну». Но так как соблюсти установленные условия по уменьшению его выбросов достаточно сложно, случаются нарушения, приводящие к международным скандалам. Ситуация с Volkswagen в США – яркий тому пример. Агентство по защите окружающей среды США (EPA) и калифорнийский совет воздушных ресурсов (CARB) при проверке автомобилей VW обнаружили, что контроллеры дизельных двигателей TDI объемом 2,0 л в автомобилях 2009–2015 годов выпуска распознавали оборудование проверки выхлопных газов и изменяли режим работы на «чистый». В результате данные по выбросу диоксида углерода и оксидов азота фальсифицировались.

**Конструкторско-технологические мероприятия.** Сюда относятся следующие направления:

- повышение экономичности двигателей;

- снижение массы конструкции;
- уменьшение сопротивления движению;
- снижение токсичности отработанных газов;
- использование экологически чистых видов топлива;
- применение электроэнергии.

Экономичность двигателя, токсичность выбрасываемых им отработанных газов напрямую зависит от возраста автомобиля (рис. 7.7). Не зря Генри Форд, основатель компании «Ford», на вопрос, какой автомобиль самый хороший, ответил: «Новый».

Установлено, что каждые два года эксплуатации увеличивают выброс  $\text{CH}_x$  на 10 %,  $\text{CO}$  на 8 % и  $\text{NO}_x$  на 2 %.

Кроме возраста на токсичность отработанных газов огромное влияние оказывает техническое состояние и регулировка силового агрегата. Всем нам приходилось видеть натужено ползущий в гору автомобиль с ревущим двигателем, из выхлопной трубы которого вылетала струя зловонного сизого или чёрного дыма. Причина этого – разрегулированная топливная система или катастрофический износ двигателя. Все автохозяйства и владельцы личного транспорта обязаны следить за техническим состоянием автомобиля. Плохое техническое обслуживание приводит к расстройству систем и узлов ДВС, что увеличивает образование вредных веществ. Подсчитано, что если все двигатели будут отрегулированы, то поступление вредных веществ в атмосферу уменьшится в 3–5 раз. Поэтому актуальной становится задача не только и не столько совершенствования автомобиля, сколько повышения уровня технического обслуживания и совершенствования систем контроля его технического состояния.

Очень большое влияние на качество воздуха в городах оказывают режим работы двигателя и организация движения. Конструкторы автомобилей соревнуются в максимальной скорости своих детищ, во времени разгона до 100 км, но, оказавшись в современном мегаполисе, об этих достижениях приходится забыть. Большую часть времени автомобиль движется с переменной скоростью, вызванной пробками.

Различают следующие режимы работы двигателя:

- холостой ход;

- разгон;
- установившееся движение;
- режим принудительного холостого хода (ПХХ), подача топлива ограничивается;
- торможение, подача топлива отключается.

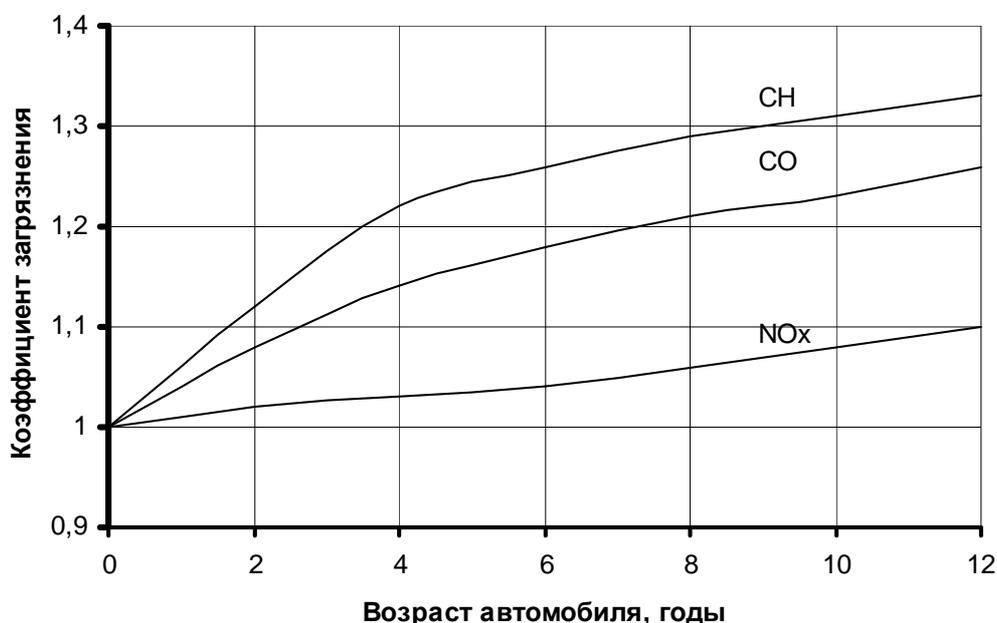


Рис. 7.7. Влияние возраста автомобиля на увеличение содержания вредных веществ в выхлопных газах

На каждом из этих режимов специальное устройство (контроллер) меняет соотношение топлива и воздуха, поступающих в цилиндры. А это сильно влияет на состав отработанных газов (табл. 7.1).

Предполагается, что большую часть времени автомобиль едет с постоянной скоростью в режиме установившегося движения. На практике, едва разогнавшись, автомобиль начинает торможение перед светофором или пешеходным переходом, выбоиной на дороге или открытым люком, в результате режим работы двигателя становится неравномерным.

Из приведённых в табл. 7.1 цифр видно, что:

- большую часть времени двигатель работает в режиме ожидания (холостой ход);

– самым «грязным» режимом является режим ускорения автомобиля – на его долю приходится более 75 % оксидов азота, треть выбросов CO и CH.

Таблица 7.1

**Сравнение режимов работы ДВС в городском цикле**

| Режим работы двигателя | Доля режима, % |              |             |       |                 |                    |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|-------|-----------------|--------------------|
|                        | по времени     | по объёму ОГ | по выбросам |       |                 | по расходу топлива |
|                        |                |              | CO          | CH    | NO <sub>x</sub> |                    |
| Холостой ход           | 39,5           | 10           | 13-25       | 15-18 | 0               | 15                 |
| Разгон (ускорение)     | 18,5           | 45           | 29-32       | 27-35 | 75-86           | 35                 |
| Установившийся режим   | 29,2           | 40           | 32-43       | 19-35 | 13-23           | 37                 |
| ПХХ                    | 12,8           | 5            | 10-13       | 23-32 | 0-1,5           | 13                 |

На рис. 7.8 показаны выбросы отечественного грузового автомобиля в зависимости от скорости движения.

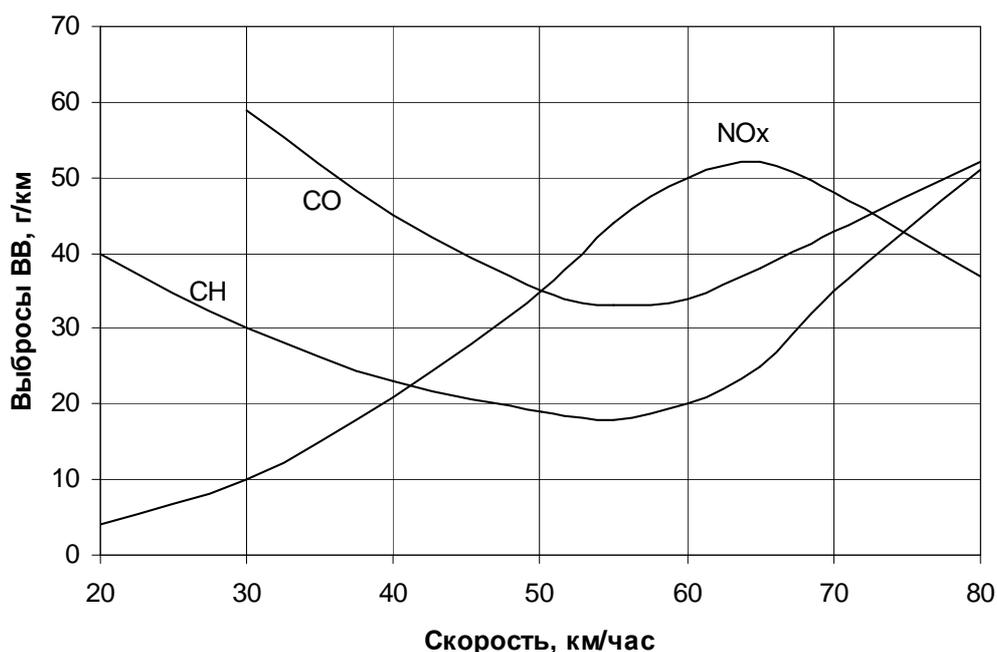


Рис. 7.8. Зависимость выбросов вредных веществ грузового автомобиля в зависимости от скорости движения

**Архитектурно-планировочные мероприятия.** Повысить экологическую безопасность автотранспорта, снизить его негативное воздействие на окружающую среду можно с помощью рациональных планировочных решений транспортных систем. В крупных индустри-

альных городах не меньше трети площади отдано под дороги и автостоянки, а в Лос-Анжелесе дороги и стоянки занимают 2/3 площади. Уменьшение этой величины приводит к пробкам. Считается, что помогают снять остроту проблемы объездные кольцевые автодороги, однако интересен такой факт: создание объездных магистралей приводит к быстрому развитию пригородов и вызывает пробки уже на этих дорогах, на въезде в город. В России тоже очень много делается для снижения дорожной нагрузки. Например, появился интернет-сервис «Яндекс-пробки». Теперь мы имеем возможность заранее узнать, за какое время сможем добраться в то или иное место.

Наиболее рациональны следующие архитектурно-планировочные мероприятия:

- обеспечение безостановочного движения транспортных средств за счёт строительства путепроводов, многоуровневых транспортных развязок, тоннелей и пешеходных переходов;

- увеличение числа полос движения, ликвидация узких въездов и выездов на шоссе;

- регулирование транспортных потоков с помощью светофоров, управляемых компьютером, создание «зелёной волны»;

- организация одностороннего движения на узких участках;

- запрет въезда в центральную часть города большегрузных машин или вообще любых транспортных средств;

- строительство жилых зданий в отдалении от транспортных магистралей и т.д.

Сильно влияет на скорость движения в городе расстояние между светофорами. В Самаре оно составляет в среднем 400÷600 м. Двигатели проектируются на следующую скорость движения: грузовые – 40÷60 км/час, легковые 60÷80 км/час. При движении на пониженных передачах расход топлива увеличивается: 1-я передача – в 5÷10 раз; 2 передача – в 2÷4 раза; 3 передача – в 1,5÷2 раза. Т.е. зарегулированность движения автомобиля увеличивает негативное воздействие на воздушную среду.

К Чемпионату мира по футболу – 2018 в Самаре планируется установить автоматизированную систему управления дорожным

движением (АСУДД). Ею оборудуют 16 перекрёстков. Система предназначена для управления движением пешеходов и автомобилей. Предполагается, что АСУДД позволит увеличить пропускную способность самарских дорог. Некоторый опыт автоматизированного управления транспортными потоками в Самаре имеется: в 1970-80 гг. на ул. Льва Толстого была установлена так называемая «зелёная волна». При въезде с ул. Куйбышева на ул. Л. Толстого водителю предлагалось держать скорость 40 км/час, и тогда он мог проехать все перекрёстки на зелёный свет светофора. До вокзала можно было добраться за пару минут.

Кроме того, к ЧМ-2018 планируется скорректировать структуру транспорта, отдав ведущую роль в ней трамваю. Это самый «чистый» вид транспорта, работающий без выбросов в воздушную среду.

**Эксплуатационные мероприятия.** По мере эксплуатации транспортного средства его техническое состояние ухудшается, а регулировочные параметры изменяются. У бензиновых двигателей нарушение системы питания повышает токсичность выхлопа на 30÷40 % и даже до 70 % по СО, а нарушение системы зажигания – на 20÷25 %. У дизельных двигателей системы зажигания нет, поэтому на дымность и расход топлива очень влияет система питания. При неисправном топливном насосе высокого давления дымность, т.е. содержание сажи в продуктах сгорания, увеличивается на 40 %.

Для поддержания экологических параметров на допустимом уровне необходима периодическая диагностика транспортных средств на специальных стендах.

**Повышение качества топлива.** Требования к топливу – это полное отсутствие серы в составе топлива и уменьшение концентрации ароматических соединений в бензине. Ранее было упомянуто о том, что моторостроители увеличивают мощность ДВС путём повышения степени сжатия, а это, в свою очередь, требует повышения детонационной стойкости бензинов (повышения их октанового числа). Традиционный путь такого повышения – ароматизация, т.е. увеличение доли ароматических соединений. Известно, что арены имеют высокие октановые числа и с этой точки зрения являются желательными

компонентами бензина. Однако при их сгорании образуется много вредных соединений, и в первую очередь сильный канцероген бенз(а)пирен. В состав всех отечественных нефтеперерабатывающих заводов входят установки риформинга, на которых из парафиновых соединений получают арены (бензол, толуол, ксилолы и пр.). Но присутствие этих соединений становится нежелательным, поэтому долю риформатов (продуктов процесса риформинга) в составе товарного автобензина производители вынуждены снижать. Дополнительная очистка дизельного топлива от соединений серы – это новые и дорогие технологии. Как следствие происходит повышение стоимости бензина и дизельного топлива.

## 7.7. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Перед человечеством всё настойчивее возникает вопрос: где взять энергию при дефиците ископаемого топлива? Сегодня уже нет сомнений, что решением проблемы должна стать альтернативная энергетика. Энергию ветра, волн, Солнца, приливов и отливов, тепла Земли уже умеют преобразовывать в электрическую. Но в случае с автомобилями это никак не поможет. Что же может заменить бензин в автомобилях и других транспортных средствах? Например, водород.

Впервые водород назвал потенциальным топливом и носителем энергии Жюль Верн в 1857 г. в романе «Таинственный остров». Прочитаем ещё раз диалог Пенкрофа и Смита:

«– Какое топливо заменит уголь?

– Вода, – ответил инженер.

– Вода? – переспросил Пенкроф...

– Да, но вода, разложенная на составные части, – пояснил Сайрес Смит. – Без сомнения, это будет делаться с помощью электричества.... Наступит день, и вода заменит топливо... Водород и кислород, из которых она состоит, окажутся таким мощным неисчерпаемым источником тепла и света, что углю до них далеко!».

Вот так, минуя нефть и газ, Жюль Верн перескочил от угля, топлива XIX века, к водороду, которому прочат роль топлива XXI века.

Первое, что сразу необходимо выяснить, является ли водород топливом. Скорее всего, ответ будет отрицательным. Это не топливо, как мы его привыкли понимать. Привычные нам виды топлива – уголь, нефть, газ – существуют в природе уже в «готовом» виде. Их не нужно «делать», нужно только добыть, водород же требуется «сделать», так как в природе его нет. В литературе (научной и популярной) идёт дискуссия по вопросу будущего водорода. Появился даже термин «водородная энергетика».

Водородная энергетика – это энергетика, в которой основная роль передаётся водороду. Важно, что водород – именно переносчик энергии, а не ее источник. Неоспоримые преимущества нового носителя, во-первых, в том, что при любом выделении энергии с использованием водорода (топливный элемент, обычное водородное отопление, водородный двигатель внутреннего сгорания) получается весьма благоприятное соотношение энергии и массы, то есть водород – необычайно энергоёмкий носитель. Во-вторых, при его использовании действительно не будет выброса вредных веществ (углекислого газа и метана), а это очень хорошо для здоровья человечества и теплового баланса Земли. В-третьих, водород позволяет уйти от прямой электрификации, при которой велики потери при передаче, и к тому же невозможно хранить энергию. Водород позволяет хранить и передавать энергию на расстояния. Действительно, эти преимущества бесспорны.

Водородную экономику можно разделить на четыре основные составляющие:

- технология производства водорода;
- очистка водорода;
- хранение и распределение;
- использование (в частности, в топливных элементах).

Для начала оценим, откуда и сколько водорода можно получить. Источников водорода не так уж много (рис. 7.9):

- 1) химическая конверсия органических веществ в синтез-газ (горючих ископаемых, биомассы либо синтетических веществ, например, спиртов);
- 2) электролиз воды;
- 3) тепловое расщепление воды, в том числе с использованием ядерной энергии (АЭС).

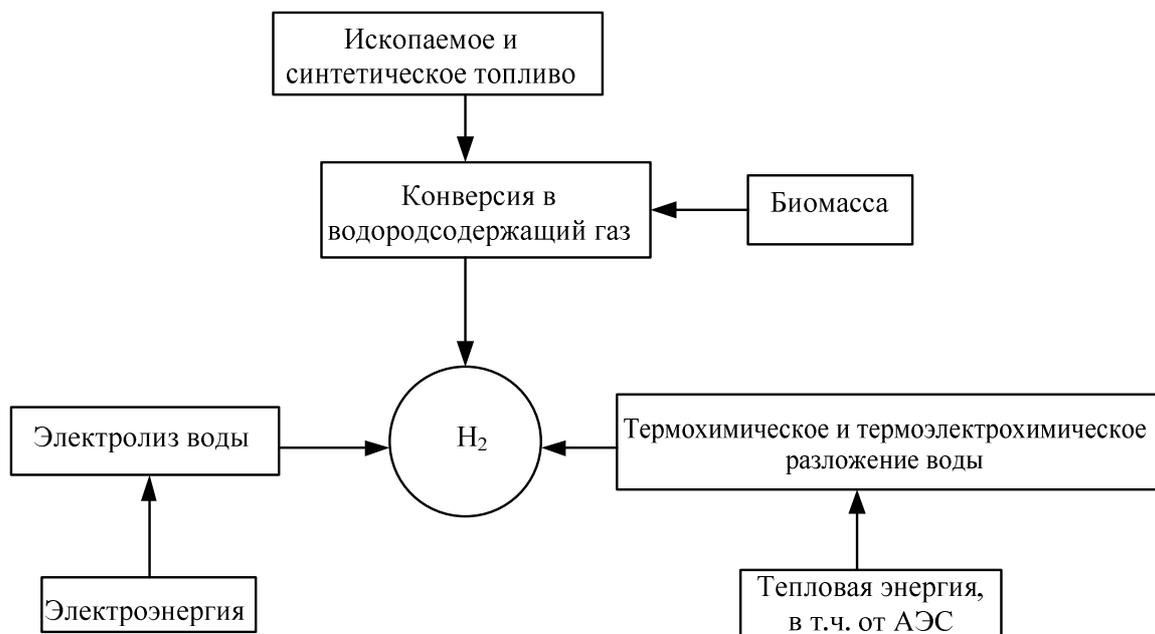


Рис. 7.9. Возможные источники получения водорода

Интересно сравнить стоимость водорода, полученного из различных источников. По данным Минэнерго США, на настоящий момент себестоимость производства водорода следующая: из горючих ископаемых – 1,5 дол./кг, электролизом – 2,5 дол./кг, из биомассы – 2,9 дол./кг.

