ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

СПРАВОЧНИК

1

HANDBOOK OF AIR POLLUTION TECHNOLOGY

Edited by

SEYMOUR CALVERT
Consultant
San Diego, California

HAROLD M. ENGLUND
Air Pollution Control Association
Pittsburgh, Pennsylvania

A Wiley-Interscience Publication

JOHN WILEY & SONS

New York · Chichester · Brisbane · Toronto · Singapore

ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

СПРАВОЧНИК

В ДВУХ ЧАСТЯХ

Под редакцией
С. Калверта и Г.М. Инглунда

Часть 1

5040

Перевод с английского
А.А. Бондарева, В.А. Загайнова,
С.А. Маслова и А.Г. Сутугина

Под редакцией
докт. хим. наук А.Г. Сутугина
и докт. техн. наук Е.Н. Теверовского

МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1988

УДК 628.5 : 504.3 (083)

Авторы:

С. КАЛВЕРТ, М. ТРЕШОУ, Дж. Е. ЮКОН, А. Р. СТАНКУНАС, Э. РОБИНСОН, Б. ЛЭМБ, Р. Г. ПАТТЕРСОН, Б. Б. КРОКЕР, К. Б. ШНЕЛЛЕ, Дж. ХИРТ, Д. Д. МОБЛИ, К. Д. ЛИМ, Д. Х. ТЕРНЕР, Дж. Д. МАККЕННА, Х. Д. УАЙТ, В. ЛИХТ, В. М. ВАТАВАК, Т. В. ДЕВИТТ, Н. Д. ВЕЙНСТЕЙН, Д. Д. КИЛГРОУ, Э. ДЕКИП, Д. Д. ПАТТЕРСОН, А. Д. КЛИ

Рецензенты:

акад., докт. хим. наук *И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ*,
докт. техн. наук *Е. Н ТЕВЕРОВСКИЙ*

УДК 628.5:504.3 (083)

Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд.: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ./Под ред. Калверта С., Инглунда Г. М. М.: Металлургия, 1988. 760 с.

Справочное издание, состоящее из двух частей, подготовлено специалистами США. Приведена информация для практических работ, проектирования и эксплуатации предприятий различных отраслей промышленности. Даны все необходимые технологические и нормативные рекомендации, обеспечивающие выполнение требований по защите атмосферы. В первой части приведены характеристики выбросов газов и аэрозолей, загрязняющих атмосферу. Рассмотрено воздействие этих источников на окружающую природную среду, материалы. Освещены методы отбора и анализа газо-аэрозольных проб, а также проб запахов. Описаны способы мокрой очистки газов в скрубберах, сухой очистки в фильтрах, а также в электрических и механических очистителях. Изложена методология оценки затрат на подавление выбросов. Описана технология подавления выбросов при сжигании топлива и мусора, а также выбросов автотранспортных средств. Значительное место уделено вопросам очистки угля.

Для инженерно-технических работников и специалистов различных отраслей промышленности. Ил. 204. Табл. 97. Библиогр. список: 790 назв.

З $\frac{2501000000-101}{040\,(01)-88}$ 20—88

ISBN 0—471—08263-5 (англ.)
ISBN 5—229—00022-8 (рус.)
ISBN 5—229—00023-6 (рус.)

© John Wiley a. Sons, Inc. 1984.
© Перевод на русский язык.
Издательство «Металлургия», 1988.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому переводу 18

От редакторов русского перевода 24

Предисловие 25

Глава 1. Общие сведения. С. Калверт (S. Calvert) 27

1. Необходимость быстрого реагирования 27
2. Современная технология снижения загрязнения атмосферы 28
3. Общая картина 29
4. Контролирующие органы 31
5. Задачи специалистов 34

Глава 2. Влияние атмосферных загрязнителей на растительность. М. Трешоу (M. Treshow) 34

1. Введение. Существующая ситуация 34
2. Биохимические и клеточные эффекты 37
   2.1. Диоксид серы 37
   2.2. Фториды 39
   2.3. Озон 40
3. Воздействие на растение в целом 42
   3.1. Диагностика 42
      3.1.1. Чувствительность растений 42
      3.1.2. Пороговые концентрации, вызывающие появление видимых повреждений 44
      3.1.3. Симптомы 45
      3.1.4. Химический анализ 54
4. Кислотный «дождь» 55
5. Сельское хозяйство 56
6. Реакции экосистемы 59
7. Стандарты качества воздуха 63

Глава 3. Воздействие загрязняющих веществ на материалы. Дж. Е. Юкон (J. E. Iokom), А. Р. Станкунас (A. R. Stankunas) 65

1. Введение 65
2. Оксиды серы 67
   2.1. Черные металлы 67
      2.1.1. Лабораторные исследования 68
      2.1.2. Полевые эксперименты 68
   2.2. Цветные металлы 69
      2.2.1. Алюминий 70
      2.2.2. Медь 70
      2.2.3. Цинк 71
   2.3. Краски 72
   2.4. Текстильные товары 74
   2.5. Строительные материалы и произведения искусства 75
   2.6. Влияние оксидов серы на другие материалы 76
3. Аэрозоли 77
   3.1. Коррозия металлов 77
   3.2. Строительные материалы 78
   3.3. Краски 78
   3.4. Ткани 78
4. Оксиды азота 79
   4.1. Окрашенные ткани 79
   4.2. Уменьшение прочности волокон 81
   4.3. Влияние на пластмассы и эластомеры 81
   4.4. Коррозия металлов 82

5. Озон 82
5.1. Эластомеры 83
5.2. Ткани 84
5.3. Краски 85
6. Влияние других загрязняющих веществ 86
6.1. Сероводород 87
6.2. Фториды 87
6.3. Аммиак 87
7. Экономическая оценка 88
7.1. Краски 89
7.2. Металлические строительные конструкции 90
7.3. Электротехнические детали 90
7.4. Ткани 90
7.5. Пластмассы и эластомеры 91
7.6. Неметаллические строительные материалы 91
7.7. Произведения искусства и исторические памятники 92

Глава 4. Воздействие загрязняющих веществ на атмосферу. Э. Робинсон (Elmer Robinson) 93

1. Введение 93
2. Влияние на видимость 93
2.1. Общие замечания 93
2.2. Теория видимости 94
2.3. Видимость в районах с чистым воздухом 98
2.4. Рассеяние на частицах 99
2.5. Влияние метеоусловий на видимость 102
2.6. Влияние атмосферных загрязнений на цветность 105
2.7. Источники данных о видимости 106
2.8. Анализ данных о видимости 106
2.8.1. Изучение тенденций изменения климата 107
2.8.2. Изучение региональных синоптических данных о видимости . . 108
2.9. Методы измерения видимости 110
2.9.1. Визуальные наблюдения 110
2.9.2. Фотометрические измерения 111
2.9.3. Фотографические методы 112
2.9.4. Измерители прозрачности 112
2.9.5. Измерения рассеяния 112
3. Влияние загрязнителей на выпадение осадков 114
3.1. Вводные замечания 114
3.2. Конденсация и образование осадков 114
3.2.1. Конденсация и образование осадков в теплых облаках 114
3.2.2. Процессы в холодных облаках 116
3.3. Химические процессы, протекающие при образовании осадков в облаках 117
4. Влияние загрязняющих веществ на метеорологические условия в глобальном масштабе 119
4.1. Вводные замечания 119
4.2. Влияние CO_2, содержащегося в атмосфере 120
4.3. Влияние аэрозолей, присутствующих в атмосфере 121
4.4. Влияние фторированных углеводородов и других «нереакционноспособных» материалов 122
5. Некоторые заключительные замечания 124

Глава 5. Характеристики газообразных загрязняющих веществ. Б. Лэмб (Brian Lamb) 125

1. Введение 125
2. Соединения серы 126
2.1. Физические свойства и распространенность соединений серы . . . 126
2.1.1. Диоксид серы 126
2.1.2. Триоксид серы 128

2.1.3. Сероводород . . . 129
2.1.4. Соединения восстановленной серы . . . 129
2.2. Механизм образования . . . 130
2.2.1. Сжигание . . . 130
2.2.2. Промышленные процессы . . . 132
2.2.3. Механизм образования в природе . . . 134
2.3. Химия соединений серы . . . 134
3. Соединения азота . . . 135
3.1. Физические свойства и распространенность соединений азота . . 136
3.1.1. Оксид азота (I) . . . 136
3.1.2. Оксид азота (II) . . . 138
3.1.3. Диоксид азота . . . 138
3.1.4. Аммиак . . . 140
3.2. Механизм образования . . . 141
3.2.1. Сжигание . . . 141
3.2.2. Промышленные процессы . . . 142
3.2.3. Образование NH_3 и N_2O в природе . . . 143
3.3. Химия соединений азота . . . 144
3.3.1. Оксиды азота . . . 144
3.3.2. Аммиак . . . 148
4. Соединения углерода . . . 148
4.1. Физические свойства и распространенность соединений углерода . . . 149
4.1.1. Диоксид углерода . . . 149
4.1.2. Моноксид углерода . . . 151
4.1.3. Углеводороды . . . 153
4.2. Механизм образования . . . 157
4.2.1. Сжигание . . . 157
4.2.2. Промышленные процессы . . . 159
4.3. Химические свойства соединений углерода . . . 160
4.3.1. Моноксид углерода . . . 160
4.3.2. Углеводороды . . . 162
5. Особо опасные загрязняющие вещества . . . 163
5.1. Бензол . . . 165
5.2. Винилхлорид . . . 167
5.3. Ртуть . . . 168

Глава 6. Характеристики аэрозольных загрязнений Р. Г. Паттерсон (Ronald G. Patterson) . . . 169

1. Введение . . . 169
2. Характеристики частиц . . . 169
2.1. Диспергационные аэрозоли . . . 169
2.2. Размер частиц . . . 170
2.3. Распределение частиц по размерам . . . 171
2.4. Концентрация частиц . . . 174
2.5. Химический состав . . . 175
2.6. Безразмерные параметры . . . 175
2.6.1. Число Рейнольдса для потока Re_g . . . 175
2.6.2. Число Рейнольдса для частиц . . . 176
2.6.3. Число Кнудсена (Kn) . . . 176
2.6.4. Поправочный коэффициент Каннингхема для течения со скольжением (C') . . . 177
2.6.5. Число Стокса (St) — параметр соударения (K_p) . . . 177
2.7. Аэродинамический диаметр . . . 178
2.8. Диаметр отсекания . . . 179
3. Транспортные свойства . . . 180
3.1. Результирующее движение отдельных частиц . . . 180
3.2. Конечная скорость оседания . . . 181
3.3. Броуновское движение и диффузия . . . 182
3.4. Перемещение частиц в электрическом поле . . . 183

3.5. Магнитные поля . . . 186
3.6. Акустические поля . . . 186
3.7. Термофорез . . . 186
3.8. Фотофорез . . . 188
3.9. Диффузиофорез и стефановское течение . . . 188
4. Движение частиц в нестационарном режиме . . . 189
4.1. Время релаксации . . . 189
4.2. Ускорение частиц . . . 190
4.3. Торможение частиц . . . 190
4.4. Длина пробега . . . 190
5. Коагуляция, конденсация и химическая реакция . . . 191
5.1. Броуновская коагуляция . . . 191
5.2. Коагуляция частиц в ламинарном потоке . . . 193
5.3. Коагуляция аэрозолей в турбулентном потоке . . . 194
5.4. Коагуляция аэрозолей, содержащих электрически заряженные частицы . . . 195
5.5. Поляризационная коагуляция аэрозолей . . . 195
5.6. Акустическая коагуляция аэрозолей . . . 196
5.7. Кинематическая коагуляция аэрозолей . . . 197
5.8. Конденсация и испарение . . . 198
5.9. Химическая реакция . . . 200
6. Механизмы улавливания частиц . . . 201
6.1. Общие уравнения для осаждения частиц . . . 201
6.2. Инерционное осаждение . . . 202
6.3. Касание . . . 206
6.4. Гравитационное осаждение . . . 207
6.5. Диффузия . . . 208
6.6. Электростатическое осаждение . . . 209
6.7. Магнитное улавливание . . . 211

Глава 7. Обработка газов методами абсорбции, адсорбции и конденсации. Б. Б. Крокер (B. B. Crocker), К. Б. Шнелле (K. B. Schelle) . . . 213

1. Применимость рассматриваемых методов . . . 213
1.1. Осложняющие обстоятельства . . . 215
2. Абсорбция . . . 216
2.1. Абсорбционные системы . . . 216
2.1.1. Водные системы . . . 217
2.1.2. Неводные системы . . . 217
2.1.3. Однократная абсорбция и регенерация . . . 218
2.2. Конструкция абсорбционного оборудования . . . 219
2.2.1. Абсорберы с насадкой . . . 220
2.2.2. Тарельчатые колонны . . . 222
2.2.3. Брызгальные скрубберы . . . 223
2.2.4. Другие абсорбционные аппараты . . . 225
2.3. Теория и расчетные формулы . . . 226
2.3.1. Уравнения равновесия . . . 227
2.3.2. Определение массопереноса . . . 232
2.3.3. Уравнения для противоточных насадочных колонн . . . 236
2.3.4. Конструкция противоточных насадочных колонн . . . 240
2.3.5. Насадочный скруббер с поперечным потоком . . . 245
2.3.6. Брызгальные скрубберы и тарельчатые колонны . . . 245
2.4. Абсорбция — некоторые области применения . . . 246
2.5. Транспортировка, утилизация и удаление материалов, образующихся в результате очистки методом абсорбции . . . 249
2.6. Абсорбция на твердых материалах . . . 251
3. Адсорбция . . . 252
3.1. Типы адсорбентов . . . 252
3.2. Принципы разработки адсорбционных систем . . . 260
3.2.1. Десорбция, или удаление адсорбированных продуктов . . . 261
3.3. Типы оборудования для адсорбции . . . 263

3.3.1. Сменные контейнеры с адсорбентом 263
3.3.2. Адсорберы с постоянными регенерируемыми слоями 264
3.3.3. Адсорберы с движущимся адсорбентом 266
3.3.4. Адсорберы с ожиженным слоем 267
3.3.5. Камеры для хроматографической очистки 268
3.4. Вопросы теории и проектирования адсорберов 269
3.4.1. Механизм адсорбции 269
3.4.2. Адсорбционное равновесие 271
3.4.3. Уравнения изотерм адсорбции 274
3.4.4. Адсорберы с движущимся адсорбентом в стационарном состоянии 276
3.4.5. Нестационарный адсорбер с неподвижным регенерируемым адсорбентом 277
3.5. Некоторые области применения 283
3.6. Адсорбционное концентрирование перед дожиганием 284
3.7. Транспортировка, утилизация и удаление выделенных материалов 285
4. Конденсация 286
4.1. Типы используемого оборудования 287
4.1.1. Конденсаторы с непосредственным контактом 288
4.1.2. Поверхностные конденсаторы 289
4.2. Теория и проектирование 290
4.2.1. Проектирование конденсаторов с непосредственным контактом 291
4.2.2. Проектирование поверхностных конденсаторов 292
4.2.3. Некоторые проблемы — образование тумана 293

Глава 8. Очистка газов дожиганием. Дж. Хирт (J. Hirt) 294

1. Основные положения 295
2. Термическое окисление 295
2.1. Химия процесса горения 295
2.2. Основные параметры проектирования 295
2.2.1. Процесс термического окисления 295
2.2.2. Скорость отходящих топочных газов 296
2.2.3. Уровни концентраций углеводородов в потоках 296
2.2.4. Дополнительные характеристики отходящих потоков 297
3. Системы дожигания 297
3.1. Основные принципы 297
3.2. Конструирование отдельных элементов 298
3.2.1. Горелки 298
3.2.2. Жидкие отходы 298
3.2.3. Отходящие потоки различной природы 299
3.2.4. Состав потока 299
4. Оборудование для системы дожигания 299
4.1. Инженерное обеспечение 299
4.2. Типы горелок 300
4.2.1. Газовые горелки 300
4.2.2. Горелки с регулируемой подачей топлива 300
4.2.3. V-образные камеры сгорания 300
4.2.4. Многоструйные горелки 300
4.2.5. Горелки с предварительным смешением 301
4.2.6. Форсунки с использованием в качестве топлив нефти или жидких органических отходов 301
4.3. Система контроля 302
4.3.1. Система безопасности 302
4.3.2. Контроль за температурным режимом 303
4.3.3. Сочленение системы сгорания с основным процессом 303
4.4. Устройство камер сгорания 305
4.4.1. Взаимодействие пламени горелки с топочным газом 305
4.4.2. Температура. Время удержания. Смешение газовых потоков . 305
4.4.3. Степень превращения 306
4.4.4. Контроль температуры в камере сгорания 306

4.5. Оборудование для прокачки газов 306
4.5.1. Принудительная тяга 307
4.5.2. Взаимоблокировка вентиляторов 307
4.6. Футеровка огнестойких поверхностей 307
4.6.1. Вход в устройство термического окисления 307
4.6.2. Камера предварительного воспламенения 308
4.6.3. Переход к основной камере окисления 308
4.6.4. Камера окисления 308
5. Процессы теплообмена с целью утилизации тепла 308
5.1. Теплообменники 308
5.2. Экономайзеры 310
5.3. Теплообменники с органическими теплоносителями 310

Глава 9. Химические методы очистки отходящих газов. Дж. Д. Мобли (J. Mobley), К. Д. Лим (K. J. Lim) 310

1. Введение 310
2. Очистка газов от оксидов азота 311
2.1. Введение аммиака (некаталитический процесс) 311
2.2. Метод селективного каталитического восстановления (СКВ) . . . 314
2.3. Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ) 319
2.4. Облучение потоком электронов 319
3. Очистка газов от SO_x 320
3.1. Процесс с использованием $CuO/CuSO_4$ 320
3.2. Угольное топливо с добавками извести 321
3.3. Введение сухого сорбента 322

Глава 10. Улавливание аэрозолей мокрыми скрубберами. С. Калверт (S. Calvert) 323

1. Введение 323
1.1. Мокрые скрубберы 323
1.2. Описание системы 324
1.3. Поведение частиц 325
2. Классификация 326
2.1. Тарелочные скрубберы 327
2.2. Массивные насадки 328
2.3. Волокнистые насадки 329
2.4. Предварительное распыление жидкости 330
2.5. Распыление жидкости потоком очищаемого газа 331
2.6. Центробежные скрубберы 332
2.7. Экранные скрубберы и скрубберы со вторичным потоком 333
2.8. Брызгальные скрубберы 333
2.9. Скрубберы с механическими побудителями 334
2.10. Скрубберы с подвижным слоем 335
3. Анализ работы 336
3.1. Общий подход 336
3.2. Механизмы процессов, протекающих в скрубберах 337
3.3. Метод диаметра отсекания 338
3.4. Соотношение между отсеканием и потребной мощностью 339
3.5. Обобщенная скорость осаждения 340
4. Математические модели 341
4.1. Тарелки 342
4.2. Объемные насадки 343
4.3. Волокнистые насадки 343
4.4. Предварительное распыление жидкости 344
4.5. Распыление жидкости потоком газа 346
4.5.1. Упрощенное решение 346
4.5.2. Альтернативный вариант решения 347
4.5.3. Сравнение с экспериментом 348
4.5.4. Перепад давления 349
5. Интенсификация 350
5.1. Градиентные силы и конденсация 350

5.1.1. Диффузиофоретическое осаждение . . . 351
5.1.2. Рост частиц . . . 352
5.1.3. Расчет рабочих характеристик . . . 352
5.2. Электростатический метод . . . 353
5.2.1. Модель для заряженных капель . . . 355
5.2.2. Средняя эффективность захвата частиц каплями . . . 355
5.2.3. Обсуждение . . . 357
5.3. Поверхностно-активные вещества . . . 357
6. Улавливание уноса . . . 358
6.1. Принципы сепарации . . . 358
6.2. Типы оборудования . . . 359
6.3. Первичная эффективность . . . 359
6.4. Вторичный унос . . . 360
6.5. Осаждение твердых частиц . . . 361
7. Источники дополнительной информации . . . 361

Глава 11. Улавливание аэрозолей фильтрами. Д. Х. Тернер (J. H. Turner), Д. Д. Маккена (J. D. McKenna) . . . 364

1. Принцип работы . . . 364
1.1. Введение . . . 364
1.1.1. Область применения фильтров . . . 365
1.2. Теоретические аспекты . . . 366
1.2.1. Механизмы улавливания и их относительное значение . . . 366
1.2.2. Сопротивление . . . 367
1.2.3. Проскок . . . 371
1.2.4. Ограничения . . . 372
1.3. Механические аспекты . . . 372
1.3.1. Фильтруемая среда . . . 372
1.3.2. Методы очистки . . . 374
1.3.3. Очистка встряхиванием . . . 374
1.3.4. Очистка обратным потоком . . . 376
1.3.5. Очистка пульсирующим потоком . . . 377
2. Предварительный выбор конструкции . . . 379
2.1. Постановка задачи . . . 379
2.2. Оценки линейной скорости фильтрации . . . 382
2.3. Выбор фильтрующего материала . . . 383
2.4. Проскок . . . 385
2.4.1. Нормативы . . . 385
2.4.2. Линейная скорость фильтрации . . . 387
2.4.3. Материалы . . . 388
2.4.4. Зависимость проскока от времени жизни рукава . . . 388
2.5. Вспомогательные компоненты . . . 389
2.6. Выбор конструкции системы пылеулавливания . . . 390
3. Ограничения методов предварительной оценки . . . 392
3.1. Перепад давления . . . 392
3.2. Проскок . . . 393
4. Улучшение оценок параметров системы . . . 393
4.1. Вычислительные модели . . . 393
4.2. Оценка значений K_2 . . . 394
5. Конструирование . . . 395
6. Методы испытаний . . . 396
6.1. Испытания фильтрующего устройства . . . 396
6.2. Испытания рукавов . . . 398
7. Работа фильтра . . . 398
7.1. Оптимизация . . . 398
7.2. Выявление неполадок . . . 401

Глава 12. Улавливание аэрозолей электрофильтрами. Х. Д. Уайт (H. J. White) . . . 406

1. Введение . . . 406
1.1. Принцип действия . . . 407

1.2. Области применения 408
2. Основы метода 410
2.1. Коронный разряд 411
2.2. Зарядка частиц 413
2.2.1. Процесс диффузионной зарядки 416
2.2.2. Сочетание полевой и диффузионной зарядки 417
2.2.3. Зарядка посредством захвата электронов 418
2.2.4. Аномальные условия зарядки частиц 418
2.3. Улавливание частиц 419
2.4. Удаление осажденных частиц 421
3. Конструирование электрофильтра 422
3.1. Методы проектирования 423
3.2. Проектирование электрофильтра и определение параметров конструкции 424
3.2.1. Удельная поверхность осаждения (УПО) 425
3.2.2. Параметры скорости осаждения 426
3.2.3. Скорость газа 428
3.2.4. Геометрический параметр канала 428
3.3. Параметры электризации 429
3.3.1. Плотность тока коронного разряда 429
3.3.2. Мощность короны 429
3.4. Сравнение европейских и американских конструкций 430
3.5. Примеры конструкций 431
4. Оборудование электрофильтров 433
4.1. Типы осадителей 433
4.2. Коронирующие электроды 434
4.3. Осадительные электроды 436
4.4. Высоковольтное оборудование 437
4.5. Системы отряхивания 438
4.6. Кожухи, пылевые бункеры и детали конструкции 440
4.7. Обеспечение высокого качества газового потока 440
5. Проблемы электрофильтрации 441
5.1. Фундаментальные проблемы 442
5.2. Проблемы механики 442
5.3. Эксплуатационные проблемы 442
6. Сопротивление осадка 443
6.1. Измерение сопротивления 444
6.2. Влияние высокого сопротивления на работу электрофильтра . . . 446
6.3. Методы подавления высокого сопротивления 447
7. Электрофильтры для горячей зоны 448

Глава 13. Улавливание пыли механическими осадителями. В. Лихт (W. Licht) 449

1. Принципы и объекты механического улавливания 449
1.1. Природа сил, используемых для улавливания 449
1.2. Типы оборудования 450
1.3. Области применения 450
2. Осадительные камеры 451
2.1. Сила тяжести и сила сопротивления 451
2.1.1. Стационарная скорость осаждения 451
2.2. Конструирование камеры 452
2.2.1. Одиночная камера 452
2.2.2. Камеры с параллельными каналами 453
2.2.3. Камеры с экранами 453
2.3. Эффективность 453
2.3.1. Расчет эффективности улавливания 453
2.3.2. Работа и испытания на практике 454
3. Циклонные осадители 455
3.1. Использование центробежной силы 455
3.1.1. Типы циклонов 455

3.1.2. Геометрия одиночных циклонов 456
3.1.3. Батарейные циклоны (мультициклоны) 457
3.2. *Проектирование циклонов* 457
3.2.1. Траектория частицы во вращающемся газе 457
3.2.2. Размеры циклонов 458
3.2.3. Общая и фракционная эффективность 458
3.2.4. Перепад давления и потребный расход энергии 460
3.2.5. Оптимизация проектирования 460
3.2.6. Оценка стоимости 461
3.3. *Работа циклона* 462

Глава 14. Затраты на очистку выбросов. В. М. Ватавак (W. M. Vatavuk) . . 463

1. Введение 463
2. Методология 464
2.1. Параметры системы 465
2.2. *Оценка капиталовложений в установку* 469
2.3. Оценка годичных затрат 473
2.3.1. Затраты труда на эксплуатацию 474
2.3.2. Профилактика 474
2.3.3. Замена деталей 475
2.3.4. Услуги 476
2.3.5. Размещение отходов 476
2.3.6. *Накладные расходы* 477
2.3.7. Налоги, страхование и административные расходы 477
2.3.8. Возмещение капитала 477
3. Стоимость вспомогательного оборудования 478
3.1. *Вытяжные колпаки* 479
3.2. Газоходы 479
3.3. Подготовка газа 480
3.3.1. Циклоны 480
3.3.2. Распылительные камеры и охладители 481
3.4. Вентиляторные и насосные подсистемы 482
3.4.1. Насосы 482
3.4.2. Вентиляторы 482
3.4.3. Электродвигатели, пусковые устройства и вспомогательные устройства 483
3.5. Шнековые транспортеры 484
3.6. Дымовые трубы 484
4. Устройства для улавливания дисперсной фазы 484
4.1. Электрофильтры 485
4.2. Мокрые скрубберы 485
4.3. Тканевые фильтры 487
5. Устройства для улавливания газов 489
5.1. Термические дожигатели 489
5.2. *Каталитические дожигатели* 491
5.3. Факелы 493
5.4. Газовые абсорберы 494
5.5. Угольные адсорберы 497

Глава 15. Сжигание ископаемого топлива. Т. В. Девитт (T. W. Dewitt) 500

1. Введение 500
2. Процессы горения 501
2.1. Введение 501
2.2. Типы топлива и теплота сгорания 504
2.2.1. Твердые топлива 504
2.2.2. Жидкие топлива 504
2.2.3. Газообразные топлива 504

2.3. Стехиометрия . . . 506
2.4. Эффективность топлива . . . 508
3. Топочные устройства . . . 510
3.1. Типы котлов . . . 510
3.1.1. Водотрубные котлы . . . 511
3.1.2. Огнетрубные котлы . . . 512
3.1.3. Чугунные котлы . . . 513
4. Источники выбросов . . . 513
4.1. Твердые топлива . . . 513
4.1.1. Состав выбросов . . . 514
4.1.2. Интенсивность выбросов . . . 514
4.2. Жидкие топлива . . . 516
4.2.1. Состав выбросов . . . 516
4.2.2. Интенсивность выбросов . . . 516
4.3. Газообразные топлива . . . 518
4.3.1. Состав отходящих газов . . . 518
4.3.2. Выход загрязняющих веществ . . . 518
4.4. Факторы, влияющие на выход загрязнений . . . 519
5. Системы улавливания . . . 520
5.1. Улавливание аэрозольных выбросов . . . 520
5.1.1. Электрофильтры . . . 520
5.1.2. Тканевые фильтры . . . 522
5.1.3. Мокрые скрубберы . . . 523
5.1.4. Механические осадители . . . 524
5.2. Улавливание диоксида серы . . . 524
5.2.1. Введение . . . 524
5.2.2. Характеристика процесса . . . 525
5.3. Улавливание оксидов азота . . . 537