Наибольшего экологического эффекта можно ожидать, если перевести на водород весь транспорт больших городов – именно там происходит массированное загрязнение окружающей среды. Если все моторные топлива заменить на водород, то его в этом случае потребуется почти в четыре раза меньше (табл. 7.2) благодаря его энергоёмкости и большему КПД водородных приводов по сравнению с двигателями внутреннего сгорания.

Таблица 7.2

#### Доступные ресурсы для перехода на водородное топливо

| Параметр  | В мире | В России |
|---|--------|----------|
| Потребление моторных топлив, млн т                                      | 2200   | 60       |
| Водородный эквивалент, млн т  | 679    | 19       |
| Электроэнергия на производство требуемого количества $H_2$ , млрд кВт×ч | 29700  | 834      |
| Фактическая выработка электроэнергии, млрд кВт×ч                        | 15500  | 877      |

Итак, чтобы с помощью электролиза получить водород, необходимый для замены всех моторных топлив, нужно будет в три раза увеличить мировое производство электроэнергии (табл. 7.2). Чтобы

сделать нужное количество водорода, выработка всех сегодняшних электростанций недостаточна. Увеличить мощность в три раза придется потому, что уже существующие потребители никуда не исчезнут, а водород, как мы предположили, пойдет только на автотранспорт. Кстати, сегодня повысить производство электроэнергии даже на 10 % – это уже сверхзадача.

Не следует забывать, что больше половины всей мировой электроэнергии, а точнее, 63÷64 % производится на тепловых электростанциях, в которых сжигают горючие ископаемые (газ, нефть, уголь). И эти цифры уменьшить в ближайшее время просто невозможно, пока не изобретен термоядерный синтез или что-то подобное.

Отсюда следует первый фундаментальный вывод: переход на водородное топливо в ближайшие десятилетия потребует совсем другого пути, а именно водородной переориентации нефте- и газоперерабатывающей промышленности. Иначе говоря, промышленность, которая сегодня из горючих ископаемых делает в основном моторные топлива, должна будет производить главным образом водород для распределения его в сетях новой экономики. Конечно, какое-то количество моторных топлив все равно останется, но, как и сегодня моторные топлива, 90 % водорода будет производиться из природного газа, нефти и немного из угля, и этот процесс должен охватить всю нефте- и газоперерабатывающую промышленность. Тогда станет возможным убрать загрязнения из больших городов и перенести их в те места, где будут производить водород.

Большие надежды возлагаются на топливные элементы. Топливный элемент – это электрохимическое устройство наподобие гальванического элемента. Отличие его в том, что вещества для электрохимической реакции подаются извне, в то время как в гальваническом элементе они ограничены запасом.

Топливные элементы осуществляют превращение химической энергии водорода в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями процессы горения. Это электрохимическое устройство в результате высокоэффективного «холодного» горения топлива непосредственно вырабатывает электроэнергию.

Обсуждая перспективы топливных элементов, необходимо помнить, что вопрос о том, откуда берётся водород, по-прежнему чёткого ответа не имеет.

## **8. ОХРАНА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ**

Самарскому региону повезло – у нас присутствуют три крупнейших завода компании ОАО «Роснефть»:

- Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод (НК НПЗ);
- Куйбышевский нефтеперерабатывающий завод (КНПЗ);
- Сызранский нефтеперерабатывающий завод (СНПЗ).

Кроме трёх названных гигантов нефтепереработки у нас находятся и другие предприятия «Роснефти»: ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», ЗАО «Нефтегорский газоперерабатывающий завод», ЗАО «Отраденский газоперерабатывающий завод», АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» и др. Это положительный фактор для экономического развития региона. Такие гиганты нефтепереработки и нефтехимии – это налоговые отчисления в бюджет региона, это рабочие места, это ответственная социальная и природоохранная политика. Большинство выпускников нашего университета стремятся получить работу именно на этих предприятиях.

Однако нефтепереработка и нефтехимия – это очень сложные технологические процессы, огромные аппараты для их проведения, высокие давления и температуры, многочисленные сложные химические соединения. Всё это вместе взятое вызывает определённую нагрузку на окружающую среду вообще и на воздушный бассейн в частности. Рассмотрим нефтепереработку как источник загрязнения воздушной среды и те мероприятия, которые позволят уменьшить это воздействие.

### **8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ**

Назначение нефтеперерабатывающего завода следует из его названия – это переработка нефти. В направлениях переработки нефти можно выделить три главных: топливное, топливно-масляное и топливно-нефтехимическое.

Есть заводы, работающие только по топливному варианту, их назначение – выработка топлив. Другие заводы работают по более сложному топливно-масляному варианту: они вырабатывают как топлива, так и масла. В Самарской губернии по топливному варианту работают КНПЗ и СНПЗ, а Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод работает по топливно-масляному варианту. На его тер-

ритории находится завод масел и присадок. Кроме того, на базе НК НПЗ «Роснефть» планирует развивать нефтехимический кластер.

Нефть представляет собой сложную смесь огромного числа взаиморастворимых органических веществ. Разделить её на индивидуальные компоненты практически невозможно, да и не нужно. Вполне достаточно сначала разделить нефть на фракции, а потом эти фракции подвергнуть химической переработке. Отсюда и названия процессов: процессы первичной переработки и процессы вторичной переработки нефти.

**Первичные процессы** – это физические процессы, в результате проведения которых нефть разделяется на фракции, отличающиеся температурами выкипания. Изменения химического состава при этом не происходит.

**Вторичные процессы** – это химические процессы переработки нефтяных фракций, полученных в процессе первичной переработки.

**Процессы первичной переработки нефти.** Приходящая на НПЗ нефть содержит некоторое количество воды и солей, от которых надо избавиться. Делается это на электрообессоливающих установках или сокращённо ЭЛОУ. Подготовленная к дальнейшей переработке нефть подвергается ректификации в колоннах, работающих как под атмосферным давлением, так и под вакуумом на установках, которые называют атмосферно-вакуумной трубчаткой или сокращённо АВТ. К этим буквам добавляется ещё цифра, которая обозначает количество нефти, которое может перерабатывать эта АВТ в год. Например, установка АВТ-6 перерабатывает шесть миллионов тонн нефти в год. Технологически установки ЭЛОУ объединены с установками первичной переработки нефти и называются установками ЭЛОУ-АВТ.

Атмосферная стадия разгонки нефти предназначена для отбора **светлых нефтяных фракций** – бензиновой<sup>23</sup>, керосиновой и дизельных, выкипающих до 360 °С.

---

<sup>23</sup> Исторический факт: впервые бензин получил англичанин Майкл Фарадей в 1825 г. Так как нефть, из которой было выделено это вещество, была доставлена из Малой Азии, Фарадей назвал его арабским словом «бензин», что означает «благовонное вещество». Между тем, в России еще за 80 лет до официального открытия в осетинском городе Моздок на реке Терек исправно работал небольшой завод по перегонке нефти, построенный братьями Дубиными.

Остаток атмосферной перегонки – мазут<sup>24</sup>.

Ректификация под вакуумом (вакуумная перегонка) позволяет разгонять мазут. Если НПЗ работает по топливному варианту, то из мазута получают вакуумный газойль и гудрон, если же на НПЗ получают и масла, то мазут служит сырьём для получения масляных дистиллятов. Остатком вакуумной перегонки является гудрон. Разрежение в колонне создается при помощи паровых или жидкостных эжекторов, которые могут выбрасывать в атмосферу несконденсировавшиеся углеводороды. Остаточное давление в вакуумной колонне обычно составляет 40÷60 мм рт. ст., но может быть и ниже – порядка 10 мм рт. ст., в зависимости от типа вакуумсоздающей аппаратуры. Внешний вид установки АВТ показана на рис. 8.1, а принципиальная схемы вакуумной колонны – на рис. 8.2.



Рис. 8.1. Установка ЭЛОУ-АВТ-6

<sup>24</sup> **Мазу́т** (тюрк. – «отход, отброс») – густая жидкость тёмно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов её вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций. Применяют как жидкое котельное топливо, для производства моторных топлив и смазочных масел, битумов, кокса (Российский энциклопедический словарь).

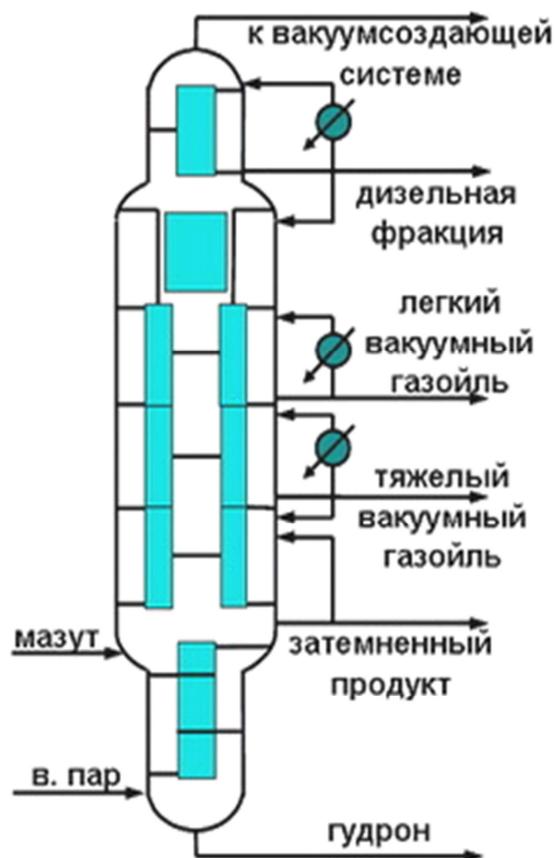


Рис. 8.2. Схема вакуумной колонны установки АВТ

Получаемая на атмосферном блоке бензиновая фракция содержит растворённые газы пропан и бутан, которые мешают дальнейшей переработке. Этим обусловлено включение в технологическую схему АВТ разделения бензиновой фракции на более узкие, в результате чего также отгоняются сжиженные газы. Бензиновая фракция – это еще не бензин в нашем понимании этого слова. Этот полупродукт называют прямогонным бензином, его октановое число – главный показатель качества товарного бензина – очень низкое: не выше 60 пунктов.

В состав установки АВТ входят ректификационные колонны, теплообменники, ёмкости, насосы и другое оборудование.

**Процессы вторичной переработки нефти.** Первичная переработка нефти позволяет выделять из нефти только те вещества, которые в ней изначально содержатся. Ни одного товарного продукта в ходе этих процессов не получается.

Для характеристики совершенства технологии нефтеперерабатывающего завода используется величина **глубина переработки нефти**.

Глубина переработки нефти (ГПН) – величина, показывающая отношение объёма продуктов переработки нефти к общему объёму затраченной при переработке нефти.

Эта величина рассчитывается достаточно легко и выражается в процентном соотношении. Формула для расчёта глубины переработки нефти: из общего объёма вычитаем объём полученного мазута, объём потерь и количество углеводородного топлива, использованного на свои нужды. Полученное число делим на весь объём перерабатываемой нефти и переводим в процентное соотношение. Сказанное выражается формулой

$$\text{ГПН} = \frac{G_{\text{Н}} - M - \text{П} - G_{\text{Т}}}{G_{\text{Н}}} \times 100, \quad (8.1)$$

где  $G_{\text{Н}}$  – объём перерабатываемой нефти;

$M$  – объём полученного мазута;

$\text{П}$  – безвозвратные потери;

$G_{\text{Т}}$  – количество топлива на переработку.

На заводах нашего региона глубина переработки нефти составляет (данные взяты с сайтов названных НПЗ в 2015 году):

– КНПЗ – 60,6 %;

– НК НПЗ – 73 %;

– СНПЗ – 66 %.

В России наибольшая глубина переработки нефти достигнута на Омском НПЗ (ПАО «Газпромнефть») и составляет 93 %.

Именно вторичные процессы позволяют увеличить глубину переработки нефти, т.е. из одной её тонны получать больше бензина, дизельного и реактивного топлив, улучшить их свойства.

Вторичные процессы переработки нефти можно разделить на **термические** и **каталитические**.

**Термические процессы.** В их основе лежит способность углеводородов под воздействием высокой температуры распадаться, химически взаимодействовать, вступать в различные вторичные реакции. К этим процессам относятся термический крекинг, коксование и пиролиз.

**Термический крекинг.** Само слово крекинг (*cracking* – «расщепление») означает процесс деструктивной переработки нефти или ее фракций, проводимый для увеличения выхода легких продуктов, главным образом моторных топлив, и повышения их качества. Термический крекинг был известен еще в XIX веке, кстати, запатентовали его русские инженеры Шухов и Гаврилов в 1891 г. Главная цель термического крекинга – выработка бензина, но в XIX веке спрос на него в России был невелик. Строительство промышленных установок началось в двадцатые годы в США. В настоящее время этот процесс заменён на более эффективный – каталитический крекинг. Разновидностью термического крекинга является висбрекинг<sup>25</sup> – процесс снижения вязкости тяжёлых остатков различного происхождения с целью получения котельного топлива.

**Коксование** – это разложение при высокой температуре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих веществ и твердого остатка – кокса. Процесс разложения чего бы то ни было, особенно при высокой температуре, непременно сопровождается выбросами в воздушный бассейн, поэтому мы обратим на процесс коксования более пристальное внимание.

Коксование нефтяного сырья – наиболее жесткая форма термического крекинга нефтяных остатков. Основной целью процесса коксования является получение кокса с содержанием водорода 2÷6 %. Кроме того, образуется широкая фракция (бензин – керосин – газойль), а также углеводородный газ. Кокс нужен для производства электродов для металлургической промышленности и атомной энергетики.

Основные потребители нефтяного кокса нуждаются в малосернистом коксе, поэтому на коксование направляются различные остатки с содержанием серы не более 0,5÷0,8 %.

Продукты коксования: газ, бензин, легкий газойль, тяжелый газойль, кокс.

Газ содержит алканы и алкены, при повышении температуры содержание алкенов возрастает с 16 до 25 %.

---

<sup>25</sup> от англ. vis(cosity) – «вязкость, липкость, тягучесть» и breaking – «ломка, разрушение».

Бензин содержит много непредельных углеводородов и серы, поэтому в состав товарных бензинов не добавляется. Его направляют на облагораживание и последующее риформирование.

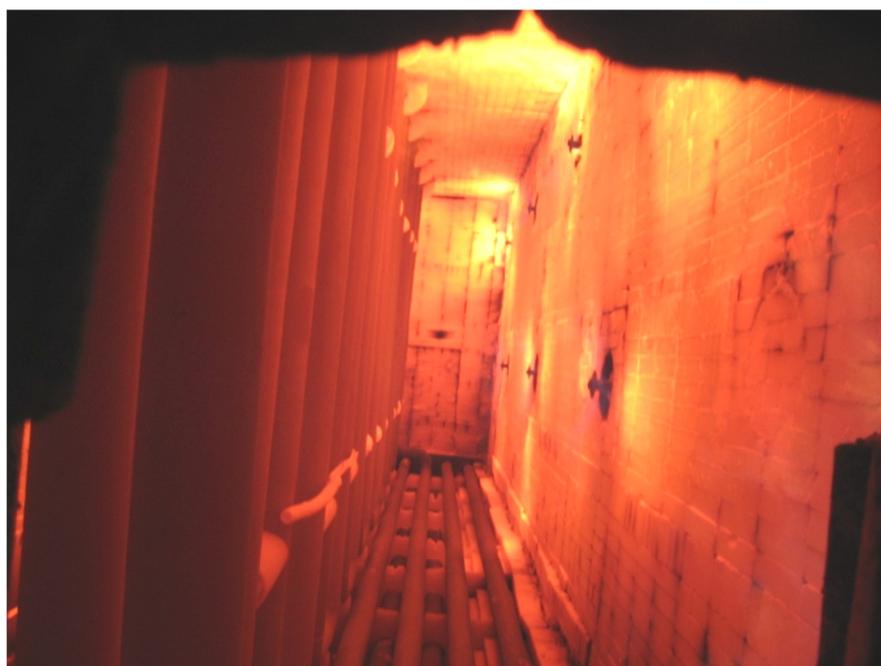
Легкий газойль используется в составе печного и газотурбинного топлива, а тяжелый – для производства сажи или направляется в котельное топливо.

Нефтяной кокс – твердый пористый продукт черного цвета. Используется для получения анодной массы в алюминиевой промышленности, графитовых электродов в сталеплавильном производстве, в производстве сероуглерода, карбидов кальция и кремния. Специальные сорта кокса используются для изготовления химически стойкой аппаратуры. По содержанию серы кокс делится на малосернистый (до 1,0 %), среднесернистый (до 1,5 %), сернистый (до 4,0 %) и высокосернистый (выше 4,0 %). По размерам: кусковой «орешек» (фракция выше 25 мм), фракция 6÷25 мм и мелочь – менее 6 мм.

Наибольшее распространение получил процесс замедленного коксования. Таким способом производится основное количество нефтяного кокса. Сырье замедленного коксования нагревается в трубчатой печи до 500 °С и направляется в коксовую камеру – полый вертикальный цилиндрический аппарат. В этой камере сырье находится длительное время и за счет аккумулированной им теплоты коксуется. Образующиеся легкие углеводороды удаляются с верха камеры. После заполнения объема реактора на 70÷90 % поток сырья переключается на другую камеру, а из отключенной камеры выгружается кокс. Получается, что процесс замедленного коксования имеет периодический характер по выгрузке кокса и непрерывный по подаче сырья и отводу легких углеводородов. После отключения заполненной коксом камеры ее продувают водяным паром для удаления жидких нефтепродуктов и нефтяных паров. Когда кокс охладится до 200 °С, в камеру начинают подавать воду. Затем приступают к выгрузке кокса, которая проводится в две стадии: сначала бурят центральный ствол (скважину) в слое кокса. Для этого в камеру опускают гидрорезак и с помощью водяного насоса подают воду под давлением 18 МПа (180 ат). Три мощные струи воды разрушают слой кокса и создают сквозной канал диаметром от 0,6 до

1,8 м. Далее приступают ко второй стадии: этим же резаком, но переведенным из положения «бурение» в положение «отбойка», с помощью двух теперь уже горизонтальных струй разрушают слой кокса. Таким образом, процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. Установки замедленного коксования – обязательный элемент любого нефтеперерабатывающего завода.

Последний из трёх видов термических процессов – это **пиролиз**, или высокотемпературный крекинг под низким давлением. Пиролиз – самый «жесткий» из термических процессов переработки нефти. Он поводится в печах пиролиза при температуре  $750\div 900$  °С и давлении, близком к атмосферному. Его назначение – получение углеводородного газа с высоким содержанием алкенов – этилена, пропилена и бутиленов. Из этого ряда наибольшее значение имеют этилен – для получения полиэтилена – и пропилен – для получения полипропилена. Тут надо оговориться, что пиролиз поводится не на НПЗ, а на заводах нефтехимического профиля. В Самарской области пиролиз применяют в ЗАО «Нефтехимия» для производства этилена, а горелки для печей пиролиза разработаны на кафедре «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств» СамГТУ (рис. 8.3).



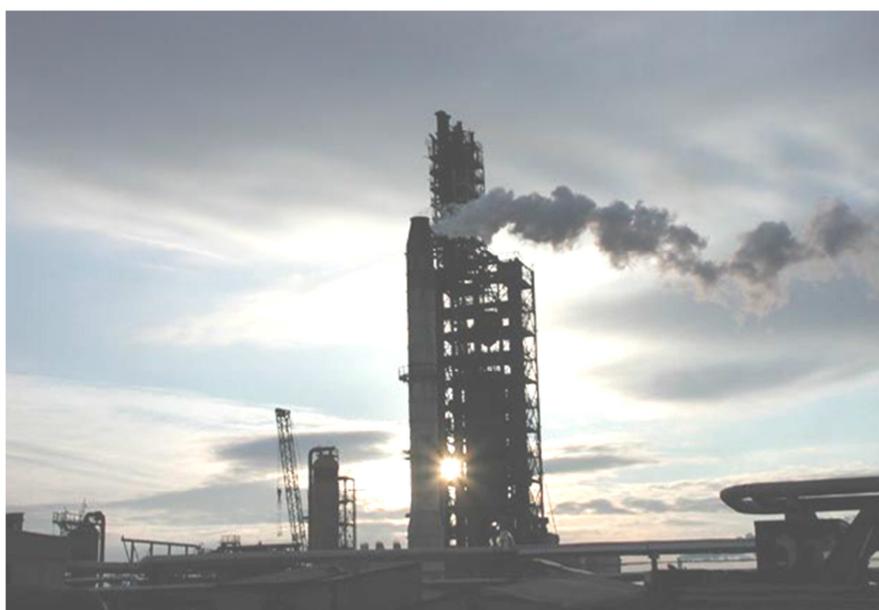
*Рис. 8.3. Печь пиролиза этана*

Сырьём установок пиролиза обычно служит смесь газов (этан, пропан, бутан), а также жидкие нефтяные фракции: прямогонный бензин, бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов.

Основными параметрами процесса пиролиза являются температура, время контакта и давление. Их выбор зависит от того, какое сырьё перерабатывается, и в каком соотношении требуется получить конечные продукты. Например, при 900 °С максимальный выход этилена будет при времени контакта 0,08 с, если же температуру поднять до 1000 °С, то время контакта сократится до 0,01 с. При пиролизе кроме газообразных обязательно образуются жидкие продукты, которые называют смолой пиролиза.

**Каталитические процессы переработки нефтяных фракций.** К этим процессам относятся: каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка и гидрокрекинг дистиллятов, алкилирование олефинов. Само название процессов говорит о том, что они основаны на использовании катализаторов. Напомним, что катализатор снижает энергию активации химических реакций и тем самым повышает их скорость, именно поэтому более 90 % современных процессов основано на применении катализаторов.

**Каталитический крекинг** – один из основных методов получения моторных топлив (рис. 8.4).



*Рис. 8.4. Установка каталитического крекинга Г-43-107*

По сравнению с термокрекингом применение катализатора позволяет, во-первых, снизить температуру процесса и проводить его при низком давлении, а во-вторых, и это самое главное, позволяет ускорить такие реакции, которые приводят к накоплению в продуктах аренов и изоалканов, т.е. тех компонентов, которые обладают высокими октановыми числами.

Процесс каталитического крекинга проводят в паровой фазе при  $450\div 525$  °С, давлении не выше 0,15 МПа и на катализаторе, в состав которого входят цеолиты.

Время работы катализатора до потери активности (деактивации) невелико – всего  $10\div 15$  мин. Затем требуется его регенерация.

На заводах Самарской области в течение длительного времени эксплуатируются установки каталитического крекинга Г-43-102 (рис. 8.4). В настоящее время они выводятся из технологического процесса и заменяются более современными установками флюид-крекинга, имеющими название FCC (рис. 8.5 и 8.6).



Рис. 8.5. Монтаж реакторов каталитического крекинга FCC на КНПЗ

**Каталитический риформинг** – основной процесс повышения детонационной стойкости (октанового числа) бензинов и одновременно получения аренов – бензола, толуола, ксилолов. Он проводится на пла-

тиновом катализаторе (содержание металлической платины от 0,3 до 0,7 %), поэтому его иногда называют платформинг. Сейчас применяются полиметаллические катализаторы (платиново-рениевые). Риформинг – один из важнейших процессов нефтепереработки.



*Рис. 8.6.* Монтаж ректификационной колонны для разделения продуктов крекинга FCC на КНПЗ

При переработке широких бензиновых фракций получают продукты с октановыми числами 75-88 по моторному методу или 80-100 по исследовательскому. Полученный продукт носит название **риформата**. Этот продукт обязательно стабилизируют – удаляют из него лёгкие углеводороды и доводят давление насыщенных паров до требуемого значения.

Вторым получаемым продуктом процесса риформинга является **водородсодержащий газ (ВСГ)**. В его составе 60÷90 % водорода и угле-

водороды  $C_1-C_5$ . Этот газ имеет довольно высокую ценность: с его помощью в нефтеперерабатывающей промышленности проводятся процессы гидроочистки и гидрокрекинга бензинов и дизельного топлива.

**Процессы гидроочистки.** Одним из самых важных параметров нефти, определяющим её качество, а значит и стоимость, является её сернистость. Нигде в мире не добывается нефтей, не содержащих серы, и при этом не может быть двух нефтей разных месторождений, в которых присутствовали бы одинаковые химические соединения серы в одинаковых количествах. Содержание серы в нефтях различных месторождений колеблется от сотых долей процента до 6 и более процентов.

Присутствие сернистых соединений в нефти существенно ухудшает её качество, усложняет переработку и крайне отрицательно влияет на окружающую среду. Кроме того, сера в том или ином количестве попадает в продукты переработки – бензин, дизельное и реактивное топлива и мазут.

Для количественной оценки содержания серы в нефти существует ГОСТ, согласно которому нефти делятся на три класса по содержанию серы: малосернистые, сернистые, высокосернистые. Кстати, нефть сорта *Urals*, которую мы продаём на экспорт, считается высокосернистой. Её получают смешением в системе трубопроводов «Транснефти» тяжелой высокосернистой нефти Урала и Поволжья (содержание серы достигает 3,0 %) с лёгкой западносибирской нефтью *Siberian Light*. Итоговое содержание серы в нефти сорта *Urals* должно составлять не более 1,2÷1,4 %. Для сравнения: сорта нефти *Brent* и *WTI* (*West Texas Intermediate*) содержат серы не более 0,2÷0,4 %, а в ближневосточной нефти сортов *Oman* и *Dubai* её 1,1÷2,1 %.

С целью очистки нефтяных фракций от соединений серы в промышленности используется процесс **гидроочистки**. В процессе гидроочистки происходят реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений и гидрирование ароматических и непредельных углеводородов. Источником водородсодержащего газа служат установки каталитического риформинга и производства водорода. Кроме того, гидроочистка повышает стабильность получаемых топлив, снижает их коррози-

онную активность, улучшает цвет и запах. Поэтому гидроочистку иногда называют гидрооблагораживанием. С целью ускорения реакций гидрогенолиза применяют катализаторы, содержащие соединения кобальта и никеля (молибдена) на активной окиси алюминия. Процесс проводится при температуре 340÷420 °С и давлении ВСГ от 2,5 до 6 МПа.

После гидроочистки содержание сернистых соединений в бензине не превышает  $1,2 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-6} \%$ , в реактивном топливе 0,002÷0,005 %, в дизельном топливе 0,02÷0,06 %. Столь маленькие концентрации принято выражать в миллионных долях – пропромилле (ppm). После гидроочистки содержание соединений серы в бензине и дизельном топливе укладывается в требования стандарта Евро 5 и не превышает 10 ppm.

В ходе процесса все сернистые соединения переводятся в сероводород  $H_2S$ , который потом легко удалить абсорбцией моно- или диэтаноломином. После десорбции концентрированный сероводород направляется на получение элементарной серы или серной кислоты.

**Алкилирование** служит для получения высокооктанового компонента бензина – **алкилата** – с октановым числом около 100 ед. Сырьём служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ), получаемая на установках каталитического крекинга. Катализаторы – плавиковая или серная кислоты. Температура процесса зависит от применяемого катализатора. Для серной кислоты это 5÷10 °С, для плавиковой кислоты 20÷30 °С. На Куйбышевском нефтеперерабатывающем заводе успешно функционирует установка сернокислотного алкилирования и строится новая. Такая же установка строится на Сызранском нефтеперерабатывающем заводе.

**Гидрокрекинг** является одним из относительно молодых и гибких процессов. С помощью гидрокрекинга могут быть получены бензины, реактивные и дизельные топлива. Использование установок гидрокрекинга дает существенное увеличение объема получаемых продуктов. Кроме того, процессы гидрокрекинга позволяют из нефтяных остатков получать сырьё для производства товарных нефтепродуктов. Это существенно увеличивает глубину переработки нефти.

## 8.2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА НА НПЗ

Основными веществами, загрязняющими окружающую среду на нефтеперерабатывающих заводах, являются углеводороды и сернистый ангидрид. Кроме того, имеются источники оксидов азота, сажи, золы, окиси углерода, но их актуальность гораздо меньше.

Источники загрязнений атмосферы на НПЗ.

1. Это может показаться странным, но самый большой вклад в загрязнение атмосферы углеводородами вносят обычные заводские резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов (рис. 8.7). Вот список резервуаров типового нефтеперерабатывающего завода:

– резервуар вертикальный с плавающей крышей (РВСПК) вместимостью 20 тыс. м<sup>3</sup> для хранения сырой нефти, приходящей по трубопроводу – 6 шт.;

– резервуар вертикальный (РВС) 20 тыс. м<sup>3</sup> – 17 шт., из них 7 резервуаров с нефтью, 5 с дизельным топливом и 5 с бензином;

– резервуар стальной вертикальный (РВС) вместимостью 10 тыс. м<sup>3</sup> (с понтонами) с бензином – 5 шт.;

– резервуар подземный вместимостью 10 тыс. м<sup>3</sup> с мазутом – 17 шт.;

– резервуар вертикальный стальной (РВС) вместимостью 5 тыс. м<sup>3</sup> с авиакеросином (ТС-1) – 12 шт.;

– резервуар наземный вместимостью 1 тыс. м<sup>3</sup> для остаточного продукта после чистки резервуаров – 2 шт.

Итого получается 59 резервуаров общим объёмом 749 тыс. м<sup>3</sup>. Довольно впечатляющие цифры.



Рис. 8.7. Заводской резервуарный парк

Это только на первый взгляд кажется, что резервуар – простая ёмкость. На самом деле это довольно сложное инженерное сооружение. Некоторое представление об устройстве резервуара даёт рис. 8.8.

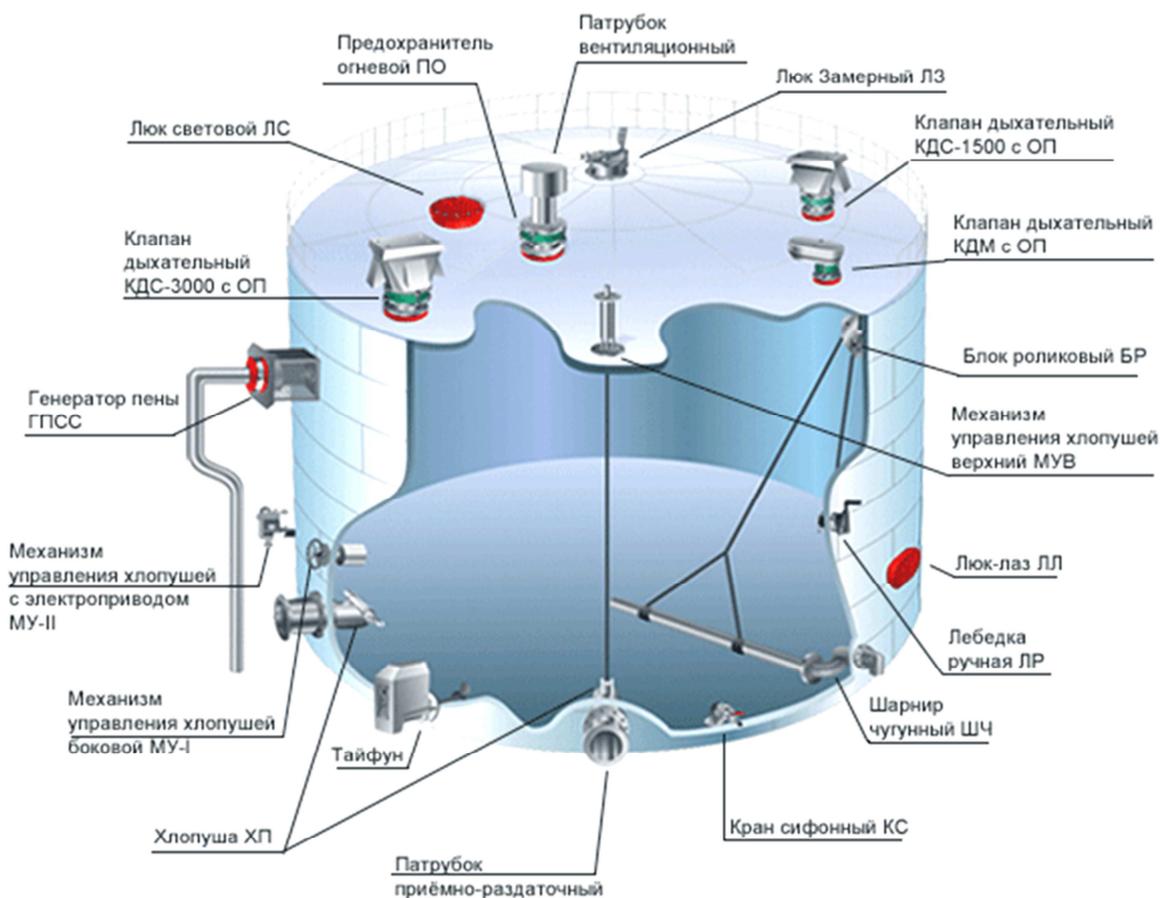


Рис. 8.8. Устройство типового резервуара (сайт группы компаний «Резервуарное оборудование»)

Казалось бы, если резервуар закрыт, откуда берутся выбросы? От так называемого «дыхания» резервуаров. Различают «**большое дыхание**» и «**малое дыхание**». Причина «большого дыхания» – изменение уровня жидкости в резервуаре. Резервуар действительно закрыт, но на его крыше устанавливаются дыхательные клапаны. При понижении уровня жидкости клапан открывается и впускает в резервуар атмосферный воздух. Газовое пространство становится ненасыщенным парами, начинается испарение углеводородов. При закачке в резервуар жидкости её уровень повышается, клапан открывается и ценнейший пар улетает в атмосферу. Резервуар постоянно «дышит»:

«вдох» – набрал атмосферного воздуха при откачке жидкости, «выдох» – выпустил в атмосферу воздух, но уже насыщенный парами углеводородов.

Причина «малого дыхания» – изменение температуры парового пространства в результате изменения солнечной активности. Температура воздуха в течение дня меняется довольно существенно, особенно в летний период. Вспомним закон Клапейрона – Менделеева и запишем его для двух температур  $T_1$  (ночь) и  $T_2$  (день) ( $T_1 < T_2$ )

$$PV_1 = \frac{m}{M} RT_1, \quad (8.2)$$

$$PV_2 = \frac{m - \Delta m}{M} RT_2, \quad (8.3)$$

где  $P$  – внешнее давление (считаем его постоянным),

$V_1$  – объём парового пространства резервуара при температуре  $T_1$ ,

$V_2$  – объём парового пространства при температуре  $T_2$ ,

$m$  – масса парового пространства при температуре  $T_1$ ,

$\Delta m$  – убыль массы парового пространства резервуара за счёт повышения температуры до  $T_2$ ,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$M$  – молярная масса пара.

Поделим одно уравнение на другое

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{m}{m - \Delta m} \frac{T_1}{T_2}. \quad (8.4)$$

Полученный результат подтверждает хорошо известный факт – при повышении температуры при постоянном давлении объём газа (пара) увеличивается. Избыток выходит в атмосферу через предохранительный клапан. При понижении температуры клапан открывается и впускает в резервуар воздух. Динамику процесса испарения по месяцам из резервуара емкостью  $5000 \text{ м}^3$  иллюстрирует график, изображенный на рис. 8.9.

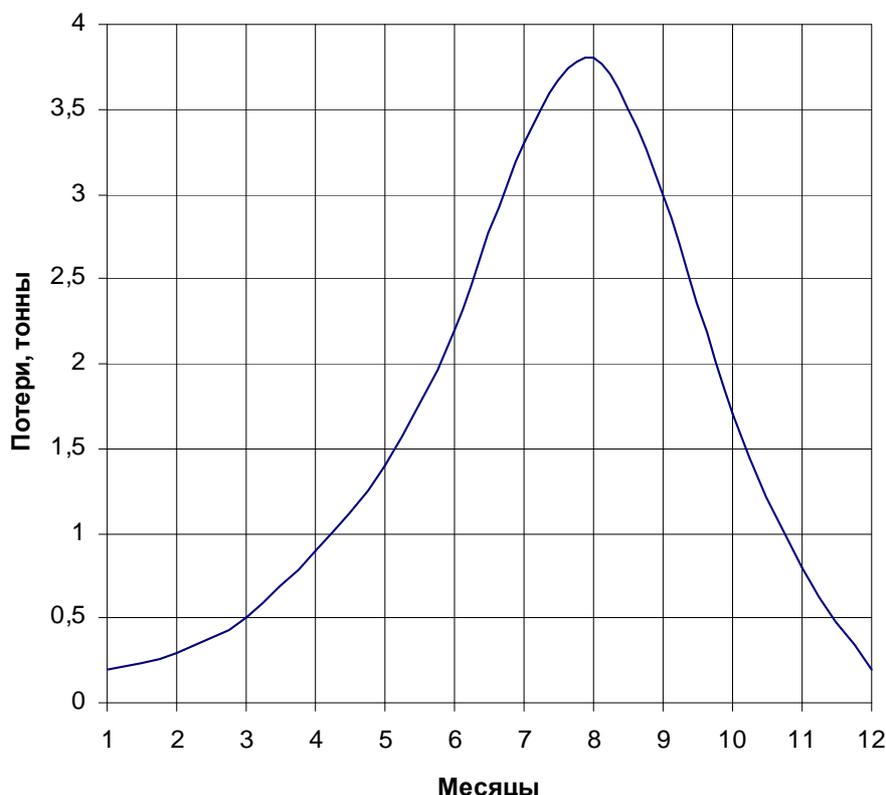


Рис. 8.9. Динамика потерь углеводородов из резервуара объемом 5000 м<sup>3</sup> по месяцам

Из рисунка видно, что в летние месяцы испарение существенно возрастает.