Глава 16. Нетрадиционные топлива. Н. Д. Вейнстейн (N. J. Weinstein) 539

1. Введение . . . 539
2. Источники нетрадиционного топлива . . . 540
3. Методы приготовления топлива . . . 541
4. Оборудование для сжигания . . . 544
5. Потенциальные воздушные выбросы . . . 546
6. Технические нормы . . . 551
6.1. Закон о чистом воздухе . . . 551
6.1.1. Национальные стандарты чистоты окружающего воздуха (НС) . . . 552
6.1.2. Предотвращение значительного нарушения качества воздуха (ПЗН) . . . 553
6.1.3. Положение о «грязном» округе . . . 555
6.1.4. Стандарты функционирования новых источников (СФНИ) . . . 556
6.1.5. Национальные стандарты на выбросы особо опасных загрязнителей атмосферы . . . 557
6.1.6. Планы внедрения штатов (ПВШ) . . . 557
6.2. Закон об улавливании токсичных веществ . . . 557
6.3. Закон о сохранении и восстановлении ресурсов (ЗСВР) . . . 558
7. Аппаратура для улавливания загрязняющих веществ . . . 558
8. Примеры из практики . . . 559
8.1. Твердые городские отходы в печах для сжигания мусора с охлаждаемой водой рубашкой . . . 559
8.2. Термическое окисление жидких отходов и котельные, работающие на отходах . . . 560
8.3. Генератор пара при сжигании отходов древесины . . . 561
8.4. Канадский гудрон с песком . . . 562
8.5. Антрацитовый штыб, используемый в качестве топлива в ожиженном слое котельной . . . 562
9. Будущее нетрадиционных топлив . . . 563

Глава 17. Очистка угля. Д. Д. Килгроу (J. D. Kilgroe) 563

1. Введение 563
2. Характеристики угля 565
   2.1. Категория угля 565
   2.2. Состав угля 566
      2.2.1. Составляющие органического происхождения 566
      2.2.2. Составляющие неорганического происхождения 566
      2.2.3. Соотношение между минеральными составляющими угля и золой 568
   2.3. Потенциальные возможности разделения составляющих 568
      2.3.1. Определение плотности и размера 568
      2.3.2. Вымываемость 568
      2.3.3. Плавучесть—потопляемость 569
3. Технология предварительной обработки угля 574
   3.1. Измельчение угля 574
   3.2. Классификация по крупности 575
   3.3. Современные методы очистки 575
      3.3.1. Разделение, основанное на относительной плотности 575
      3.3.2. Разделение, основанное на поверхностных свойствах 578
   3.4. Новые методы очистки 580
      3.4.1. Масляная агломерация 580
      3.4.2. Электростатическая и магнитная очистка 580
      3.4.3. Химическая очистка 581
   3.5. Удаление воды и сушка 582
   3.6. Подавление выбросов и захоронение отходов 582
4. Статус и проектирование промышленных установок 584
   4.1. Уровень очистки 584
   4.2. Принципы проектирования установок 586
      4.2.1. Измельчение угля 587
      4.2.2. Разделение путем использования различной относительной плотности 587
      4.2.3. Степень разделения 587
      4.2.4. Число циклов очистки 588
   4.3. Характеристика установки 588
   4.4. Стоимость очистки 591
      4.4.1. Капитальные затраты 591
      4.4.2. Годичные затраты 594
      4.4.3. Экономический эффект 596
      4.4.4. Влияние очистки угля на стоимость полученной энергии . . . 600
5. Уменьшение выброса SO_2 при очистке угля 605
   5.1. Закон о чистом воздухе 605
      5.1.1. Планы внедрения штатов 606
      5.1.2. Стандарты функционирования нового источника 607
      5.1.3. «Грязные» округа 608
      5.1.4. Предотвращение значительного нарушения состояния атмосферы 608
      5.1.5. Торговля выбросами 609
      5.1.6. Другие применения 610
   5.2. Нормирование выбросов SO_2 610
   5.3. Потенциал применения угля, отвечающего требованиям ПВШ (кондиционного) 611
      5.3.1. Нормы выбросов 611
      5.3.2. Относительное сокращение выбросов SO_2 613
      5.3.3. Обобщения, касающиеся кондиционного угля 615
   5.4. Очистка углей для отопительных котельных 616
   5.5. Эффективность затрат 618
      5.5.1. Нормативы ПВШ 618
      5.5.2. Нормативы СФНИ 618
      5.5.3. Другие нормативы 620

5.6. Изменение содержания серы 620
5.6.1. Значение изменчивости содержания серы 621
5.6.2. Определение статистических величин 623
5.6.3. Временная последовательная модель выбросов 624
5.6.4. Математическое построение модели 624
5.6.5. Влияние параметров изменчивости на $\hat{\mu}/E_L$ 626
5.6.6. Модельный анализ 626
5.6.7. Определение соответствия нормативам 629
5.6.8. Применимость и использование модели 630
5.7. Оценка эксплуатации 631
5.7.1. Задача 1 632
5.7.2. Задача 2 634
5.7.3. Особенности практического применения 635

Глава 18. Подавление выбросов двигателей внутреннего сгорания. Э. Декип, Д. Паттерсон (E. DeKiep, D. Patterson) 636

1. Введение 636
1.1. Выбросы двигателей внутреннего сгорания 637
1.2. Источники 640
1.2.1. Карбюраторные двигатели внутреннего сгорания (КД) 640
1.2.2. Дизельные двигатели (ДД) 642
2. Подавление выбросов двигателей внутреннего сгорания 645
2.1. Двигатели КД 645
2.1.1. Эксплуатационные параметры 645
2.1.2. Варьируемые параметры конструкции 648
2.2. Двигатели ДД 651
2.2.1. Эксплуатационные параметры 652
2.2.2. Варьируемые параметры конструкции 654
3. Методы внешнего подавления выбросов 656
3.1. Двигатель, работающий на бензине 656
3.1.1. Термические реакторы 656
3.1.2. Каталитические реакторы 659
3.1.3. Системы контроля подачи топлива с обратной связью 662
3.1.4. Подавление испарения 664
3.2. Улавливание аэрозолей, выбрасываемых дизельным двигателем . . 665
4. Методы испытания на выброс 666
4.1. Выбросы выхлопных газов легковых автомобилей 668
4.2. Выбросы вследствие испарения 671

Глава 19. Подавление выбросов мусоросжигателей твердых отходов. А. Д. Кли (A. J. Klee) 672

1. Сжигание твердых городских отходов 672
1.1. Характеристики твердых городских отходов 672
1.2. Большие системы для сжигания твердых городских отходов . . . 673
1.3. Основные концепции сжигания твердых городских отходов: крупные системы 676
1.4. Небольшие системы для сжигания твердых городских отходов . . . 678
1.5. Нормативы на загрязняющие вещества, выбрасываемые мусоросжигателями ТГО 679
1.6. Выбросы аэрозолей: крупные мусоросжигающие печи 684
1.7. Газовые выбросы: крупные мусоросжигающие печи 688
1.8. Выбросы из шлакообразующих печей для сжигания ТГО 692
1.9. Выбросы из малых печей для сжигания ТГО 692
1.10. Очистка выбросов из печей для сжигания ТГО 694
2. Сжигание шлама городских сточных вод 700
2.1. Характеристики шлама городских сточных вод 700
2.2. Обработка шлама городских сточных вод перед сжиганием 701
2.3. Печи для сжигания шлама городских сточных вод 702

2.4. Нормативы на воздушные загрязнения, применяемые к печам для сжигания шлама городских сточных вод 705
2.5. Выбросы из печей для сжигания шлама городских сточных вод . . 705
2.6. Улавливание выбросов из печей для сжигания шлама городских сточных вод 708
3. Сжигание промышленных отходов 710
3.1. Промышленные системы сжигания 710
3.1.1. Вращающиеся печи для сжигания 710
3.1.2. Печи с впрыском жидкости 710
3.1.3. Печи кипящего слоя 711
3.1.4. Каталитическое сжигание 711
3.1.5. Многоочаговые печи 712
3.1.6. Многокамерные печи 713
3.1.7. Новые методы 713
3.2. Выбросы от сжигания промышленных отходов: общие положения 713
3.3. Выбросы NO_x 715
3.4. Воздействие мусоросжигателя промышленных отходов на выбросы других критериальных загрязнителей 716
3.5. Нормативы, относящиеся к сжиганию промышленных отходов . . 717
3.6. Оборудование для улавливания воздушных загрязнений 718
3.6.1. Общие положения 718
3.6.2. Рекомендации для принятия решения 719
3.6.3. Подавление выбросов NO_x 723
Библиографический список 726
Предметный указатель 755

5040

Предлагаемый вниманию советского читателя двухтомный справочник по защите воздушного бассейна затрагивает подавляющее большинство аспектов этой проблемы. В качестве обоснования необходимости защиты воздушного бассейна от загрязнений рассмотрены формы воздействия загрязнений на растительность, материалы, свойства атмосферы. Излагаются основные сведения о физических и химических свойствах основных газообразных и дисперсных загрязнений, о вреде, который они могут представлять для здоровья человека.

Подробно описаны различные методы улавливания газообразных и дисперсных выбросов, основы проектирования оборудования, его эксплуатации и обслуживания. Рассмотрены практически все виды оборудования, используемого США в настоящее время, и направления совершенствования методов улавливания выбросов и разработки новых методов, например использование электрической зарядки для повышения эффективности скрубберов и применение экранов из распыления воды для подавления выбросов аэрозолей в открытое пространство.

Для большинства отраслей промышленности, а также для энергетики и транспорта, использующего двигатели внутреннего сгорания, выявлены источники вредных выбросов и пути их подавления, включающие как применение техники газо- и пылеулавливания, так и модификацию технологического процесса, рециркуляцию технологических потоков, утилизацию уловленных продуктов, предварительную обработку сырья и топлива. Особый интерес представляет рассмотрение методов подавления открытых источников дисперсных загрязнений, например, пыления с открытых площадей при движении транспорта по грунтовым дорогам, на горных разработках, при сельскохозяйственных работах. Проблема уноса пыли с открытых поверхностей представляет большой интерес применительно к ликвидации возможных последствий заражения местности при авариях на атомных электростанциях.

Значительное место в книге уделено методам и приборам для анализа концентрации загрязнений в технологических потоках, производственных помещениях и в окружающей среде. В СССР отсутствует промышленный выпуск аналогов многих из этих приборов и выход русского издания книги может способствовать осознанию потребности в этих измерительных средствах и послужить толчком к их разработке и внедрению в промышленное производство.

Освещение экономических аспектов защиты воздушного бассейна базируется на концепции, в соответствии с которой затраты на мероприятия по подавлению выбросов не должны превышать величину предотвращенного ущерба, который могли бы нанести эти загрязнения. Отсюда вытекает необходимость достаточно точ-

ной оценки как затрат на подавление выбросов, так и предотвращенного ущерба. Последняя задача очень сложна и в США количественно решена лишь для некоторых форм ущерба — коррозии конструкционных материалов, разрушения тканей и лакокрасочных покрытий. Для этих случаев приведены оценки сумм ущерба со ссылками на источники, в которых описана методология оценки. Гораздо более детально описана методология оценки затрат на создание аппаратуры для газо- и пылеулавливания. Хотя рыночная экономика США существенно отличается от плановой системы нашей страны, в период перестройки ознакомление с зарубежным экономическим опытом может оказаться весьма полезным. Вместе с тем экономический раздел книги содержит множество формул для расчета затрат на конкретные установки и узлы, основанных на использовании долларовых цен на конкретные марки конструкционных материалов, отличающиеся от выпускаемых в СССР. Это обесценивает абсолютные цифровые данные, которые дают эти формулы. Однако общий вид этих формул полезен для пересчета стоимости аппаратов большой производительности по данным о затратах на изготовление существующих приборов меньшего размера. Поэтому формулы для расчета стоимостных характеристик приведены без численных коэффициентов, предназначенных для определения абсолютных цен.

Требования к эффективности улавливания выбросов, к степени очистки топлива вытекают из действующих в США нормативов. Подход к проектированию оборудования, к выбору технологических схем, топлива, сырья просто не может быть понят без знания схемы организации защиты воздушного бассейна в США. Поэтому значительное место в книге уделено вопросам разработки стандартов качества воздуха, нормирования выбросов и осуществлению программ достижения качества воздуха. Система мероприятий, направленных на снижение уровня загрязненности воздуха при одновременном обеспечении возможностей экономического роста, очень сложна. Она характеризуется как принятием административных мер на различных уровнях — от федерального до местных органов, так и использованием экономических рычагов. Проведение в жизнь Закона о чистом воздухе, принятого Конгрессом США в 1970 г. и Поправок 1979 г., дало существенные результаты, например, в отношении выбросов загрязнений автотранспортом на фоне быстрого роста числа автомобилей. Однако национальные стандарты качества воздуха не достигаются часто по многим показателям на значительной части территории США, что является свидетельством недостаточной эффективности принятой организации защиты воздушного бассейна. Как позитивный, так и негативный опыт борьбы за качество воздуха в США заслуживает внимания советского читателя — работников как природоохранительных органов, так и отраслей экономики, от которых требуется дальнейшее снижение объема выбросов атмосферных загрязнений.

Вследствие сложности этого материала в книгу включены написанные различными авторами две объемистые главы, в которых освещаются вопросы организации охраны воздушного бассейна в несколько различных ракурсах.

Структура мероприятий по защите воздушного бассейна в США определяется необходимостью обеспечить улучшение качества воздуха, не останавливая экономического развития даже тех районов, где загрязненность воздуха высока, стремлением минимизировать затраты на снижение объема выбросов существующих предприятий, увязать эти мероприятия с общенациональными, региональными и местными программами в области энергетики, транспорта, землепользования. Характерными чертами организации защиты атмосферы в США можно назвать:

— введение общенациональных стандартов качества воздуха в отношении содержания основных и особо опасных загрязнений;

— разный подход к ограничению выбросов существующих и вновь строящихся или реконструируемых предприятий;

— разный подход к разрешительной системе на строительство новых объектов в районах, где качество воздуха лучше или хуже установленного национальными стандартами.

Осознание необходимости введения общенациональных нормативов и участия федеральных властей в осуществлении мероприятий по внедрению этих нормативов в жизнь явилось результатом неудачных попыток отдельных штатов решить проблемы защиты атмосферы на местном уровне. Помимо невозможности бороться с помощью регионального законодательства с переносом загрязнений из других районов, принятие региональных мер может привести к ущербу местной экономики, к стремлению перебазировать предприятия в местности с менее жесткими требованиями к качеству воздуха или в более чистые районы. Установленные на федеральном уровне стандартов качества воздуха и нормативов функционирования новых источников в значительной мере предотвратило нежелательную миграцию экономики, хотя, конечно, не может препятствовать перемещению экологически грязных производств на территорию других государств, а наоборот, ему способствует.

В основу определения допустимого уровня содержания загрязнений положен принцип равенства затрат на подавление выбросов экономическому эффекту от улучшения качества воздуха. Авторы уделяют очень большое внимание определению и затрат, и экономического эффекта. В настоящее время разработана методология оценки лишь некоторых форм прямого ущерба от загрязнений. Косвенные экономические эффекты мероприятий по защите воздушного бассейна — влияние на покупательную способность, на уровень занятости, на конкурентоспособность продукции — оцениваются лишь приблизительно, но и качественный учет этих эффектов необходим при разработке стандартов качества воздуха.

В основу установления норм допустимого загрязнения положена оценка влияния загрязнений на заболеваемость и смертность. Использованный в книге способ денежного выражения экономического выигрыша от снижения смертности и частоты заболеваний представляется весьма спорным, поскольку сумма экономического эффекта оказывается пропорциональной стоимости медицинского обслуживания, которая в США непомерно высока. Поэтому следует подходить с осторожностью к сравнению соответствующих нормативов качества воздуха в США и СССР. Тем не менее нельзя не отметить, что принятые в США национальные стандарты качества воздуха по наиболее распространенным загрязнениям допускают значительно более высокий уровень загрязнений, чем предельно допустимые концентрации, установленные в СССР, а также значения ПДК, рекомендованные Всемирной организацией здравоохранения.

Ограничение выбросов существующими предприятиями устанавливается на уровне штатов применительно к каждому из 247 округов контроля качества воздуха, на которые разделена территория США. Разработка плана внедрения мероприятий по подавлению выбросов является очень сложным делом, и в США в этом отношении накоплен богатый опыт. Поскольку необходимые затраты на подавление выбросов сильно зависят от масштаба источника загрязнений, от формы подавления выбросов (переход на другое сырье или топливо, очистка топлива, изменение технологии, установление дополнительных очистных сооружений и т. д.) суммарные затраты на подавление выбросов в одном округе могут варьироваться в широких пределах в зависимости от конкретного содержания плана мероприятий по внедрению. Например, для тепловых электростанций одного только штата Иллинойс отнесенные к одному году затраты на подавление выбросов могут для различных вариантов распределения ограничений на выбросы между отдельными электростанциями отличаться на сумму в сотни миллионов долларов. Разработка плана внедрения требует детальной инвентаризации источников выбросов и определения для каждого источника объема необходимых затрат в функции степени подавления выбросов. После этого методами линейного программирования можно найти оптимальное распределение ограничений между источниками одного типа (скажем, для котельных), а потом найти оптимальное распределение требуемых ограничений между различными группами источников, различными отраслями экономики. Количество альтернативных вариантов планов внедрения может достигать сотен, и на разработку плана внедрения отводится относительно короткий срок — около года. При разработке плана внедрения используется концепция «ячейки», согласно которой промышленная зона, где находится несколько предприятий, условно рассматривается как единый источник и владельцам предприятий предоставляется самим договориться о распределении требуемого снижения объема выбросов между отдельными источ-

никами внутри ячейки и соответствующих компенсациях расходов на подавление выбросов.

Очевидно, что оптимизация распределения требуемого снижения выбросов между источниками одного типа, подведомственными одному министерству, может быть легко реализована при социалистической плановой экономике. Распределение и перераспределение ограничений на выбросы между предприятиями различных отраслей с учетом косвенного влияния этих мероприятий на объем производства, стоимость продукции, занятость населения также, очевидно, могут быть произведены, но с участием государственных планирующих органов и местных органов власти.

Заслуживает внимания строгость карательных санкций за отказ от внедрения мероприятий по подавлению выбросов. Сумма штрафа исчисляется из размера предполагаемой экономии вследствие отказа от воздухозащитных мер, получаемой в течение 30 лет.

Система нормирования выбросов новых предприятий отличается большой детализацией — выбросы нормированы для десятков типов промышленных предприятий и десятков конкретных промышленных установок и узлов, а также гибкостью. Используется несколько форм нормирования в зависимости от конкретной технологии — ограничения на выброс на единицу сырья или продукции, на содержание загрязнения в отходящих газах, на их мутность, на использование конкретных видов технологических операций или конкретного оборудования.

На строительство нового предприятия требуется разрешение, которое выдается после рассмотрения проекта и его обсуждения с привлечением общественности. В «чистых» округах, где качество воздуха лучше, чем соответствующее национальному стандарту, разрешение на строительство выдается при условии, что выбросы нового предприятия увеличат уровень загрязнения не более чем на некоторую допустимую величину, причем уровень содержания загрязнения все равно останется значительно ниже допускаемого стандартом. Существует три класса чистых округов, для которых разрешены различные допустимые повышения уровней загрязнения. К округам первого класса, где рост загрязнений почти не допускается, федеральный закон относит заповедники и заказники. Классы остальных округов устанавливаются властями штатов в зависимости от того, что предпочитает местная общественность — более чистый воздух или большие возможности экономического роста.

В «грязных» округах, где качество воздуха не соответствует национальному стандарту, строительство нового предприятия допускается только при одновременном снижении выбросов существующих источников на величину, несколько большую ожидаемого объема выбросов нового предприятия. Это снижение обеспечивается достижением соглашения с каким-либо предприятием, расположенным в той же «ячейке». Оставляя в стороне свободно-

рыночные механизмы достижения такого соглашения, подобный подход к «сверхкомпенсации» выбросов при строительстве новых предприятий можно перенести и на плановую экономику.

Несомненный интерес представляют данные по относительной эффективности различных мер по снижению выбросов транспорта, по увязке планов строительства новых предприятий с планами землепользования с позиций концепций допустимой плотности выбросов.

Большое значение для оценки эффективности мероприятий по подавлению выбросов, для прогнозирования возможного воздействия новых предприятий на уровень загрязнения воздуха имеет использование моделей распространения и трансформации примесей, позволяющих связать объем выбросов с концентрацией загрязнений в окружающем воздухе. В книге даны характеристики нескольких моделей переноса примесей с трансформацией, позволяющих рассчитывать поля концентраций примеси в сложных условиях — при наличии высокой городской застройки, над местностью со сложным рельефом, в зонах бризовой циркуляции и т. д.

Недостижение национальных стандартов качества воздуха на значительной части территории и трудности внедрения ранее разработанного законодательства побуждают разрабатывать новый закон о чистом воздухе. В книге излагаются некоторые принципы, значение которых, по мнению авторов, должно быть расширено в новом законодательстве. Это прежде всего усиление роли экономических рычагов управления качеством воздуха. В качестве одной из альтернатив обилию нормативов на выбросы существующих источников, внедрение которых протекало наиболее болезненным образом, рассматривается введение прогрессивного налогообложения на выбросы. Налог на выбросы может сделать экономически целесообразным использование систем улавливания для обеспечения снижения выбросов до некоторого уровня, а за остаточный выброс платить налог. Стоимость подавления выбросов резко возрастает с увеличением требуемой степени улавливания, что и делает экономически более привлекательным уплату налогов за остаточный выброс.

Другая тенденция в развитии организации охраны воздушного бассейна — усилие свободнорыночных тенденций в перераспределении выбросов или ограничений на выбросы между предприятиями, в нахождении сверхкомпенсации выбросов новых предприятий при строительстве в «грязных» округах. На первый взгляд, такие идеи, как предоставление предприятию «права на выброс» соответственно площади его территории, права накапливать неиспользованные лимиты на выброс с целью использования в последующий период, возможность купли и продажи этих прав могут показаться несовместимыми с идеей сохранения окружающей среды в чистоте. Однако если на эти права налагаются ограничения в отношении недопустимости превышения стандартов

качества воздуха, превышения суммарного допустимого выброса для одной и той же ячейки промышленной зоны, нераспространения этих прав на особо опасные загрязнения, то идея передачи лимитов на выбросы в пределах одной промышленной зоны может оказаться полезным способом улаживания межведомственных дискуссий по программам улучшения качества атмосферного воздуха.

Академик И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ
Докт. хим. наук А. Г. СУТУГИН

ОТ РЕДАКТОРОВ РУССКОГО ПЕРЕВОДА

При переводе сделаны сокращения. Они касаются в первую очередь справочных данных, относящихся к специфическим для США материалам, топливам, деталям расчета затрат на подавление выбросов, основанным на конкретной стоимости материалов, затрат труда, энергии и т. д.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателю справочник содержит практическую информацию по загрязнению атмосферного воздуха и его контролю. Инженеры и другие специалисты при самостоятельной подготовке должны суметь использовать этот справочник для того, чтобы освоить методы определения загрязнения атмосферы, его анализа и контроля.

Цель данной книги — дать базу для работ специалистам, тем или иным образом связанным с данной проблемой. При постановке такой сложной междисциплинарной проблемы, как загрязнение атмосферного воздуха, стремление охватить все ее аспекты не должно выйти за разумные пределы объема книги. Книга дает читателю достаточную информацию для успешной конструкторской и эксплуатационной деятельности и является справочником по специальным источникам информации, которые можно использовать для глубокого изучения проблемы и применения на практике.

В каждой из частей справочника даны понятия в соответствующей области, причем основное внимание уделено наиболее важной информации, которая будет одинаково полезна как новичку, так и опытному специалисту.

Авторы строили свои главы таким образом, чтобы читатель получал ясное представление о том, что должно быть сделано для решения возникшей перед ним проблемы и с какими ограничениями он при этом столкнется. Исходным положением служило то, что проблема должна решаться быстро, поскольку у читателя нет времени и, возможно, желания читать сомнительные схоластические обзоры существующих фактов и мнений. Авторы стремились использовать только те суждения и мнения, которые позволяют сформулировать ясные положения о подходах к проблеме, которые в настоящее время уже известны или еще разрабатываются.

В настоящее время инженеры всех специальностей при разработке конструкций и эксплуатационных характеристик должны включать в число основных критериев взаимодействие с окружающей средой. Они должны определять нежелательные эффекты загрязнения окружающей природной среды, учитывать связь между этими эффектами и производством и разрабатывать средства для достижения требуемых результатов при оптимальных затратах.

Инженеры, сталкивающиеся с проблемой загрязнения воздуха, не имеют «простых» конструкционных критериев, которые были бы элементами обычного технологического процесса. Прежде всего, задача инженера очень неясна. Надо ли устранить угрозу здоровью человека, жизни растений или другие виды ущерба? Надо ли ориентироваться на юридические ограничения или жить в мире с местным населением? Когда задача сформулирована, открывается множество путей ее решения, начиная от изменения техно-

логического процесса или дополнительной пылегазоочистки и кончая использованием высоких дымовых труб. Некоторые из этих проблем решаются непосредственно предприятием, другие — за его пределами. Во всех случаях человек должен быть уверен, что он решает поставленную проблему правильно и оптимальным путем.

Работа, относящаяся к решению проблемы загрязнения атмосферного воздуха, начинается в основном вслед за эксплуатационной фазой, а ее результаты являются непосредственным приложением к обычной деятельности предприятия. Инженерные разработки по методам контроля над загрязнением атмосферного воздуха следует представлять в форме простых диаграмм, таблиц и формул, которые могут быть использованы для ориентировочных оценок.

Такие расчеты, как, например, расчет рассеяния в атмосфере, могут выполнять люди, не имеющие специального образования в метеорологии.

Этот справочник полезен и инженерам-практикам, так как поможет:

1) понять происходящие процессы или процессы, которые могут произойти;

2) правильно поставить конкретную проблему;

3) разработать направление правильных действий (например, подготовить чертежи, спецификации или провести оценку стоимости);

4) подготовиться к обсуждению;

5) перейти к дальнейшему изучению вопроса.

Исходя из общего подхода, в отдельных разделах рассмотрены основные принципы, конструкции, методы, конкретные примеры и другие ценные данные. Приводятся литературные источники, в которых содержится более полная информация. Наибольшее внимание уделено общим концепциям и методам — основным свойствам газообразных загрязняющих веществ и пыли, методам контроля, отбора проб и их анализа, турбулентной диффузии атмосферы и химии, стандартам качества воздуха и методам управления качеством воздуха.

В книгу включены не все существенные источники загрязнения атмосферы, однако предпринята попытка рассмотреть большинство. В тех случаях, когда автор — специалист в своей области — рассматривал лишь отдельный вопрос, мы предпочитали это и не пытались расширить тему в ущерб качеству.

Некоторые из наших авторов работают в Агентстве по охране окружающей среды США, однако следует отметить, что взгляды, изложенные в их разделах, не обязательно отражают официальную позицию Агентства.

Очень велик вклад в создание справочника доктора Джорджа М. Хайди, члена консультативного совета издательства справочников, который дал ценные предложения относительно содержания и авторского коллектива этой книги.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исторически распознавание загрязнения воздуха является результатом наблюдения неблагоприятных эффектов. Так, если примеси в некоторых концентрациях при определенной продолжительности воздействия неблагоприятно влияют на здоровье человека и животных, на состояние растений и материалов, на свойства атмосферы или эстетические факторы, — это и есть загрязнение воздуха. Сам по себе выброс некоторых веществ в окружающий воздух не является актом загрязнения атмосферы.

Этот подход, основанный в основном на концепции оценки ущерба, можно трактовать следующим образом. Атмосфера может содержать определенное количество загрязнителя без проявления вредного воздействия, так как либо происходит естественный процесс очистки атмосферы, либо мощность выброса мала и приводит к незначительному увеличению концентрации загрязнителя в окружающем воздухе. Вредность конечной формы загрязнителя не зависит от того, куда он попал из воздуха, — на землю или в воду.

Усилия по снижению загрязнения воздуха, основанные на этом подходе, являются ответными мерами на восприятие эффектов загрязнения. Проще говоря, действия по уменьшению загрязнения атмосферы могут быть инициированы только тогда, когда эффект загрязнения замечен и доказан.

1. НЕОБХОДИМОСТЬ БЫСТРОГО РЕАГИРОВАНИЯ

Увеличение масштабов загрязнения атмосферы делает целесообразной разработку быстрых и эффективных способов защиты от загрязнения, а также способов предупреждения вредного воздействия загрязнителей воздуха. Дело в том, что в настоящее время при строительстве промышленных систем не предусматривается постоянный контроль выбросов на основе учета обратного сигнала, характеризующего нежелательное воздействие загрязнителей воздуха. Промышленные системы, отвечающие наиболее жестким требованиям, должны быть спроектированы с запасом на будущее и при этом должны обеспечивать необходимые эксплуатационные качества. В то же время усилия контролирующих организаций могут быть более эффективными, если они прилагаются в первую очередь для защиты от ожидаемого в будущем загрязнения, а не для решения уже имеющихся проблем загрязнения, замеченных по вредному воздействию. В этой связи предпринимаются усилия для определения условий, вызывающих нежелательное воздействие.

Первым шагом в установлении вредного воздействия, связанного с загрязнением воздуха, является разработка *критерия качества атмосферного воздуха* (ККАВ), который более точно может быть назван оценкой качества воздуха. Этот критерий пред-

ставляет собой зависимость между причиной и результатом воздействия загрязненного воздуха (для различных времен) с учетом эффектов всех типов. Следующим мероприятием контролирующего органа является установление стандартов качества атмосферного воздуха (СКАВ), основанных на ККАВ и на любых других факторах, которые могут иметь значение для определения наиболее правильного курса, которым должно руководствоваться общество в данный момент.