2. В процессе эксплуатации резервуары подвергаются коррозии как с наружной, так и с внутренней стороны. Снаружи резервуары корродируют под действием атмосферной влаги и содержащихся в воздухе агрессивных веществ. Внутри резервуаров коррозия зависит в основном от частоты заполнения их нефтепродуктами, химического состава нефтепродуктов, содержания воды. Скорость и характер коррозионного процесса наиболее ярко выражены на внутренней поверхности резервуаров в местах раздела двух сред, например: «нефтепродукт – подтоварная вода», «нефтепродукт – паровоздушная смесь». На интенсивность коррозии оказывают влияние влага и температура окружающей среды, а также стойкость стали, из которой изготовлен резервуар.

При нарушении герметичности крыши начинается дополнительная вентиляция резервуара, которая особенно усиливается в ветреную

погоду. Часто этим потерям не придают особого значения, однако и теоретические, и практические расчеты показывают, что эти потери могут превышать потери от большого и малого дыханий. Например, вентиляция резервуара емкостью 5000 м<sup>3</sup>, заполненного ромашкинской нефтью<sup>26</sup>, при наличии отверстий в крыше суммарной площадью 200 см<sup>2</sup> при скорости ветра 10 м/с составляет 5 т/сутки.

3. В зимнее время дыхательные клапаны часто демонтируют, так как на них намерзает влага, и тарелка клапана примерзает к седлу. Через открытые отверстия начинается вентиляция газового пространства. Обследования показали, что потери бензина с ноября по апрель из резервуара объемом 5000 м<sup>3</sup> составили 257 т. Для предотвращения этого тарелку клапана стали покрывать фторопластом. Сейчас промышленность выпускает непримерзающие клапаны, поэтому данный источник загрязнения воздушного бассейна на НПЗ постепенно исчезает.

4. Следующая причина потерь – закачивание в пустой или почти пустой резервуар нагретого продукта. Понятно, что этот продукт испаряется, насыщает воздух углеводородами, и паровоздушная смесь выходит в атмосферу. Это явление называется **обратным выдохом**.

Общие потери из резервуарного парка при его грамотной эксплуатации распределяются следующим образом: 80 % – потери от большого дыхания, 20 % – суммарные потери от малого дыхания, вентиляции парового пространства и обратного выдоха резервуаров.

Для расчетов величины потерь от испарения нефтепродуктов предложено много методик: одни основаны на газовых законах, другие имеют эмпирическую природу. Приведены они в специальной литературе.

5. Следующий по порядку и по значимости источник загрязнения атмосферы – это открытые нефтеловушки, пруды, биоочистные сооружения, градирни (рис. 8.10) и канализационные колодцы. Из них также идет испарение как углеводородов, так и сернистых соединений. Опасность в том, что испарение это идет в приземный слой. По

---

<sup>26</sup> В нефтедобыче и нефтепереработке принято называть нефти по имени месторождения, на котором они были добыты: тюменская нефть, оренбургская нефть и т.д.

данным анализа воздуха, концентрация легких углеводородов над ловушками и отстойниками достигает 3,3 мг/л, а сероводорода – 0,3 мг/л, т.е. выше ПДК в 30 раз.



*Рис. 8.10.* Градирни нефтеперерабатывающего завода – источник попадания углеводородов в атмосферу

Определить количества углеводородов, испаряющихся в атмосферу с водных поверхностей, крайне сложно из-за непрерывно меняющихся условий. Однако такие расчеты все же проводятся как на основе теории, так и на основе замеров и анализа состава. Получаемые результаты показывают, что с поверхности сточных вод на типовом заводе испаряется в среднем до 85 т/сутки углеводородов.

6. Следующий источник поступления в атмосферу загрязняющих веществ – испарения углеводородов при заполнении товарными продуктами железнодорожных цистерн, автоцистерн и речных танкеров на наливных эстакадах и причалах. По нормам при заполнении цистерны объемом 50 м<sup>3</sup> допускается потеря 25 кг бензина. Расчеты показывают, что потери светлых от испарения при заполнении цистерн

составляют  $0,8 \div 1,7$  % от общих потерь. При этом концентрация углеводородов на высоте 1,5 м в районе эстакад составляет  $0,6 \div 12$  мг/л.

7. Выбросы в атмосферу несконденсированных газов и паров из конденсата пароэжекторных установок<sup>27</sup> и из барометрической воды конденсаторов. Эти потери могут достигать  $1,3 \div 1,7$  % от сырья вакуумных колонн. Из этого количества газы разложения и легкие углеводороды составляют 25 %, в том числе сероводорода до  $10 \div 15$  %.

8. Следующая статья потерь связана с низкой технологической культурой работников завода. Это утечки жидкостей и паров через неплотности в арматуре, фланцевых соединениях, через сальники насосов и компрессоров. Общее количество возможных мест утечек – сотни тысяч. Понятно, что в реальности текут единицы, но они представляют собой серьезную проблему. Установлено, что при течи нефтепродукта со скоростью одна капля в секунду потери составят 0,18 л/ч. Если капля переходит в струйку – 0,28 л/ч. Если диаметр струйки 3,2 мм, то потери уже 35 л/ч, а если  $d = 4,8$  мм, то 55 л/ч. Надо отметить, что повышению технологической дисциплины уделяется очень большое внимание, и в связи с этим увидеть текущие сальники на современных заводах вряд ли удастся.

9. Ещё один источник загрязнения атмосферы – выбросы через предохранительные клапаны. По нормам проектирования все выбросы через рабочие и резервные предохранительные клапаны должны направляться на факел. Но на практике часто углеводороды сбрасываются в атмосферу. Бывает, что факельное хозяйство не справляется с приемом продукта, особенно при аварийных ситуациях, когда сотни тонн конденсата выбрасываются через факельную трубу, факел при этом может погаснуть. Выбросы через резервные предохранительные клапаны возникают из-за нарушения технологического режима.

10. Для нагрева сырья во многих процессах нефтепереработки применяют трубчатые печи (рис. 8.11). Первоначально в качестве

---

<sup>27</sup> Пароэжекторная установка (ПЭУ) предназначена для создания разрежения в вакуумных колоннах установок АВТ с помощью эжекции водяного пара через сопло. Барометрический конденсатор – теплообменник смешения, предназначенный для конденсации углеводородов, выходящих с верха ректификационной колонны.

топлива для трубчатых печей использовался только мазут, но постепенно люди поняли, что топить мазутом – это всё равно, что кидать в печь деньги, поэтому печи стали переводить на газовое топливо. Однако мазут как топливо всё ещё используется, а в нём концентрируются все соединения серы, поэтому при использовании мазута в качестве топлива в воздушную среду попадает диоксид серы. Но даже перевод печей на газовое топливо не избавляет атмосферу от продуктов его сгорания. Дымовая труба – это источник постоянного поступления вредных веществ в воздушный бассейн.



Рис. 8.11. Трубчатая печь Куйбышевского НПЗ

Все перечисленные источники можно отнести к более-менее постоянным, но могут быть еще и периодические. Это, прежде всего, остановка аппаратов на профилактический и капитальный ремонты. Обычно при плановом останове на капитальный ремонт из аппаратов сливают остатки нефтепродуктов, после чего аппараты пропаривают водяным паром. Конденсат сливается через дренажи. Например, при

останове на капремонт АВТ мощностью 6 млн т/год при пропаривании в окружающую среду выбрасывается до 200 т нефтепродуктов.

Источников потерь нефтепродуктов на НПЗ очень много. Учесть все их и подсчитать, сколько через какой теряется нефтепродуктов, практически невозможно. Для этих целей больше подходит косвенный метод – составление материального баланса по всему заводу. Установлено, что общее количество потерь в среднем за год составляет 1,8÷3,5 % от перерабатываемой нефти для старых НПЗ и 1,3÷2,5 % для новых заводов.

Рассмотрим распределение потерь нефти и нефтепродуктов по различным источникам (%):

|   |       |
|---|-------|
| Потери углеводородов в окружающую среду                                   | 63    |
| в том числе:  |       |
| из резервуаров и емкостей   | 40,0  |
| с поверхности сточной воды  | 19,0  |
| при наливе в цистерны   | 1,3   |
| прочие потери   | 2,7   |
| Потери на факел   | 17,0  |
| Потери при выжигании кокса с катализатора,<br>от разлива и утечек в грунт | 19,0  |
| Потери со сточными водами (до БОС)  | 1,0   |
| Общие безвозвратные потери  | 100,0 |

Из общего количества безвозвратных потерь 63 % приходится на потери газов и паров, загрязняющих атмосферу, оставшиеся 37 % становятся источниками загрязнений почвы и водоемов.

### **8.3. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ НА НПЗ**

Как мы уже выяснили, основным источником поступления в атмосферу загрязнений являются резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов. С целью уменьшения потерь ценных углеводородов из товарно-сырьевого парка и уменьшения нагрузки на воздушную среду в районе расположения предприятия предложены следующие мероприятия.

1. Обеспечить поступление на завод сырой нефти с давлением насыщенного пара и содержанием солей, соответствующими ГОСТу.

2. Обеспечить хорошую стабилизацию вырабатываемых на заводе бензиновых и других легких фракций, направляемых в резервуары.

3. Обеспечить охлаждение светлых продуктов, направляемых в резервуары, до минимально возможной температуры. Это потребует установки дополнительных концевых холодильников. Исследования показали, что при снижении температуры светлых нефтей перед резервуаром на  $10\div 15$  °С потери от дыхания уменьшаются в  $1,5\div 2,5$  раза. Температура оборотной воды довольно высока, особенно летом, а продукты надо охлаждать до температуры, минимум на  $10\div 15$  °С ниже температуры кипения. На некоторых зарубежных НПЗ для этой цели используют артезианскую воду, которая добывается из скважины и даже в летний период имеет температуры  $8\div 10$  °С. Можно подводить к концевым холодильникам свежую речную воду, идущую на подпитку оборотной, но возможности этого способа ограничены сложностью обвязки оборудования.

На НПЗ существуют определенные нормы по температуре вывода продукта с установок:

– для бензинов и реактивных топлив максимальная температура  $40$  °С;

– для дизельных топлив максимальная температура  $55\div 60$  °С;

– для вакуумных газойлей максимальная температура вывода  $90$  °С.

4. Самое главное и затратное мероприятие с целью уменьшения выбросов углеводородов в воздушную среду из резервуаров – реконструкция этих резервуаров. Здесь реализуются следующие инженерные решения.

Во-первых, необходимо уменьшить смещение поступающего в резервуар воздуха с парами углеводородов. С этой целью под монтажными патрубками дыхательной арматуры на некотором расстоянии устанавливают диски-отражатели. Теперь струя воздуха, входящая в резервуар при понижении в нём уровня, ударяется о препятствие и теряет энергию. Направление её движения сменяется с вертикального на гори-

зонтальное. В паровоздушном пространстве резервуара получается своеобразный «слоёный пирог»: в верхней части собирается входящий воздух, в нижней остаются пары нефтепродукта. Одна из возможных конструкций диска-отражателя показана на рис. 8.12.



*Рис. 8.12.* Диск-отражатель конструкции ООО НПО «Сибирский машиностроитель»

Следует отметить, что эффективность диска-отражателя довольно низкая. Его установка снижает потери нефтепродукта всего на 2÷4 %.

Вторая идея заключается в том, чтобы соединить паровые пространства всех резервуаров системой трубопроводов и в эту систему включить дополнительный газосборник. Такую систему называют – газоуравнительной. Теперь при повышении уровня в одном резервуаре паровоздушная смесь попадает в газосборник. А при понижении уровня в другом резервуаре паровоздушная смесь будет перетекать из этого газосборника. В качестве газосборников предложено использовать или сосуды постоянного объёма (газгольдеры), или газосборники переменного объёма типа «дышащий баллон».

Третья идея заключается в изолировании поверхности находящейся в резервуаре жидкости от воздушного пространства. Напри-

мер, на поверхность нефтепродукта наливается текучая концентрированная эмульсия с меньшей плотностью, чем у защищаемого нефтепродукта. Предполагается, что эта эмульсия хорошо растечётся по поверхности нефтепродукта, изолируя её от газового пространства резервуара. Защитные эмульсии могут быть применены как во вновь строящихся резервуарах, так и в находящихся в эксплуатации.

Вместо эмульсии можно использовать микрошарики из пластмасс диаметром от 10 до 250 мкм, изготовленные из фенолформальдегидных или карбомидных смол и заполненные инертным газом азотом.

Проведенные в лабораторных и промышленных условиях испытания показали, что микрошарики слоем 20÷25 мм, плавающие на поверхности нефти, уменьшают потери углеводородов на 80 %. А плавающие на поверхности бензина – на 35÷50 %.

Однако применение микрошариков не нашло промышленного применения. Дело в том, что микрошарики, во-первых, уносятся из резервуара вместе с продуктом, а во-вторых, прилипают на стенки резервуара.

Следующий, четвёртый по счёту, приём уменьшения потерь от испарения из резервуаров – это установка понтонов. В зависимости от материала понтона и уплотняющего затвора между понтоном и стенкой резервуара эффективность достигает 70 – 98 %.

Наибольшее распространение на отечественных заводах получили алюминиевые понтоны, которые обладают следующими преимуществами:

- большая плавучесть, регулируемая количеством поплавков;
- легкость и быстрота монтажа на резервуарах, находящихся в эксплуатации во время их ремонта;
- малая масса по сравнению со стальными понтонами;
- применение типовых заготовок и узлов для резервуаров различной вместимости;
- легкость восстановления плавучести при потоплении;
- возможность ремонта без применения огневых работ;
- возможность автоматического удаления продукта с настила при любом уровне слива;

- возможность демонтажа для сборки в другом резервуаре;
- экономия средств при монтаже – компактная модульная конструкция устанавливается в резервуаре через люк-лаз без вырезания дополнительных проемов.

Понтон представляет собой тонкостенный диск (диаметром на 400 мм меньше диаметра резервуара), лежащий на цилиндрических поплавках, плавающих на поверхности продукта. Так как поплавки погружаются в продукт только на 50 % от своего диаметра, то между поверхностью продукта и поверхностью понтона образуется свободное пространство, заполняющееся парами хранимой жидкости. Чтобы исключить проникновение паров в надпонтонное пространство, по периметру понтон оснащен юбкой, огибающей весь понтон и постоянно погруженной в продукт, создавая гидрозатвор. Необходимое количество поплавков обеспечивает понтону заданную плавучесть. Запас плавучести понтона – 100 %.

На НПЗ Самарского региона довольно широкое применение нашли резервуары с понтонами «поплавкового» типа, в частности для бензинов и реактивных топлив.

Сокращая потери от испарения до 98 %, понтон достаточно быстро окупает затраты на его приобретение: на бензиновых резервуарах за 6÷8 месяцев, на резервуарах с нефтью за 14÷15 месяцев. В дальнейшем понтон будет продолжать давать экономию хранимого продукта не менее 20 лет.

Пятый путь снижения поступления паров углеводородов из газового пространства резервуара в атмосферу – это замена обычных резервуаров на резервуары с плавающей крышей. Именно замена, так как реконструкции действующие резервуары не подлежат. Понятно, что это будет самый затратный путь. Внешний вид резервуара с плавающей крышей показан на рис. 8.13.

Наиболее крупные резервуары с плавающей крышей построены в ФРГ (121 тысяч м<sup>3</sup>), Иране (160 тысяч м<sup>3</sup>), Японии (200 тысяч м<sup>3</sup>).

Требования к вертикальным цилиндрическим стальным резервуарам (РВС), используемым для хранения нефти и нефтепродуктов, устанавливает ГОСТ 31385-2008. Обычные резервуары со стационар-

ной крышей обозначают РВС, с понтонами – РВСП, с плавающей крышей – РВСПК.

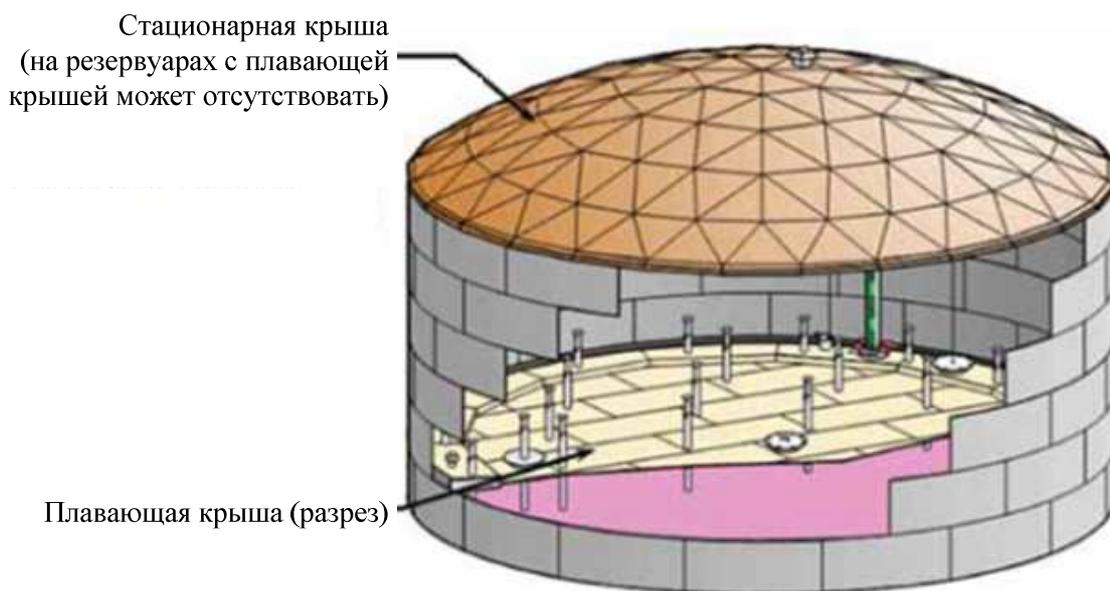


Рис. 8.13. Резервуар с плавающей крышей.

5. Следующее мероприятие по снижению выбросов при переработке нефти можно назвать так: соблюдение технологической дисциплины. Разработчики технологии и проектировщики учли все возможные ситуации и написали технологические инструкции (регламенты), которые являются законом производства. Необходимо их соблюдать. Например, нарушение температурного режима нагрева сырья в трубчатой печи (перегрев его всего на  $10\div 15$  °С) вызывает разложение сырья и интенсивное образование газообразных продуктов.

Если вакуум в ректификационной колонне будет чуточку хуже, чем должно быть по регламенту, то температура процесса фракционирования повысится, начнется разложение, что опять приведёт к образованию неконденсирующихся продуктов.

Есть причина появления газообразных продуктов, влияние которой учесть весьма трудно: это изменение состава перерабатываемого сырья. Например, если на НПЗ поступает нефть с пониженной термостойкостью серосодержащих соединений и парафинов, то в результате при том же вакууме количество газов разложения будет больше.

6. Перевод трубчатых печей, используемых для нагрева сырья, с мазута на газовое топливо. Во-первых, мазут является ценным сырь-

ём для получения товарной продукции, во-вторых, его сжигание приводит к поступлению в атмосферу диоксида серы. А различных углеводородных газов на НПЗ образуется довольно много и квалифицированного применения они не находят.

Подводя итог, можно сформулировать **правила экологически безопасной технологии и эксплуатации оборудования**, перечисленные ниже.

1. Готовить товарные нефтепродукты с возможно минимальным числом внутривозовских перекачек и операций по компаундированию<sup>28</sup>.

2. Смешивать компоненты топлив при компаундировании в трубопроводах или в резервуарах с плавающими крышами.

3. При приготовлении товарных нефтепродуктов в обычных резервуарах соблюдать очередность смешения: первым закачивать тяжелый продукт, а в него – легкий.

4. Легкие углеводороды (бутан, пентан), применяемые для повышения давления пара бензина, закачивать в товарный бензин только перед наливом его в цистерны и танкеры, желательно в трубопровод, идущий на эстакаду.

5. Время хранения легких продуктов в обычных резервуарах должно быть минимальным, а откачивать такие продукты в цистерны и танкеры лучше в ночное время.

6. Строго по графику проводить ревизию предохранительных клапанов.

7. Выполнять правила подготовки оборудования к ремонту, тщательно опорожнять аппараты и трубопроводы перед вскрытием и пропариванием.

8. Внутривозовские трубопроводы прокладывать только на эстакадах, исключить их прокладку в земле.

9. Следить за состоянием днищ резервуаров, предназначенных для хранения сырой необессоленной нефти.

Можно назвать и другие мероприятия, но они будут носить скорее декларативный характер: организовать службу по борьбе с коррозией, организовать службу охраны природы и т.д.

---

<sup>28</sup> Компаундирование (от англ. *compound* – «составной») – профессиональный термин, обозначающий смешение нескольких компонентов.

## 9. ОХРАНА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Во всём мире наблюдается устойчивая тенденция увеличения энергопотребления на душу человека. Число электроприборов в наших квартирах неуклонно растёт. Попробуйте перечислить все устройства, которые вы включаете в электрическую розетку – список получится впечатляющим. А увеличение энергопотребления требует увеличения мощностей генерирующих станций.

Известно три главных (традиционных) способа получения электроэнергии: использование энергии падающей воды (ГЭС), энергии сжигаемого топлива<sup>29</sup> (ТЭС или ТЭЦ) и атомной энергии (АЭС).

Рассмотрим тепловые электрические станции. Экологические проблемы от выбросов диоксида углерода (парниковый эффект) были рассмотрены ранее и здесь не обсуждаются.

На долю ТЭС приходится 1/3 всего потребляемого топлива. Это может быть **твёрдое** топливо (угли различных месторождений), **жидкое** (мазут и другие нефтяные фракции) и **газообразное** топливо (природный и попутный газ, а также газ нефтепереработки). Можно сказать, что Самарскому региону повезло: все наши тепловые станции работают на газе – самом экологически чистом виде топлива. Иная картина в других регионах и за границей: на очень многих станциях в России и за рубежом используется самое «грязное» топливо – уголь. А в небольших населённых пунктах, воинских частях и посёлках для обеспечения их теплофикационной водой построены котельные на жидком топливе – мазуте.

---

<sup>29</sup> **Топливо** – горючие вещества, применяемые для получения при их сжигании тепловой энергии. По происхождению топливо делится на природное (нефть, уголь, природный газ, горючие сланцы, торф, древесина) и искусственное (кокс, моторные топлива, генераторные газы и др.), по агрегатному состоянию – на твёрдое, жидкое и газообразное. Основная характеристика топлива – теплота сгорания. Для сопоставления различных видов топлива и суммарного учёта его запасов принята единица учёта – условное топливо, для которого низшая теплота сгорания принята 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг). В связи с развитием техники термин «топливо» стал применяться в более широком смысле и распространился на все материалы, служащие источником энергии (Российский энциклопедический словарь).

При сжигании твёрдого топлива наряду с окислами углерода  $\text{CO}_2$  и водорода  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосферу поступают зола с частицами недогоревшего топлива (**недожог**), сернистый ангидрид, оксиды азота, фтористые соединения.

При сжигании мазутов в составе продуктов сгорания присутствуют оксиды серы, оксиды азота, газообразные и твёрдые продукты неполного сгорания топлива, соединения ванадия, которые изначально присутствовали в нефти, а также отложения, удаляемые с поверхностей нагрева котлов.

Сжигание газообразного топлива наносит наименьший по сравнению с другими топливами вред атмосфере, но оксиды азота при этом всё же образуются.

В России применяются в основном комбинированные теплоэлектростанции (ТЭС). Одновременная выработка электроэнергии и теплоты считается наиболее выгодной как с экономической, так и с экологической точек зрения. Если вырабатывать только электроэнергию, то покидающий турбогенератор пар надо конденсировать, при этом придётся много теплоты выбрасывать в окружающую среду (в воздух и водоёмы). При комбинированном же способе тепловое загрязнение окружающей среды существенно уменьшается, но при этом возрастает количество сжигаемого топлива, а так как ТЭС строились в крупных городах, то необходимы специальные мероприятия по снижению концентраций вредных веществ в дымовых газах.

## 9.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕНЕРИРОВАНИИ ЭНЕРГИИ НА ТЭС

**Принципиальная схема работы ТЭС (рис. 9.1).** Вода из водозабора подаётся на установку **химводоочистки**. На этой установке из неё сначала удаляются все соли жёсткости (как временной, так и постоянной), а затем растворённый воздух, который вызывает интенсивную коррозию котлового оборудования (эта процедура называется деаэрацией).

Подготовленная таким образом вода готова превратиться в пар, т.е. стать рабочим телом и вращать турбину. Но до того, как вода станет паром, её надо нагреть до температуры кипения. Мы со школы

привыкли считать, что вода кипит при 100 °С. Это действительно так, но только при давлении 1 ат, нам же требуется передать пару огромное количество энергии, поэтому давление и температура должны быть высокими. Но вода остаётся в жидкой фазе только до тех пор, пока её температура и давление не превышают критических значений. Напомним, что для воды критическое давление  $P_{кр}=22,129$  МПа ( $225,5$  кгс/см<sup>2</sup>), критическая температура  $T_{кр} = 374,15$  °С и критическая плотность  $\rho_{кр} = 306,75$  кг/м<sup>3</sup>.

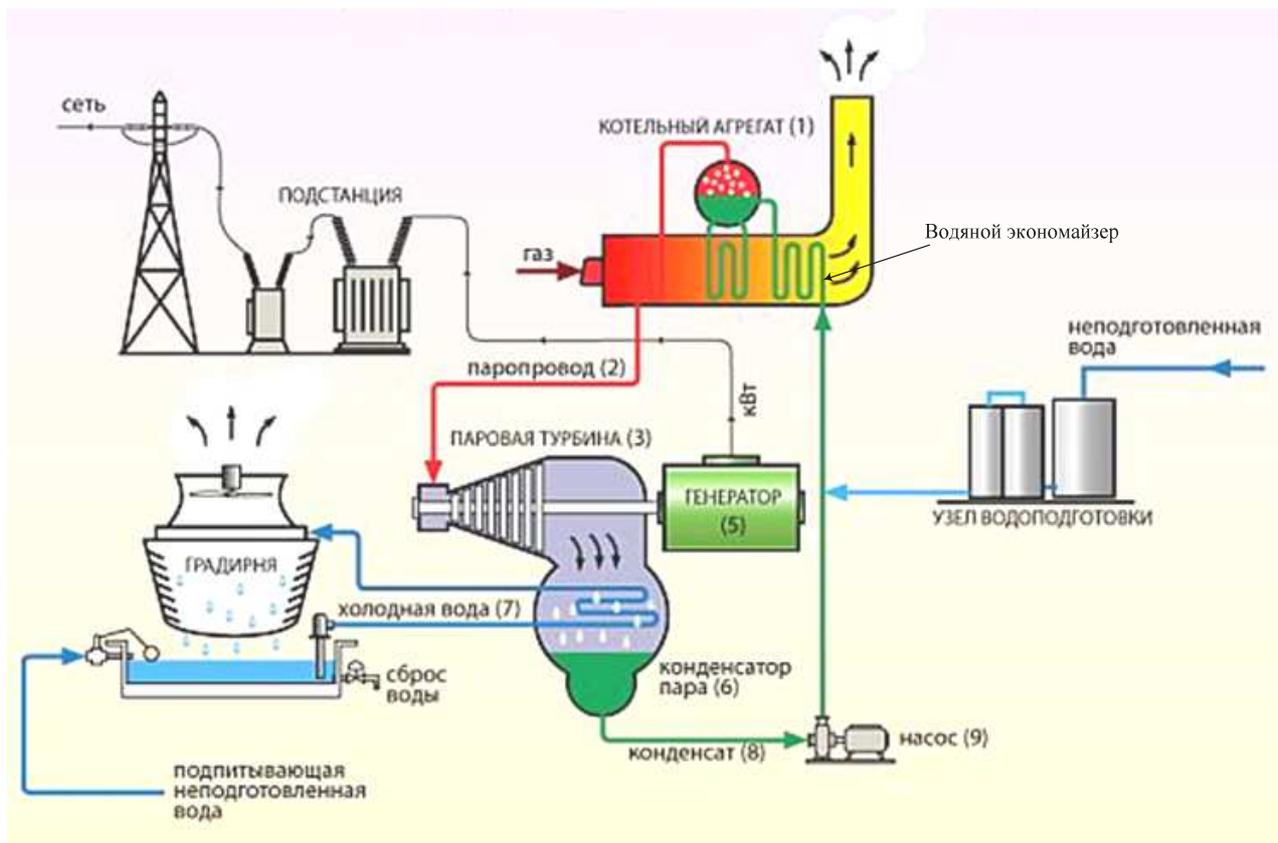


Рис. 9.1. Принципиальная схема ТЭЦ<sup>30</sup>

В котле вода кипит, переходит в состояние насыщенного пара, а затем этот насыщенный пар перегревается. У полученного пара давление  $\sim 255$  кгс/см<sup>2</sup> и температура  $\sim 560$  °С. А паропроизводительность котла – сотни тонн в час! Получаемый пар является **энергетическим**. Он направляется на турбину. На одном валу с турбиной находится генератор электрического тока. Выработанный им ток направляется на подстанцию для поставки в единую энергетическую сеть.

<sup>30</sup> Взято с сайта <http://zao-jbi.livejournal.com/10529.html?page=1>

В турбине пар отдаёт значительную часть энергии, но не всю. Покидающий турбину пар называется **мятым паром**. Теплоты у этого пара ещё очень много, поэтому он используется как очень эффективный теплоноситель (теплота конденсации водяного пара огромна – примерно 2100 кДж/кг).

Как мятый пар будет использоваться, зависит от конкретных обстоятельств. Обычно им нагревают теплофикационную воду для бытовых нужд и отопления жилых зданий.

## 9.2. ОРГАНИЗАЦИЯ ГОРЕНИЯ В ТОПКАХ КОТЛОВ

В главе, посвящённой загрязнению воздушной среды автомобильным транспортом, мы обсуждали процесс смешения топлива с воздухом с целью создания горючей смеси. Похожая проблема появляется и при организации горения топлива в топках котлов, с тем только отличием, что котлы эти построены давным-давно, и потому с трудом поддаются реконструкции.

Горение топлива – это быстропротекающая окислительно-восстановительная реакция с огромным экзотермическим эффектом. Расстановка коэффициентов в уравнении этой реакции даёт стехиометрическое соотношение «топливо – воздух». Но на практике организовать горение с таким соотношением не удаётся – топливо и воздух не успевают перемешаться. Поэтому воздуха подают несколько больше, чем требует стехиометрия. Для количественной оценки соотношения «фактическая подача воздуха/теоретический расход воздуха» используется **коэффициент избытка воздуха  $\alpha$** . В подавляющем большинстве случаев  $\alpha > 1$ , но бывают режимы, когда  $\alpha < 1$ . В этом случае происходит недожог топлива: в продуктах сгорания появляется монооксид углерода и сажа. Пламя становится коптящим.

При расходе воздуха выше стехиометрического:

– уменьшается эффективность использования теплоты сгорания топлива: часть выделившейся энергии расходуется на непродуктивный нагрев азота (на его нагрев и без того тратится много энергии, лучше обойтись без него, используя чистый кислород);

– в продуктах сгорания появляется непрореагировавший кислород с высокой температурой;

– повышается температура горения, что способствует образованию оксида азота. В зоне факела она достигает значений  $1400\div 1600$  °С.

Так как появление оксидов азота в продуктах сгорания недопустимо, пристальное внимание при работе котлоагрегата обращают на температуру в топке. Этот параметр постоянно фиксируется и архивируется. Можно найти значение температуры в любой день любого года.

### 9.3. ПОДАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ТОПКАХ КОТЛОВ

Известно три способа передачи теплоты: теплопроводность, конвекция и тепловое излучение. При огневом нагреве главным способом передачи теплоты от факела и продуктов сгорания топлива является тепловое излучение. Согласно закону Стефана – Больцмана, интенсивность излучения пропорциональна абсолютной температуре в четвёртой степени

$$E = \epsilon KT^4, \quad (9.1)$$

где  $E$  – лучеиспускательная способность, Вт/м<sup>2</sup>;

$\epsilon$  – степень черноты лучеиспускающей поверхности;

$K$  – коэффициент Стефана – Больцмана,  $K = 5,67 \times 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>×К<sup>4</sup>);

$T$  – абсолютная температура, К.

Из уравнения Стефана – Больцмана следует, что при увеличении абсолютной температуры излучающего объекта в два раза эффективность теплоотдачи от него возрастает в 16 раз. Отсюда очевиден вывод: температуру пламени надо повышать всеми способами, однако тут возникает очень серьёзная проблема.

При горении любого органического топлива в продуктах сгорания появляются оксиды азота. На первый взгляд, это должно показаться странным: из курса химии нам известно, что азот является весьма пассивным соединением и очень неохотно вступает в какие-либо реакции. Существует даже проблема связанного азота – как по-

лучить его соединения, необходимые, например, для производства азотных удобрений. Но пассивным азот остаётся только до определённой температуры: при условиях в топке азот начинает взаимодействовать с кислородом с образованием оксида (II).

При сжигании твёрдого и жидкого топлив оксид азота образуется как за счёт азота, входящего в состав топлива, так и за счёт азота воздуха, поступающего на горение. При сжигании же газообразного топлива первый источник исключается, так как в составе углеводородных газов азота нет. Остаётся только азот воздуха.

Оксиды азота являются вредной примесью. Даже при минимальной концентрации в воздухе они раздражают органы дыхания, разрушают оборудование и материалы, способствуют образованию смога. Максимально-разовая концентрация и среднесуточная концентрации оксидов азота составляют  $0,085 \text{ мг/м}^3$ , что почти в 6 раз меньше ПДК сернистого ангидрида и в 30 раз меньше ПДК оксида углерода.

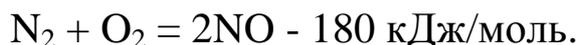
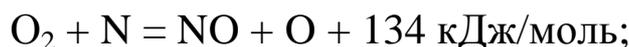
В настоящее время условия образования оксидов азота изучены достаточно полно. Причинами окисления являются:

- высокая концентрация азота и свободного кислорода в горючей смеси;
- высокая температура топливно-воздушной смеси;
- значительное время пребывания смеси в зоне высоких температур;
- быстрое охлаждение образовавшегося оксида азота.

Для окисления азота воздуха необходим атомарный кислород, который появляется из молекулярного под воздействием высоких температур



Атомарный кислород реагирует с молекулой азота



В топочной камере образуется монооксид азота. Образование диоксида из монооксида требует времени и происходит при понижении температуры уже в окружающей среде, после выхода продуктов сгорания в атмосферу.

Значительный вклад в обеспечение экологически безопасного сжигания топлива и разработку систем организации процессов горения внёс профессор кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств» СамГТУ В.В. Шарихин с коллегами.

Из теоретической части вопроса понятно, что для подавления образования оксида азота необходимо снизить температуру горения. Проблема в том, как это можно реализовать.

К настоящему времени предложено и достаточно хорошо изучено пять методов снижения температуры в топке:

- 1) метод рециркуляции дымовых газов;
- 2) метод двухстадийного сжигания топлива;
- 3) подача воды или пара в зону горения;
- 4) метод организации топочного процесса с минимальным избытком воздуха;
- 5) термическое разложение углеводородов в зоне горения.

**Первый метод – рециркуляция дымовых газов в топочную камеру.** Это возврат части продуктов сгорания после их охлаждения снова в топку. Эффективность этого метода объясняется следующим:

– происходит снижение теоретической (максимальной) температуры в зоне горения из-за разбавления реагирующих веществ охлажденными продуктами сгорания;

– наблюдается снижение уровня концентрации реагирующих веществ в результате разбавления их продуктами сгорания;

– уменьшается скорость реакции горения вследствие снижения температуры и концентрации реагирующих веществ;

– увеличивается зона горения и, как следствие этого, более эффективное охлаждение этой зоны топочной камеры.

Для организации рециркуляции дымовые газы после водяного экономайзера с температурой 300÷400 °С отбираются специальным рециркуляционным дымососом и возвращаются обратно. Главное в этом способе – куда конкретно вернуть продукты сгорания. Испытано 3 способа ввода отработанных газов:

- 1) через подовые окна под горелки;
- 2) через шлицы вокруг горелок;

3) подмешивание продуктов сгорания в дутьевой канал перед горелками.

В результате исследований было установлено, что наибольший эффект даёт подмешивание дымовых газов в воздуховоды перед горелками в количестве 20÷25 %. При этом концентрация оксидов азота снижается на 40÷50 %. Интересно, что организация рециркуляции снизила концентрацию кислорода в топке и уменьшила скорость горения, а это привело к более равномерному распределению температуры.

На втором месте по эффективности находится подача продуктов сгорания через шлицы вокруг горелок.

Подача дымовых газов через окна в подовой части топочной камеры не оказывает влияния на образование оксида азота, так как газы не попадают в ядро горения и практически не снижают температурный уровень в нём.

Однако следует иметь в виду, что рециркуляция связана с дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами, связанными с транспортировкой газов повышенной температуры. Рециркуляция газов повышает сопротивление газового тракта и может вызвать некоторое ухудшение условий горения.

**Второй метод – двухстадийное сжигание топлива.** Это наиболее эффективный способ борьбы с образованием оксидов азота. Суть метода в том, что организуется две зоны горения (рис. 9.2).