В федеральном законе США PL91—640 (1970) впервые отмечено, что федеральное правительство принимает на себя ответственность за установление стандартов качества атмосферного воздуха. Этот закон определяет первичные и вторичные стандарты следующим образом.

Национальные первичные стандарты качества окружающего атмосферного воздуха определяют уровни качества воздуха, которые администрация обязана выдерживать с соответствующим запасом на безопасность для защиты здоровья населения. Национальные вторичные стандарты качества окружающего атмосферного воздуха определяют уровни качества воздуха, которые администрация должна выдерживать для защиты народного благосостояния от любых известных или ожидаемых предсказанных эффектов загрязнения. Эти стандарты подвергаются регулярному пересмотру. Дополнительные первичные и вторичные стандарты могут быть опубликованы в случае, если администрация считает их необходимыми для защиты здоровья и благосостояния населения.

Закон утверждает также, что эти стандарты не допускают значительного ухудшения качества воздуха и что штаты могут требовать и принимать более жесткие стандарты. Федеральный закон после его принятия развивается внутри сложной системы, которая продолжает дополняться и видоизменяться.

Зная СКАВ, можно управлять качеством атмосферного воздуха на основе связи между загрязнением воздуха и мощностью выброса для любого изучаемого источника загрязнения. Эта информация, рассчитанная из знания разбавления загрязнителя за счет диффузии в атмосфере, позволяет установить допустимые мощности выброса с целью выполнения СКАВ и предотвращения первичных или вторичных эффектов, связанных с загрязнением воздуха. Проектировщикам для проектирования технологических процессов и всех необходимых газоочистных сооружений также требуется знать, что именно может выбрасываться в атмосферу из дымовых труб.

2. СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Другим подходом к улучшению состояния атмосферы является требование применять передовую технологию газоочистки и пылеулавливания. Это требование может быть либо очень мягким, либо

очень жестким в зависимости от методов проведения его в жизнь. Требование является мягким в том случае, если разрешается загрязнение атмосферы, превышающее стандарты качества воздуха на том основании, что данная технология не позволяет обеспечить их выполнение. Если же современная технология позволяет проводить очистку воздуха лучше, чем того требуют стандарты, то для этих предприятий устанавливаются допустимые уровни ниже стандартов качества воздуха — такой подход является жестким. Согласно федеральным требованиям, первичные стандарты качества атмосферного воздуха должны соблюдаться в обязательном порядке, в то время как вторичные могут быть предметом обсуждения. Их выполнение зависит от экономических и других факторов.

Законодательство по защите воздушного бассейна составлено таким образом, что можно применять эти подходы и критерии для установления состояния существующего или ожидаемого загрязнения. Каждому инженеру необходимо понимать все эти методы ограничения загрязнения атмосферы и уметь работать с ними.

3. ОБЩАЯ КАРТИНА

Схема, характеризующая понимание проблемы загрязнения атмосферного воздуха, представлена в табл. 1. Слева последовательно приведены звенья цепи загрязнения атмосферы, справа дано краткое описание процессов или приведены примеры объектов, участвующих в каждом из звеньев.

Первопричиной, как правило, является некоторый *источник* загрязнения, который может выбрасывать газы или аэрозоли. В самом общем виде некоторыми основными источниками являются: процессы горения, переработка материалов и их транспортировка, выбросы технологических процессов, хранение и испарение, вентиляционные выбросы, процессы диспергации. Обычно возможны варианты, однако они не всегда могут использоваться, поэтому данный «блок» обведен пунктирной, а не сплошной линией. Можно изменить технологический процесс путем замены сырья, скорости производства и типа используемой энергии.

Как правило, можно использовать *процессы* или устройства для газоочистки и пылеулавливания, чтобы предотвратить или уменьшить величину выброса, что требует определенных затрат. При этом собранные загрязнители можно вторично использовать, продать или вывести в отходы (отвалы, в подземные полости или в воду). Процессы газоочистки могут также разрушать загрязнитель или менять его химические или физические свойства так, что он становится безвредным или по крайней мере менее опасным.

В некоторых случаях используют *метод рассеяния в атмосфере*, который учитывает большие возможности управления качеством атмосферного воздуха. Дымовые трубы, достаточно высокие для обеспечения хорошего разбавления и предотвращения скопления

ТАБЛИЦА 1

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ АТМОСФЕРЫ

примеси путем обтекания воздуха вокруг зданий в зоне аэродинамических теней, могут быть полезны для решения проблем лишь ограниченного масштаба. В некоторых случаях выбросы можно регулировать таким образом, чтобы они производились в моменты интенсивного рассеяния в атмосфере и прекращались или уменьшались при слабом разбавлении. Температура и другие факторы, влияющие на плавучесть струи дыма, могут также служить важным средством контроля выбросов. Местоположение трубы или завода является важным дополнительным фактором при контроле выбросов в атмосферу.

Выбросы загрязнений из открытых источников сопровождаются определенными трудностями при улавливании и при ограничении

их рассеяния. Такие трудности возникают в случае больших площадных источников, например, при пылении полей и улиц; выбросах, связанных с эксплуатацией каменоломен, куч сыпучих материалов, угольных печей.

Рассеяние примесей в атмосфере является неотъемлемой частью процесса загрязнения воздуха и подвергается воздействию множества факторов. Дисперсия определяется погодными условиями, особенностями ландшафта, временем суток, местом выброса, расположением приемников и многими другими факторами. Для правильного использования рассеяния в атмосфере необходимо определять и предсказывать ее количественные характеристики.

Химические и физические реакции могут оказывать существенное влияние на рассеяние загрязнения, распространяющегося под действием ветра. Газы могут подвергаться фотохимическим, химическим или каталитическим реакциям с другими загрязнителями. Они могут либо объединяться с природными компонентами атмосферного воздуха, такими, как кислород, диоксид углерода, водяной пар, или образовывать другие газы или частицы. Частицы могут вступать в химические реакции с газами или друг с другом под действием радиации или температуры, а также претерпевать физические изменения, такие, как объединение с другими частицами и образование больших агрегатов частиц.

Загрязнители, как правило, выводятся из атмосферы посредством определенных механизмов и до определенной степени. Частицы могут осаждаться за счет гравитации; частицы и газы могут захватываться каплями дождя или снежинками, как ядрами осаждения. Загрязнители могут также собираться падающими каплями дождя или снежинками в результате действия других механизмов. Объекты, расположенные на пути загрязнителя, такие как растительность или здания, также собирают загрязнитель.

Системы защиты должны быть помещены между окружающим воздухом и рецептором. Наиболее часто применяемым средством защиты человека является очистка поступающего воздуха. Другой подход — профилактика, например, обработка растений некоторыми веществами, что делает их менее восприимчивыми к загрязнению, или обработка материалов красящими веществами для защиты от коррозии.

В конце этой цепи событий находятся *эффекты* воздействия на людей, животных, растения, материалы и свойства атмосферы. Поскольку существует, как правило, широкий диапазон в индивидуальной подверженности загрязнению, в некоторых случаях можно контролировать рецепторы так, чтобы действовали защитные механизмы, а отрицательное воздействие не проявлялось.

4. КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ОРГАНЫ

Важным аспектом проблемы загрязнения атмосферного воздуха является социальная или политическая сторона. Контролирующие органы должны использовать ее в качестве основы для

ТАБЛИЦА 2

СХЕМА ОРГАНИЗАЦИИ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

проведения мероприятий по подавлению выбросов в атмосферу. В табл. 2 представлена схема связей, аналогичная схеме, приведенной в табл. 1. Как было отмечено ранее, началом загрязнения воздуха является появление наблюдаемых нежелательных эффектов. В Калифорнии, наиболее антропогенно измененном и загрязненном штате, этот процесс наблюдения может начаться с осознания населением городов явлений загрязнения воздуха. Это понимание или осознание будет основано на результатах визуальных наблюдений, обонянии и осязании, если частицы достаточно ве-

лики, чтобы их почувствовать; на симптомах ухудшения самочувствия и признаках ущерба. Для того чтобы наблюдения граждан привели к действиям, они должны быть рассмотрены общественными и государственными организациями. Составные части общества, которые могут участвовать в этом процессе — население городов, специалисты, деловые и торговые организации; при этом должны привлекаться назначенные и выборные общественные деятели, а также юридическая служба.

Общество может инициировать разработку законодательства. Законодательство может установить понятие загрязнения, направление деятельности и мероприятия для снижения загрязнения, создать организации для проведения этих мероприятий, дать им соответствующие полномочия, разработать процедуру привлечения виновных в загрязнении атмосферы к ответственности и методику рассмотрения дел, а также установить меры наказания.

Административная деятельность по защите атмосферного воздуха, как правило, выполняется агентством по контролю атмосферного воздуха или может быть распределена между несколькими агентствами. В США существуют федеральное агентство и агентства штатов, региональные, межштатные, территориальные и местные агентства по контролю атмосферного воздуха. В некоторых случаях эти агентства имеют самостоятельную сферу полномочий, в других случаях их полномочия перекрываются или агентства действуют поочередно в соответствии с предписанной последовательностью действий.

Контролирующая деятельность агентств может иметь в своей основе предупреждение загрязнения воздуха, связанного с технологией производства. В этом случае производятся осмотр заводов, инвентаризация источников выбросов и исследование выбросных труб. После оценки вклада данного источника в загрязнение атмосферы его эксплуатация может быть прекращена или разрешена путем выдачи разрешения на выброс. Контролирующие агентства, как правило, вырабатывают программы наблюдения для регистрации эффектов загрязнения атмосферного воздуха техническими средствами. Эти программы могут включать отбор и анализ атмосферного воздуха, измерения технологических параметров, наблюдение явлений загрязнения воздуха на хорошо определенных и контролируемых рецепторах.

В тех случаях, когда наблюдаются загрязнение воздуха, контролирующие агентства должны действовать согласно определенному предписанию для запрещения загрязнения. Это запрещение может быть выражено в форме либо приказа или директивы, либо рекомендации вплоть до запрещения эксплуатации предприятия. В результате этих действий источник загрязнения либо модифицируется, либо подавляется.

5. ЗАДАЧИ СПЕЦИАЛИСТОВ

Специалисты-практики, которые отвечают за мероприятия, имеющие отношение к загрязнению атмосферного воздуха, должны уметь ответить на ряд вопросов. Эти вопросы могут касаться существующего технологического процесса, предполагаемых его изменений или нового процесса. Что касается существующего процесса, то специалист должен знать, вызывает ли этот процесс загрязнение атмосферы. В этом случае можно подходить к вопросу либо со стандартной точки зрения анализа известных эффектов, либо из анализа выполнения установленных требований (нормативов). Если специалист имеет дело с предполагаемыми изменениями технологического процесса, то он должен знать, приведут ли эти изменения к загрязнению.

Во-первых, специалисты должны уметь описать источник загрязнения: загрязняющее вещество, характеристики источника, мощность выброса и ее зависимость от исходного материала, применяемого в технологическом процессе, изменение мощности выброса в течение рабочего цикла, зависимость от производственных мощностей и других факторов. Они должны знать, как загрязняющая примесь рассеивается в атмосфере для предсказывания ее распространения, а также определения концентраций, которые могут быть сформированы в различных точках в зависимости от времени. Должны исследоваться потенциальные возможности изменения технологического процесса, такие как использование различных материалов в качестве сырья, замена оборудования, изменение интенсивности производства, замена типа топлива, возможно, даже изменение выпускаемой продукции. Специалист должен знать, какие существуют методы подавления выбросов; что может быть сделано в направлении управления выбросами, например, увеличение высоты трубы или повышение температуры отходящих газов.

Решающим является вопрос о стоимости всех возможных решений. Важно также знать стоимость ущерба от загрязнения атмосферы. Этот справочник дает ответы на поставленные вопросы, что ясно из оглавления. В случае необходимости следует пользоваться дополнительными источниками информации. В каждой главе книги указаны более подробные источники специальной информации, относящейся к предмету главы.

Глава 2

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА РАСТИТЕЛЬНОСТЬ

1. ВВЕДЕНИЕ. СУЩЕСТВУЮЩАЯ СИТУАЦИЯ

Развитие растений тесно связано с условиями окружающей среды. Температуры, характерные для данного района, количество осадков, характер почв, биотические параметры и даже состояние атмо-

сферы — все эти условия, взаимодействуя между собой, определяют характер ландшафта и виды растений, являющихся его частью. Если окружающие условия изменяются, то изменяется и растительный мир. Изменения способна вызвать даже разница в количестве осадков, выпадающих в разные годы. Если изменения условий очень значительны, то растения, обладающие большой чувствительностью к таким изменениям, испытывают стресс и в конечном счете могут погибнуть. Значительные изменения даже какого-либо одного параметра могут приводить к гибели растений [1, 2].

В нормальных условиях в атмосфере содержится огромное число компонентов — как газообразных, так и в виде аэрозолей. Помимо основных компонентов — кислорода и азота, а также важного, но присутствующего в меньших количествах диоксида углерода, воздух содержит различные химические соединения, которые следует рассматривать как загрязнения. К ним относятся некоторые углеводороды, выделяемые самими растениями, а также серусодержащие соединения, являющиеся продуктами жизнедеятельности бактерий. Установлено, что такие биогенные источники ответственны за 11 % от общего количества диоксида серы, попадающего в атмосферу [3]. Оставшаяся часть образуется в результате деятельности человека, т. е. поступает из антропогенных источников.

В атмосфере обычно также присутствуют оксиды азота. Они в основном образуются при электрических разрядах молний и в результате биологического окисления, главным образом бактериями. Из искусственных источников поступает только около 10 % общего количества оксидов азота. Тем не менее эти источники весьма существенны, поскольку вблизи городских центров происходит концентрация загрязнений в атмосфере [4]. Антропогенными источниками оксидов являются процессы горения, при которых происходит окисление воздуха до NO. Чем выше температура, тем больше образуется оксидов. В дневное время происходит дальнейшее окисление NO до NO_2 в результате химических реакций. Часть NO_2 расходуется с образованием озона, пероксиацилнитратов и других загрязняющих веществ.

Таким образом, предшественники многих основных загрязняющих веществ уже имеются в обычных условиях в атмосфере. Поскольку растения развивались в присутствии таких соединений в обычных концентрациях, в этих условиях редко наблюдаются какие-либо отрицательные воздействия на них. Эти воздействия обнаруживаются только тогда, когда концентрации загрязнений оказываются выше допустимого порогового уровня.

Такое превышение может произойти во многих случаях. Одним из наиболее наглядных примеров являются местности, расположенные около металлургических заводов, где для атмосферы характерны высокие концентрации оксидов серы и тяжелых металлов. В этих условиях многие растения не способны к выживанию.

Наиболее подробно описан случай катастрофического загрязнения атмосферы в районе г. Дактаун, штат Теннесси. В этой местности холмы были покрыты различными деревьями и кустарниками, а также большим количеством трав. Когда в 1864 г. началась выплавка стали, окружающие леса, в которых в основном произрастали дуб и масличный орех, были вырублены, поскольку древесина использовалась в качестве топлива. Сернистые соединения, выделявшиеся при обжиге сернистых руд, привели к гибели еще многих деревьев. Было уничтожено как минимум 2800 га леса, а на площади еще около 7000 га уцелели только наиболее устойчивые травянистые растения. Незащищенная почва быстро подверглась эрозии, в результате чего обнажился неплодородный слой глины, на котором могли произрастать только травы [5].

То же самое повторилось в штате Монтана, а затем в Британской Колумбии после обнаружения медных руд в западных районах и начала выплавки металла. Леса в этих местностях состояли в основном из хвойных пород, наиболее чувствительных к действию диоксида серы. Повреждения деревьев наблюдались на расстоянии более 30 км от одного из заводов и более 100 км от другого [6]. Эти и другие подобные случаи постепенно начали привлекать к себе внимание, свидетельствуя о необходимости проведения борьбы с загрязнением атмосферы.

В провинции Онтарио районы, покрытые субарктическими сосновыми лесами, богаты никелевыми, медными и железными рудами. Переработка этих руд нанесла очень большой вред растительности, поскольку концентрация загрязнений в атмосфере превысила порог чувствительности для многих видов растений. Гибель сосны наблюдалась на расстоянии около 50 км от предприятия [7], а чувствительные виды лишайников подвергались воздействию на еще больших расстояниях.

Любая популяция растений включает в себя различные индивидуальности. Точно так же, как один вид растений может быть более или менее чувствительным к загрязнениям, чем другой, внутри популяции каждого вида может различаться чувствительность отдельных экземпляров. Поэтому в присутствии определенных количеств загрязнений наименее устойчивые виды и экземпляры ослабевают или гибнут, в то время как более устойчивые продолжают участвовать в производстве следующего поколения растений. В этом поколении также может проявиться аналогичное различие в устойчивости, и, таким образом, процесс селекции продолжается, и популяции растений приходится реагировать на дополнительные параметры, связанные с воздействием окружающей среды.

К сожалению, не все популяции растений обладают генетической структурой, обеспечивающей устойчивость по отношению к существующим концентрациям всех загрязнений. Во многих случаях скорость увеличения количества загрязнений в атмосфере превышает скорость перестройки генетического аппарата популя-

ции, что не дает возможности растениям приспособиться к изменению окружающих условий. При загрязнении окружающей атмосферы такие виды исчезают.

Цель данной главы — рассмотрение основных причин, с которыми связано отрицательное воздействие загрязнений на растения. Обсуждается действие основных загрязняющих веществ и их смесей, обусловливающих более 95 % всех проявлений вредных воздействий. Количество загрязняющих веществ, присутствующих в малых количествах, слишком велико, что не позволяет включить их в анализ; кроме того, их действие, как правило, проявляется лишь в ограниченных районах. Сначала будет рассмотрен основной механизм действия загрязнений, прежде всего на молекулярном уровне. При изменении природы основных процессов обмена происходит воздействие на клетки, растительные ткани и такие части растения, как листья и плоды. В этом случае возникают симптомы, которые могут быть диагностированы; в связи с этим будут рассмотрены и методы диагностики. В заключение обсуждается возможное влияние отрицательных воздействий, оказываемых на растительный мир, на изменения в экосистемах и на продуктивность сельскохозяйственного производства.

Вредные последствия, связанные с загрязнением атмосферы, привели к необходимости контроля за загрязнениями и к разработке стандартов, регламентирующих качество воздуха. Основные требования этих стандартов будут рассмотрены ниже.

2. БИОХИМИЧЕСКИЕ И КЛЕТОЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Воздействие на экологическую систему, будь это пустыня, луг или лес, на первых порах не отражается на системе или организме в целом; любые нарушения или стрессы сначала дают себя знать на молекулярном уровне отдельного растения или системы растений. В тех случаях, когда стрессы воздействуют на процессы, протекающие в клетке, растение начинает слабеть; при этом происходят изменения в процессах обмена и сама клетка подвергается воздействию. Каждое из загрязнений воздействует своим особым образом, однако все загрязнения оказывают влияние на некоторые основные процессы, в частности нарушают водный баланс [8]. В первую очередь воздействию подвергаются системы, регулирующие поступление загрязняющих веществ, а также химические реакции, ответственные за процессы фотосинтеза, дыхания и производства энергии.

2.1. Диоксид серы

Загрязняющее вещество первоначально поступает в растение через устьица — отверстия, имеющиеся на листьях и в нормальных условиях использующиеся для газообмена. Диоксид серы прежде всего воздействует на клетки, которые регулируют открывание

этих отверстий. Степень их открывания и факторы, влияющие на нее, в начальный период являются основными параметрами, определяющими интенсивность воздействия загрязнителей. Даже при очень малых концентрациях диоксид серы способен оказывать стимулирующее действие, в результате которого при достаточно высокой относительной влажности устьица остаются постоянно открытыми. В то же время при высоких концентрациях диоксида углерода устьица закрываются. Картина может оказаться еще более сложной, поскольку при одних и тех же концентрациях SO_2 в случае высокой влажности устьица открываются, а в случае низкой относительной влажности закрываются. Кроме того, различные виды растений могут вести себя по-разному при действии одних и тех же концентраций SO_2 [9].

Попав в межклеточные пространства листа, загрязняющее вещество вступает в контакт с мембраной, окружающей клетку. В состав мембраны входят жиры и белки, и она служит для регулирования поступления веществ внутрь клетки и вывода их оттуда. При нарушении целостности этой полупроницаемой мембраны нарушается баланс питательных веществ и процесс поступления ионов.

Пройдя в клетку, диоксид серы взаимодействует с органеллами — митохондриями и хлоропластами, в том числе и с их мембранами, что может привести к весьма серьезным последствиям [10]. Происходит изменение проницаемости и структуры внутриклеточных мембран, особенно мембран хлоропластов [11]. Первые визуально наблюдаемые изменения, связанные с действием SO_2, происходят внутри хлоропластов, ответственных за протекание фотосинтеза — процесса превращения световой энергии в углеводы. Этими симптомами являются грануляция стромы и набухание соответствующих мембран. Затем хлоропласты вздуваются и в конечном счете отмирают [12].

Внутри листа диоксид серы либо превращается в бисульфиты, сульфиты или сульфаты, либо остается в виде водного раствора SO_2. Все эти соединения, в особенности сам SO_2, ингибируют процесс фотосинтеза [13].

С хлоропластами связаны пигменты и большое количество ферментов. В работе [11] сделан вывод о том, что даже при малых концентрациях SO_2 воздействует на такие жизненно важные ферменты, как хлорофиллаза, что приводит к постепенной дезактивации или разрушению соответствующих ферментных систем. Под действием диоксида серы хлорофилл может превращаться в фитиновые продукты [14]. Это превращение может быть связано просто с изменением кислотности, поскольку при более низких pH происходит потеря магния молекулой хлорофилла. Эффект более заметен при высокой влажности, что позволяет предположить, что активной формой SO_2 является сернистая кислота.

Кроме того, SO_2 разрушает конфигурацию ферментов, воздействуя таким образом на многие биохимические процессы, про-

текающие в клетке. Одним из наиболее сильных эффектов является непосредственное воздействие на процесс обмена за счет ингибирования процесса синтеза АТФ в митохондриях и разрыва дисульфидных связей в белках и ферментах [15]. Разрыв связей приводит к разрушению структуры белков. Однако точный механизм действия остается неизвестным и его исследование продолжается в ряде лабораторий.

Сера необходима для нормального роста растений, и присутствие SO_2 может оказывать влияние и на усвояемость серы. Растения потребляют серу в восстановленном состоянии. Основными промежуточными соединениями при восстановлении сульфатов являются сульфиты, кроме того, обычно образуются сульфиды, цистеин и метионин. Однако в присутствии SO_2 основным продуктом становится сульфат; присутствуют также цистеин, глютатион и по меньшей мере одно неидентифицированное вещество [16]. Такое нарушение баланса между восстановленными и окисленными формами серы может привести к отрицательным последствиям.

Возможна также дезактивация ферментов. Диоксид серы ингибирует различные биохимические реакции. Сульфиты, обладающие слабокислотными свойствами, дезактивируют некоторые ферменты, блокируя активные центры, препятствуя протеканию основной химической реакции; это явление известно как конкурентное ингибирование. Диоксид серы является конкурентным ингибитором дифосфаткарбоксилазы, препятствующим фиксации CO_2 в процессе фотосинтеза [11].

Хотя точный механизм действия SO_2 на молекулярном уровне неизвестен, можно предположить, что основную роль играют присутствие избыточного количества окисленных форм серы, нарушение баланса с восстановленными формами и воздействие на жизненно важные ферменты.

2.2. Фториды

Последствия воздействия фторидов на процессы обмена в клетке в общих чертах схожи с описанными выше, хотя их механизмы, естественно, различаются. Фториды содержатся во всех растительных тканях, однако их избыток может оказывать токсическое действие. При быстром накапливании фторидов токсические количества составляют 10—20 млн$^{-1}$ сверх обычной концентрации в листьях, равной 1—10 млн$^{-1}$. Это, конечно, относится только к наиболее чувствительным растениям. Большинство растений способно накапливать в листьях концентрации фторидов до 100—200 млн$^{-1}$ и более без каких-либо отрицательных последствий. Некоторые виды, например, чай и камелия, могут накапливать фториды в листьях в очень высоких концентрациях — нормальное содержание их составляет несколько сот миллионных долей.

Для большинства растений порог токсичности равен 50—100 млн$^{-1}$ фторидов и при более высоких концентрациях могут

происходить изменения в процессах обмена и в структуре клетки. Гранулирование, плазмолиз и сплющивание хлоропластов являются первыми симптомами, которые можно наблюдать под микроскопом. В сосновых иглах наблюдается гипертрофия питающих клеток флоэмы и передающей ткани; аналогичные симптомы наблюдаются и в других стрессовых ситуациях, например при увядании и при засыхании [17].

Фториды воздействуют на целый ряд ферментов и обменных процессов. В растениях, окуренных парами HF, могут наблюдаться изменения в содержании органических кислот, аминокислот, свободных сахаров, РНК и ДНК, крахмала и других полисахаридов; эти изменения происходят еще до появления видимых симптомов. Согласно [18], фториды изменяют механизм распада глюкозы, что может вызвать отклонения от нормального развития листьев.

Воздействие на ферменты приводит к ингибированию реакции, которая осуществляется с участием этого фермента. Хотя непосредственное влияние может оказываться только на одну из стадий многостадийного процесса, тем не менее это приводит к нарушениям всего процесса в целом. Это относится, в частности, к процессу фотосинтеза, который, как давно известно, ингибируется фторидами [19]. Один из механизмов воздействия на фотосинтез состоит в ингибировании хлорофилла. Фториды способны связывать центральный ион магния в молекуле хлорофилла. Добавки больших количеств магния позволяют компенсировать такое ингибирующее действие в экспериментах in vitro [20]. Фториды способны также влиять на фотосинтез через энергетические процессы, в которых участвуют аденозинфосфаты и нуклеотиды [21].

2.3. Озон

Озон, третий из наиболее вредных загрязняющих веществ, также сначала воздействует на растения на молекулярном уровне. И в этом случае первичным объектом воздействия оказываются устьица листьев и мембраны. Озон способствует закрыванию устьиц, однако степень воздействия сильно зависит от величины фоновой концентрации озона до наступления интенсивного воздействия. Устьица растений, выращивавшихся в профильтрованном воздухе, при действии значительных концентраций озона закрываются с более высокой скоростью [22].

Первичные гистологические изменения, которые можно наблюдать визуально, происходят в хлоропластах, которые через короткое время подвергаются грануляции, разрыву и приобретают светло-зеленую окраску. Прежде всего воздействию подвергается строма; ее гранулирование может быть связано с изменением состава ионов в хлоропластах или с нарушением проницаемости мембран, связанным с действием озона. Мембраны хлоропластов разрушаются, хлорофилл диспергируется в цитоплазме, повреждается

оболочка ядра клетки и происходит плазмолиз клетки (рис. 1). [6].

Озон обладает очень высокой реакционной способностью, и теоретически можно ожидать, что он полностью израсходуется в результате реакции с первыми же молекулами, с которыми он вступает в контакт в оболочке клетки и клеточной мембране. Однако в действительности озон оказывает значительные воздействия на процессы обмена, например, на фотосинтез [23].

Разрыв клеточной оболочки и мембраны приводит к резкому изменению нормальных процессов обмена, вызывая увеличение

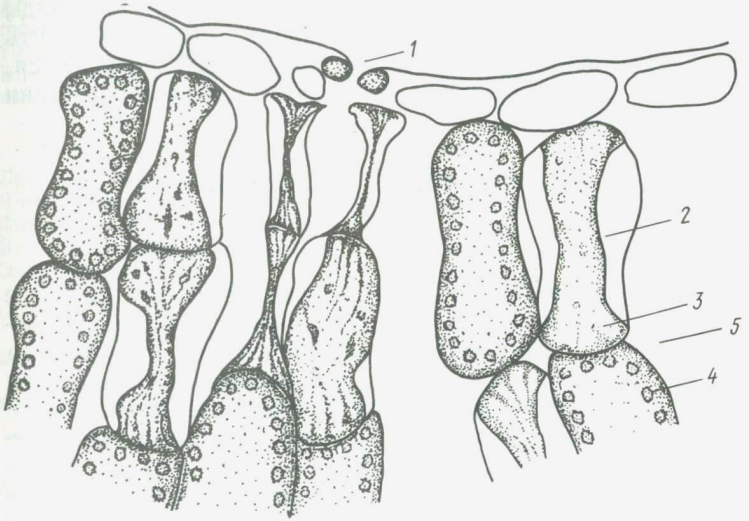


Рис. 1. Поражение растений озоном на ранней стадии:

1 — устьице, основной канал для поступления озона; *2* — разрушение протопласта; *3* — разрыв хлоропластов; *4* — нормальный хлоропласт; *5* — палисадный слой ткани листа, в котором происходят все изменения

потерь воды и нарушая баланс ионов [23]. Установлено, что озон способен модифицировать аминокислоты, изменять механизм процессов белкового обмена, воздействовать на состав ненасыщенных жирных кислот и сульфгидрильных остатков. Кроме того, прослеживается очевидная связь между концентрацией загрязнений, обладающих окислительными свойствами, и уменьшением содержания хлорофилла и некоторых растворимых белков [24]. При действии озона наблюдается практически мгновенное снижение содержания АТФ. Это может являться первичной реакцией или быть связанным с нарушением ионного баланса.