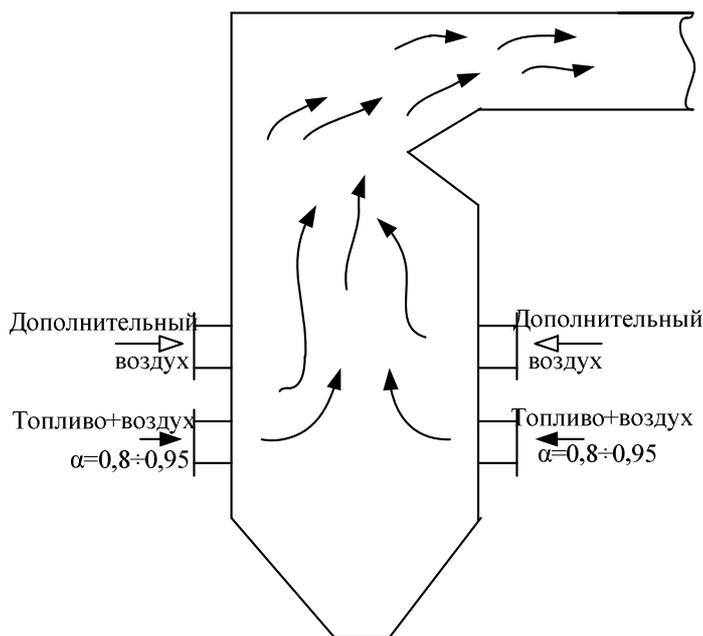


Рис. 9.2. Организация двухстадийного сжигания топлива

В первую зону подаётся смесь с меньшим содержанием воздуха, чем требуется по стехиометрии ( $\alpha = 0,8 \div 0,95$ ). Естественно, топливо сгорает не полностью, температура горения понижается, оксиды азота почти не образуются.

Для дожигания несгоревших компонентов во вторую зону подаётся недостающее количество воздуха или обеднённая топливная смесь ( $\alpha > 1$ ). При этом температура во второй зоне также не достигает значений, при которых азот начинает окисляться.

**Третий метод – подача воды в зону горения.** Этот метод подавления образования оксидов азота снижает температуру факела за счет расхода значительного количества теплоты на испарение и нагрев образовавшихся водяных паров. В зависимости от величины впрыска, которая составляет обычно от 0,5 до 1,5 кг на м<sup>3</sup> газа, снижение выбросов оксида азота может достигать 80÷90 %, но в некоторых случаях показатели существенно ниже. Такое различие результатов связано с различной техникой ввода воды или водяных паров. Введение водяного пара в ядро факела оказывает эффективное влияние на снижение образования оксидов азота.

Впрыск воды приводит к снижению КПД. Так, при расходе воды 0,55 кг/м<sup>3</sup> КПД снижается на 4,5 %.

Необходимо отметить, что ввод воды или пара может несколько ухудшать процесс горения и увеличивать образование продуктов неполного сгорания.

**Четвёртый метод – организация топочного процесса с минимальным избытком воздуха.** С увеличением избытка кислорода возрастают выбросы оксидов азота как для твердых, так и для жидких и газообразных топлив. Причем избыток кислорода одинаково влияет как на образование оксидов азота из азота воздуха, так и из азота топлива. Изменение концентрации оксидов азота в зависимости от величины коэффициента избытка воздуха носит экстремальный характер. Рост образующихся оксидов азота при изменении коэффициента избытка воздуха от 1,0 до 1,15 связан с ростом избыточной концентрации кислорода, а дальнейшее уменьшение объясняется снижением температуры горения, которая в большей степени влияет на выход оксидов азота, чем увеличение концентрации кислорода.

**Пятый способ – термическое разложение углеводородов в зоне горения.** В работах профессора СамГТУ А.И. Щёлокова предлагается решение подавлять образование оксидов азота при сжигании природного газа. Метод основан на создании в факеле условий, при которых углеводороды за счёт термических превращений образовывали бы углеводородные радикалы и атомарный водород. Последний вызывает появление восстановительной реакции



Возможности подавления оксидов азота основаны на сложном комплексе взаимодействий углеводородных и азотосодержащих радикалов с продуктами реакций. При этом подвод теплоты на протекание реакции определяется характером массообмена между зоной горения и зоной термического пиролиза в факеле. Установлено, что для минимизации выбросов оксидов азота и снижения потерь теплоты с отходящими продуктами сгорания предпочтительно сжигание природного газа проводить при  $\alpha < 1,1$  (оптимум  $\alpha = 1,03 \div 1,07$ ). Реализация схемы подавления оксидов азота в факеле природного газа позволяет снизить образования оксида азота в топке с  $250 \div 300 \text{ мг/м}^3$  до  $50 \div 70 \text{ мг/м}^3$ .

В странах Западной Европы для очистки продуктов сгорания от оксидов азота используются установки мокрого каталитического окисления. В качестве окислителя используется перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В табл. 9.1 показана эффективность различных методов подавления образования оксидов азота в топках котлов энергетических установок.

Использование перечисленных методов подавления образования оксидов азота дает более или менее значительный эффект, но максимальное снижение выбросов оксида азота достигается при сочетании различных способов. Так, при двухстадийном сжигании природного газа с малыми значениями коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  возможно 90%-ное снижение образования оксидов азота; при рециркуляции продуктов сгорания и малых коэффициентах  $\alpha$  достигается 80%-ное снижение образования  $\text{NO}$ .

**Возможные пределы снижения образования оксида азота в котлах ТЭЦ**

| Топливо | Метод подавления           |                                |                            |                            |   |
|---------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|
|         | Рециркуляция дымовых газов | Двухстадийное сжигание топлива | Подача воды в зону горения | Минимальная подача воздуха | Термическое разложение углеводородов в зоне горения |
| Газ     | 33 %                       | 50 %                           | 10 %                       | 33 %                       | 80 %  |
| Мазут   | 33 %                       | 40 %                           | 10 %                       | 33 %                       | нет   |

Таким образом, все перечисленные методы подавления окислов азота могут иметь различное технологическое и конструктивное решение. Учитывая особенности конструкций конкретных топочных камер, а также те или иные задачи, которые необходимо решать для понижения концентрации окислов азота, предлагается использовать различные горелки и различное их размещение. Все эти мероприятия направлены на уменьшение максимальных температур в топочных устройствах и уменьшение времени пребывания кислорода с азотом в зоне высоких температур.

#### **9.4. ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА СЕРЫ В ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Самыми вредными компонентами, содержащимися в органическом топливе и оказывающими негативное воздействие на воздушную среду в районе расположения ТЭЦ, является сера и её соединения. Сжигание топлив, содержащих соединения серы, приводит к появлению в продуктах сгорания диоксида серы. Какое влияние на окружающую среду оказывает появление диоксида серы в атмосфере, было рассмотрено в разделе 3.2.2. В списке наших «врагов», нежелательных компонентов вдыхаемого воздуха, он шёл под номером 2, за оксидом углерода.

Уменьшение выбросов диоксида серы в атмосферу может быть достигнуто тремя способами:

- 1) очистка топлива (жидкого и газообразного) от сернистых соединений на ГПЗ или НПЗ;
- 2) переработка жидкого топлива на ТЭС или НПЗ с целью получения малосернистого газа;
- 3) очистка дымовых газов от диоксида серы на ТЭС.

Рассмотрим эти три приёма.

**1. Очистка углеводородных газов от сероводорода.** По своему происхождению углеводородный газ подразделяется на природный, попутный и искусственный, т.е. полученный в технологических процессах.

Природный углеводородный газ добывают на газовых месторождениях. Он может содержать сероводород, концентрация которого порой достигает 25 % (Аксарайское газоконденсатное месторождение в Астраханской области).

Попутный нефтяной газ (ПНГ) выделяется из нефти при её стабилизации на установках подготовки нефти (УПН) непосредственно на месторождениях. В состав ПНГ тоже входит сероводород.

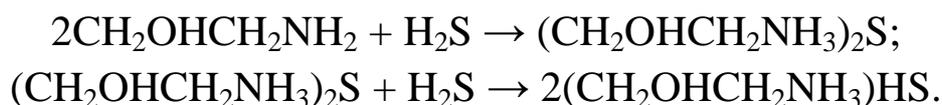
Кроме того, много углеводородного газа образуется при переработке нефти на НПЗ в ходе как первичных, так и вторичных процессов. Так как на заводах перерабатываются нефти, содержащие серу, то в состав образующихся газов также входит сероводород.

Независимо от того, будет углеводородный газ использоваться как топливо или как сырьё технологических процессов, он должен быть очищен от сероводорода.

Если газ можно сконденсировать, т.е. перевести в жидкую фазу, то его очистка не представляет сложностей. Достаточно защелачивания – добавления в емкость со сжиженным газом водного раствора щелочи, например, NaOH. На некоторых заводах для этих целей используют трикалийфосфат  $K_3PO_4$ . В результате такого процесса протекает реакция нейтрализации кислых компонентов щёлочью с образованием соли. Водная фаза с продуктами реакции отделяется в отстойнике.

Для очистки от сероводорода газообразных углеводородов во всём мире применяют абсорбцию водным раствором моноэтаноламина (МЭА)  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  или диэтаноламина (ДЭА)  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  с концентрацией аминов 15÷30 %. Диэтаноламин хуже поглощает сероводород. Если принять растворимость  $\text{H}_2\text{S}$  в моноэтанолаmine за 100 %, то для ДЭА эта величина будет 56 %. Отсюда очевидно, что для поглощения сероводорода предпочтительнее использовать раствор МЭА. Но это только на первый взгляд: необходимо помнить, что часть абсорбента обязательно переходит в газовую фазу (испаряется) и уходит вместе с очищенным углеводородным газом. Кроме того, если очищаемый газ содержит сероокись углерода  $\text{COS}$  и сероуглерод  $\text{CS}_2$ , то МЭА вступает с ними в необратимые реакции. Кроме того, МЭА склонен к вспениванию, что ухудшает работу контактных устройств. В России на старых производствах в качестве абсорбента используется моноэтаноламин, а на новых – диэтаноламин.

При абсорбции МЭА протекают следующие превращения:



При десорбции направление реакций меняется на обратное.

Если в качестве абсорбента применять ДЭА, то протекает реакция



т.е. как и в случае с МЭА образуется кислая соль.

Оптимальный температурный интервал протекания этих реакций 25÷40 °С. С понижением температуры и повышением давления растворимость  $\text{H}_2\text{S}$  возрастает. При абсорбции выделяется теплота – 1,25 МДж/кг сероводорода. При повышении температуры до 106÷130 °С образовавшиеся сульфиды разрушаются с образованием газообразного сероводорода – происходит десорбция.

В процессе работы в растворе МЭА или ДЭА накапливаются продукты их разложения, окисления, а также смолистые вещества. Они вызывают коррозию аппаратуры и уменьшают поглотительную способность абсорбента. Поэтому их необходимо удалять. Для этого в схему установки включают блок для частичной перегонки абсор-

бента под вакуумом при остаточном давлении 50 мм рт. ст. (6650 Па) и температуре 100÷120 °С и адсорбционную очистку.

**Очистка жидких топлив от соединений серы.** Мазут является резервным топливом для ТЭС на случай прекращения подачи газа. Кроме того, он используется для выработки теплофикационной воды в котельных.

Мазут – это остаток переработки нефти, и практически все соединения серы концентрируются именно в этом остатке, поэтому при сжигании мазута образуется диоксид серы. Для предотвращения этого мазут необходимо предварительно очистить от соединений серы. Сделать это можно с помощью гидрирования всех сернистых соединений до сероводорода и его последующей абсорбции по классической технологии.

Условия проведения процесса гидроочистки мазута: давление водородсодержащего газа 3÷15 МПа, температура 370÷420 °С, мелкосферический катализатор с размерами гранул 1,6÷0,8 мм с пробегом между регенерациями от 6 до 12 месяцев. Процесс трёхфазный: твердый мелкодисперсный алюмокобальтмолибденовый катализатор, жидкое сырье и образовавшиеся продукты и газовая фаза – смесь водорода, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и паров углеводородов.

Процесс реализован в высокоразвитых странах: Японии, США, Франции. В США допустимая норма SO<sub>2</sub> в воздухе в районе ТЭЦ составляет 0,1×10<sup>-6</sup>÷0,2×10<sup>-6</sup> %. Для её обеспечения содержание серы в котельном топливе не должно превышать 0,5÷1,0 %. В Японии содержание серы в топливе не должна превышать 0,1÷0,3 %.

В США первая промышленная установка обессеривания мазута на движущемся катализаторе была построена в 1963 г. в Лейк-Чарлзе (штат Луизиана) по процессу «Эйч Ойл» мощностью 400 м<sup>3</sup>/сутки. В 1970 г. в Нью-Джерси такая же установка имела мощность 2600 м<sup>3</sup>/сутки.

В Японии первая промышленная установка по гидрообессериванию тяжелых остатков была построена в 1967 г. Причем сразу начали со сложного случая – обессеривания отбензиненной кувейтской нефти с содержанием серы 4,1 %. В 1972 г. в эксплуатации находи-

лось уже 16 таких установок общей мощностью 21 млн тонн в год. Для сравнения: в США в этом же году очищалось всего 5,5 млн т. Позже такие установки были построены в Кувейте, Мексике и других странах.

Кроме методов прямой гидроочистки есть два способа, получивших название косвенной гидроочистки. По первому способу от мазута отгоняется 60 % вакуумного газойля, который очищается на стационарном катализаторе и после этого смешивается с неочищенным остатком вакуумной перегонки. Содержание серы при таком способе снижается на 40÷45 %.

По второму способу от мазута также отгоняется вакуумный газойль, который затем подвергается гидроочистке. Остаток (гудрон) коксуется, при этом образуется коксовый дистиллят, который также подвергается гидроочистке. Оставшийся кокс содержит так много серы, что промышленного применения не находит.

**Газификация и пиролиз мазута.** Снижение сернистости жидкого топлива можно осуществить воздействием высоких температур с использованием окислителя (газификация) или без окисления (пиролиз).

Первый способ основан на сжигании мазута при недостатке воздуха порядка 35÷45 % от теоретического. При таком горении часть мазута превращается в малокалорийный газ, горючими компонентами которого являются метан и его гомологи, оксид углерода и водород. Из серы топлива образуется сероводород, который удаляется уже известным способом абсорбции МЭА. Теплотворная способность полученного газа лежит в пределах 4,6÷8,3 МДж/м<sup>3</sup>. Это на порядок меньше, чем для обычного газового топлива: 40 МДж/м<sup>3</sup>. Если использовать кислородное дутьё, т.е. вместо воздуха подавать кислород, то теплоту сгорания можно повысить до 12 МДж/кг. Кроме газообразных образуются жидкие продукты с различным молекулярным весом и зола.

Первая промышленная установка была построена в Японии в 1974 г. Процесс состоит из следующих стадий:

1) термическая газификация сырья в реакторе с движущимся слоем кокса, при этом часть сырья сжигается, а теплота утилизируется;

- 2) разделение образовавшегося газа, легкой и тяжелой фракций;
- 3) отделение сероводорода и двуокиси серы;
- 4) производство свободной серы.

Интересно отметить, что время пребывания сырья в зоне реакции составляет  $0,2 \div 0,3$  секунды, а температура в этой зоне  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из 1 тонны сырья получается  $1300 \text{ м}^3$  газов и примерно 100 кг жидких продуктов. После очистки полученный топливный газ содержит 0,02 % сернистых соединений при содержании их в исходном сырье 4 %. Мощность современной установки газификации нефтяных остатков составляет 27200 т/сутки.

Во Всесоюзном научно-исследовательском институте нефтяной промышленности (ВНИИНП) была создана установка по газификации мазута под давлением  $0,5 \div 2,0$  МПа на парокислородном дутье. При этом образуется высококалорийный газ, содержащий около 90 % водорода и окиси углерода. Температура газификации  $1000 \div 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расход пара – 0,4 кг на 1 кг мазута, а кислорода – 0,75 кг на кг.

В Институте высоких температур (ИВТ) совместно с ВНИИНП была разработана технология и создана установка по газификации мазута на воздушном дутье. Расход воздуха 40 % от теоретического. Так как полученный горючий газ содержит значительное количество балластного азота из воздуха, его теплоценность около 4 МДж/кг.

Пиролиз мазута происходит при его нагревании до температуры  $700 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  без доступа окислителя. В качестве теплоносителя используются твёрдые вещества в мелкозернистом и пылевидном состоянии – кварцит, нефтяной кокс. Процесс проводится как на неподвижном теплоносителе, так и на циркулирующем. Размер зёрен в первом случае  $3 \div 5$  мм, во втором 100 мкм и меньше. При высокоскоростном пиролизе мазут контактирует с теплоносителем примерно  $0,02 \div 0,4$  секунды и успевает за это время нагреться до  $760 \div 920 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образующийся горючий газ очищается от сернистых и используется в качестве экологически чистого топлива. Жидкие продукты разделяются на лёгкую и тяжёлую фракции. Лёгкая фракция используется как ценное сырьё, а тяжёлая снова подвергается пиролизу.

В США разработан похожий процесс. Называется он флексикокинг. Этот процесс объединяет коксование гудрона в псевдоожиженном слое и газификацию выделяющегося при коксовании газойля. Реализация этого процесса на НПЗ позволяет обеспечить малосернистым топливом нужды завода и ТЭЦ, снабжающую завод электроэнергией и паром. При этом 97 % гудрона превращается в газообразное топливо и жидкие продукты, а 3 % – в твердый кокс, в котором остается 99 % металлов, содержащихся в исходном сырье.

**Очистка дымовых газов от диоксида серы на ТЭС.** Этот приём реализуется в случае использования в качестве топлива угля, который практически невозможно очистить от соединений серы. Приходится что-то делать с продуктами сгорания.

Традиционным способом снижения концентрации вредного вещества является его рассеивание в атмосфере с помощью высоких труб. Такой способ даёт возможность снизить концентрацию  $SO_2$  в приземном слое на территории предприятия. Однако из-за высокой подвижности атмосферы диоксид серы может переноситься на значительные расстояния и выпадать с осадками на почву, поэтому очистка дымовых газов от  $SO_2$  является актуальной. Процесс удаления диоксида серы из продуктов сгорания называется **десульфурацией**.

Для очистки дымовых газов предложено 70 способов: 26 с применением неорганических веществ (как твердых, так и растворов и суспензий), 34 процесса с использованием органических веществ и 10 процессов другого типа, причем ни один не получил широкого применения. Отсюда можно сделать вывод: проблема очистки дымовых газов очень сложна. В чем эта сложность? Во-первых, в огромных объемах дымовых газов. Расчёт процесса горения показывает, что продуктов сгорания образуется примерно 20 кг на 1 кг топлива. Вторая проблема – это сложный состав дымовых газов, в которых присутствуют разнообразные компоненты: азот и его оксиды, диоксид и оксид углерода, водяной пар, диоксид серы, не вступивший в реакцию кислород, зола, оксиды металлов и другие компоненты.

Все методы очистки можно разделить на «мокрые» и «сухие». В «мокрых» методах используется известный нам скрубберный процесс: горячие продукты сгорания промываются растворами или суспензиями различных солей или других соединений. При этом дымовые газы охлаждаются до температуры точки росы (примерно 60 °С). Это плохо – ведь дымовые газы надо отводить из топки с помощью естественной тяги, которую обеспечивает дымовая труба. Движущей силой такого процесса является разность температур, которая в данном случае исчезает. Значит, продукты сгорания придется подогреть или ставить дымососы, а это ведет к существенным затратам, увеличивающим стоимость проекта.

В «сухих» методах используется процесс адсорбции – физической или хемосорбции. Температура при этом практически не меняется. Но применяются «сухие» методы гораздо реже.

И «мокрые», и «сухие» методы не устраняют коррозию оборудования котлоагрегатов и не удаляют оксиды азота.

Из «мокрых» методов наиболее применимы три: аммиачно-бисульфатный, магнезитовый и метод «Веллман – Лорд».

На ТЭЦ Салмисаари (Хельсинки, Финляндия) в ноябре 1987 г. запущена установка десульфурации фирмы «Flakt» (Германия). Установка работает по сухому методу. Выбросы диоксида серы сократились на 30 %.

Десульфурация продуктов сгорания электростанции Сомерсет (штат Нью-Йорк, США) основана на мокрой системе очистки. Эта ТЭЦ была аттестована по наиболее строгим эксплуатационным нормам.

Главным критерием эффективности того или иного метода являются технико-экономические показатели. Удельные капитальные затраты в зависимости от выбранного способа очистки составляют от \$10 до \$35 на 1 кВт установленной мощности, а удельные эксплуатационные затраты – от \$0,057 до \$0,116 на 100 кВт×ч. Среднее удорожание стоимости 1 кВт×ч электроэнергии составляет 7÷14 %.

Сравнение эффективности очистки и удорожания электроэнергии приведено в табл. 9.2.

**Сравнение эффективности различных способов десульфурации  
и удорожание электроэнергии**

| Способ очистки                            | Изменение стоимости | Выбросы                |                        |
|---|---------------------|------------------------|------------------------|
|   |                     | SO <sub>2</sub> , кг/т | NO <sub>x</sub> , кг/т |
| ТЭЦ с высокими трубами                    | 100                 | 70                     | 5,5                    |
| ТЭЦ на малосернистом мазуте до 0,5 %      | 125                 | 10                     | 5,5                    |
| ТЭЦ с очисткой ПС магнезитовым методом    | 109                 | 7                      | 5,5                    |
| ТЭЦ с предварительной газификацией мазута | 104                 | 5                      | 0,8                    |
| ТЭЦ с установкой флексикокинг             | 70                  | 6                      | 0,8                    |

## 10. ОХРАНА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

### 10.1. ИСТОРИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

24 февраля 1896 г. Франция. Профессор Анри Беккерель на заседании Академии наук сообщает об открытии, которое изменило ход всей истории. Профессор сообщил том, что соединения урана испускают лучи, способные ионизировать воздух. Это явление получило название *радиоактивности*.

Открытием Беккереля заинтересовались многие исследователи: Пьер и Мария Кюри, Эрнст Резерфорд, Фредерик Содди и другие. Кроме урана, радиоактивность была обнаружена у других элементов, но главными среди них все же были уран, торий и радий. Так появилась совершенно новая наука – *ядерная физика*, развитие которой привело к созданию *атомного оружия* и *управляемой ядерной реакции*.

В 1939 г. немецкий учёный Отто Ганн обнаружил радиоактивный распад ядер урана под действием нейтронов. Бомбардировка урана-235 нейтронами вызывала деление его ядер на 2 осколка, среди которых встречались элементы от цинка до тербия с порядковыми номерами от 30 до 65. Эти осколки нестабильны и претерпевают серию  $\beta$ -распадов, превращаясь в стабильные ядра. Избыток энергии осколков уносится нейтронами и  $\gamma$ -квантами (гамма-лучами). Обычно при делении ядра урана выделяется 2-3 нейтрона. Вылетевшие нейтроны могут бомбардировать другие ядра урана и таким образом продолжить их деление. Отношение числа нейтронов в каком-либо поколении к числу нейтронов в предыдущем поколении называется *коэффициентом размножения нейтронов*. Если коэффициент размножения больше 1, начинается цепная реакция. При этом выделяется колоссальная энергия: при делении ядер, содержащихся в 1 грамме урана-235, выделяется 20 млрд калорий, что эквивалентно 3000 тонн каменного угля или 2000 тонн нефти. Но для получения цепной реакции необходима определённая масса урана, которая называется *критической*. Тогда, в 40-е годы прошлого века, Отто Ганн не смог по-

лучить эту массу. Это сделали американцы. 2 декабря 1942 г. на спортивной площадке Чикагского университета группой физиков-атомщиков под руководством Энрике Ферми был запущен первый атомный котёл, в котором протекала самоподдерживающаяся управляемая атомная реакция. Началась новая эра. Это произошло почти через 46 лет после доклада Беккереля, с упоминания о котором была начата эта глава.

Результаты полученной группой Ферми цепной реакции сразу были поставлены службу армии. Иначе не могло быть: достаточно вспомнить историю того времени. В 1944 г. под руководством Ферми была испытана первая атомная бомба, а в августе 1945 г. атомной бомбардировке подверглись города Хиросима и Нагасаки.

В СССР первый запуск управляемого уран-графитового реактора был произведён 25 декабря 1946 г. под руководством Игоря Васильевича Курчатова. В этом реакторе получали оружейный плутоний, который был нужен в качестве ядерного заряда для бомбы. Эта бомба была испытана 29 августа 1949 г.

За этим последовали интенсивные испытания ядерного и термо-ядерного оружия, бурное развитие атомной энергетики, добыча и переработка урановых и ториевых руд, наконец, Чернобыльская катастрофа. Всё это привело к выбросам в биосферу огромного количества радиоактивных веществ, в результате миллионы людей в мире живут сейчас в неблагоприятной радиационной обстановке.

## 10.2. ТИПЫ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

В атомной бомбе протекает неуправляемый процесс деления ядер. Для выработки энергии нужен управляемый процесс. Он осуществляется в атомных реакторах, подобных тому, что соорудил Энрике Ферми в США в 1942 г. В 1954 г. в Обнинске была запущена первая атомная электростанция мощностью 5 МВт. В 1956 г. в Англии запущена АЭС мощностью 64 МВт.

Рассмотрим принципиальную схему получения электроэнергии на АЭС (рис. 10.1). Понятно, что сердцем станции является реактор: это цилиндрический стальной корпус, в него помещён графит в виде

кирпичной кладки. Его назначение – замедлять нейтроны, которые выделяются при распаде ядер урана. Эти нейтроны быстрые, графит их делает *медленными* (это важное обстоятельство, так как есть реакторы на быстрых нейтронах, о которых чуть позже). Чтобы графит не выгорал, промежутки кладки заполнены инертным газом гелием. В графитовой кладке сделаны каналы, в которые помещаются тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы). ТВЭЛы представляют собой цилиндры из специального циркониевого сплава, в которые помещены таблетки, содержащие оксид урана  $UO_2$  с концентрацией урана-235 примерно 5 %. Объём активной зоны  $700 \text{ м}^3$ , это куб со стороной около 9 м. Реактор размещён на бетонном основании и окружён слоем воды и бетонной стеной толщиной 3 м.

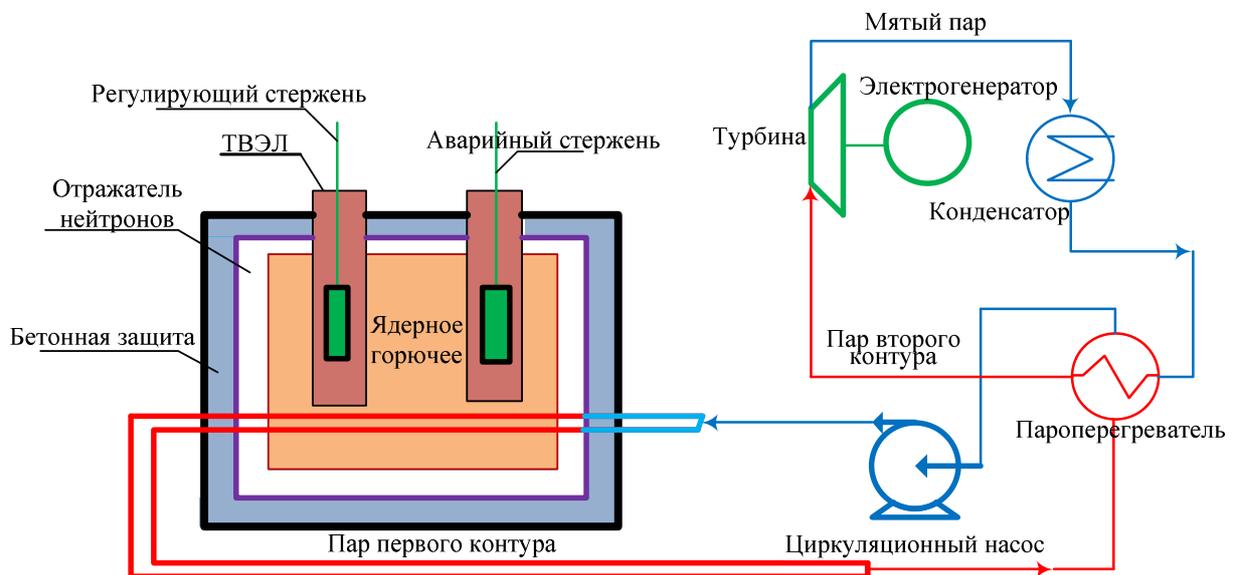


Рис. 10.1. Принципиальная схема АЭС

Регулируют процесс деления при помощи стержней, сделанных из материалов, хорошо поглощающих нейтроны (кадмий, бор). При введении стержней в активную зону цепная реакция замедляется. При их подъёме она ускоряется. Для предотвращения аварии имеются специальные аварийные стержни, которые падают в активную зону и мгновенно гасят реакцию.

В активную зону подаётся теплоноситель. В реакторах на медленных нейтронах это вода. Она образует так называемый первый контур.

Расход воды на охлаждение реактора достигает  $70\div 90 \text{ м}^3/\text{с}$ . Вода первого контура не испаряется, она только сильно нагревается и поступает в парогенератор, где циркулирует вода второго контура. Вот эта вода за счёт теплоты воды первого контура испаряется, образующийся пар перегревается и используется как рабочее тело в турбине. На валу турбины находится электрогенератор, который вырабатывает ток. Мятый пар конденсируется и возвращается в парогенератор.

В России на большинстве АЭС используются реакторы на медленных нейтронах двух типов: водо-водяной энергетический реактор ВВЭР и реактор большой мощности канальный – РБМК. Оба типа имеют один недостаток: в них используется обогащённая урановая руда. Это неэкономично, так как ядерное топливо используется не полностью: сгорает только уран-235, которого в руде очень мало – всего 0,7 %. Поэтому появилось поколение новых реакторов, работающих на быстрых нейтронах типа БН, в которых используется также уран-238, из которого в процессе работы реактора получается плутоний. В процесс вовлекается весь уран, да ещё получается плутоний. Такой реактор работает на Белоярской АЭС (третий блок) типа БН-600. Его тепловая мощность 1470 МВт, а электрическая 600 МВт. Важное событие: 10 декабря 2015 года в 21:21 по местному времени (19:21 мск) энергоблок № 4 Белоярской АЭС с реактором БН-800 был включён в сеть и выработал первую электроэнергию в энергосистему Урала. Для обеспечения этой процедуры тепловая мощность реактора БН-800 была поднята до уровня 25 % от номинальной, турбина К-800-130/3000 выведена на частоту вращения 3000 оборотов в минуту. Затем была произведена синхронизация генератора нового энергоблока с энергосистемой и тепловая мощность реактора увеличена до 35 % от номинальной. Новый энергоблок включился в энергосистему на минимальном уровне электрической мощности 235 МВт.

Но в реакторах на быстрых нейтронах в первом контуре охлаждения воду использовать не получается: слишком большую мощность надо снимать. Поэтому в них применяется жидкий натрий. Давление его больше, чем у воды, в связи с чем повышается опасность разгерметизации первого, самого радиоактивного контура. Это

может привести к повышению температуры, саморазгону реактора и повторению Чернобыля. Кроме того, жидкий натрий – очень пожароопасный материал.

### **10.3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

К маю 1986 г. в мире работало 400 энергоблоков, дававших 17 % всей электроэнергии. Эти блоки увеличили природный радиационный фон всего на 0,02 %. В нашей стране ни одна отрасль промышленности не имела более низкого уровня производственного травматизма, чем АЭС. За 32 года работы на АЭС погибло 17 человек, причём не от радиации.

Но вот грянула Чернобыльская трагедия. По различным оценкам суммарный выброс продуктов деления от содержимого реактора составил от 3,5 % (63 кг) до 28 % (5 т). Для сравнения: бомба, сброшенная на Хиросиму, дала всего 740 г радиоактивного вещества. В результате аварии на Чернобыльской АЭС радиоактивному загрязнению подверглась площадь радиусом более 2 тыс. км. Задето более 20 государств. В пределах СССР пострадало 11 областей, где проживало 17 млн человек. Погиб 31 человек, 200 получили такую дозу, которая вызвала лучевую болезнь. 115 тыс. человек были эвакуированы.

После Чернобыля во многих государствах по требованию общественности были временно прекращены или свёрнуты программы строительства АЭС. Так как абсолютно безопасных реакторов не существует, было предложено сделать «ядерную паузу», т.е. приостановить строительство новых энергоблоков. Дольше всех её держала Россия. В 2001 г. пауза закончилась введением в строй Ростовской АЭС.

Но время берёт своё. Дискуссии по вопросу, нужна атомная энергетика или не нужна, понемногу пошли на спад. Ответ однозначен: конечно, нужна. Мир не может погрузиться во тьму или ускоренными темпами сжечь всё оставшееся органическое топливо и задохнуться в продуктах его сгорания. Уже в 1990 г. 10 новых АЭС были подключены к энергетическим сетям. Лидером стала Япония: в 1991 г. из 23 строящихся в мире станций 12 были возведены в Японии. Причём

Япония обеспечила такой высокий уровень техники безопасности, что крупнейшая в мире АЭС «Фукусима» построена в сейсмоопасной зоне до 10 баллов.

В 2001 г. в 32 странах работало около 500 атомных реакторов, из них 430 энергетических. По данным МАГАТЭ (Международное Агентство по атомной энергетике) доля ядерной энергетике в мировом электроснабжении составляет 20 %. По количеству атомных энергоблоков первое место занимает Западная Европа, в которой АЭС обеспечивает 50 % потребности в электроэнергии. Во Франции и Бельгии АЭС вырабатывают 80 % электроэнергии, в Швеции – 50 %. Затем следуют Южная Корея (53 %), Тайвань (48 %), США (17 %), Канада (15 %), Россия (13 %). Сейчас в РФ на долю АЭС приходится 14,1 % всей электроэнергии, а их доля в европейской части страны – 22 %.

В России в настоящее время эксплуатируется 29 энергоблоков на 9 АЭС общей установленной электрической мощностью 21,24 ГВт и один энергоблок (РоАЭС) находится в опытно-промышленной эксплуатации (табл. 10.1). Для обеспечения этих АЭС топливом ежегодно требуется 3600 тонн природного урана.

Таблица 10.1

#### Размещение АЭС в России

| АЭС             | Число энергоблоков | Общая мощность, ГВт | Тип реактора                          |
|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------|
| Кольская        | 4                  | 1,8                 | ВВЭР-400                              |
| Ленинградская   |                    | 4,0                 | РБМК-1000                             |
| Билибинская     | 4                  | 0,05                | ЗПП-6                                 |
| Калининская     | 2                  | 2                   | ВВЭР-1000                             |
| Смоленская      | 3                  | 3                   | РБМК-1000                             |
| Нововоронежская | 3                  | 1,8                 | ВВЭР-1000 – 1 шт.<br>ВВЭР-440 – 2 шт. |
| Курская         | 4                  | 4                   | РБМК-1000                             |
| Белоярская      | 2                  | 0,6                 | БН-600, БН-800                        |
| Балаковская     | 4                  | 4                   | ВВЭР-1000                             |
| Волгодонская    | 1                  | 1                   | ВВЭР-1000                             |

Есть ли альтернатива атомной энергетике? Нет. Если сейчас заменить все действующие АЭС на ТЭС, то это потребует выброса в атмосферу 2300 млн тонн CO<sub>2</sub>, 80 млн тонн SO<sub>2</sub> и 35 млн тонн NO<sub>x</sub>. После Чернобыля Швеция закрыла свою АЭС «Барсебек-1» и в результате стала закупать электроэнергию в Дании. В Дании работают ТЭС, которые для покрытия потребностей Швеции сожгли дополнительно 350 тыс. тонн угля из России и Польши и выбросили дополнительно 4 млн тонн CO<sub>2</sub>. Кроме того, шведы вследствие этого получили дополнительные кислотные дожди на своей территории. Сравнительные характеристики ТЭС и АЭС (расход топлива и влияние на окружающую среду) представлены в табл. 10.2 и 10.3.

Таблица 10.2

**Расход топлива и загрязнение окружающей среды на ТЭС и АЭС мощностью 1000 МВт**

| Факторы воздействия на ОС | ТЭС       | АЭС                                  |
|---------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Топливо                   | 3,5 млн т | 1,5 т урана или 1000 т урановой руды |
| Отходы:                   |           |                                      |
| Углекислый газ            | 10 млн т  | Нет                                  |
| Диоксид серы              | 400 тыс т | Нет                                  |
| Зола                      | 100 тыс т | Нет                                  |
| Радиоактивные             | Нет       | 2 т                                  |

Таблица 10.3

**Воздействие электростанций на окружающую среду в зависимости от используемого топлива**

| Топливо         | Вредные выбросы                                     | Воздействие на ОС   | Экономический ущерб, у. е. |
|-----------------|---|---|----------------------------|
| Уголь<br>Мазут  | SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ,<br>бенз(а)пирен | Кислотные дожди, парниковый эффект, загрязнение экосистем от добычи, транспортировки и сгорания | 5                          |
| Природный газ   | CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>                   |   | 1,5                        |
| Ядерное топливо | Радиоактивность                                     | Радиоактивность ниже установленных норм естественного фона                                      | 1                          |

Теперь о том, как оценить воздействие радиационного излучения на человека. Для обычных вредных веществ есть ПДК, о которых подробно говорилось в главе 4. На АЭС главной нормируемой величиной является предельно допустимая доза облучения за длительный период времени. Изменения, происходящие в облучённом живом объекте под воздействием излучений различной природы, зависят от поглощённой энергии. Единицей дозы излучения является **грей** (Гй) (в честь английского химика Джорджа Грея),  $1 \text{ Гй} = 1 \text{ Дж/кг}$ .