Озон оказывает также сильное ингибирующее действие на процесс фиксации CO_2, хотя при небольших концентрациях он, вероятно, будет полностью расходоваться в результате реакций в наружных оболочках и не попадет в хлоропласты.

Многие исследователи считают, что остатки ненасыщенных жирных кислот в мембранах липидов являются участками, на которые озон воздействует в первую очередь [23]. Однако продукты окисления липидов образуются главным образом после отмирания клетки.

Возможно, что все изменения в липидах связаны с окислением сульфгидрила, который также рассматривается в качестве объекта первичной атаки озона [25]. Озон может окислять сульфгидрилы до дисульфидов (S—S) и сульфеновых кислот (—SO_2H) с последующим необратимым окислением их в сульфоновые кислоты (—SO_3H). Поскольку сульфгидрилы способы предохранять липиды от окисления, их окислительное разрушение может облегчить повреждение липидов и мембран. Однако в работе [26] сообщается, что при действии озона не наблюдалось изменений в содержании сульфгидрила в цитоплазме.

3. ВОЗДЕЙСТВИЕ НА РАСТЕНИЕ В ЦЕЛОМ

3.1. Диагностика

После того, как повреждению подверглось достаточно большое число растительных клеток, симптомы становятся видимыми невооруженным глазом. Признаки, характерные для каждого из загрязняющих веществ, появляются постепенно, сначала они заметны очень слабо [27]. Во многих случаях симптомы, вызываемые разными загрязнениями, могут быть похожими, что требует определенного опыта для того, чтобы различить их. Похожими могут оказаться и симптомы, связанные с другими стрессовыми воздействиями окружающей среды. Так, при воздействии высоких или низких температур, недостатке влаги и при химической обработке могут возникать такие же симптомы, как и при действии загрязнителей. К этим симптомам относятся, в частности, хлороз или некроз листьев. Выявление истинной причины повреждений во многих случаях является нелегкой задачей. При постановке диагноза необходимо проводить оценку синдрома в целом. Нужно, в частности, учитывать такие факторы, как присутствие различных организмов или вирусов, распределение поврежденных растений и то, в каком органе произошло повреждение, чувствительность растений к предполагаемому загрязняющему соединению, характеристики почвы и местности, а также историю развития данной культуры или общее состояние экосистемы [6, 28].

3.1.1. Чувствительность растений

Относительная чувствительность различных видов растений к действию данного загрязняющего вещества является одним из наиболее полезных критериев при диагностике. Чувствительность пред-

ТАБЛИЦА 1

ВИДЫ РАСТЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ НАИБОЛЬШЕЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К ОСНОВНЫМ АТМОСФЕРНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЯМ

Диоксид серы

Люцерна (Medicago Sativa)	Сосна * (Pinus ponderosa)
Ячмень (Hordeum Vulgare)	Соя (Glycine max)
Хлопок (Gossypium hirsutum)	Пшеница (Triticum sp.)
Пихта * (Pseudotsuga menziesii)	

Фториды

Абрикос (китайский сорт) (Prunus armeniaca)	Виноград орегонский (Mahonia repens)
Гладиолусы некоторых сортов	Персики (плоды) (Prunus persica)
Виноград некоторых европейских сортов (Vitis, vinifera)	Сосна * (Pinus ponderosa)
	Зверобой пронзеннолистый (Hypericum perforatum)

Озон

Люцерна (Medicago sativa)	Тополь осинообразный (Populus tremoloides)
Ячмень (Hordeum vulgare)	Шпинат (Spinachia oleraceae)
Фасоль (Phaseolus vulgaris)	Табак некоторых сортов (Nicotiana tobacum)
Ясень (Fraxinius pennsylvanica)	Пшеница (Triticum sp.)
Овсы (Avena sativa)	Сосна белая (Pinus strobus)

* Данные виды по традиции считаются «чувствительными», хотя они значительно более устойчивы, чем травянистые растения, приведенные в данной таблице.

ставляет собой относительную величину, однако при одних и тех же условиях для определенных видов вредные воздействия проявляются при наиболее низких концентрациях загрязнения. Для каждого из загрязняющих веществ существуют свои наиболее чувствительные виды растений.

Было бы весьма удобно, если бы виды, наиболее чувствительные к какому-либо загрязнению, были распространены повсюду, однако на практике этого нет. Наиболее чувствительные растения встречаются только в определенных небольших районах. Таким образом возникает необходимость в установлении относительной чувствительности для целого ряда видов (табл. 1).

Виды хвойных, особенно сосны, входят в число растений, наиболее чувствительных к воздействию многих загрязняющих веществ. Однако, как правило, имеются другие виды, которые еще более чувствительны. При высоких концентрациях загрязнений может произойти повреждение таких растений. Более устойчивые виды редко подвергаются повреждениям; это возможно в тех случаях, когда на предприятии — источнике загрязнений — отсутствует очистное оборудование или происходит авария, а также в условиях городской атмосферы, в которой создаются исключительно благоприятные условия для образования озона.

Лишайники, представляющие собой симбиоз грибов и водорослей, относятся к организмам, наиболее чувствительным к загрязнению атмосферы [29]. Наиболее чувствительные виды давно уже исчезли в городских и промышленных районах, и чем больше становится новых источников загрязнений, тем более сужаются области распространения этих видов.

3.1.2. Пороговые концентрации, вызывающие появление видимых повреждений

Большое число работ посвящено изучению действия атмосферных загрязнений на растения в целом. Во многих из них определяли порог повреждения или величину дозы, при которой может произойти повреждение. Эта величина представляет собой произведение концентрации загрязняющего вещества на продолжительность его воздействия.

Растения, выращенные в климатических камерах или в теплицах, а в последнее время также и в камерах с открытым верхом, подвергают воздействию загрязняющих веществ, присутствующих в известных концентрациях в течение определенных различных промежутков времени. Растения в полевых условиях подвергают действию загрязняющих веществ, которые поступают по трубопроводам в атмосферу рядом с растением или над ним. В некоторых полевых экспериментах, в которых наблюдалось повреждение растений, проводили мониторинг концентрации атмосферных загрязнений и определяли корреляцию между концентрацией и степенью тяжести повреждения. Эти работы имели ту же самую основную цель — определить количества данного конкретного загрязнителя, которые вызывают повреждение растений. В то же время эти экспериментальные данные могут быть полезными для определения пороговой концентрации, ниже которой повреждения не происходит; эти данные могут быть использованы при разработке стандартов качества воздуха.

Определение пороговой концентрации — весьма сложная задача. Не говоря о том, что каждый вид растений имеет свою собственную чувствительность к каждому из загрязнений, каждый сорт и даже каждое индивидуальное растение имеет различную генетическую устойчивость. Кроме того, чувствительность изменяется по мере роста и развития растения, а также зависит от времени года. Определение пороговой концентрации затруднено и потому, что каждый из параметров окружающей среды влияет на восприимчивость растения. Количество осадков, влажность, температура, состояние почвы, включая наличие питательных веществ, освещение и многие другие параметры, изменяют реакцию растений по отношению к загрязнениям. Таким образом, пороговая концентрация никогда не может быть выражена каким-либо одним значением; обычно ее рассматривают как интервал концентраций, учитывая, что точное пороговое значение за-

висит от взаимодействия различных параметров окружающей среды.

Обычно считают, что серьезность заболевания или повреждения зависит как от концентрации загрязнения, так и от продолжительности его воздействия. При перемножении этих величин получают значение дозы. Можно предположить, что пороговая доза представляет собой характеристику, которую наиболее удобно использовать для оценки возможности проявления вредных воздействий. Однако в действительности это не так. Наибольшее значение имеет величина максимальной концентрации загрязнений, воздействующей на растение. Большая продолжительность воздействия также может играть важную роль, особенно при его непрерывности, однако эффект продолжительных воздействий выражен менее сильно, чем эффект максимальных пиковых концентраций, даже если такие концентрации поддерживаются в атмосфере только в течение короткого времени (порядка 1 ч). Большое значение имеет также частота воздействий пиковых концентраций загрязнений.

3.1.3. Симптомы

3.1.3.1. Симптомы, вызываемые диоксидом серы. При сжигании большого количества угля с высоким содержанием серы или при переработке сернистых руд концентрации диоксида серы в атмосфере могут превысить порог токсичности для чувствительных видов растений.

У широколистных растений первыми повреждению подвергаются пористые мазофильные клетки, наиболее близко расположенные к нижней эпидерме. По мере того как площадь поврежденных участков увеличивается, появляются классические симптомы. Между большими прожилками листьев постепенно возникают бледно-зеленые или желтые участки, иногда они располагаются по краям листьев. Такие повреждения часто называют хроническими.

При высоких концентрациях загрязнителя даже за короткое время быстро исчезает хлорофилл, клетки разрываются и наблюдается некроз тканей, которые приобретают коричневую окраску. Участки, подвергшиеся воздействию, высыхают, на них образуются разрывы, цвет которых может изменяться от соломенного до красновато-коричневого. Такие повреждения называют острыми. Часто нельзя провести четкой границы между хроническими и острыми повреждениями; они могут проявляться как отдельно, так и одновременно.

Как уже было сказано, на восприимчивость растения влияет большое число различных переменных, однако, как правило, при наиболее благоприятных для нанесения повреждения условиях окружающей среды наиболее чувствительные виды растений, такие как люцерна, соя и ячмень, могут обнаруживать симптомы повреждения уже при концентрациях SO_2 порядка 0,3—0,5 млн$^{-1}$

при продолжительности воздействия не менее 2—3 ч (рис. 2). В случае более низких концентраций при условии, что они непрерывно действуют в течение нескольких недель, может произойти нарушение обмена и, как следствие, ухудшение роста, даже без появления видимых симптомов [30].

Хвойные растения, такие как сосна, пихта и ель, отличаются по своему строению от лиственных и в связи с этим несколько иначе реагируют на загрязнения. Наиболее явно выраженный симптом воздействия SO_2 — появление красновато-коричневой окраски игл, которая обычно сначала наблюдается на концах игл, а затем распространяется к основанию. При интенсивном воздействии SO_2 может наблюдаться почти полный некроз молодых игл (рис. 3). При столь серьезной степени повреждения иглы могут опасть в течение нескольких дней или недель, в результате чего хвоя на поврежденном дереве становится сильно поредевшей.

При непрерывном действии SO_2 в более низких концентрациях могут наблюдаться явления более общего хлороза, при котором в основном поражаются более старые иглы. «Молодые» иглы, в которых обмен веществ происходит более активно, наиболее чувствительны к прерывистым, перемежающимся воздействиям. При непрерывном воздействии на хвойные деревья малых концентраций SO_2 в теплице со строго контролируемыми условиями рост растения замедляется, а густота посадок увеличивается; при этом некроз игл не наблюдался [30].

3.1.3.2. Симптомы, вызываемые фторидами. Значительное загрязнение атмосферы фторидами возможно вблизи предприятий, вырабатывающих керамические изделия или стекло, а также около заводов, где производят восстановление фосфатов. Поскольку при производстве алюминия потребляется очень большое количество энергии, такие заводы часто располагают неподалеку от источников недорогой электроэнергии, например от гидроэлектростанций. Как правило, гидроэлектроэнергия производится в районах с большим количеством осадков, т. е. там, где условия благоприятствуют росту лесов, или в районах, примыкающих к развитым сельскохозяйственным областям. Поскольку хвойные леса очень чувствительны к действию фторидов, в ряде случаев наблюдались поражения больших участков леса [31].

Симптомы поражения сосны или пихты фторидами очень похожи на симптомы, вызываемые SO_2. Некроз начинается на кончиках молодых игл, появившихся в текущем году, а затем по мере накопления фторида распространяется к основанию. В случае ряда последовательных воздействий можно различить границы, обозначенные темными красновато-коричневыми полосами, между более бледными некротическими участками, образовавшимися в результате каждого из отдельных воздействий. Те участки игл, которые подверглись воздействию, в конечном счете приобретают красновато-коричневую окраску. В зависимости от степени повреждения могут наблюдаться разные симптомы — от незначительного изме-

Рис. 2. Повреждение растений *люцерны диоксидом* серы. Видна характерная потеря окраски, перемежающаяся с пожелтением

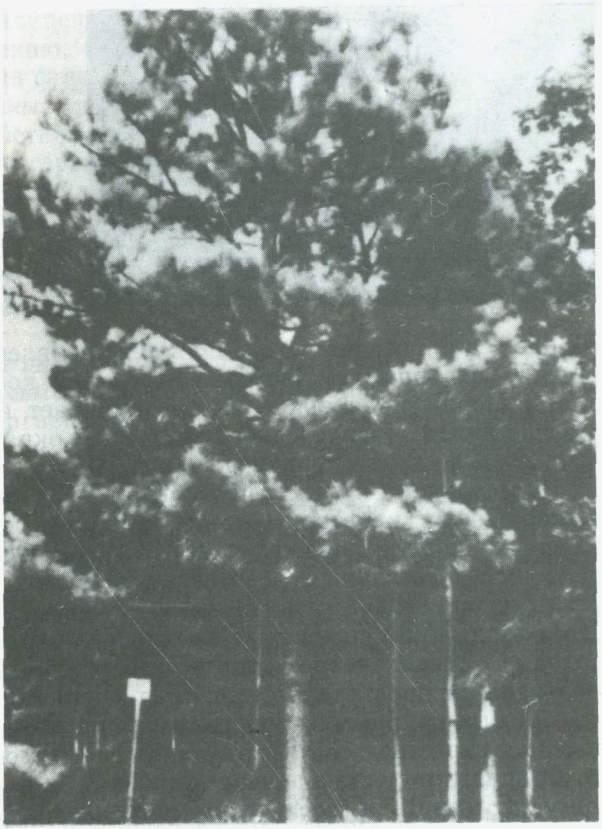


Рис. 3. *Тяжелое поражение* под действием SO_2 молодых игл сосны (Pinus echirata)

нения окраски кончиков игл до поражения всей иглы. Даже при тяжелом некрозе молодых игл более старые иглы могут оставаться неповрежденными. Иглы наиболее чувствительны весной, сразу же после того как они появились и начался их рост. По окончании этого периода, продолжающегося несколько недель, иглы становятся относительно устойчивыми.

Чувствительные широколистные растения могут подвергаться повреждениям при значительно более низких концентрациях фторидов, чем в случае даже наиболее чувствительных хвойных пород. Самым первым симптомом повреждения у таких растений, как

Рис. 4. Характерные симптомы поражения абрикосового листа фторидом. Отмирающий участок обламывается; пожелтевшие участки перемежаются с отмершей тканью

абрикос или гладиолусы, является появление тусклых серо-зеленых водянистых участков на верхнем кончике или на краю листа. Пораженная ткань быстро отмирает и при продолжении воздействия в течение одного-двух дней окраска листа меняется от светло- до темно-коричневой (рис. 4).

Размер некротических участков может изменяться от пятнышек на краю листа диаметром 1—3 мм до гораздо более крупных пятен; возможно полное поражение всего листа. Области, поражаемые при последовательных воздействиях обычно разграничиваются темными красновато-коричневыми волнистыми линиями. Часто вдоль этих линий происходит выпадение омертвевшей ткани. В некоторых случаях некроз сопровождается пожелтением. При этом желтизна распространяется от края листа к центру на пространстве между крупными прожилками; при этом наблюдается определенное сходство с соответствующим симптомом, вызываемым SO_2.

Фториды могут также воздействовать на плоды, хотя, по-видимому, косвенно. Классическим примером является заболевание

персиков, называемое красный шов плода. Участок ткани вдоль нижней трети шва созревает и краснеет преждевременно и в результате этого к моменту полного созревания плода эта часть оказывается пораженной гнилью. Это заболевание связано с исключительно высокой чувствительностью некоторых сортов персиков, которые могут быть повреждены уже при концентрациях фторидов, лишь немного превышающих фоновые значения. Болезнь начинается на ранней стадии развития плода, когда он испытывает максимальную потребность в кальции. Кальций, очевидно, связывается фторидами, что препятствует его усвоению растениями. Аналогичные симптомы описаны для плодов абрикоса, вишни, груши, однако в случае воздействия на эти плоды значительно более высоких концентраций фторида.

Цветы, даже если это чувствительные сорта гладиолусов, весьма устойчивы к непосредственному воздействию фторидов. Однако имеются и исключения. Согласно [32], фториды могут оказывать отрицательные воздействия на процесс опыления, в результате чего цветки опадают раньше, чем завязываются плоды. Эта проблема может иметь значение для некоторых фруктовых деревьев, однако концентрации фторидов, которые приводят к упомянутому явлению, превышают значения, характерные для фруктовых садов, где фрукты производят на продажу.

3.1.3.3. Симптомы, вызываемые озоном. Наиболее важным последствием воздействия озона, как отдельно, так и в смеси с оксидами азота и серы, может быть снижение урожайности сельскохозяйственных культур. Однако установить такое снижение достаточно трудно, поэтому больше внимания уделяется обычным симптомам повреждения. Считается, что снижение урожайности обычно сопровождается появлением у некоторых растений симптомов, которые могут быть обнаружены невооруженным глазом.

В зависимости от вида растений и окружающих условий симптомы могут быть весьма разнообразны. Поскольку повреждению прежде всего подвергается ассимиляционный слой — небольшие участки клеток на верхней части листа, наиболее часто визуально обнаруживаются маленькие пятна на верхней стороне листа. Пятна образуются между небольшими прожилками, их цвет может изменяться от палевого до темно-коричневого или даже до фиолетово-красноватого в случае растений, у которых озон стимулирует образование пигмента антоцианина (рис. 5).

В результате увеличения и слияния пораженных участков большая часть наружной поверхности листа приобретает соломенную, а иногда бронзовую окраску (рис. 6). При более сильных повреждениях воздействию подвергаются и клетки губчатой паранхимы на нижней поверхности листа, где также появляются видимые симптомы.

В тех случаях, когда концентрация озона лишь незначительно превышает порог видимого повреждения, может происходить по-

вреждение хлоропластов еще до отмирания клетки. Его симптомом является хлороз, т. е. пожелтение листьев. Особенно характерные хлоротические пятна появляются при воздействии озона на

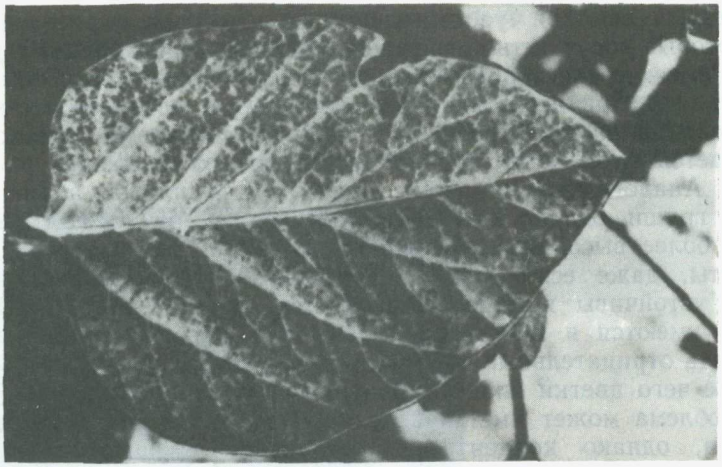


Рис. 5. Лист сои, покрытый красновато-коричневыми пятнами, образовавшимися в результате воздействия озона (возможно, при одновременном воздействии SO_2)

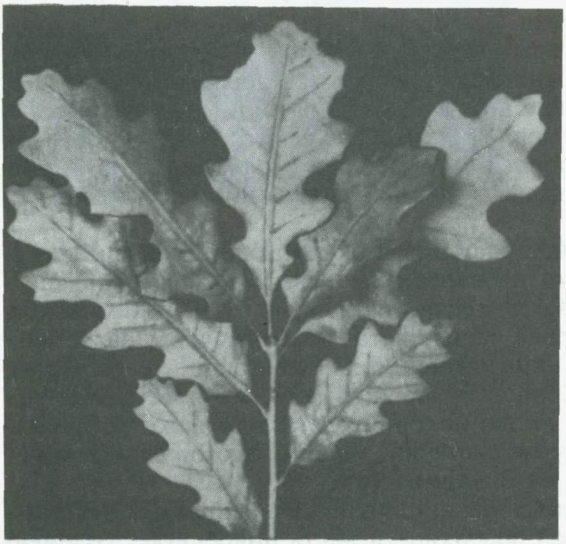


Рис. 6. Бронзовое окрашивание и хлороз листьев дуба (*Quercus gambeli*), подвергнутого действию 10 млн$^{-1}$ озона в течение 4 ч

сосны. Хлороз наблюдался также и на травах, а в ряде случаев на люцерне. Обычно хлороз сопровождается преждевременным увяданием и потерей листьев.

Для постановки диагноза важен тот факт, что симптомы сначала появляются на более старых листьях растения. Повреждение

листьев, находящихся в начальной, наиболее чувствительной стадии развития, сначала протекает без видимых симптомов. Сообщается, что наиболее чувствительны к повреждению листья, размеры которых составляют 65—95 % от их полной величины [33].

Повреждения растений вызываются уже довольно низкими концентрациями озона, которые могут наблюдаться в атмосфере районов, достаточно удаленных от городов. При условиях, благоприятствующих повреждению, замедление роста и раннее увядание могут наблюдаться при концентрациях озона порядка 0,1 млн$^{-1}$. При этих же концентрациях возможно появление и видимых симптомов, таких как пятнистость и стекловидность [6].

3.1.3.4. Оксиды азота. Оксиды азота редко присутствуют в атмосфере в таких концентрациях, которые способны оказывать непосредственное вредное воздействие на растения. Иногда происходят значительные повышения содержания этих оксидов, что обычно связано с осуществлением некоторых промышленных процессов, например производством азотной кислоты, однако, как правило, концентрации оксидов азота в городской атмосфере не превышают порога токсичности. Отрицательная роль оксидов азота в основном связана с тем, что они являются предшественниками озона в атмосфере, а также способны оказывать воздействия на растения в комбинации с озоном или с SO_2.

Первичным симптомом является образование тускло-зеленых водянистых участков, окраска которых постепенно изменяется и становится соломенной или бронзовой. Эти участки в основном располагаются между большими прожилками, но могут появляться и на краях листьев. Повреждаются и верхняя, и нижняя поверхности листа.

В определенных условиях, наиболее способствующих повреждению, при воздействии NO_2 в концентрации 0,25 млн$^{-1}$ в течение 1 ч может возникнуть хроническое физиологическое нарушение деятельности растения. Однако для этого необходимо, чтобы воздействие было неоднократным, причем даже в этом случае появление видимых симптомов на листьях маловероятно. Как правило, повреждение растений наблюдается при концентрациях превышающих 1 млн$^{-1}$.

3.1.3.5. Пероксиацетилнитраты. Симптомы, вызываемые пероксиацетилнитратом (ПАН) были описаны первыми среди всех симптомов, вызываемых загрязнителями, образующимися в результате фотохимических процессов; тем не менее прошло много лет, прежде чем причина появления этих симптомов была установлена. Сначала считалось, что бронзовый или серебряный налет на листьях, наносивший большой урон овощным культурам в районе Лос-Анжелеса с начала сороковых годов нашего века, связан с автомобилизацией. Разработка в последующем десятилетии точных аналитических методов, основанных на инфракрасной спектроскопии, позволила идентифицировать ПАН и его гомологи.

ПАН образуется в результате фотохимических реакций между оксидами азота и углеводородами и широко распространен в атмосфере в тех случаях, когда в ней присутствуют указанные исходные вещества и имеется солнечное освещение. Считается, что токсичность ПАН связана с его способностью реагировать с тиольными группами (—SH) и вследствие этого воздействовать на некоторые ферменты, содержащие —SH и имеющие важнейшее значение для протекания фотосинтеза. Эти ферменты находятся в строме хлоропластов, которые являются первой из всех частей клетки, подвергающихся повреждению [34].

Наиболее чувствительные виды растений, в том числе фасоль (Phaseolus vulgaris), латук-салат (Lactuca sativa), петуния (Petunia hybrida) и овсы (Avena sativa), могут подвергаться повреждениям уже при воздействии таких малых концентраций, как 20 млрд$^{-1}$ в течение 2—4 ч. Симптомом обычно является появление бронзового налета, имеющего стекловидную структуру на нижней поверхности листьев; при более интенсивном воздействии может быть повреждена и верхняя поверхность листа.

3.1.3.6. Комбинации загрязняющих веществ. Воздух представляет собой смесь газов, которые могут присутствовать в различных комбинациях. Считается, что фториды и SO_2, образующиеся из точечных источников, обычно присутствуют в атмосфере в виде индивидуальных загрязнений. Однако иногда, например, в случае электростанции, работающей на угле и снабжающей электроэнергией расположенный неподалеку алюминиевый завод, оба эти загрязнения могут действовать одновременно. Значительно чаще в атмосфере одновременно присутствуют оксиды серы и азота. Оксиды серы образуются при сжигании угля, а наличие озона характерно в основном для городских районов, где сильное загрязнение атмосферы связано с эксплуатацией автомобилей.

Естественно, что концентрация каждого из газов в смеси является основным фактором, определяющим возможность повреждения растений; однако существенно и отношение концентрации и данного загрязнителя к концентрациям остальных компонентов. Третий важный параметр — последовательность появления загрязнителей т. е. действуют ли они одновременно или последовательно [35]. Необходимо учитывать, что воздействие одного из загрязнителей может вызвать у растения предрасположение к повреждению за счет другого.

Эффект, оказываемый комбинациями загрязняющих веществ, может быть либо аддитивным, что кажется вполне естественным, либо антагонистическим, когда суммарное воздействие менее сильно, чем сумма индивидуальных воздействий, либо синергическим — в последнем случае общий эффект больше, чем сумма эффектов отдельных загрязнений.

3.1.3.6а. Оксиды серы и озон. Озон и диоксид серы — наиболее широко распространенные загрязнения, и изучению действия их комбинации посвящено много работ. Наблюдаемый при одновре-

менном действии этих газов синергический эффект может привести к возникновению видимых повреждений растений, которые не появляются при воздействии каждого из этих загрязнений в отдельности при тех же концентрациях. Наблюдаемые симптомы те же, что и при действии только одного озона. Симптомы, характерные для диоксида серы, появляются только тогда, когда концентрации превышают принятые пороговые значения, необходимые для повреждения.

Соя отличается высокой чувствительностью по отношению к обоим рассматриваемым загрязнениям; в полевых условиях повреждения наблюдались при концентрациях озона всего лишь 0,05 — 0,1 млн$^{-1}$ и SO_2 менее 3 млн$^{-1}$. При проведении экспериментов в полевых условиях с использованием камер было показано, что воздействие смеси SO_2—O_3 с концентрациями 0,1 млн$^{-1}$ по 6 ч в день в течение 19 недель приводит к снижению урожайности [36].

Другим видом, чувствительным к данной комбинации загрязнений, является белая сосна. В работе [37] было установлено, что наибольшее поражение игл наблюдается при воздействии 0,05 млн$^{-1}$ озона в течение 2 ч, а затем 0,05 млн$^{-1}$ в течение 2 ч с последующим (через 24 ч) действием в течение 2 ч смеси загрязнений в концентрациях 5 млн$^{-1}$. Такие концентрации этих загрязняющих веществ обычны для многих лесных районов северо-востока США. Весьма вероятно, что смесь O_3—SO_2, перемещаясь на значительные расстояния от источника, может вызвать наиболее значительные потери урожая и наиболее серьезные стрессовые воздействия на экосистему по сравнению со всеми другими загрязняющими веществами.

3.1.3.6б. Оксиды серы и NO_2. Поскольку SO_2 и NO_2 образуются при сжигании угля, они часто присутствуют в атмосфере совместно. В городских районах с высоким уровнем автомобилизации могут наблюдаться повышенные концентрации NO_2.

В работе [38] сообщается об окуривании большого числа видов растений газовыми смесями, содержащими указанные оксиды в концентрациях, характерных для реальной атмосферы — от 0,1 до 1,0 млн$^{-1}$. Повреждение наиболее чувствительных видов растений происходит при концентрациях каждого из загрязняющих веществ 0,75—1,0 млн$^{-1}$. Каждый из загрязнителей в таких концентрациях не вызывает повреждений.

Симптомы в этом случае весьма сходны с симптомами, вызываемыми озоном. При этом нельзя однозначно ответить на вопрос, связаны ли симптомы, обычно наблюдаемые в реальных полевых условиях с действием только одного озона, как это в настоящее время предполагается, или они обусловлены различными комбинациями, в состав которых входит NO_2.