Излучение бывает разным: рентгеновское и  $\gamma$ -излучение (самое опасное), электроны и позитроны –  $\beta$ -излучение (тоже опасное), протоны и нейтроны различной энергии –  $\alpha$ -излучение (малоопасное, так как действует на очень малых расстояниях). Для оценки хронического излучения произвольного состава принята **эквивалентная доза смешанного ионизирующего излучения  $H$** , учитывающая коэффициент  $Q$  неблагоприятных биологических последствий облучения человека. Эта эквивалентная доза в системе СИ измеряется в зивертах (Зв – в честь шведского учёного Г.Р. Зиверта). В старой системе использовали бэры (биологический эквивалент рентгена – внесистемная единица эквивалентной дозы излучения), причём  $1 \text{ Зв} = 100 \text{ бэр}$ . Связь между этими величинами устанавливает соотношение

$$H = D \times Q,$$

где  $D$  – поглощённая доза.

Коэффициент  $Q$  зависит от вида излучения, так как они не одинаковы по своим последствиям. Так, рентгеновское излучение имеет  $Q = 1$ , нейтроны – 10, а  $\alpha$ -излучение – 20.

Всех людей, так или иначе связанных с АЭС, относят к одной из трёх категорий:

**категория А** – персонал, который непосредственно работает с источником ионизирующего излучения;

**категория Б** – ограниченная часть населения, которая не работает непосредственно с источником излучения, но может подвергнуться облучению;

**категория В** – население области, края, республики.

Тело человека по своей чувствительности к излучению также разделено на 3 группы:

**1 группа** – репродуктивные органы и костный мозг;

**2 группа** – мышцы, щитовидная железа, жировая ткань, ЖКТ, печень, почки, селезёнка, хрусталики глаз;

**3 группа** – кожный покров, костная ткань, конечности.

Для работников, отнесённых к категории А, устанавливается предельно допустимая доза за год (ПДД), а для категории Б – предел дозы за год (ПД).

#### 10.4. ГАЗООЧИСТКА НА АЭС

Активность радиоактивного вещества определяется числом спонтанных ядерных превращений в единицу времени. В системе СИ одно ядерное превращение в секунду называется **беккерель** (Бк, в честь Анри Беккереля, первооткрывателя радиоактивности). Ранее применялась единица кюри ( $1 \text{ Ки} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Бк}$ ).

В производственных помещениях основным путём поступления радиоактивных веществ является ингаляционный, т.е. через органы дыхания, а для внешней среды – через органы пищеварения, т.е. пероральный. Каковы же источники появления в воздухе АЭС радиоактивных веществ?

На АЭС имеются 3 источника загрязнения воздуха радиоактивными веществами.

**Первый источник** загрязнения – деление ядер горючего материала. В воздух попадают газообразные осколки деления – инертные газы ксенон, криптон, а также радиоактивный йод. Обычный йод – это  $J^{127}$ , у него есть радиоактивные изотопы  $J^{131}$  с периодом полураспада 8 дней и  $J^{133}$  с периодом полураспада 22 часа.

**Второй источник** загрязнения – воздействие нейтронных потоков на теплоноситель 1-го контура и, самое главное, на окружающий воздух. В результате совершенно безобидный аргон-40 превращается в радиоактивный изотоп аргон-41 с периодом полураспада 1,82 часа. Кроме того, находящаяся в воздухе пыль получает наведённую активность.

**Третий источник** – нарушение оболочек ТВЭЛов и появление изотопов йода, активных инертных газов и аэрозолей в протечках теплоносителя.

Кроме этих постоянных источников имеются периодические источники – сдувки в период перегрузки топлива.

Источниками радиоактивности являются также многочисленные вспомогательные сооружения: бассейны, системы продувки реактора, баки сброса радиоактивных протечек. Все они являются источниками образования радиоактивных инертных газов (их ещё называют **РБГ – радиоактивные благородные газы**). Поэтому на АЭС организованы специальные системы очистки с целью дезактивации газа, после чего эти газы направляются в трубу и рассеиваются в атмосфере.

На АЭС строго установлены две зоны: **зона строгого режима** и **зона свободного режима**.

В зоне строгого режима возможно воздействие на персонал радиоактивного излучения, а также заражение воздуха и поверхностей оборудования радиоактивными веществами.

В зоне свободного режима влияние радиации полностью исключено.

В зоне строгого режима все помещения подразделяются на **необслуживаемые** и **полуобслуживаемые**. При работающем реакторе присутствие персонала в необслуживаемых помещениях не допускается, а в полуобслуживаемых допускается лишь кратковременно.

Нас интересует воздух. На АЭС создана обширная сложная система вентиляции. Она состоит из:

- установок вентиляции помещений зоны свободного режима;
- установок для специальной технологической вентиляции.

Назначение вентиляции помещений свободного режима – поддержание санитарно-гигиенических норм в воздухе производственных помещений по температуре, влажности и запылённости.

Помещения зоны строгого режима характеризуются высоким  $\gamma$ -фоном и наличием изотопов йода, активных инертных газов и аэрозолей. Для них создаётся специальная технологическая вентиляция, которая является приточно-вытяжной. Для этого требуется обеспечить разрежение в помещениях и организовать потоки воздуха. При

этом потоки воздуха должны направляться из наиболее «чистых» в менее «чистые», а из них в «грязные».

Вентиляционные установки АЭС состоят из большого числа агрегатов, которые перекачивают в час сотни тысяч кубометров воздуха. Поэтому эти установки объединены в вентиляционные центры. Такая организация имеет как плюсы, так и минусы. Плюсы: улучшается обслуживание, сокращается персонал, уменьшается шумность. Минусы: увеличение протяжённости воздуховодов.

Эти вентиляционные центры размещаются в отдельных зданиях, причём приточные центры отделены от вытяжных. Приточный, «чистый», центр располагается как можно дальше от реакторного блока, а вытяжной, «грязный», – ближе к реакторному блоку.

Воздух после вытяжного вентиляционного центра направляется в вентиляционную трубу. Высота этих труб в случае реакторов мощностью 300 МВт должна быть не менее 100 м. Воздуховоды подходят к трубе не как дымоходы, под землёй, а выше уровня земли. Их необходимо прокладывать с уклоном для дренажа влаги, которая образуется из пара воздуха. Дренаж производится в баки «грязного» конденсата с последующей его дезактивацией, так как водяные пары сорбировали радиоактивные газы и пыль.

**Первая задача** технологической вентиляции – поддержание в воздухе полуобслуживаемых помещений концентраций всех радиоактивных примесей менее допустимых. В необслуживаемых помещениях ПДК обеспечиваются только при останове оборудования на ремонт.

**Вторая задача** вентиляционных установок – обеспечить температурный режим в полуобслуживаемых помещениях не выше 50 °С, в необслуживаемых – не выше 70 °С.

Помещения зоны строго режима имеют разную радиоактивность. Поэтому при проектировании вентиляции обязательно выполняются следующие правила.

1. К одной вентиляционной системе недопустимо параллельное подключение помещений разной степени радиоактивности.

2. Помещения разной радиоактивности можно подключать к одной вентиляционной системе последовательно. При этом приточный

воздух подаётся сперва в обслуживаемые помещения, а потом через клапаны избыточного давления перепускается в необслуживаемые и удаляется из них за счёт разрежения вытяжных установок.

3. Для мест повышенной радиоактивности должна организовываться отдельная вентиляция.

4. Обязательно 100-%ное дублирование вентиляционных агрегатов с автоматическим включением резервных автоблокировок электродвигателей клапанов приточной и вытяжной систем.

5. Производительность вентиляционных установок должна быть рассчитана на перегрузки, вызванные ремонтными работами и нештатными ситуациями. В случае перегрузок должны включаться все вентиляционные агрегаты, включая резервные. При этом кратность воздухообмена должна достигать  $5 \div 10$  об./час. В процессе нормальной эксплуатации кратность воздухообмена меньше 1 вообще не допускается.

Если объём помещения небольшой, до  $160 \text{ м}^3$ , то кратность воздухообмена должна быть не менее 10 об./час. По мере увеличения объёма кратность уменьшается, и для объёма более  $10000 \text{ м}^3$  она равна 1. При нормальной работе станции кратность обмена менее 1 не допускается, а при перегрузках и ремонтных работах в реакторном зале должен быть обеспечен не менее чем двукратный обмен воздуха.

Наибольшую радиоактивность имеют помещения главных циркуляционных насосов первого контура и главных задвижек. Здесь также могут быть протечки активного теплоносителя. Поэтому в этих помещениях при проведении ремонтных работ обеспечивается пятикратный воздухообмен.

Приточный воздух забирается из атмосферы в той зоне АЭС, где загрязнения наименьшие. Потребление воздуха очень велико: для энергоблока мощностью 1000 МВт оно составляет сотни тысяч кубометров в час.

Воздух содержит пыль, которая в условиях станции будет активироваться. Поэтому от неё сразу избавляются, пропуская воздух через обычные фильтры с фильтрующей перегородкой, а затем через **масляные фильтры**. Это движущаяся сетка, смоченная маслом. Сет-

ка сорбирует пыль и опускается в масляную ванну, в которой пыль смывается, а сетка опять возвращается в фильтр.

Очищенный от пыли воздух направляется в калориферы для доведения температуры до санитарных норм. В летнее время в калориферы подаётся холодная вода, а в зимнее – горячая вода из теплосети.

Вход у воздуха на станцию один, а вот выходов два. Весь воздух из приточной системы через клапан поступает в обслуживаемый коридор, а из него в другие обслуживаемые помещения. Так как в этих помещениях радиоактивности нет, то выполнивший свою санитарно-гигиеническую функцию воздух поступает в свою вытяжную систему и сбрасывается в воздуховод, идущий в трубу станции.

В необслуживаемые и полуслуживаемые помещения зоны строгого режима приточный воздух поступает из коридора обслуживания через клапан избыточного давления, который обеспечивает переток воздуха только в одном направлении от «чистых» помещений сначала в «полугрязные», а из них в «грязные». Покидающий зону строгого контроля воздух становится радиоактивным и направляется в систему дезактивации.

**Дезактивация газообразных радиоактивных отходов.** В процессе работы АЭС появляются технологические сдувки газов. Часть их можно дезактивировать с помощью рассмотренной системы вентиляции. Однако часто бывают периоды повышенной газовой активности, которые требуют специальной дезактивации. Эти периоды связаны с перегрузкой радиоактивного топлива. Их продолжительность обычно 6-8 часов. Активность отработанному воздуху придают инертные газы (благородные газы) и йод. Задача очистки от них колоссально упрощается тем фактом, что период полураспада этих веществ мал:

|            |            |
|------------|------------|
| йод-131    | 8 суток.   |
| йод-133    | 22 часа.   |
| ксенон-133 | 5,3 суток. |
| ксенон-135 | 9,13 часа. |
| криптон-87 | 1,3 часа.  |
| криптон-88 | 2,8 часа.  |
| радон-222  | 3,8 суток. |

Для дезактивации газов применяется или простая выдержка в газгольдерах, или её сочетание с адсорбцией. Выдержка в газгольдерах проще, но требует громоздкого оборудования, поэтому её применяют при обычной штатной работе станции. Второй метод менее громоздок, но дороже. Обычно используются оба метода: при нормальной работе – первый способ, при перегрузках и аварийных ситуациях – второй. Повышенный выход радиоактивного газа наблюдается при перегрузке топлива в течение 6÷8 часов. В это время газы собираются в газгольдеры компрессорами под давлением 0,8÷1 МПа (8÷10 ат). Предварительно из газов удаляют влагу путём охлаждения в холодильниках. Отделённый конденсат отводится в сборники радиоактивной воды. Затем газы проходят аэрозольные фильтры, поступают на приём компрессора и направляются в газгольдер. Тут ещё одна проблема: в составе газовых сдувок присутствует атомарный водород, который может образовывать взрывоопасную смесь. Поэтому газ приходится разбавлять азотом. Это удорожает дезактивацию, так как требуется увеличивать объём газгольдеров.

Очистка газов адсорбцией углём гораздо перспективнее. Она применяется на реакторах ВВЭР-440. Радиоактивные газы разбавляются азотом до взрывобезопасной концентрации и направляются в теплообменник для охлаждения до 10÷15 °С и конденсации основной части влаги. Затем газ освобождают от капельной влаги, осушают цеолитами, разбавляют азотом для предотвращения накопления атомарного водорода и адсорбируют на активном угле.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_22971/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_22971/)
2. Бретшнайдер, Б. Охрана воздушного бассейна от загрязнений [Текст]: Пер. с англ. / Б. Бретшнайдер, И. Курфюрст; Под ред. А.Ф. Туболкина. – Л.: Химия, 1989. – 287 с. ISBN 5-7245-0170-5.
3. Пуринг С.М. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук на тему «Разработка эколого-технических элементов управления качеством атмосферного воздуха городов». – Самара, 2004. – 25 с.
4. Владимиров А.М. и др., Охрана окружающей среды / А.М. Владимиров, Ю.И. Ляхин, Л.Т. Матвеев, В.Г. Орлов. – Гидрометеиздат, 1991. – 424 с.
5. Экология: учебник для технических вузов / Л.И. Цветкова, М.И. Алексеев и др.; Под ред. Л.И. Цветковой. – М.: Изд-во АСВ; СПб.: Химиздат, 1999. – 552 с. ISBN: 5-93093-096-1.
6. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: справочное издание: в 2 частях / под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. – М.: Металлургия, 1988.
7. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. Пер. с англ. Под ред. Е.Я. Неймана. – М.: Химия, 1990. – 240 с. ISBN 5-7245-0373-5
8. Очистка газов: Справочное издание / В.С. Швыдкий, М.Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с. ISBN 5-98457-027-0.
9. Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов: Справочное издание / М.Г. Ладыгичев, Г.Я. Бернер. – М.: Теплотехник, 2004 – 696 с. ISBN 5-98457-005-X.
10. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды: учебное пособие для вузов / А.Г. Ветошкин. – М.: Высш. шк., 2008. – 639 с. ISBN 978-5-06-005762-1

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Введение .....  | 3   |
| 1. Федеральный закон от 04.05.1999 N 96-ФЗ (ред. от 13.07.2015)<br>«Об охране атмосферного воздуха» ..... | 5   |
| 2. Атмосфера как объект защиты.....   | 11  |
| 2.1. Воздушная среда глазами физика .....   | 11  |
| 2.2. Воздушная среда глазами химика .....   | 15  |
| 3. Загрязнители воздушного бассейна.....  | 22  |
| 3.1. Гетерогенные загрязнители (пыли, дымы, туманы).....  | 22  |
| 3.2. Гомогенные загрязнители .....  | 24  |
| 3.2.1. Оксид углерода .....   | 24  |
| 3.2.2. Диоксид серы .....   | 27  |
| 3.2.3. Оксиды азота.....  | 32  |
| 3.2.4. Углеводороды .....   | 36  |
| 3.2.5. Сероводород.....   | 38  |
| 3.2.6. Хлорфторуглеводороды (фреоны).....   | 39  |
| 3.2.7. Химические изменения загрязнителей в атмосфере.....  | 42  |
| 4. Экологическое нормирование и методы анализа загрязнений в воздушной<br>среде.....                      | 46  |
| 4.1. Нормирование качества воздуха .....  | 46  |
| 4.2. Предельно допустимые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу ...                                    | 47  |
| 4.3. Методы определения загрязнений воздушной среды.....  | 54  |
| 5. Процессы и аппараты очистки газовых выбросов от гетерогенных<br>загрязнений .....                      | 62  |
| 5.1. Отделение пыли с использованием силы тяжести .....   | 64  |
| 5.2. Отделение пыли с использованием силы инерции .....   | 69  |
| 5.3. Отделение пыли в поле центробежных сил .....   | 70  |
| 5.4. Отделение пыли фильтрованием.....  | 76  |
| 5.5. Отделение пыли в электрическом поле .....  | 86  |
| 5.6. Мокрая очистка газов .....   | 93  |
| 5.7. Выбор способа отделения пыли .....   | 100 |
| 6. Процессы и аппараты очистки газовых выбросов от гомогенных<br>загрязнений .....                        | 102 |
| 6.1. Абсорбция.....   | 103 |
| 6.2. Адсорбция.....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.3. Применение конденсации для очистки газовых выбросов .....                    | 115 |
| 6.4. Очистка газов дожиганием .....   | 117 |
| 6.5. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов .....                         | 118 |
| 7. Загрязнение воздушной среды автомобильным транспортом.....                     | 123 |
| 7.1. Экологические проблемы автотранспорта.....                                   | 123 |
| 7.2. Основы устройства двигателя внутреннего сгорания.....                        | 125 |
| 7.3. Двигатели, работающие на бензине.....  | 127 |
| 7.4. Дизельные двигатели.....   | 133 |
| 7.5. Проблемы и перспективы газомоторного топлива .....                           | 136 |
| 7.6. Пути снижения загрязнения воздушного бассейна автомобильным транспортом..... | 139 |
| 7.7. Проблемы и перспективы водородного топлива.....                              | 146 |
| 8. Охрана воздушной среды в нефтепереработке .....                                | 150 |
| 8.1. Общие сведения о переработке нефти.....                                      | 150 |
| 8.2. Загрязнение воздушного бассейна на НПЗ .....                                 | 163 |
| 8.3. Пути снижения загрязнения воздушной среды на НПЗ .....                       | 171 |
| 9. Охрана воздушной среды в топливной энергетике .....                            | 178 |
| 9.1. Общие сведения о генерировании энергии на ТЭС .....                          | 179 |
| 9.2. Организация горения в топках котлов.....                                     | 181 |
| 9.3. Подавление образования оксидов азота в топках котлов.....                    | 182 |
| 9.4. Проблема образования оксида серы в топливной энергетике .....                | 188 |
| 10. Охрана воздушной среды в атомной энергетике .....                             | 197 |
| 10.1. История атомной энергетики.....   | 197 |
| 10.2. Типы атомных реакторов .....  | 198 |
| 10.3. Экологические проблемы атомной энергетики .....                             | 201 |
| 10.4. Газоочистка на АЭС .....  | 205 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....   | 211 |

*Учебное издание*

*ФИЛИППОВ Вячеслав Васильевич*

**Защита воздушной среды. Основы проектирования  
и эксплуатации оборудования**

Редактор *В.В. Проконова*  
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*  
Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подписано в печать 05.12.16.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная  
Усл. п. л. 12,42. Уч.-изд. л. 12,39.  
Тираж 100 экз. Рег. № 164/16

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии  
Самарского государственного технического университета  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8