3.1.3.6в. Оксиды серы и HF. Эффекты, вызываемые одновременным действием фторидов и SO_2, как правило, являются аддитивными, по крайней мере в случае цитрусовых [39, 40]. Однако

сообщается также о наличии некоторого синергического эффекта в экспериментах на сахарной кукурузе и ячмене; в этих случаях наблюдались значительные поражения листьев [41].

3.1.4. Химический анализ

В некоторых случаях для диагностических целей можно использовать данные о количестве загрязняющего вещества в тканях растений, подвергшихся его воздействию. Отсутствие значительных количеств загрязняющего вещества не обязательно свидетельствует об отсутствии воздействия, в то же время присутствие этого вещества не позволяет установить непосредственную причинно-следственную связь. Другими словами, наличие загрязняющего вещества в тканях не обязательно означает, что оно должно вызвать повреждения.

Химический анализ оказался наиболее полезным методом диагностики повреждений, вызываемых фторидами. Фоновые концентрации фторидов в нормальных условиях весьма низки, как правило, в листьях они составляют менее 10 млн$^{-1}$. Повышение их содержания до 50—100 млн$^{-1}$ или выше свидетельствует, за некоторыми исключениями, о наличии загрязнения фторидами. При сильных загрязнениях концентрации фторидов могут достичь нескольких сот миллионных долей, но даже и в этом случае не обязательно должно проявиться токсическое действие.

В случае низких концентраций фторидов, менее 10 млн$^{-1}$, можно полагать, что повреждение вызвано другими агентами. Однако в действительности это не обязательно. Возможно, что при высоких концентрациях фторидов в атмосфере повреждение наступает быстро, еще до того, как в растении накапливается большое их количество. В некоторых случаях незначительные повреждения наблюдаются при концентрациях фторидов, лишь немного превышающих фоновую. Так, размягчение персикового шва может происходить при очень низких концентрациях фторидов. Предполагается, что опадение цветков до окончания полного развития листьев возможно и в тех случаях, когда в листьях накопилось лишь незначительное количество фторидов.

Еще более сложно использовать данные химического анализа для диагностики поражений, вызванных SO_2. Сера присутствует в растениях в значительных количествах в качестве их обычной составной части — ее содержание составляет 0,1—0,3 % от сухой массы листьев и зависит от содержания серы в почве, а также других параметров окружающей среды. Таким образом, для того чтобы заметно изменились фоновые значения, листья растения должны поглотить из атмосферы большое количество серы. В тех случаях, когда содержание серы в листьях в 2—3 раза превышает вероятные фоновые значения, т. е. суммарное содержание серы составляет более 0,3 %, можно предполагать наличие загрязнений SO_2. Однако это не означает обязательного наступления

каких-либо вредных воздействий, поскольку растения очень хорошо переносят серу в тех случаях, когда она накапливается постепенно.

4. КИСЛОТНЫЙ «ДОЖДЬ»

В последние годы обнаружено еще одно явление, связанное с загрязнением атмосферы и оказывающее влияние на биологические объекты. Это — кислотный «дождь», или точнее, кислые осадки; к этому явлению было привлечено пристальное внимание общественности и средств массовой информации [42]. Осадки, как правило, всегда имеют кислую реакцию: теоретически pH составляет 5,5—5,6. Это связано с присутствием в атмосфере диоксида углерода, а также оксидов азота и серы, поступающих из природных источников. Дождь, снег или пыль могут приобрести более кислую реакцию из-за избыточного количества оксидов антропогенного происхождения. Осадки могут иметь и щелочную реакцию, в частности в тех районах, где присутствуют основные компоненты, например ионы кальция. В настоящее время нет точных данных о том, каков относительный вклад антропогенных и природных источников в образование кислых осадков. В то же время большинство исследователей, хотя и не все, считают, что в последние десятилетия выпадающие осадки стали более кислыми, во всяком случае в Северной Европе и на северо-востоке США [43]. Данный вопрос требует проведения дополнительных исследований.

Возникает другой вопрос — какое действие оказывают кислые осадки на биологические объекты? Имеется достаточно большое количество данных, касающихся водных систем, в частности, озер с малой буферной емкостью, в которых величина pH составляет менее 5,0 [44].

При изучении экосистем суши и сельскохозяйственных систем было установлено, что кислотные дожди могут вызывать повреждения растений. Так, дождь, представляющий собой смеси искусственного состава с величиной pH = 2,7÷3,4, т. е. значительно более кислый, чем наблюдается в природе, вызывает поражения листьев тополя [45]. При pH = 3,4 было поражено около 1 % площади поверхности листьев. К наиболее чувствительным видам относятся бобы и подсолнечник. Большое внимание было уделено изучению воздействия на хвойные породы; дождь с pH = 2,5 не вызывал поражений сосновых игл. Согласно [45], наиболее устойчивыми являются хвойные деревья, затем следуют лиственные деревья, широколиственные растения; травы наиболее чувствительны к воздействию кислотного дождя.

Обработка искусственным кислотным дождем (pH = 3,1) поля, засеянного соей, в период роста растений не привела к появлению видимых повреждений листьев или снижению урожайности. По-видимому, дожди, обладающие столь низким значением pH,

оказывают скорее положительное, чем отрицательное воздействие на рост сельскохозяйственных культур. В обширном исследовании, посвященном действию искусственных кислых осадков (pH до 3,0) на различные культуры, для некоторых видов установлены отрицательные последствия, однако рост овощей и фруктов ускорялся; в случае зерновых какого-либо влияния не обнаружено [46].

Наибольшая кислотность наблюдается непосредственно после начала выпадения дождя или снега. В этот начальный период величина pH может быть значительно ниже нормальной, но в процессе выпадения дождя происходит очищение атмосферы и pH осадков приближается к нормальному значению. Во многих восточных районах США и Канады, а также на юге Скандинавии были зарегистрированы столь низкие значения pH, как 4,2. В некоторых случаях в условиях урагана величина pH на короткое время может снижаться даже до 3,0—4,0.

Общепринятым является мнение [44], что даже в районах с наиболее сильно загрязненной атмосферой выпадение кислотного дождя, связанного с антропогенными источниками, не оказывает влияния на сельское хозяйство. В природных экосистемах суши нормальный биологический цикл приводит к значительно большей кислотности, чем выпадение осадков. Существует потенциальная опасность долгосрочных вредных воздействий, однако конкретных доказательств в настоящее время не имеется.

5. СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Возможное влияние атмосферных загрязнений на сельское хозяйство, в частности на урожайность сельскохозяйственных культур, является одной из основных причин, требующих ликвидации загрязнения воздуха. Уже в течение многих лет наблюдались факты снижения урожайности, однако истинные размеры связанных с этим потерь сельскохозяйственных культур до сих пор еще не известны.

На восточном побережье США и в районе Великих озер основным атмосферным загрязнением является, по-видимому, озон. Его концентрации в атмосфере возрастали постепенно, в течение ряда лет, и поэтому его действие также проявлялось постепенно. Очевидным было влияние, оказываемое на некоторые наиболее чувствительные виды растений, такие как табак, виноград, сосна и картофель. Наблюдались такие симптомы, как пятнистость и появление некротических участков на наружной поверхности листьев табака и винограда, а также общее пожелтение и преждевременное увядание у чувствительных сортов картофеля. У многих других видов симптомы не были так явно выражены; эти растения просто теряли здоровый вид, они плохо развивались и их урожайность падала. При выращивании семян или саженцев на продажу в районах с загрязненной атмосферой производители просто

отбрасывают слабые экземпляры с низкой устойчивостью к загрязнителям. В связи с этим можно предположить, что в течение какого-то времени проводилась определенная селекционная работа, направленная на получение более устойчивых к действию загрязнения сортов. Те сорта, или культивары, которые возделываются в настоящее время, обладают, по-видимому, более высокой устойчивостью.

Возможно, что повреждения листьев и даже их опадание может не сопровождаться значительным снижением урожайности или качества плодов, однако такое наблюдается редко [47]. В большинстве случаев такие повреждения, особенно если они поражают более 5 % общей площади поверхности листа, сопровождаются снижением урожайности, величина которого различна для разных культур. Более того, загрязнение атмосферы может приводить к снижению урожайности даже при отсутствии видимых симптомов на листьях или плодах; в этом случае особенно трудно провести количественную оценку потерь. Для этого необходимо использовать специальные методы исследования.

Чтобы определить влияние атмосферных загрязняющих веществ на растения в обычных полевых условиях желательно выращивать изучаемую культуру в соответствии со стандартами, принятыми в хозяйственной практике, удаляя загрязнители из атмосферы над некоторыми участками поля. Этот метод известен под названием «обратного окуривания», или «удаления загрязнителя». Лучше всего при его осуществлении располагать над соответствующими участками большие камеры, позволяющие производить фильтрацию воздуха. При этом необходимо стремиться к тому, чтобы все другие окружающие условия, кроме содержания загрязняющих веществ были неизменными или изменялись как можно меньше; в связи с этим предпочтительно использовать камеры с открытым верхом. Еще более эффективный вариант состоит в подаче профильтрованного воздуха по трубопроводам в междурядья, что позволяет вытеснить с участка первоначально присутствовавший загрязненный воздух (рис. 7) [48]. При изучении воздействия озона также предпринимались попытки опрыскивания антиоксидантами.

Лишь в относительно немногих исследованиях указанные требования были соблюдены. В одной из первых работ, в которой изучали цитрусовые, над лимонными и апельсиновыми деревьями в возрасте 16 лет были сооружены теплицы, покрытые пластиковой пленкой. Хотя явно выраженных симптомов на листьях не наблюдалось, урожайность обоих видов снизилась на 50 %; это было связано с действием окислительных загрязнителей, присутствующих в атмосфере в районе Лос-Анджелеса, где проводился эксперимент. [49]. Снижение урожайности винограда наблюдалось в обычных полевых условиях в Южной Калифорнии. Урожайность хлопчатника в долине Сан-Жоакин снижалась на 20—30 % [50].

В экспериментах, проведенных на сое (Квинстаун, штат Мэриленд), при выращивании растений в камерах с открытым верхом было обнаружено снижение выхода в среднем на 20 %, даже при использовании наиболее устойчивых сортов [51]. Во всех этих исследованиях видимые симптомы были незначительными, а в некоторых случаях практически отсутствовали.

Хотя соя относится к видам, наиболее чувствительным к SO_2, некоторые из ее сортов достаточно устойчивы. В штате Мэриленд,

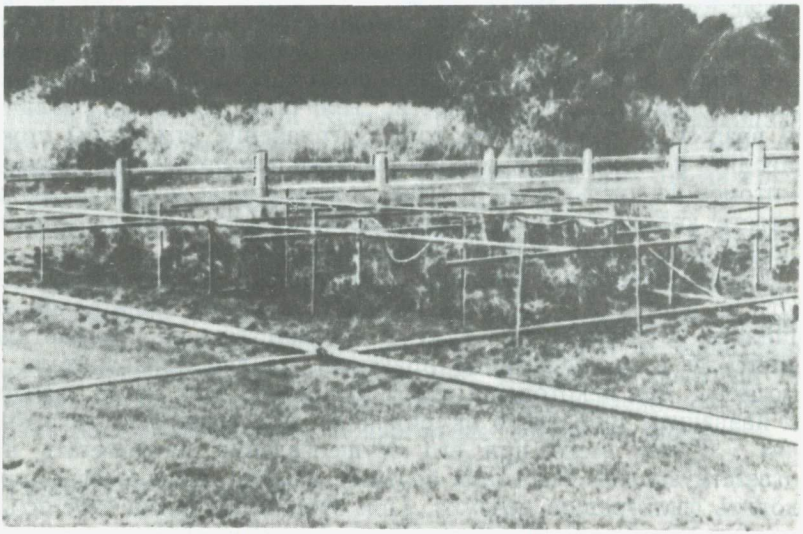


Рис. 7. Опытный участок университета Британской Колумбии с алюминиевыми трубами для подачи SO_2 (исследовательская программа под руководством докт. В. К. Ранэкклса)

где средняя урожайность всех видов сои составляла около 18 центнеров с гектара, сорт «Йорк», устойчивый к SO_2, позволил получать 39,5 центнеров [51, 52]. Такое различие в урожайности связывается только с устойчивостью к действию SO_2. Очевидно, что в связи с присутствием SO_2 в атмосфере восточных районов США целесообразно возделывать в этом регионе специальные устойчивые сорта сои. К аналогичным заключениям можно прийти и в случае других видов; по-видимому, через какое-то время чувствительные сорта больше не будут выращивать.

В городе Йонкерс, штат Нью-Йорк, выращивали лущильные сорта фасоли и томатов в камерах с открытым верхом в течение 43 и 99 дней [53]. Снижение урожайности соответственно составляло 33 и 26 % в тех камерах, в которые воздух подавали без фильтрации. Очевидно, причиной этого было наличие в атмосфере загрязнений, прежде всего озона и SO_2.

Хеггестад и его коллеги из Министерства сельского хозяйства США проводили эксперименты в г. Белтсвилль, штат Мэриленд, в которых также использовали камеры с открытым верхом и

с фильтрацией воздуха. Лущильные сорта фасоли, обладающие высокой или средней чувствительностью к действию озона, выращивали в течение 5 лет. В течение этого времени снижение урожайности, связанное с присутствием окислительных загрязнений, составило для чувствительных сортов около 15 %. Урожайность сортов со средней чувствительностью осталась при этом неизменной. Особое значение этой работы состоит в том, что в ней использовали не очень высокие концентрации озона. За весь период эксперимента содержание озона превышало 10 млн$^{-1}$ только в течение 18 ч в год. Для трех лет концентрация озона была выше 10 млн$^{-1}$ лишь в течение 10 ч. Видимых симптомов повреждений не наблюдалось.

Система для удаления загрязнений из воздуха, предназначенная для проведения полевых экспериментов по изучению влияния SO_2 на урожайность сельскохозяйственных культур, описана в работе [48]. Основные ее достоинства — отсутствие необходимости в использовании камер или непрерывной циркуляции воздуха. Профильтрованный воздух циркулирует через растительный покров только тогда, когда уровень загрязненности достигает определенного заданного значения. Предварительные данные эксперимента, проведенного вблизи электростанции, работающей на угле, показали, что снижение урожайности, обусловленное наличием загрязнений, составило для сои сорта «Форрест» 28,6 %.

В следующем году исследования были проведены в районе, удаленном от каких-либо источников SO_2 при непрерывном режиме работы системы. Средняя урожайность сои при использовании фильтрованного воздуха была на 25 % выше, чем тогда, когда растения находились в обычных условиях окружающей атмосферы. Был сделан вывод о том, что основной причиной снижения урожайности является присутствие в атмосфере озона.

Другой метод был применен в работе [54]. На различных расстояниях от источника загрязнения в районе Лос-Анджелеса определяли концентрацию озона в атмосфере и в этих местах выращивали люцерну в одинаковых контейнерах на почве одного и того же состава. Наблюдалась сильная обратная зависимость между содержанием озона и урожайностью.

6. РЕАКЦИИ ЭКОСИСТЕМЫ

Выживаемость любой популяции в конечном счете зависит от ее генетического разнообразия. Существование различий между отдельными представителями популяции дает возможность приспособиться к изменениям, происходящим в окружающей среде, и тем самым обеспечить выживание вида. С течением времени наиболее хорошо приспосабливающиеся экземпляры и виды становятся доминирующими и могут рассматриваться в качестве стабильных компонентов экосистемы.

Генетическое разнообразие популяции служит причиной того, что изменения окружающей среды приводят к возникновению пре-

имуществ одних экземпляров перед другими. В условиях стресса, вызванного очень сильным загрязнением воздуха, могут погибнуть все растения, однако в настоящее время такие явления наблюдаются исключительно редко. При несколько более низких концентрациях могут погибнуть наиболее чувствительные виды; такие условия также встречаются не часто. В большинстве случаев мы имеем дело с гораздо более низкими концентрациями загрязняющих веществ. В этих условиях реакция будет менее серьезной, например можно ожидать повреждения отдельных представителей чувствительных видов. При этом генетическое разнообразие продолжает играть свою роль. Виды, или их индивидуальные представители, недостаточно устойчивые к действию загрязнений, не выдерживают конкуренции и оказываются не способными к сохранению каких-либо генетических признаков. Наиболее устойчивые экземпляры в меньшей степени подвергаются воздействиям, они выживают и передают свои генетические признаки следующему поколению растений [2].

Подобная селекция осуществляется в результате действия почти всех загрязнителей, среди которых в природе наиболее распространены тяжелые металлы. Такие элементы, как никель, кадмий, медь, кобальт и молибден, встречаются в высоких концентрациях. В условиях большого содержания этих элементов произошло развитие популяций некоторых видов, устойчивых к их действию. Растения этих популяций хорошо развиваются при таких концентрациях загрязняющих веществ, которые токсичны для других растений.

Аналогичное явление наблюдается в тех районах, где отложения металлов или других загрязнений появились недавно. В качестве примера можно привести ситуацию, когда в результате действия загрязняющих веществ, присутствующих в отвалах шахт или в шлаках металлургических предприятий, вымирают неустойчивые растения и остаются только наиболее устойчивые экземпляры. В экспериментах с семенным посевом [55] было показано, насколько быстро может произойти эволюция в условиях воздействия загрязнителей. Полностью устойчивые популяции Agrostis tenuis развиваются на почвах с высоким содержанием металлов в течение лишь 2—3 поколений; при этом в исходной популяции присутствовало лишь 2 % растений, обладающих определенной устойчивостью к действию металлов.

К таким же последствиям приводит и воздействие других загрязнителей, например SO_2. Вблизи сталеплавильных заводов наблюдается поражение чувствительных видов растений, прежде всего хвойных, например ели и пихты. Однако в большинстве случаев (за исключением экстремально неблагоприятных условий) некоторые устойчивые экземпляры выживают и сохраняют способность к размножению. При большей удаленности от источника загрязнения воздействие на растения менее значительно; популяция растений сохраняет свой внешний вид, однако отдельные

ее представители имеют более высокую устойчивость к загрязнению.

В качестве иллюстрации можно упомянуть результаты работы [56], свидетельствующие о том, что у райграса многолетнего (Lolium perenne) в хронически загрязненном SO_2 районе Хельмшор, в Англии, выработалась устойчивость к дыму, образующемуся при сжигании угля. Растения этой популяции не проявляли замедления роста, в то же время для новых посевов данного вида в той же местности были характерны признаки, возникающие при поражении SO_2.

В тех случаях, когда семенная популяция выработала определенную устойчивость к действию загрязнителей, из семян вырастает новое поколение растений. Однако развитие органов, ответственных за половое размножение, может быть нарушено из-за присутствия в атмосфере высоких концентраций SO_2. Вследствие этого большими преимуществами обладают растения, размножающиеся неполовым путем, например за счет подземных столонов, корневых или ползучих побегов. Таким образом, клоны, т. е. вегетативное потомство устойчивых экземпляров, могут селиться и размножаться в районах с высоким уровнем загрязнения.

Интересный факт наблюдается в случае трав. Вблизи одного из металлургических заводов практически вся растительность представлена двумя многолетними травами: оленьей травой (Muhlenbergia asperifolia) и солянкой (Distichlis striata). Ни одна из них практически не встречается в находящихся неподалеку незагрязненных районах, поскольку там они не выдерживают конкуренции с другими видами, лучше приспособленными к жизни в отсутствие загрязнения. Рядом с другим заводом можно видеть клоны устойчивых к SO_2 представителей осинообразного тополя (Populus tremoloides) (рис. 8.).

Хотя наиболее яркие примеры изменения лесных экосистем под действием SO_2 уже принадлежат истории, такие изменения наблюдаются и в настоящее время. Так, вблизи газового завода в Центральной Альберте, Канада, где в процессе удаления сероводорода из природного газа происходит выделение SO_2, основным видом растительности является белая ель (Picea glauca). При проведении исследований в период 1968—1975 гг. было установлено, что площадь поверхности, покрытой подлеском, заметно уменьшается по мере приближения к источнику загрязнения [57]. Уменьшается также число сеянцев белой ели, но наиболее интересный эффект состоит в воздействии на мхи, которые практически полностью отсутствуют в непосредственной близости к источнику SO_2. На более удаленном расстоянии мхи характеризуются недостаточной густотой и толщиной покрова, уменьшением массы сухого вещества и нарушением систем размножения. К сожалению, концентрации SO_2, вызывающие такие изменения, остались неизвестными.

Исследования, проведенные в штате Пенсильвания [58], также показали, что многообразие видов уменьшается по мере приближения к источнику SO_2; этот признак можно рассматривать как более чувствительный индикатор для обнаружения стрессов, связанных с загрязнением, чем, например, определение скорости роста.

Воздействие фторидов также может привести к частичному или полному уничтожению чувствительных растений, сопровождающемуся выживанием более устойчивых видов и экземпляров.

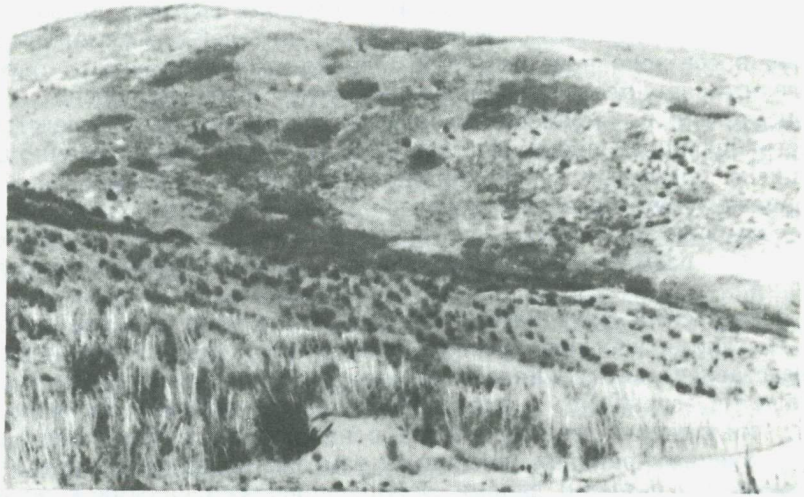


Рис. 8. Участки осинообразного тополя, относительно устойчивого к действию SO_2, наличие которого характерно для данной местности на протяжении около 90 лет

Это явление наблюдалось во многих районах, в частности в лесах, окружающих алюминиевые заводы. На одном из участков северо-запада тихоокеанского побережья США насаждения сосен, имеющих высокую чувствительность к загрязнениям, были уничтожены в начале пятидесятых годов, а сосны и пихты вблизи другого завода — несколькими годами позднее. Растительность на обоих участках восстанавливалась медленно, и преобладающими видами стали более устойчивые кустарники и травы. Аналогичным образом были уничтожены насаждения пихты вблизи завода по переработке фосфатов в штате Айдахо, и здесь восстановление протекало исключительно медленно [2].

Загрязняющие вещества, образующиеся в результате фотохимических процессов, также оказывают воздействие на лесные экосистемы. Один из примеров относится к горам Сан Бернадино, находящимся в Южной Калифорнии, к северу и к востоку от Лос-Анджелеса. Основным видом здесь являются сосны P. ponderosa, в связи с чем вредное воздействие проявляется особенно ярко. Гибель наиболее чувствительных экземпляров началась

в начале пятидесятых годов. Наблюдался хлороз и преждевременное опадение игл, питание деревьев стало недостаточным для выживания (рис. 9). В течение последующего десятилетия эти деревья погибли и началась гибель более устойчивых представителей. Когда численность этих сосен сократилась, более значительную роль начали играть другие их виды (P. coulteri и

Рис. 9. Сосновые деревья с сильно поредевшими иглами в результате токсического действия озона в Южной Калифорнии

P. lambertiana), а также кедр (Libocedrus decurrens). Однако деревья этих видов не смогли покрыть всю площадь, которая была занята погибшими растениями, обладавшими более высокой устойчивостью к жаре и засухе. В результате лес стал еще более открытым и еще более сухим.

7. СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА

Стандарты качества воздуха, нормативы выбросов в атмосферу, различные законодательные акты и меры — все они направлены на то, чтобы обеспечить установку на промышленных предприя-

тиях оборудования, позволяющего предотвратить загрязнение окружающей среды. В результате многолетней работы удалось уменьшить опасность загрязнения атмосферы во многих промышленных районах мира. Наличие высоких концентраций SO_2 и фторидов вблизи точечных источников уже отошло в прошлое. Опасность загрязнения SO_2 и сажей, обусловленного крупными электростанциями нового поколения, работающими на угле, в полной мере так никогда и не стала реальностью. Фотохимическое загрязнение удалось ограничить определенными рамками благодаря установлению контроля за выхлопными газами автомобилей. Однако не во всех случаях меры контроля достаточно эффективны, тем более, что число источников загрязнения постоянно возрастает. В связи с этим внимание к проблеме загрязнения не должно ослабевать. Борьба с загрязнениями требует значительных расходов, поэтому следует более подробно рассмотреть некоторые критерии и величины, принимаемые во внимание при разработке стандартов качества воздуха, целью которых является защита растительности.

Одним из многих существенных критериев является пороговая концентрация загрязняющих веществ, при которой происходят первичные повреждения растения. Эта концентрация трудно поддается точному определению, что уже обсуждалось выше, поскольку она зависит от многих факторов.

Наиболее важное значение имеет концентрация, при которой данное загрязнение начинает оказывать отрицательное воздействие на организм растения. Важными являются также продолжительность и частота воздействия, однако развитие и степень тяжести повреждений зависят и от других факторов. Для того чтобы причинить вред растению, необходимо согласованное действие ряда факторов. Чем более предрасполагающими являются параметры окружающей среды, тем вероятность повреждения растения выше.

В лабораторных экспериментах по окуриванию обычно создавались наиболее предрасполагающие условия — использовались наиболее чувствительные растения, соответствующие режимы питания и влажность, оптимальные для повреждения освещение и температура и т. п. В полевых экспериментах условия, по-видимому, не были столь оптимальными для повреждения. Иными словами, растения менее чувствительны к вредному воздействию загрязнений, когда они растут в полевых условиях.

Таким образом, величина порога повреждения зависит для данного вида растений от условий, в которых они были выращены и в которых они подвергаются воздействию, от концентрации загрязнения и от продолжительности действия, а также от того, было воздействие непрерывным или перемежающимся. Необходимость учета всех этих параметров делает выработку стандартов качества воздуха трудным и неточным процессом. Чтобы предохранить наиболее чувствительные экземпляры при наиболее пред-

располагающих условиях, необходима абсолютно чистая атмосфера. Обычная популяция даже чувствительных видов в нормальных условиях способна переносить умеренную степень загрязнения без заметных отрицательных последствий. При разработке любых стандартов необходимо определить, какую степень повреждения считать допустимой: минимально обнаруживаемую физиологическую реакцию, какие-либо видимые повреждения листьев или плодов или величину экономического ущерба. Должны ли стандарты обеспечивать сохранность растений только в данном регионе или сохранность наиболее чувствительных культур независимо от места произрастания?

Иначе говоря — какие растения мы хотим предохранить и в какой степени. Для любой популяции растений характерно нормальное распределение по степени повреждения. Некоторые экземпляры обладают повышенной чувствительностью, некоторые наиболее устойчивы, а большинство имеет промежуточную чувствительность по отношению к любым стрессам, включая загрязнение атмосферы. Если какой-либо вид является чувствительным к действию загрязнения, то его наиболее чувствительные представители становятся уже сверхчувствительными и при концентрации загрязняющих веществ лишь незначительно превышающей фоновую, они могут получить тяжелые повреждения. Нужно ли обеспечивать защиту и этой части популяции?

Вещества, загрязняющие атмосферу, причиняли значительный вред растительному миру в течение многих десятилетий. По-видимому, с их вредным воздействием придется считаться и в будущем. Среди загрязняющих веществ следует упомянуть оксиды серы и азота, озон, фториды, их различные комбинации; известно и много других загрязнителей. Дальнейший рост населения и промышленного производства приводит к увеличению опасности загрязнения. Для того чтобы сохранить в нормальном состоянии наши природные экосистемы и сельскохозяйственные объекты — а от этого зависит само существование жизни, необходимо осуществлять постоянный строгий контроль, обеспечивающий чистоту атмосферы.

Глава 3

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА МАТЕРИАЛЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Повреждение конструкционных материалов, связанное с загрязнением воздушной среды, было известно уже более 300 лет тому назад. В 1661 г. Джон Эвелин, житель Лондона, известный своей общественной активностью, так описывал ситуацию, сложив-

ТАБЛИЦА 1

ПОВРЕЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА

Материалы	Тип повреждения	Основные загрязняющие вещества	Другие факторы окружающей среды
Металлы	Коррозионное потускнение	Оксиды серы, другие кислые газы	Влага, воздух, соли
Каменная кладка	Эрозия поверхности и обесцвечивание	Оксиды серы и кислые газы, аэрозоли	Влага, колебания температуры, соли, вибрация, микроорганизмы, CO_2
Краска	Эрозия поверхности, обесцвечивание	Оксиды серы, сероводород, озон, аэрозоли	Влага, солнечный свет, микроорганизмы
Текстильные товары	Уменьшение прочности на разрыв, загрязнение	Оксиды серы и азота, аэрозоли	Влага, солнечный свет, физическое изнашивание
Красители текстиля	Выцветание, изменение окраски	Оксиды азота, озон	Солнечный свет
Бумага	Появление хрупкости	Оксиды серы	Влага, физическое изнашивание
Кожа	Снижение прочности, шероховатость поверхности	Оксиды серы	Физическое изнашивание
Керамические изделия	Изменение внешнего вида	Кислые газы, HF	Влага

шуюся в Лондоне в результате загрязнения воздуха: «Повсюду пагубный дым, затеняющий красоту города, покрывающий все налетом копоти, повреждающий повозки, оставляющий ржавчину на посуде, украшениях и домашней утвари и разъедающий даже балки из чистого железа и самый прочный камень» [1].

Это описание может показаться пророческим, однако вряд ли его автор имел какое-либо представление о химических процессах, протекающих под действием загрязненного воздуха. В настоящее время ученые проводят изучение агентов, вызывающих повреждение материалов, но тем не менее до сих пор не существует еще точных количественных соотношений, связывающих количества загрязняющих веществ и степень повреждения. В табл. 1 приведены различные типы повреждений, вызываемых загрязненным воздухом; рассмотрено действие загрязнителей, обычно присутствующих в воздухе, на различные материалы. Основным типом загрязняющих веществ являются оксиды серы; необходимо учитывать также тот факт, что загрязнение воздуха является лишь одним из факторов окружающей среды, вызывающих повреждение материалов [2].

2. ОКСИДЫ СЕРЫ

Механизмы повреждения материалов под действием SO_2 и других оксидов серы обычно включают действие влаги и реакцию окисления до сульфатов. Один из этих механизмов, называемый «синдром кислотного дождя», заключается в том, что дождевая вода с кислой реакцией попадает на поверхность предметов, поддающихся коррозии, в тех районах, где загрязнения воздуха не наблюдается; в результате коррозии происходит разъедание поверхности и другие повреждения предметов, связанные с химическими изменениями.

Второй механизм носит название «синдром кислотного газа». В этом случае растворение SO_2 и протекание химической реакции в пленке жидкости на поверхности материалов, подвергающихся воздействию, приводит к образованию кислоты и к повреждению предмета. Известен также «синдром кислотных частиц», при котором повреждение вызывается оседанием кислых частиц сульфатов или нитратов в отсутствие влаги. В настоящее время практически невозможно установить, какой из названных механизмов является наиболее важным. Однако, поскольку высокое содержание SO_2 часто наблюдается в районах, в которых находится большое количество синтетических материалов (т. е. в городах), можно предположить, что повреждения в основном происходят по механизму «кислотного газа».

2.1. Черные металлы

Коррозия чугуна и стали в загрязненной атмосфере является предметом интенсивных исследований в течение ряда лет. Агентством по охране окружающей среды (США) выпущены стандарты, регламентирующие содержание в воздухе аэрозолей и оксидов серы, а также опубликован обширный обзор возможных механизмов коррозии металлов в присутствии оксидов серы [3].

Одной из самых первых работ по исследованию механизма коррозии чугуна в атмосфере, содержащей оксиды серы, явилась статья Вернона [4]. В ней было изучено влияние концентрации SO_2 и влажности на скорость коррозии металлов, индуцированной SO_2. Было показано, что коррозия чугуна начинается от расположенных на границах изделия «центров», образующихся в результате оседания аэрозолей. Такими центрами могут быть и неоднородности в структуре зерен образца. Наличие неоднородностей приводит к возникновению электрохимических элементов, и электрический ток, протекая по влажной проводящей поверхности, инициирует коррозию.

Согласно данным [5], после того как процесс коррозии начинается, протекание реакции в основном определяется количеством сульфат-ионов, образующихся в результате окисления абсорбированного или адсорбированного SO_2. Однако механизм

окисления SO_2 на поверхности изучен недостаточно. Согласно [6], сера и сульфаты лишь в небольших количествах содержатся в продуктах коррозии стали. Образцы низкоуглеродистой стали были экспонированы в двух городских районах вблизи Манчестера (Англия). В одном из районов уровень загрязнения был очень высоким, а в другом — небольшим. Относительная степень коррозии оказалась очень сильно зависящей от того, был ли образец при начале экспонирования влажным или нет.

При определенных условиях ржавчина способна предохранять чугун и сталь от дальнейшей коррозии. Как показано в работах [5, 7], образцы стали, сначала подвергнутые действию оксидов серы в малых концентрациях, оказались в дальнейшем более устойчивыми, чем образцы, подвергшиеся действию высоких концентраций оксидов.

2.1.1. Лабораторные исследования

Подвергая образцы чугуна и стали воздействию SO_2 и влаги в контролируемых лабораторных условиях, можно выделить воздействие каждого из этих агентов в отдельности и установить его связь с другими условиями окружающей среды. В ранних экспериментах было показано наличие определенной корреляции между скоростью коррозии и содержанием как SO_2, так и влаги. Однако при этом, как правило, использовались концентрации SO_2, во много раз превышающие концентрации его в атмосфере при обычных условиях. Кроме того, недостаточно было исследовано влияние других параметров, таких как температура и время воздействия влаги.

Наиболее надежные результаты были получены в серии лабораторных экспериментов, описанных в работе [8]. Хотя в качестве загрязненной атмосферы использовались искусственные смеси, концентрации загрязняющих веществ в них находились в интервалах, соответствующих обычным концентрациям в окружающей атмосфере. Коррозию стали определяли по изменению массы стальных пластинок. Полученные результаты свидетельствуют о тесной связи между скоростью коррозии стали и концентрацией SO_2 при высокой влажности.

2.1.2. Полевые эксперименты

Полевые эксперименты уже по определению предполагают оценку воздействия в заданное время в реальных условиях. Однако они не дают возможности контролировать переменные в такой степени, как лабораторные испытания.

Образцы низкоуглеродистой стали были экспонированы в некоторых районах городов Сент-Луис и Чикаго, а также окрестностях этих городов [9]. Было показано, что степень коррозии коррелирует с содержанием оксида серы и возрастает пропор-

ционально продолжительности экспонирования. В 1963 г. началось осуществление 5-летней программы, по которой образцы трех различных типов стали экспонировались в восьми крупных городских районах США [10]. Анализ результатов методом множественной регрессии позволил сделать вывод о наличии корреляции между средней концентрацией SO_2 и степенью коррозии для всех трех типов стали.

В 1964 г. образцы эмалированной стали были экспонированы сроком на один и два года на 57 станциях Национальной сети по отбору проб воздуха [11]. Определялись концентрации общего количества аэрозолей и содержание сульфатов и нитратов в аэрозолях. Результаты обрабатывали методами множественной линейной регрессии и нелинейного подбора. «Наилучшая» эмпирическая зависимость, описывающая повреждение экспонируемых объектов (см. раздел 7) имеет следующий вид:

$$A = 325te^{[0,00275SO_2-(163,2/RH)]},$$

где A — глубина коррозии, мкм; t — время, годы; SO_2 — концентрация SO_2, мкг/м^3; RH — средняя относительная влажность, %.

Как видно из приведенного уравнения, степень коррозии гораздо сильнее зависит от влажности, чем от содержания SO_2, особенно при тех его концентрациях, которые обычно характерны для городских районов (см. также [12, 13]).

Более поздние исследования по повреждению материалов были проведены в 1974—1975 гг. в районе Сент-Луиса [14]. В них использовали специальные мониторы для наблюдения за атмосферной коррозией, которые позволяли определять время, в течение которого пластинка образца становилась достаточно влажной для того, чтобы могла начаться электрохимическая коррозия. В качестве испытуемых материалов использовали оцинкованную сталь, образцы стали, уже подвергшейся атмосферному воздействию, строительные краски и мрамор. Концентрации SO_2, измеренные в этих экспериментах, были на порядок ниже, чем величины, определенные в работе [9]. Возможно, что малое содержание SO_2 послужило одной из причин, по которой не удалось обнаружить определенной корреляции между степенью коррозии и уровнем загрязнения.

В работе [15] рассматривается вопрос о возможной роли присутствующих в воздухе загрязняющих веществ (в частности SO_2) во внезапном разрушении металлов, основной причиной которого является коррозия под напряжением.

2.2. Цветные металлы

Скорость коррозии цветных металлов, находящих практическое применение, в загрязненной атмосфере изменяется в достаточно широких пределах, хотя, как правило, она ниже, чем стали.

Сравнительные данные о скоростях коррозии для различных металлических составов при разных условиях экспонирования за период 1930—1954 гг. приведены в работе [16].

Образцы меди, алюминия, латуни, никеля, свинца и цинка экспонировались в шести районах с различными условиями окружающей среды. В районах с наиболее высоким уровнем загрязнения атмосферы наблюдались самые высокие скорости коррозии, причем никель и цинк оказались подверженными коррозии в наибольшей степени. Из этих двух металлов цинк имеет гораздо более важное значение, поскольку его широко применяют для нанесения защитных электропокрытий на стальные изделия, эксплуатирующиеся в атмосферных условиях. В работе [17] показано, что величина адсорбции SO_2 железом и тремя цветными металлами за определенный период времени при относительной влажности 90 % коррелирует с относительной устойчивостью каждого из этих металлов к действию SO_2.

2.2.1. Алюминий

Считается, что алюминий устойчив к коррозии, индуцированной SO_2, поскольку на его поверхности образуется исключительно инертная оксидная пленка. Однако при одновременном присутствии в атмосфере SO_2 и высоких концентраций твердых макрочастиц может происходить повреждение поверхности. Поскольку в США осуществляется строгий контроль за содержанием в выбросах SO_2 и аэрозолей, особенно таких агломератов, которые могут служить центрами, инициирующими коррозию, поверхностная коррозия алюминия, индуцированная SO_2, не считается серьезной проблемой.

Более важное значение имеет возможность коррозии под напряжением алюминия в присутствии SO_2. При проведении лабораторных исследований [8] установлено, что у образцов алюминия, находившихся под нагрузкой в атмосфере с содержанием 79 и 1310 мкг SO_2 на 1 м^3, предел прочности на изгиб снизился на 8,6 и 27,6 % соответственно.

2.2.2. Медь

Медь и медные сплавы в атмосферных условиях в большинстве случаев образуют тонкую устойчивую поверхностную пленку, которая препятствует дальнейшему протеканию коррозии. В начальный период атмосферной коррозии образуются оксиды и сульфиды меди, имеющие коричневую окраску, которые способны к уплотнению с образованием черной пленки; через несколько лет образуется зеленоватый налет, известный под названием патина. Этот налет представляет собой основной сульфат меди или, в морской атмосфере, основной хлорид меди; оба эти соединения исключительно устойчивы к дальнейшим атмосферным воздействиям.

2.2.3. Цинк

Основные области применения цинка — получение сплава с медью (латуни) и нанесение защитного электропокрытия на сталь. Цинк в паре со сталью является анодом, и, когда оба эти материала контактируют с электролитом, возникает электрический ток; таким образом, сталь предохраняется от коррозии благодаря частичному окислению цинка.

Поскольку цинк имеет важное практическое значение, его поведение в загрязненной атмосфере интенсивно изучалось рядом исследовательских групп. В работе [18] приводится эмпирическое уравнение, описывающее разрушение цинка при коррозии в зависимости от концентрации SO_2 и «продолжительности смачивания». Время смачивания определяли с помощью специального детектора. Концентрацию SO_2 устанавливали по скорости сульфирования «свеч», изготовленных из пероксида свинца и кондуктометрически.

В работе [19] сообщаются результаты обширных исследований коррозии цинка, пластинки которого экспонировали в восьми городах. В ходе экспериментов определяли концентрации SO_2, температуру и влажность. Было получено следующее эмпирическое уравнение для скорости коррозии:

$$y = 0{,}001028\ (48{,}8/RH)\ SO_2,$$

где y — скорость коррозии, мкм/год; RH — среднегодовая относительная влажность; SO_2 — средняя концентрация SO_2, мкг/м^3.

Значения коэффициентов разрушения, полученные разными авторами, приведены в работе [3] (табл. 2). Следует отметить, что коэффициенты для SO_2 различаются более, чем в четыре раза; в лабораторных экспериментах [8] получено самое низкое зна-

ТАБЛИЦА 2

КОЭФФИЦИЕНТЫ РЕГРЕССИИ И ВЕЛИЧИНЫ СТАНДАРТНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ, РАССЧИТАННЫЕ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ОБРАЗЦАМИ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ; МАТЕРИАЛЫ — ЦИНК И ОЦИНКОВАННАЯ СТАЛЬ

Коэффициент для времени смачивания, мкм/год	Коэффициент для SO_2 (мкм/год)/ (мкг/м^3)	Число экспериментов	Литературный источник
1,15±0,60	0,081±0,005	37	[19]
10,5±0,96	0,073±0,007	173	[20]
1,79	0,024	400	[18]
2,47±0,86	0,027±0,008	136	[13]
1,53±0,39	0,018±0,002	96	[8] *
2,36±0,13	0,022±0,004	153	[14]

* Лабораторные эксперименты.

чение коэффициента для SO_2. Лабораторные исследования позволяют выявить специфическую роль SO_2, в то время как в полевых экспериментах определяется суммарное действие SO_2 и аэрозолей, в состав которых входят сульфаты, хлориды, нитраты и другие анионы. Величина и характер различий в коэффициентах для SO_2 в лабораторных и в полевых экспериментах могут быть, по-видимому, объяснены этим обстоятельством.

2.3. Краски

В состав красок входят пигмент и связующее вещество. Пигмент, например диоксид титана или оксид цинка, служит для покрытия и увеличения прочности окрашиваемого материала. Связующее вещество необходимо для придания пленкообразующих свойств; в его состав входят смолообразные связующие, растворители и добавки. Наиболее важными из возможных воздействий SO_2 на краски являются помехи в процессе крашения и ускорение процесса естественной эрозии.

В работе [21] описан ряд экспериментов, проведенных для изучения влияния относительно больших концентраций SO_2 (1—2 млн$^{-1}$) на свеженанесенные краски. Время высыхания масляных красок увеличивалось, а образующиеся при высыхании пленки оказались более мягкими или более хрупкими. Для некоторых красок наблюдалась также потеря цветности. Для водно-эмульсионных латексных красок эксперименты о влиянии SO_2 на время высыхания не проводились.

Обширные исследования по эрозии красок для разных типов и условий экспонирования (включая присутствие SO_2 и O_3) проведены в работе [22]. Они включают как лабораторные, так и полевые эксперименты. Были изучены следующие основные типы красок: строительные краски (акриловая латексная и масляная); алкидно-мочевинная изоляция для проводов; нитроцеллюлозно-акриловая краска для автомобилей; алкидная композиция для нанесения защитных покрытий в промышленности. При проведении лабораторных экспериментов были использованы пять различных типов смесей для создания окружающей атмосферы: «чистый» воздух (без загрязнений); смесь с содержанием SO_2 262 мкг/м^3 (0,1 млн$^{-1}$); смесь с содержанием SO_2 2620 мкг/м^3 (1 млн$^{-1}$); смеси с содержанием азона 196 мкг/м^3 (0,1 млн$^{-1}$) и 1960 мкг/м^3 (1 млн$^{-1}$). Климатические камеры работали в двухчасовом цикле — увлажнение/освещение. Эрозию измеряли после экспонирования в течение 400; 700 и 1000 ч и рассчитывали ее скорости. Данные о скоростях эрозии [22] представлены в табл. 3. Экспонирование в атмосфере с содержанием загрязняющих веществ 0,1 млн$^{-1}$ не приводит к заметному увеличению скорости эрозии по сравнению с чистым воздухом.

Полевые эксперименты проводили в четырех районах с различными характеристиками окружающей среды; сельская — чи-

ТАБЛИЦА 3

СКОРОСТИ ЭРОЗИИ КРАСКИ И ЗНАЧЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ (*t*-тест), ПОЛУЧЕННЫЕ В ЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Тип краски	Средняя скорость эрозии (мил·10^{-5}/ч с доверительным интервалом 95 %) для неповрежденных пластинок и вероятность существования различия в величинах*		
	чистый воздух контроль	SO_2 (1,0 млн$^{-1}$)	O_3 (1,0 млн$^{-1}$)
Строительные краски:			
масляная	20,1±7,1	141,0±19,0 (99 %)	44,7±10,5 (99 %)
латекс	3,5±1,5	11,1±1,0 (99 %)	8,5±5,9 (93 %)
Изоляция для проводов	11,9±2,3	34,1±4,7 (99 %)	14,9±2,5 (94 %)
Автомобильная краска	1,8±0,8	3,1±2,6 (75 %)	5,1±1,3 (99 %)
Промышленное покрытие	18,6±5,1	22,4±7,0 (66 %)	28,1±14,0 (85 %)

* «Мил» равен 0,0254 мм.

стый воздух; городская — со значительным содержанием диоксида серы (среднегодовой уровень 60 мкг/м^3); городская — со значительным содержанием окислителей (среднегодовой уровень содержания озона 40 мкг/м^3). При экспонировании пластинки были обращены как на север, так и на юг; результаты оценивали через 3, 7 и 14 мес. В табл. 4 приведены данные о скоростях эрозии различных покрытий, обращенных на юг [22]. В большинстве случаев скорости эрозии для покрытий, обращенных на юг, несколько выше. Максимальные скорости эрозии как в полевых, так и в лабораторных экспериментах с использованием SO_2 наблюдались в случае масляных красок для жилых помещений и покрытий для проводов. Только в состав этих композиций входил в каче-

ТАБЛИЦА 4

СКОРОСТИ ЭРОЗИИ КРАСКИ И ЗНАЧЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ (*t*-тест) ПОЛУЧЕННЫЕ В ПОЛЕВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Тип краски	Средняя скорость эрозии (мил·10^{-5}/ч с доверительным интервалом 95 %) для неповрежденных пластинок и вероятность существования различия в величинах			
	сельский район (чистый воздух)	пригород	город	город (O_3)
Масляная	4,3±7,5	14,8±2,6 99,3 %	14,2±4,9 98,1 %	21,0±6,2 99,2 %
Латекс	1,8±0,5	3,0±0,7 99,2 %	3,8±0,3 97,8 %	6,5±5,6 94,3 %
Изоляция для проводов	2,1±0,8	10,0±1,9 99,9 %	9,5±0,8 99,9 %	8,8±1,7 99,9 %
Автомобильная краска	0,9±1,1	2,3±0,7 97,6 %	1,6±0,4 86,2 %	1,7±0,4 91,6 %
Промышленное покрытие	3,6±1,6	8,2±4,2 97,3 %	6,6±3,9 91,2 %	7,8±2,4 99,7 %

стве наполнителя карбонат кальция, который способен реагировать с кислотами.

Результаты детальных исследований влияния различных газообразных загрязняющих веществ на краски в климатической камере суммированы в работе [23]. Были исследованы краски четырех типов: масляная краска для жилых помещений; винилакриловый латекс для жилых помещений, виниловое покрытие для проводов и акриловое покрытие для проводов. Для масляной краски была обнаружена явная корреляция между скоростью эрозии и концентрацией SO_2, а также влажностью. Виниловое и акриловое покрытия для проводов не подвергались воздействию, а в случае латексной краски наблюдалось вздутие. Определенного вывода о том, что является основной причиной вздутия—воздействие SO_2 или влаги, — не сделано.

Методом множественной линейной регрессии было получено уравнение, описывающее суммарное влияние SO_2 и величины относительной влажности в случае масляной краски для жилых помещений: $E = 14{,}3 + 0{,}0151\ SO_2 + 0{,}388RH$, где E — скорость эрозии, мкм/год; SO_2 — концентрация SO_2, мкг/м^3; RH — относительная влажность, %.

Приведенное уравнение свидетельствует о том, что эрозия краски более сильно зависит от влажности, чем от концентрации SO_2.

2.4. Текстильные товары

Под действием оксидов серы прочность натуральных и некоторых синтетических волокон может уменьшаться. Хлопок и сходная с ним вискоза представляют собой целлюлозные волокна; при действии SO_2 их прочность может снижаться вследствие разрыва целлюлозной цепи по глюкозидной связи. Полиамидные волокна, такие как нейлон 6 и нейлон 66 также могут потерять прочность при действии SO_2 и кислых сульфатных аэрозолей, особенно если волокна имеют малый диаметр и находятся под нагрузкой. Полиэфирные, акриловые и полипропиленовые волокна устойчивы к действию SO_2, однако некоторые из них могут быть повреждены при воздействии кислотных частиц, содержащих сульфаты.

В работе [24] хлопковые ткани экспонировались в окружающей атмосфере в нескольких районах в окрестностях Сент-Луиса, Миссури и Чикаго в течение года. Концентрации оксида серы определяли по сульфатированию пластинок пероксида свинца. Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между уменьшением прочности на разрыв и относительной концентрацией оксида серы.

В работе [25] описаны лабораторные эксперименты, в которых ткани из хлопка и из искусственного шелка экспонировались в течение 7 дней в чистом воздухе в присутствии и в отсутствие SO_2 [250 мкг/м^3 (0,1 млн$^{-1}$)]. В обоих случаях изучали действие

искусственного освещения (ксеноновая дуга) и опрыскивания водой (18 мин каждые 2 ч). Для всех испытанных тканей уменьшение прочности в атмосфере чистого воздуха составило в среднем 13 %; в атмосфере, содержащей SO_2, это значение в среднем было равно 21 %. Кроме того, проводилось экспонирование тканей из синтетических волокон (полиэфирных, акриловых и нейлона) в тех же условиях, что и хлопковых тканей, за исключением того, что содержание SO_2 составляло 486 мкг/м^3 (0,2 млн$^{-1}$) [26]. Отрицательное воздействие наблюдалось только в случае нейлоновых тканей, у которых прочность снижалась на 80 % в присутствии SO_2 и на 40 % в чистом воздухе.

2.5. Строительные материалы и произведения искусства

Оксиды серы оказывают разрушающее действие на строительные материалы и могут в конце концов привести к полному разрушению конструкции. Еще более важно то, что такому разрушающему действию во многих случаях подвергаются сооружения, имеющие большую художественную и историческую ценность. В США эта проблема не является такой острой, как в Европе или в Азии, где некоторые строения были возведены еще в античный период. Американцы более склонны к практичности и во многих случаях не занимаются охраной зданий, предпочитая снести их и построить новые. Однако в последнее время в связи с высокой стоимостью строительных работ количество сохраняемых зданий увеличилось; определенную роль при этом играло и желание сохранить памятники архитектурного и исторического наследства.

Одну из наиболее серьезных и широко известных проблем, связанных с повреждениями при наличии загрязнений в воздухе, представляет вредное воздействие загрязнений на здания и скульптуры в Акрополе; этот вопрос стал предметом обсуждения на нескольких международных конференциях [27—29].

Колизей и арка Тита в Риме, а также собор Святого Марка в Венеции быстро разрушаются под действием загрязнений. Положение, сложившееся в итальянском городе Флоренции, определяется как катастрофическое. Во Франции специалисты по охране памятников заменили копиями все скульптуры, находившиеся на открытом воздухе. Группа экспертов провела большую работу по предотвращению разрушения огромного, украшенного двумя одинаковыми башнями Кельнского собора, самого знаменитого памятника церковной архитектуры периода расцвета германской готики (около 1200 г.). Атмосферные загрязнения повреждают храмы и усыпальницы в промышленных районах Японии, возраст которых исчисляется несколькими столетиями. Огромный каменный обелиск Клеопатры, перевезенный в Лондон из Александрии, за 85 лет пребывания в Лондоне подвергся более сильным разрушениям, чем за 3000 лет в Египте. Древний египет-

ский обелиск, который установлен в Центральном парке Нью-Йорка, имеет аналогичную судьбу.

Вопросы охраны и реставрации зданий и церквей в Англии обсуждаются в работах [30, 31]. Помимо воздействия атмосферных загрязнений вредное влияние оказывают вибрации, связанные с уличным движением, и резкое изменение погодных условий, в частности чередование морозов и оттепелей.

В ФРГ были проведены исследования повреждений различных типов известняка и испробованы системы, разработанные для предохранения от вредных воздействий [32]. Показано, что наиболее эффективное защитное действие оказывают эфиры кремневой кислоты в комбинации с гидрофобными добавками.

Были исследованы также повреждения строительных материалов в Венеции [33]. Проводился изотопный анализ по определению кислорода, серы и углерода в дождевой воде и в строительном камне, в результате чего было установлено, что наиболее сильные повреждения зданий, возникшие после 1900 г., в основном связаны с атмосферными загрязнениями, содержащими серу. Несмотря на близость Венеции к морю брызги морской воды и действие аэрозолей играют лишь незначительную роль в процессах разрушения.

Недавно было установлено, что бактерии, потребляющие серу, могут как прямым, так и косвенным путем вызывать повреждения каменных сооружений [34]. Согласно [35], микроб Thiobacillus thioparus — один из организмов, перерабатывающих серу,— способен переводить атмосферный SO_2 в серную кислоту, которая разъедает известняки. Образующийся газообразный CO_2 потребляется микроорганизмом. Для борьбы с подобными разрушениями предложено обрабатывать поверхность антибиотиками или бактерицидными материалами.

Считается, что стеклянные и керамические поверхности не подвергаются разрушению под действием атмосферных загрязнений, за исключением, возможно, фторсодержащих. Однако стекла в некоторых цветных витражах средневековых зданий изготавливались с применением поташа, который, из-за недостатка соды, получали из древесной золы. Калиевые соли, входящие в состав стекла, более растворимы, чем соли натрия, в результате чего может наблюдаться вымывание поверхности стекла.

2.6. Влияние оксидов серы на другие материалы

Хотя оксиды серы могут оказывать отрицательное воздействие и на ряд других материалов, наблюдаемые эффекты в этих случаях, как правило, выражены гораздо слабее, чем в случае материалов, рассмотренных выше. Происходит повреждение кожи, бумаги, материалов электрических контактов, однако обычно оно не оказывает заметного влияния на экономику, поскольку в этих случаях воздействие атмосферных загрязнений гораздо менее важно, чем действие других факторов.

3. АЭРОЗОЛИ

Первичное действие веществ, содержащихся в аэрозолях, на материалы заключается в загрязнении поверхности. Однако при определенных условиях аэрозоли могут в значительной степени способствовать разрушению, выступая в качестве центров конденсации и адсорбции газообразных загрязняющих веществ. Хотя загрязнение поверхности само по себе не обязательно приводит к повреждениям, тем не менее удаление с нее аэрозолей с целью очистки может служить причиной увеличения износа и сокращения срока службы изделия.

Исключительно трудно отделить специфическое влияние продуктов, содержащих аэрозоли, от вредных воздействий других загрязняющих веществ, а также от воздействий, оказываемых окружающей средой. Причины этого следующие:

1. При высоких концентрациях загрязняющих веществ, например оксидов серы, наблюдается тенденция к наличию в них большого количества аэрозолей.

2. При одновременном воздействии аэрозоли и других загрязнителей может наблюдаться синергическое действие, приводящее к увеличению разрушений; однако установить роль каждого из взаимодействующих компонентов часто невозможно.

3. В атмосфере и на поверхностях объектов происходит превращение SO_2 в сульфаты, которые находятся в виде аэрозолей. Однако оказываемое ими вредное воздействие главным образом связано с присутствием в атмосфере самого SO_2, чем его аэрозолей.

3.1. Коррозия металлов

В ряде экспериментов было показано, что во влажном воздухе, содержащем SO_2 и частицы древесного угля, коррозия происходит быстрее, чем в атмосфере, содержащей только SO_2 и влагу [4]. Высказано предположение, что действие аэрозолей носит в основном физический характер и связано с увеличением концентрации SO_2 за счет адсорбции и созданием участков с избыточной концентрацией SO_2. Согласно [37], продукты, содержащиеся в аэрозолях, также приводят к увеличению скорости коррозии. В этом случае влияние аэрозолей связывается с их электролитическими, гигроскопическими и/или кислотными свойствами, а также со способностью абсорбировать корродирующие газообразные загрязнения.

Хотя данные лабораторных исследований свидетельствуют о сильном влиянии аэрозолей на процесс коррозии, результаты полевых экспериментов не подтверждают такого влияния.

3.2. Строительные материалы

В этом случае первичный эффект также заключается в загрязнении поверхности. Основной результат воздействия состоит не в ухудшении физических свойств или в разрушении, а в изменении внешнего вида. В результате оседания поглощающих аэрозолей, образующихся в основном в процессах сгорания, стены зданий многих городов во всем мире приобрели черную окраску. Под действием дождя часть таких осадков удаляется, из-за чего здания в зависимости от поверхностных свойств материала становятся полосатыми или пятнистыми. Механизм физического действия веществ, содержащихся в аэрозолях, на строительные материалы не ясен; имеющиеся данные носят в основном качественный характер.

3.3. Краски

Как и в случае строительных материалов, первичный эффект состоит в загрязнении. Наличие растворимых солей, например, сульфата железа, в осаждающихся частицах, может приводить к частичному изменению окраски и появлению пятен.

Крупные химически активные частицы, такие как кислая сажа, образующаяся при эксплуатации котельных, отапливаемых мазутом, цементная пыль, возникающая при сносе зданий, или частицы железа, образующиеся в результате измельчения сырья, могут вызывать значительные повреждения автомобильных красок. Степень повреждения может изменяться от обесцвечивания лакокрасочной пленки до ее полного разрушения с последующей коррозией металлического материала в местах повреждений. Крупные частицы, попавшие при покраске в поверхностный слой, могут способствовать возникновению коррозии вследствие переноса влаги и коррозионноактивных загрязнений, например SO_2, к материалу, находящемуся под слоем краски.

3.4. Ткани

Включение крупных частиц в ткань в случае значительных изгибающих нагрузок может привести к физическому ее повреждению. Загрязнение аэрозолями, как правило, не представляет непосредственной опасности для тканей, однако необходимость в частой чистке приводит к сокращению срока службы материала. В то же время такие факторы окружающей среды, как солнечный свет и водяные пары, а также газообразные загрязняющие вещества, например NO_2, озон и SO_2, влияют на ткани значительно сильнее, чем вещества, содержащие аэрозоли. В то же время большинство изделий из ткани эксплуатируется в помещениях, где содержание аэрозолей и других загрязняющих веществ значительно ниже, чем на открытом воздухе. Таким образом, степень

повреждения ткани под действием аэрозолей в концентрациях, характерных для наружной атмосферы, весьма трудно оценить. Производство новых, более устойчивых тканей и проведение обработки или нанесение покрытий на изделия позволяют свести к минимуму вредное воздействие аэрозолей при эксплуатации на открытом воздухе.

4. ОКСИДЫ АЗОТА

Оксиды азота (главным образом NO_2) могут вызывать повреждения различных типов материалов. Наиболее серьезное воздействие они оказывают на некоторые текстильные красители. NO_2 может также приводить к уменьшению прочности некоторых тканей, вызывать повреждение различных типов пластмасс и коррозию металлов.

Способность оксидов азота превращаться в атмосфере в нитраты служит одной из причин возникновения кислых осадков или кислотного дождя. В кислотных дождевых водах часто содержатся высокие концентрации нитратов, однако точная оценка роли антропогенных оксидов азота в процессе повреждения материалов под действием кислотного дождя (например, коррозия металлов или разрушение камня) отсутствует. Считается, что оксиды азота оказывают меньшее повреждающее действие, чем оксиды серы.

4.1. Окрашенные ткани

Выцветание текстильных красителей под действием загрязняющих веществ, присутствующих в атмосфере, прежде всего диоксида азота и озона, стало одной из важнейших проблем, с которой столкнулась текстильная промышленность в текущем столетии. Еще до начала первой мировой войны в Германии изучали процесс выцветания шерстяных изделий при хранении, связанный с образованием оксидов азота в воздухе под действием электрической дуги или в среде раскаленного газа [38].

В середине 20-х годов возникла необходимость в разработке дисперсионных красителей для окраски нового искусственного волокна — ацетатного шелка. Большинство этих красителей были производными антрахинона и, следовательно, содержали аминогруппу. Выцветали изделия, окрашенные в синие, зеленые и фиолетовые тона. Это загадочное явление получило название «газового выцветания», поскольку оно было наиболее характерным для помещений с газовым отоплением, в которых отсутствовала вентиляция.

В 30-х годах нашего века выцветание ацетатных волокон превратилось в серьезную проблему. Специалисты текстильной и лакокрасочной промышленности (по-видимому, не знакомые с результатами упомянутой выше работы) приложили много усилий,

чтобы найти ее решение. В 1937 г. были проведены систематические исследования по химическим основам разложения красителей [39]; полученные результаты привели фактически к тем же выводам, которые были сделаны в работе, цитированной в [38].

Большое количество информации по данной проблеме было обобщено в работе [40]. Было показано, что способность волокна абсорбировать NO_2 играет важную роль в механизме выцветания красителей. Согласно [41], ацетат целлюлозы прекрасно абсорбирует NO_2. В случае полиэфирных и полиакриловых волокон абсорбция NO_2 значительно меньше. Для нейлона, хлопка, искусственного шелка и шерсти характерны промежуточные значения.

Были проведены исследования, в ходе которых большое количество различных волокон и красителей экспонировалось в атмосфере в четырех городах США, для которых характерны различное качество воздуха и различные метеорологические условия [42]. Образцы были изолированы от действия солнечного света. В атмосфере определяли содержание SO_2, NO_2 и O_3. Изучали хлопковые ткани и искусственный шелк, окрашенные красителями различных типов (кубовые, серные и реагирующие с волокном), для которых характерно выцветание в процессе эксплуатации. Однако полученные результаты не позволили сделать определенных выводов о роли каждого из загрязнителей.

В продолжение этих исследований было проведено экспонирование 67 образцов различных комбинаций «волокно—краситель» (использовалось 56 красителей в 11 районах США — городских и сельских [43]). Действие солнечного света на образцы было исключено, проводился мониторинг концентраций SO_2, NO_2, O_3 в атмосфере. Выцветание более сильно проявлялось в городских районах и возрастало с увеличением температуры и влажности. Полученные результаты не позволили выявить действие специфических загрязнений, однако данные статистического анализа свидетельствуют о большом значении концентраций NO_2.

В работе [44] приведены результаты лабораторных исследований, в которых 20 образцов окрашенных тканей экспонировались в атмосферах, содержащих индивидуальные загрязняющие вещества (SO_2, NO, NO_2 и O_3) при двух значениях концентраций, относительной влажности и температуры. При высокой влажности и температуре (90 % и 32 °С) и большой концентрации NO_2 (940 мкг/м^3) у восьми из девяти образцов хлопковой и вискозной тканей наблюдалось интенсивное выцветание. Значительное выцветание происходило также при высокой влажности и умеренных концентрациях NO_2 (94 мкг/м^3). Полученные результаты совпадают с данными исследований в климатической камере [45].

Окрашенные нейлоновые ткани в загрязненной атмосфере также подвергаются выцветанию, хотя они и не так чувствительны, как хлопок, вискозное волокно и ацетат целлюлозы. Окрашенные полиэфирные волокна более устойчивы к действию NO_2, чем нейлон. При экспонировании образцов нейлона, окра-

шенных различными красителями, в городских районах в атмосфере, содержащей NO_2, SO_2 и O_3, наблюдается заметное выцветание. У окрашенных полиэфирных волокон никаких отрицательных эффектов не наблюдается.

При испытании трикотажных и несминаемых изделий из полиэфирных волокон в климатической камере обесцвечивания в матрице волокон не наблюдалось. Красители, проникшие на поверхность или нанесенные в процессе поверхностной обработки ткани, подвержены действию NO_2.

Помимо обесцвечивания красителей, NO_2 может вызывать пожелтение белых тканей, причем его действие усиливается отбеливателями, мягчителями, антистатиками и другими агентами, применяемыми для поверхностной обработки тканей.

4.2. Уменьшение прочности волокон

Оксиды азота (особенно NO_2), как и оксиды серы, вызывают уменьшение прочности целлюлозы и нейлоновых волокон из-за кислотного гидролиза. Однако возникает вопрос: насколько важно это воздействие, если учесть тот факт, что изделия из тканей эксплуатируются в основном в закрытых помещениях и для наружного использования разрабатываются ткани повышенной устойчивости.

Исследования, проведенные в лабораторных и в полевых условиях не позволяют сделать однозначного вывода о влиянии оксидов азота на прочность волокон. В экспериментах в климатической камере [46] образцы хлопковой ткани экспонировались под воздействием солнечного света, причем воздух, поступающий в одну из двух камер, проходил через фильтр из активированного угля, который должен был удалять NO_2, O_3, SO_2 и другие загрязнители. Поскольку работа проводилась в г. Беркли (штат Калифорния), то можно принять, что содержание SO_2 в воздухе было невелико и основным газообразным загрязнением в атмосфере был NO_2. В случае воздуха, не прошедшего через фильтр, степень потери прочности была выше, что авторы связывают с присутствием NO_2.

В работе [26] различные волокна экспонировались на воздухе, содержащем 376 мкг/м^3 NO_2, при облучении ксеноновой дуговой лампой при различных значениях температуры и относительной влажности. Хотя и наблюдалось уменьшение прочности волокон, эффекты, вызываемые NO_2 и облучением, разделить не удалось.

4.3. Влияние на пластмассы и эластомеры

Синтетические органические материалы, такие как полиолефины, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и полиамиды находят широкое применение в быту и в промышленности. Композиции для изготовления пластмасс и эластомеров составляют таким образом, чтобы обеспечить максимальное время эксплуатации. Основ-

ные факторы, ускоряющие старение этих материалов — нагревание и воздействие солнечного света. Особенно возрастает значение этих факторов в связи со все расширяющимся применением пластмасс для внутренней и наружной отделки автомобилей.

Полимеры, входящие в состав пластмасс и тканей, были подвергнуты действию SO_2, NO_2 и озона [47]. Исследовались, в частности, полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилонитрил, бутилкаучук и нейлон. У всех полимеров наблюдалось снижение прочности. Бутилкаучук оказался наиболее чувствительным к воздействию SO_2 и NO_2. Однако еще более сильное воздействие на его свойства оказывал O_3.

В работе [48] исследовали реакцию линейных полимеров, в том числе нейлона и полипропилена, в присутствии NO_2 в концентрациях 1880—9400 мкг/м³. В случае нейлона-66 происходил разрыв углеродной цепи. В случае полипропилена в основном возникали поперечные связи. Разрыв полимерной цепи в присутствии малых концентраций SO_2 и NO_2 наблюдался в воздухе при ультрафиолетовом облучении.

Влияние NO_2 и O_3 на полиуретаны было исследовано в [49]. Прочность на разрыв у линейного полиуретана снижалась в присутствии как одного NO_2, так и смеси NO_2 с O_3. Под воздействием NO_2 происходил разрыв цепи с образованием соединений более низкой молекулярной массы, а также возникали нитро- и нитрозо-группы у полимерной цепи.

4.4. Коррозия металлов

Оксиды азота, являющиеся потенциальными источниками кислоты, принимают участие в нескольких типах коррозии: точечной коррозии, избирательном растворении и коррозии под напряжением. Однако на открытом воздухе они в значительно меньшей степени способствуют коррозии, чем оксиды серы. Основные результаты исследований действия оксидов азота и нитратов на металлы обобщены в работе [50].

По-видимому, наибольшую опасность с точки зрения коррозии оксиды азота представляют для пружин из цветных металлов, работающих под нагрузкой, когда образуются отложения, содержащие нитраты. Это частая причина отказов телефонного оборудования. Исследованиями [51—53] показано, что нитраты более гигроскопичны, чем хлориды или сульфаты. В связи с этим отложения нитратов могут привести к снижению минимума влажности, при котором становится возможной электролитическая коррозия.

5. ОЗОН

Озон представляет собой исключительно реакционноспособный газ, взаимодействующий со многими органическими материалами — природными и искусственными. Особенно чувствительны

к действию озона эластомеры (резина), текстильные волокна и красители, краски некоторых типов. Из всех веществ, присутствующих в загрязненной атмосфере и являющихся сильными окислителями, озон наиболее широко распространен. В зависимости от структуры органического полимера озон может вызывать разрыв углеродной цепи, образование поперечных связей или оба эти эффекта одновременно. Разрыв полимерной цепи приводит к образованию веществ с меньшей молекулярной массой и уменьшению прочности на разрыв. Образование поперечных связей увеличивает жесткость полимера, делая его более хрупким и менее эластичным. Воздействие озона на материалы систематизировано в работе [54].

5.1. Эластомеры

Старение и разрушение натурального каучука всегда связывали с атмосферными воздействиями, причем вначале полагали, что эти процессы являются исключительно результатом влияния солнечного света. В работе [55] и позднее в работе [56] было показано, что не освещение, а озон является основным фактором, обусловливающим атмосферное старение. В 40—50-х годах было установлено, что, помимо озона, разрушение резины вызывается другими атмосферными загрязнителями, образующимися в условиях фотохимического смога [57—60]. В недавней работе [61], посвященной изучению проблемы смога в Лос-Анджелесе, авторы предложили метод измерения концентрации озона в атмосфере по скорости образования разрыва на экспонируемых под нагрузкой образцах резины. Этот метод можно считать одним из наиболее надежных и специфичных для определения атмосферного озона.

Разрыв натурального каучука инициируется реакцией озона с двойной связью. Вследствие этого синтетические эластомеры, такие как стирол-бутадиен, полибутадиен и полиизопрен также чувствительны к действию озона. Эластомеры с насыщенными химическими структурами или содержащие атомы галогенов, обладают, по-видимому, устойчивостью к озону.

Обзор, в котором рассматривается воздействие атмосферных загрязнений на эластомеры и его экономические последствия, а также разработка добавок к резинам, повышающим устойчивость к действию озона, содержится в работе [62]. В качестве таких добавок обычно используют ароматические амины и фенолы.

Большой объем исследований был проведен по установлению зависимости степени повреждения резины от концентрации озона, однако многие из этих работ выполнялись при высоких концентрациях озона и с использованием нестабильных видов резины (без антиозонантов). Исключение составляет работа [63], в которой изучалось действие озона в концентрациях около 490 мкг/м^3 на два стирол-бутадиеновых каучука при нескольких концентра-

циях антиозонирующей добавки. Были получены зависимости для времени образования видимого разрыва от концентрации озона при разных концентрациях антиозонанта. При проведении исследований и климатической камере [8] образцы каучука, используемого для изготовления высококачественных боковых поверхностей армированных автомобильных покрышек (White Sidewall), экспонировались при концентрациях озона 160 и 1000 мкг/м^3 и при двух значениях деформации (10 и 20 %) в течение 1000 ч. Как видно из табл. 5, скорость разрушения зависит от концентрации озона и в некоторой степени от величины деформации.

ТАБЛИЦА 5

СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОКРЫШЕК (White Sidewall)

Концентрация озона, мкг/м^3 (млн$^{-1}$)	Деформация, %	Средняя скорость разрушения ± стандартное отклонение, мкм/год
160 (0,08)	10	10,36 % ±7,76
	20	11,70 % ±7,22
1000 (0,5)	10	19,80 % ±9,64
	20	24,09 % ±6,24

5.2. Ткани

Воздействие оксидов азота на текстильные красители было обнаружено еще до первой мировой войны, однако только в 1955 г. было установлено, что атмосферный озон оказывает аналогичное действие на специально разработанные синие дисперсионные красители, устойчивые к действию NO_2 [64]. В случае озона эффект проявлялся в основном в выцветании и потускнении красителя, а при действии NO_2 на наиболее чувствительные красители происходило образование красноватой окраски. Это вновь открытое явление получило название «О-выцветание».

Выцветание другого типа было обнаружено при хранении в универмагах штатов Калифорния, Техас и Теннесси немнущихся тканей из смеси полиэфирных волокон и хлопка. Полагали, что данная комбинация волокон и красителей устойчива к действию атмосферных загрязнителей. Однако оказалось, что выцветает краситель, находящийся не в самом волокне, а мигрирующий в несминаемый материал. Было также показано, что важным фактором, влияющим на выцветание текстильных волокон под действием озона, является влажность.

В работах [43, 44] сообщаются данные исследований нескольких комбинаций ткань—краситель в лабораторных и в полевых условиях. В полевых условиях не удалось разделить эффекты, обусловленные действием NO_2, O_3 или SO_2; при проведении лабораторных экспериментов в атмосфере, содержащей 100—1000 мкг/м^3 озона, наблюдалось выцветание, степень которого была пропорциональна концентрации озона. Было также подтверждено, что влажность и в меньшей степени температура оказывают влияние на процесс выцветания красителей под действием озона. Данные исследований в климатической камере, в том числе и по экспо-

нированию драпировочных материалов, подтверждают результаты, приведенные выше.

Целлюлозные волокна способны подвергаться окислению. В связи с этим можно ожидать, что хлопок и другие волокна на основе целлюлозы могут реагировать с озоном. Образцы хлопчатого брезента и переплетной ткани экспонировали [65] на воздухе с содержанием озона 40—120 мкг/м^3 в темноте, как в сухих, так и во влажных условиях. Степень повреждения оценивали по величине текучести (обратная величина вязкости) растворенных образцов ткани. Увеличение текучести свидетельствует о деполимеризации в результате химической реакции (например с O_3, SO_2 или NO_2). Биологические процессы, хотя и влияют на прочность волокон, не приводят к изменению средних размеров молекулы волокон и текучести.

После экспонирования в течение 50 дней как в присутствии озона, так и при высокой влажности текучесть образцов ткани возросла, а прочность на разрыв уменьшилась на 20 %. У образцов, экспонировавшихся в присутствии озона в сухих условиях, заметных изменений не наблюдалось. Было высказано предположение о том, что относительно высокая растворимость озона в воде ускоряет действие озона на ткань. Концентрации озона, обычно присутствующие в атмосфере, оказывают менее значительное влияние на материал, чем такие факторы, как солнечный свет, нагревание, попеременное высыхание и намокание или биологические воздействия. В работе [46] концентрации озона были в 10 раз выше, чем приведенные в [65], а величины влажности — обычно наблюдаемыми на практике. В этом случае не было обнаружено заметных изменений в величине текучести или прочности на разрыв.

Суммарный эффект озона и попеременного циклического увлажнения и высыхания на переплетную ткань в течении 60 дней изучали в работе [66]; средняя концентрация озона составляла 1500 мкг/м^3. Уменьшение прочности на разрыв составило 18 % для образцов, подвергшихся действию озона с одновременным увлажнением/высыханием; однако одно только увлажнение/высыхание вызвало уменьшение прочности лишь на 9 %.

В работе [26] показано, что при экспонировании образцов модифицированных акриловых (Dynel) и полиэфирных (Dacron) волокон в течение семи дней при концентрации озона 400 мкг/м^3 никакого эффекта не наблюдалось; незначительный эффект обнаружен в случае акриловых (Orlon) и нейлоновых (Hylon 66) волокон.

5.3. Краски

Первичное воздействие озона на краски состоит в ускорении эрозии лакокрасочной пленки. Этот параметр обычно измеряют, определяя потери массы за определенный период экспонирования.

Как уже указывалось при обсуждении действия SO_2 на краски, имеются две основные работы, в которых рассматриваются по-

вреждения красок под действием озона. В одной из них [22] проводились лабораторные эксперименты и исследования в полевых условиях краски пяти различных типов: масляной и латексной краски для жилых помещений, мочевинно-алкидного покрытия для проводов, нитроцеллюлозно-акриловой автомобильной краски и алкидного промышленного покрытия. В другой работе [23] проводились лабораторные исследования в климатической камере покрытий четырех типов: масляной краски для жилых помещений, винил-акрилового латекса для жилых помещений, виниловой и акриловой изоляции для проводов.

В [22] экспонировались как защищенные, так и незащищенные от света образцы; при концентрации озона 2000 мкг/м^3 наблюдалась значительная эрозия. Максимальная скорость эрозии характерна для масляной краски; в случае промышленного покрытия скорость эрозии имеет средние значения, а минимальная наблюдается в случае латексной и автомобильной красок и покрытия для проводов. При отсутствии защиты от света скорость эрозии имеет более высокие значения. Результаты экспериментов, проведенных в нескольких районах США в полевых условиях, не дали таких однозначных результатов, как лабораторные исследования. Более высокие скорости эрозии, наблюдавшиеся для красок, экпонированных в Лос-Анджелесе, по сравнению с другими районами, были объяснены более высокой концентрацией озона в атмосфере.

В работе [23] были сделаны попытки разделить эффекты, вызываемые отдельными газообразными загрязняющими веществами (SO_2, O_3 и NO_2), а также другими факторами окружающей среды. Статистически значимые эффекты, связанные с действием озона, были обнаружены в случае виниловой и акриловой изоляции для проводов. В масляной краске для жилых помещений содержался в качестве наполнителя карбонат кальция, который легко взаимодействует с влагой и с SO_2. В связи с этим любой возможный эффект, связанный с озоном, в этом случае маскируется.

Повреждение акрилового покрытия для проводов при относительной влажности 90 % описывается уравнением: *скорость эрозии* $= 0{,}159 + 0{,}000714\ O_3$ (здесь скорость в мкм/год, озон — в мкг/м^3).

Поскольку эффект, оказываемый озоном на данный тип покрытия, является статистически значимым при его средней концентрации, равной 100 мкг/м^3, используя приведенное уравнение, можно сделать вывод, что срок службы лакокрасочного покрытия толщиной 20 мкм будет более 80 лет.

6. ВЛИЯНИЕ ДРУГИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Выше описаны загрязняющие вещества, которые способны воздействовать на материалы. Летучие органические материалы и оксид углерода рассматриваются как продукты, не оказывающие

заметного воздействия. Однако иногда с выбросами промышленных предприятий в атмосферу попадают некоторые другие газообразные вещества, которые будут кратко рассмотрены ниже.

6.1. Сероводород

Существует несколько антропогенных источников сероводорода: загрязненные солевые стоки, производство кокса, нефтеперерабатывающие и химические предприятия, бумажные фабрики и др. В природе сероводород образуется в результате разложения растительных и животных тканей, деятельности вулканов и геотермальных источников.

В работе [2] описан ряд воздействий сероводорода на материалы, в том числе образование побежалости на цветных металлах, обесцвечивание свинцовых красок и повреждение электрических контактов. В прошлом такие явления наблюдались во многих городских районах. Однако в последнее время в результате усиления контроля за выбросами H_2S и изменения в характере используемых материалов (например, замена в красках оксида свинца оксидом титана) острота этой проблемы значительно уменьшилась.

6.2. Фториды

Фтористый водород и другие фторсодержащие материалы содержатся в выбросах ряда промышленных предприятий, в том числе производящих удобрения и алюминий, а также стекольных заводов. При очень высоких концентрациях HF может разъедать стекло и другие материалы с высоким содержанием кремнезема [67]. Можно ожидать также других типов повреждения материалов, в частности коррозии металлов, наблюдающейся при столь же высокой концентрации HF. Однако установление строгого контроля за содержанием фторидов в выбросах, в частности из-за очень сильного воздействия на растительность, препятствует достижению в атмосфере таких высоких концентраций, которые вызывают повреждение материалов.

6.3. Аммиак

Аммиак попадает в атмосферу из природных источников, в частности, образуется при анаэробном разложении белковых материалов, а также в результате ряда промышленных процессов; он является, например, побочным продуктом в производстве кокса и ряда химических веществ. Однако исключительно высокая растворимость аммиака в воде и его способность реагировать с кислыми компонентами, присутствующими в атмосфере, приводят к тому, что, как правило, он содержится в атмосфере в низких концентрациях; исключение составляют лишь районы, рас-

положенные в непосредственной близости к мощным источникам выделения аммиака.

При высоких концентрациях аммиак может вызывать коррозию ряда цветных металлов, таких как медь, олово, цинк, и их сплавов. Железосодержащие сплавы, как правило, устойчивы, однако при эксплуатации под нагрузкой углеродистые стали могут корродировать.

При высоких концентрациях аммиака могут происходить размягчение древесины в результате взаимодействия с целлюлозными волокнами и размягчение натурального каучука. Аммиак способен оказывать отрицательное действие на некоторые пластмассы, в частности на эпоксидный фибергласс, нейлон и поливинилхлорид; для возникновения отрицательных эффектов необходимы определенные значения концентраций и температуры. Следовательно, аммиак не является атмосферным загрязнением, представляющим серьезную опасность для материалов.

7. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Общество несет большие расходы, связанные с ремонтом или заменой поврежденных материалов, а также с разработкой новых материалов и методов их защиты, что необходимо при определенном уровне загрязнения атмосферы. Уравнение, описывающее количественное соотношение между уровнем загрязнения и вызываемыми им эффектами, определяемыми по параметрам, по которым ведется мониторинг, называют часто экономической функцией повреждения. Гораздо труднее оценить ущерб, наносимый различным материалам, с точки зрения воздействия на внешний вид. Такой ущерб в известной мере характеризуется затратами, которые необходимы для устранения возникших повреждений.

Был проведен ряд исследований, в которых оценивали экономическую сторону повреждений. Как правило, результаты характеризуются малой точностью и большим разбросом. Неточности связаны главным образом с недостатком основной исходной информации, касающейся таких факторов, как количество экспонированных материалов, основные механизмы повреждения и меры, принимаемые в тех случаях, когда степень повреждений становится критической.

Количество материалов, которые могут подвергаться действию загрязнений и факторов окружающей среды, настолько велико, что большинство исследований проводится только для тех материалов, для которых воздействие загрязнений сопровождается серьезными экономическими последствиями, т. е. приводит к нарушению успешного функционирования системы, частью которой является данный материал. Ниже рассматриваются некоторые исследования, касающиеся повреждения красок, строительных материалов (металлических и неметаллических), электротехнических деталей, тканей, эластомеров, а также произведений искусства и исторических памятников.

7.1. Краски

В работе [68] выполнена экономическая оценка ущерба, связанного с повреждением красок для наружных работ в результате загрязнения атмосферы. Общий годовой экономический ущерб в 1972 г., связанный с разрушением красок, с учетом их потерь, составил 540 млн. долл. США; при оценке принимали, что стоимость трудовых затрат в три раза превышает стоимости краски.

Согласно [69], если все окрашенные поверхности регулярно перекрашивать с тем, чтобы они всегда имели вид, соответствующий чистой атмосфере, то ежегодные расходы, связанные с загрязнением строительных красок, составили бы 35 млрд. долл. Непосредственный ущерб, вызываемый разрушением лакокрасочных покрытий был оценен в 1,2 млрд. долл. в год.

В 1974 г. приведенные выше данные были пересчитаны в Научно-исследовательском институте Среднего Запада. Были получены значения: 22 млрд. долл. для потерь из-за загрязнения и 753 млн. долл. — для разрушений. По-видимому, эти цифры получены на основе гипотетического определения чистоты [69]. Однако, по данным Статистического управления, за указанный период общая стоимость красок для жилых помещений, произведенных за год, составила 2,5 млрд. долл., что намного ниже приведенных величин ущерба, даже если принять, что трудовые затраты в 6—8 раз превышают стоимость краски.

В работе [70] изучали частоту повторных покрасок домов в зависимости от концентрации продуктов, содержащих аэрозоли. Были разосланы анкеты жителям трех пригородов Вашингтона (Сьютленд, Роквилль и Фэйрфекс) и двух городов в долине Огайо (Стойбенвилль и Юнионтаун). В анкетах содержались вопросы о периодичности дополнительной наружной окраски их домов.

В г. Фэйрфекс, где среднегодовая концентрация аэрозолей в атмосфере составляла 60 мкг/м^3, окраску проводили через каждые четыре года. В Стойбенвилле, где указанная концентрация была 235 мкг/м^3, частота дополнительных окрасок составляла более одного раза в год. Была получена линейная зависимость частоты окраски от концентрации аэрозолей в атмосфере. Однако основным результатом работы стал вывод о том, что, хотя упомянутая зависимость и может существовать во многих случаях, точно определить ее существующими методами весьма затруднительно.

В работе [71] исследовали частоту повторной окраски в нескольких районах в окрестностях Филадельфии с различными демографическими, климатическими и промышленными характеристиками. Зоны загрязнения были установлены в соответствии с социально-экономическими факторами; о типах исследованных красок не сообщается. Не обнаружено статистически значимой корреляции между частотой окраски и содержанием аэрозолей в атмосфере.

7.2. Металлические строительные конструкции

По данным Министерства торговли США [72], ущерб, причиняемый коррозией металлов, составил в США в 1975 г. 70 млрд. долл. Однако не приведены данные, относящиеся только к коррозии под действием наиболее распространенных загрязнителей атмосферы (отдельно коррозии за счет других типов загрязнителей). Ошибка в приведенном значении оценивается в ∓ 30 %. Анализ показал, что устранимые потери вследствие коррозии составляют около 15 % от общей величины, однако эта доля может изменяться от 10 до 45 %.

Согласно [73], ущерб вследствие коррозии металлических конструкций, находящихся на открытом воздухе, под действием атмосферных загрязнений ежегодно составляет 1,45 млрд. долл.

7.3. Электротехнические детали

По данным [74], из общего количества золота и платины, используемых в США при изготовлении электрических контактов, в 1970 г. 15 % расходовалось для защиты от коррозии, вызываемой SO_2, а все оставшееся количество — для защиты от действия других атмосферных загрязнений.

В помещениях, в которых эксплуатируются электроизмерительные инструменты и компьютеры, воздух подвергают очистке и удаляют из него избыточную влагу для того, чтобы предотвратить коррозию и обеспечить благоприятные рабочие условия. Согласно [74], для удаления SO_2 и загрязняющих аэрозолей могут быть использованы фильтры с активированным углем и высокоэффективные фильтры для мелких частиц.

7.4. Ткани

При оценке ущерба, вызванного повреждением тканей, основное затруднение состоит в том, что практически весь ущерб, связанный с выцветанием и физическим износом, в большинстве случаев приписывается действию загрязнений, хотя за него ответственны и другие факторы окружающей среды. В ходе исследований установлено, что для большинства текстильных изделий срок службы материала в основном определяется интенсивностью носки, влажностью, действием солнечного света, а также изменениями моды; наличие атмосферных загрязнителей не входит в число этих основных причин. Загрязнение текстильных изделий в помещении и на открытом воздухе в большинстве случаев не связано с содержанием аэрозолей в атмосфере.

Однако, по данным [24], высокие концентрации загрязняющих веществ (средняя скорость сульфатирования 5 мг SO_3/100 $см^2 \cdot$день и/или концентрация SO_2, равная 0,2 $млн^{-1}$, т. е. 520 $мкг/м^3$) могут привести к уменьшению эффективного

срока службы на 84 % по сравнению с его продолжительностью в малозагрязненной атмосфере (0,5 мг SO_3/100 $см^2$·день и/или 0,02 $млн^{-1}$, т. е. 60 $мкг/м^3$ SO_2).

В 1965 г. для промышленных целей было использовано 570 млн. т различных волокон. Согласно данным текстильной промышленности, количество хлопковых волокон составило 265 тыс. т, из которых 135 тыс. т использовались на открытом воздухе.

По данным опроса потребителей [75], касающегося повреждения текстильных изделий под действием атмосферных загрязнений, жители Филадельфии не считают, что загрязнение ткани оказывает повреждающее воздействие.

7.5. Пластмассы и эластомеры

Ни в одной из имеющихся работ не приводятся данные о непосредственной зависимости между уровнем загрязнения атмосферы и степенью повреждения основных видов пластмасс. В результате невозможна оценка экономического ущерба, вызываемого повреждением пластмасс под действием атмосферных загрязнений. В некоторых работах приводится оценка такого ущерба, но она не основана ни на каких достоверных данных и в настоящей статье не рассматривается. Данные, касающиеся повреждения эластомеров, например резины, более реальны, но тем не менее их пока следует считать предположительными. Ниже приводятся данные об использовании хлопковых волокон на открытом воздухе для различных целей, тыс. т:

Изготовление обивки и чехлов для сидений автомобилей	25
Пожарные шланги	9
Веревки, такелажная оснастка	25
Брезент, палатки, тенты и т. п.	32
Мешки и мешковина	29
Различные товары, ткани для сельскохозяйственных нужд, флаги	15
Всего	135

7.6. Неметаллические строительные материалы

Неметаллические строительные материалы, за исключением, возможно, мрамора, не характеризуются достаточно определенными зависимостями между степенью необратимых повреждений и уровнем загрязнения атмосферы. Все материалы загрязняются и теряют окраску; на их очистку расходуются значительные средства. Однако, за исключением стекла, очистку проводят довольно редко и ее нельзя рассматривать как составную часть программы по поддержанию нормального технического состояния зданий. Расходы на очистку очень сильно различаются в зависимости

от конкретных условий, и их величина в значительной мере определяется уровнем эстетических требований. Поскольку очистка здания обычно представляет довольно сложный и трудоемкий процесс, часто наблюдается такой парадокс. Когда уровень загрязнения атмосферы аэрозолями снижается, расходы на очистку возрастают. При высоких уровнях загрязнения внешний вид зданий портится вновь так быстро, что расходы, потраченные на чистку, не оправдывают себя. При уменьшении загрязненности обработка становится целесообразной.

Тот факт, что некоторые материалы (например, камень светлой окраски или с высоким содержанием карбонатных пород) не считаются подходящими для строительства зданий, ведет к снижению их эстетической ценности. На эстетическое восприятие отрицательно воздействует и загрязнение, особенно загрязнение окон, чистота которых имеет первостепенное значение. Однако во многих случаях суммы, сэкономленные в результате отказа от чистки, рассматриваются как достаточная компенсация за снижение эстетического уровня.

7.7. Произведения искусства и исторические памятники

Характер повреждений, причиняемых объекту, зависит от вида материала, из которого он изготовлен, и от того, каким способом оказывается вредное воздействие.

В тех случаях, когда возможны реставрация или изготовление копий, стоимость этих работ можно приравнять к величине экономического ущерба, причиненного загрязнением. Если изготовление точных копий невозможно, например из-за отсутствия мастеров соответствующей квалификации или требуемых материалов, то можно считать, что стоимость нового строительства может намного превышать оценочное значение нанесенного ущерба. Однако в тех случаях, когда изменяется архитектурный стиль и, вместо мрамора, применявшегося для построек в стиле барокко, начинают использовать сталь, стекло или другие материалы, стоимость восстановления зданий может быть весьма высокой по сравнению с достигаемым эстетическим эффектом.

Наконец, в некоторых случаях основная ценность объекта заключается в его оригинальности. Изготовление копии исторического объекта не может изменить оригинала и, если он полностью разрушается, то привести точную величину экономического ущерба просто невозможно. В работе [29], посвященной разрушению зданий в Акрополе и других уникальных произведений искусства, проведена качественная оценка ущерба, однако количественные данные отсутствуют. Для точной оценки экономического ущерба, вызываемого загрязнением атмосферы, необходима разработка более эффективных методов и систематизация всей имеющейся информации.

Глава 4

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА АТМОСФЕРУ

1. ВВЕДЕНИЕ

Воздействие атмосферных загрязнений на окружающую среду включает ряд эффектов, влияющих на земную атмосферу и на протекание атмосферных процессов. Они рассматриваются в настоящей главе. Приводимые данные могут оказаться полезными для инженерных работников, занимающихся контролем за состоянием атмосферы, потому, в частности, рассматриваются некоторые проблемы, связанные с воздействием специфических загрязняющих веществ, с возможными долгосрочными изменениями, возникающими в связи с этим. Обсуждаются проблема видимости и механизм образования дымки в городах, облаков и осадков, климатические изменения и воздействия на стратосферу.

Подобного рода воздействия атмосферных загрязнений имеют важное значение для многих сторон современной жизни. Так, ухудшение видимости оказывает отрицательное влияние с эстетической точки зрения, а также может привести к опасным последствиям. Ограниченная видимость может вызвать экономический ущерб, в частности, в таких областях, как туризм и транспорт. Может пострадать при этом и недвижимое имущество. Изменение в характере выпадения осадков может неблагоприятно воздействовать на сельскохозяйственное производство, а также на экономику городских районов. Возможные изменения климата в настоящее время еще точно не определены; однако нет оснований полагать, что последствия такого изменения будут положительными. Таким образом, имеется достаточно причин, чтобы попытаться свести к минимуму возможные воздействия атмосферных загрязнений.

2. ВЛИЯНИЕ НА ВИДИМОСТЬ

2.1. Общие замечания

В присутствии загрязняющих веществ уменьшается прозрачность атмосферы и ухудшается видимость. В течение многих лет ученые и простые граждане считали прозрачность воздуха показателем чистоты атмосферы. В метеорологии прозрачность атмосферы, определенную путем визуальных наблюдений, называют «видимость». По определению, принятому в США, дальность видимости в дневное время представляет собой максимальное расстояние в заданном направлении, на котором невооруженным глазом еще можно увидеть и различить рельефный темный объект, находящийся над линией горизонта [1].

Хотя видимые в воздухе загрязнения и дымка в городских районах стали присущи областям с загрязненной атмосферой, вероятно, с самого начала промышленной революции, тем не менее в принятых в 1977 г. поправках к федеральному Закону о чистом воздухе (США) имеются некоторые новые моменты. В них особо рассматривается проблема ухудшения видимости и в качестве общенациональной выдвигается задача предотвращения какого-либо ее ухудшения в районах, обладающих в настоящее время чистым воздухом, например в Национальных парках. Многие из этих районов названы поименно, поскольку прозрачность воздуха и возможность обозревать живописные окрестности на большом расстоянии имеют большое значение для жителей США. Упомянутые поправки 1977 г. кратко обсуждаются в работе [2]. Некоторые законодательные акты, находящиеся в процессе разработки и касающиеся проблемы видимости в США, рассмотрены в работе [3].

Не все атмосферные загрязнения влияют на видимость. Как правило, влияние на видимость или прозрачность воздуха оказывают те загрязнители, которые находятся в виде аэрозоля, или в виде газа, способного образовывать аэрозоль в результате реакций в атмосфере, или представляют собой окрашенный газ. Таким образом, основными загрязнителями, влияющими на видимость, являются следующие:

1. Выбросы, содержащие пыль, дым, сажу и другие твердые частицы, обычно обозначаемые как общее количество аэрозоля (ОКА).

2. SO_2 и другие газообразные соединения серы, которые с высокой скоростью реагируют в атмосфере, образуя частицы сульфата и серной кислоты, находящиеся в виде аэрозоля.

3. NO и NO_2, которые реагируют с образованием нитрата и HNO_3 в виде частиц, входящих в состав аэрозоля; при определенных условиях красно-бурая окраска NO_2 может послужить причиной изменения цвета дымовых выбросов и дымки в городских районах.

4. Фотохимическое загрязнение воздуха (например, «лос-анджелесский смог»), связанное с образованием в результате фотохимических реакций аэрозолей с частицами субмикрометровых размеров.

Наряду с перечисленными имеются и другие загрязнения, влияющие на видимость.

2.2. Теория видимости

Как уже было указано выше, в метеорологии видимость определяется как максимальное расстояние в заданном направлении, на котором невооруженным глазом в дневное время можно увидеть и различить рельефный темный объект, находящийся над линией горизонта. Это означает, что в метеорологии, а также при изуче-

нии загрязнений атмосферы видимость определяют визуально или с помощью измерений, выполняемых наблюдателем, без использования инструментов. По-видимому, при исследовании атмосферных загрязнений эта величина является единственной, которую определяют таким образом. Инструменты для приблизительного измерения видимости имеются, однако официальные данные измерений, приводимые Национальной службой погоды и служащие основой для климатологической статистики, получают следующим образом: наблюдатель выходит на улицу, смотрит на горизонт и устанавливает, насколько далеко он видит, используя специальную систему ориентиров. Ориентиры должны иметь большие размеры и относительно темную окраску; очевидно, однако, что результаты таких измерений могут значительно различаться в зависимости от района и являются субъективными.

Темная окраска ориентира необходима для того, чтобы был обеспечен максимальный контраст между ним и горизонтом, причем этот контраст и служит для определения видимости. К счастью, в большинстве практических ситуаций на местности имеются достаточно темные ориентиры, которые можно считать соответствующими требованиям. Использование в качестве ориентиров покрытых снегом вершин гор или окрашенных в светлые цвета зданий является отклонением от этих требований, так как они часто бывают светлее линии горизонта.

Субъективность оценки очевидна. Когда наблюдатель смотрит на объект, находящийся на горизонте, он оценивает контраст, поскольку способность видеть объект определяется контрастом между ним и его окружением. Старая история о том, «что нельзя найти черную кошку в темной комнате», является хорошей иллюстрацией рассматриваемой ситуации. В случае ориентиров для определения видимости окружением является небо на линии горизонта, а объектом — ориентир. Видимость, как уже сказано, это расстояние, на котором наблюдатель еще может различить ориентир; таким образом, это расстояние, при котором контраст уменьшается до такой степени, что предмет не может быть более обнаружен визуально. При условии 100 %-ного зрения у наблюдателя этот предел контрастности, по данным [4], оценивается равным 2 %. Однако для большинства наблюдателей, как правило, необходим контраст, составляющий около 5 %, иначе не удается идентифицировать объект, отличив его от фона. На практике это означает, что видимость оценивается как расстояние, на котором контраст между темным объектом и небом на линии горизонта уменьшается до 5 % или менее — до величины, при которой предмет становится неразличимым. Этот вопрос детально обсуждается в работе [4], где также показано, что не существует «стандартного» значения предела контрастности и что при различных условиях и для разных наблюдателей пороговое значение контрастности при наблюдении составляет от 1 до 10 %.

Потеря или уменьшение контрастности и соответствующее уменьшение прозрачности атмосферы в основном связаны с рассеянием и поглощением света мелкими частицами, присутствующими в атмосфере. Молекулы воздуха также приводят к некоторому рассеянию света (так называемое рэлеевское рассеяние). В областях с очень чистым воздухом — на большой высоте или в отдаленных районах — рассеяние света в основном является рэлеевским. Однако в городских районах с загрязненной атмосферой изменение видимости связано не с рэлеевским рассеянием, а главным образом с рассеянием и поглощением света мелкими частицами. Необходимо также упомянуть, что окрашенное газообразное загрязнение [диоксид азота (NO_2)] может также воздействовать на видимость, поскольку оно сильно поглощает свет. Это соединение представляет единственное газообразное загрязнение, присутствующее в атмосфере в количествах, достаточно больших для того, чтобы оказывать влияние на видимость.

С точки зрения математики контрастность C можно выразить в виде отношения, в которое входят яркость предмета B и яркость неба на линии горизонта B': $C = (B - B')/B'$. Если предмет черного цвета или близкого к нему, то его яркость B можно принять равной нулю. Таким образом, контрастность черного ориентира, применяемого для определения видимости, по отношению к окружающему фону равна —1.

Рассмотрим, что происходит, когда расстояние до ориентира приближается к величине видимости. Поскольку в этом случае контрастность стремится к нулю, то видимая яркость объекта-ориентира должна стремиться к яркости окружающего неба. Это также означает, что в процессе наблюдения создается впечатление, что яркость черного предмета возрастает. Многие люди в момент отдыха смотрят, например, на горные хребты или на другие отдаленные предметы; в горах яркость каждого последующего, более отдаленного хребта возрастает до тех пор, пока не сравнивается с яркостью окружающего неба и хребты становятся невидимыми. Это явление связано с рассеянием света на зрительном пути наблюдателя, известным как «воздушное свечение». В результате небесного излучения на зрительный путь между наблюдателем и отдаленным объектом попадает свет. В результате рассеяния этого света наблюдатель воспринимает яркость предмета пропорциональной его удалению. При расстояниях, близких к пределу видимости, это явление обусловливает такое видимое увеличение яркости, что предмет становится не отличимым от окружающего фона.

Можно сказать, что небо на линии горизонта кажется ярче, чем наблюдаемый объект, потому что оно полностью насыщено рассеянным светом или воздушным свечением. Зрительный путь наблюдателя не насыщен светом. Чем больше наблюдатель удаляется от объекта, тем больше рассеянного света поглощает зрительный путь. Происходит это до тех пор, пока количество

поглощенного воздушного свечения не окажется примерно равным величине насыщения, характерной для неба на линии горизонта. В этом случае видимость определяется интенсивностью рассеяния света на зрительном пути между наблюдателем и ориентиром.

Математическое описание этой физической ситуации содержится в работе [5], где рассматриваются основные теоретические положения, необходимые для вывода уравнений видимости.

Как показано в [4] и ряде других работ, величина кажущейся контрастности ориентира по сравнению с окружающим небом на расстоянии x от наблюдателя подчиняется закону Бера $C_x = C_0 e^{-\sigma x}$, где C_x — кажущаяся контрастность между небом и ориентиром на расстоянии x; C_0 — истинная контрастность; σ — коэффициент ослабления на пути до наблюдателя (зрительный путь). Для темного, или идеального, ориентира $C_0 = -1$ и для предела видимости $x = V$; таким образом, пороговое значение контрастности может быть описано уравнением $C_v = e^{-\sigma v}$.

Для предела видимости во многих случаях принимают пороговую контрастность C_v равной 0,02, т. е. $0{,}02 = -e^{-\sigma v}$.

Получаемое решение часто называют уравнением Кошмидера: $V = 3{,}9/\sigma$, где V — расстояние, на котором контрастность между черным ориентиром и небом на линии горизонта составляет 2 %; σ — коэффициент экстинкции, или поглощения, в атмосфере. Обе величины — V и σ — должны выражаться в согласующихся единицах величин, например в метрах, и величине, обратной метру. Таким образом, если имеется возможность измерить или оценить коэффициент ослабления, то можно рассчитать величину видимости, и наоборот.

Полное выражение для коэффициента ослабления представляет собой сумму членов, связанных с рассеянием и с поглощением газами и твердыми частицами:

$$\sigma = b_r + b_{sp} + b_{ap} + b_{ag},$$

где b_r — рэлеевское молекулярное рассеяние; b_{sp} — рассеяние на аэрозолях; b_{ap} — поглощение аэрозолями; b_{ag} — поглощение газами, например NO_2. В этом уравнении наиболее важным членом является b_{sp}, связанный с рассеянием на аэрозолях; для городских районов его величина максимальна из всех четырех компонентов. Это обстоятельство является весьма благоприятным, поскольку позволяет довольно легко измерять коэффициент рассеяния с помощью достаточно распространенного прибора — нефелометра.

Рассматривая относительную важность факторов, способствующих загрязнению атмосферы в городских районах, следует указать, что, как правило, наиболее важным из них является рассеяние света аэрозолями b_{sp}, величина которого обычно составляет $(1 \div 5)\ 10^{-4}\ м^{-1}$.

Имеется ряд данных и для величины коэффициента ослабления при поглощении света частицами в атмосферных условиях. В Анг-

лии в сороковых годах нашего столетия, когда в атмосфере присутствовали частицы, входящие в состав дыма, зольной пыли и т. п., было определено [6], что ослабление света вследствие поглощения было примерно таким же, как и вследствие рассеяния. В настоящее время, когда использование угля ограничено и принимаются другие меры по охране окружающей среды, коэффициент ослабления вследствие поглощения твердыми частицами b_{ap}, вероятно, составляет 10—20 % от b_{sp}, т. е. равен $(5 \div 10) \times (5 \div 10) \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$. В случае поглощения света газообразным NO_2 при его концентрации 0,1 млн$^{-1}$ для видимости в 16 км наблюдается увеличение коэффициента ослабления света на 10—20 % [7]; значения b_{ag} обычно составляют $(5 \div 10) \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$. Коэффициент рэлеевского рассеяния b_r равен $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$ при длине волны 0,5 мкм [8]. При подстановке этой величины в уравнение видимости получают: $V = (3{,}9/1{,}5) \cdot 10^5 = 260$ км.

В случае типичных для городских районов условий при достаточно большой видимости, составляющей 30 км, величина коэффициента ослабления, рассчитанная из уравнения Кошмидера, составит $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ м$^{-1}$. Таким образом, в реальных условиях в городских районах величина рэлеевского рассеяния не превышает 10 % от суммарного рассеяния. Хотя рэлеевское рассеяние происходит во всех случаях, его нельзя считать важным фактором, воздействующим на видимость. Аналогичным образом в большинстве случаев относительно невелика роль и двух других членов, связанных с поглощением. Хотя при более сильном загрязнении атмосферы величина поглощения возрастает, исследования показали, что даже в условиях Лос-Анджелеса лишь в 20—30 % всех рассмотренных случаев NO_2 играл важную роль в суммарной величине коэффициента экстинкции в атмосфере [9].

2.3. Видимость в районах с чистым воздухом

Хотя рэлеевское рассеяние в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на видимость в загрязненной атмосфере, тем не менее в США, да и в других странах, существуют районы, в которых видимость определяется одновременно рассеянием на аэрозолях и молекулярным рассеянием. В США такие ситуации характерны для отдаленных западных и юго-западных районов, в которых интенсивно развивается промышленность и увеличиваются выбросы в атмосферу. Это такие штаты, как Вайоминг, Аризона, Юта. В этих районах, где видимость часто равна 130 км, составляющая, связанная с рэлеевским рассеянием, становится основной в величине коэффициента ослабления в атмосфере. На метеорологической станции в Винслоу, штат Аризона, величина видимости нередко равна 130 км и более. В этих условиях при использовании уравнения Кошмидера в виде: $V = 3{,}9/(b_r + b_{sp})$, где $b_r = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$ и $V = 130$ км, получается значение $b_{sp} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$.

Таким образом, лишь не более половины ослабления связано с рассеянием на частицах; остальная часть определяется рэлеевским рассеянием.

В работе [10] описаны возможные последствия выброса загрязнений в атмосферу в районах с очень чистым воздухом. Полученные данные о величине коэффициента экстинкции и соотношении масс частиц показывают, что нерэлеевский показатель экстинкции, равный $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$ (что характерно для районов с чистым воздухом), достигается при концентрации в атмосфере 30 мкг/м^3 почвенной пыли, 35 мкг/м^3 зольной пыли, 1,2 мкг/м^3 частиц сульфатов или 1,6 мкг/м^3 сажи. Как будет показано ниже, большая интенсивность ослабления света частицами сульфатов и сажи связана с субмикрометровыми размерами этих частиц. Приведенный пример показывает, что в районах с чистым воздухом уже очень малые концентрации загрязнений приводят к заметному изменению видимости.

2.4. Рассеяние на частицах

Теория этого вида рассеяния впервые построена Ми [11], получившим математические уравнения, описывающие рассеяние света для случая, когда размеры частиц имеют тот же порядок, что и длина световой волны. Он, в частности, показал, что рассеяние на частицах b_{sp} зависит от площади поперечного сечения частицы $b_{sp} = K\pi r^2$, где K — коэффициент эффективности рассеяния, зависящий от природы частицы; при его умножении на площадь поперечного сечения получается величина интенсивности рассеяния. Для достаточно больших частиц $K = 2$, а для некоторых частиц определенных размеров в субмикрометровой области $K = 6$. Таким образом, интенсивность рассеяния может превышать величину, которая ожидается на основании представлений о площади поперечного сечения частицы. Это связано с тем, что рассеяние частицей обусловлено не только тем, что свет проходит через нее, а затем рассеивается и диспергируется, но и тем, что, проходя в непосредственной близости от частицы, свет подвергается диффракции на ее краях. При соответствующих значениях длины волны, размера частицы и показателя преломления материала влияние данной частицы может распространяться на площадь, в несколько раз превышающую фактическую площадь поперечного сечения частицы. Такое превышение наблюдается для частиц субмикрометровых размеров: 0,1—1 мкм; степень его зависит от показателя преломления, природы частицы и длины волны падающего света.

Если $b_{sp} = K\pi r^2$ представляет собой экстинкцию для единичной частицы, то при умножении ее на число частиц N (при условии, что все частицы одинаковы) получают рассеяние в объеме, содержащем N одинаковых частиц: $b_{sp} = NK\pi r^2$.

Если частицы имеют разные размеры и для них характерны разные значения K, то функция рассеяния получается путем суммирования по всем частицам:

$$b_{sp} = \sum_{i=1}^{n} N_i K_i \pi r^2 .$$

При определении функции рассеяния в атмосфере в действительности измеряют интегральное рассеяние, т. е. суммируют рассеяние всеми частицами, поскольку атмосфера представляет собой гетерогенный аэрозоль с большим числом частиц различных типов, разных размеров и с разными показателями преломления. Коэффициент K сложным образом зависит от размеров и показателя преломления частиц, а также от длины волны падающего света. Расчетные значения для различных составов приведены в ряде работ, например [4, 12, 13].

Суммарная интенсивность рассеяния является также функцией величины угла между направлением падающего света и зрительным путем наблюдателя. Природа такой зависимости описана в работе [12], причем указывается, что важное значение имеет отношение величины частицы к длине волны падающего света. В случае относительно малых частиц (диаметром менее 10 % длины волны), т. е. для рэлеевской области, рассеяние происходит как в направлении падающего света, так и в противоположном направлении. В случае несколько более крупных частиц (диаметром $\sim$1/4 длины волны) величина суммарного рассеяния возрастает, причем увеличивается интенсивность рассеяния в прямом направлении. В случае частиц, диаметр которых превышает длину волны света, наблюдается дальнейшее увеличение суммарного рассеяния, а также доли света, рассеиваемого в прямом направлении. Рассеяние в направлении, перпендикулярном падающему световому лучу, согласно [12], практически во всех случаях меньше, чем рассеяние в прямом или обратном направлении для любых соотношений между размерами частиц и длиной световой волны. Таким образом, при изменении угла между падающим световым лучом и направлением зрительного пути наблюдается изменение интенсивности рассеяния.

При загрязнении атмосферы наибольшее значение имеет рассеяние в прямом направлении. Иными словами, если наблюдатель смотрит в направлении солнца — обычного источника освещения, то рассеяние света атмосферным аэрозолем имеет максимальное значение. При максимальном рассеянии по зрительному пути видимость будет минимальна. В то же время, если наблюдатель смотрит в направлении, противоположном солнцу, при той же концентрации загрязнений в атмосфере и тех же количествах и природе частиц, видимость может быть намного лучше. Таким образом, визуальное наблюдение в различных направлениях от заданной точки позволяет сделать вывод о том, что концентрация

загрязнений максимальна в направлении к солнцу и минимальна в противоположном направлении; такое явление в основном определяется угловой зависимостью интенсивности рассеяния.

Угловое рассеяние — важный фактор при оценке непрозрачности дымовых столбов; визуальные наблюдения в этом случае все еще сохраняют свое большое значение [7]. До сих пор используется визуальная шкала непрозрачности дымовых столбов, предложенная Рингельманом, хотя многие считают необходимым прекратить ее использование. Если наблюдатель проводит оценку дымового столба, для которого характерно рассеяние в прямом направлении, т. е. если солнце находится за дымовым столбом, то степень непрозрачности будет завышенной. Таким образом, в законодательных актах, которые касаются загрязнения атмосферы и в которых используется шкала Рингельмана, должно содержаться уточнение, а именно: при определении непрозрачности дымовых столбов солнце должно находиться за наблюдателем. Тогда рассеяние света в прямом направлении не будет оказывать слишком большого влияния на результаты наблюдений.

Следует отметить и другое обстоятельство, связанное с рассеянием света по теории Ми. Поскольку частицы малых размеров, например субмикрометровые, способны увеличивать степень рассеяния, бытует мнение о том, что «малые частицы оказывают более сильное воздействие на видимость, чем крупные». Однако это утверждение справедливо только в том случае, если масса малых частиц сопоставима с массой гораздо более крупных частиц. Единица массы вещества, превращенного в частицы субмикрометровых размеров, повлияет на видимость больше, чем равная масса частиц размером 10—30 мкм. Таким образом, эффективное сечение для малых частиц больше не только вследствие более высоких значений K, но и из-за иного соотношения объем/площадь. Следствием зависимости между массой аэрозоля и экстинкцией является то, что при данной массе видимость максимально ограничена при частицах размером менее микрометра. В случае воды наиболее эффективны в этом отношении частицы размером 0,6—0,8 мкм. Для некоторых материалов соответствующий размер еще меньше — до 0,3 мкм [7]. Показатель преломления вещества также служит важным фактором, оказывающим влияние на величину максимального ограничения видимости.

Таким образом, утверждение о том, что максимальное ограничение видимости связано в основном с малыми, а не с крупными частицами справедливо только в тех случаях, когда рассматриваются одинаковые массы материала. При условии, что в обоих случаях одинаково количество частиц, нетрудно показать, что пыльный вихрь или туман, в которых частицы имеют относительно большие размеры, приводят к сильному ограничению видимости.

2.5. Влияние метеоусловий на видимость

При определении коэффициента экстинкции и величины видимости важным является ряд метеорологических факторов, которые могут влиять на число частиц, присутствующих в атмосфере, и на их размеры. Наиболее существенные из этих факторов три: ветер, высота слоя перемешивания выбросов с атмосферным воздухом и относительная влажность.

Влияние ветра двояко. При относительно низких его скоростях увеличение скорости может приводить к уменьшению концентрации атмосферных загрязнений и рассеянию дымки, т. е. к увеличению видимости. На практике, однако, имеется определенный предел, поскольку при очень высокой скорости ветер начинает захватывать и поднимать пыль и крупные частицы с поверхности земли. В результате видимость может ухудшиться. На рис. 1, заимствованном из работы [7], приведена зависимость по данным [14]. Как и следовало ожидать, видимость возрастает при увеличении скорости ветра до ~32 км/ч; для более высоких скоростей ветра характерно значительное снижение видимости, связанное с пылением.

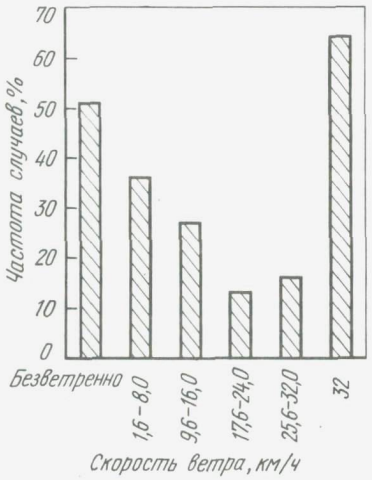


Рис. 1. Зависимость частоты случаев наблюдения, при которых видимость составляет менее 16 км, от скорости ветра; г. Бэкерсфилд, штат Калифорния, 7.30—17.30, май, июль, сентябрь, ноябрь, 1948—1957 гг. [14]

Высота слоя перемешивания выбросов с атмосферным воздухом, т. е. расстояние, на протяжении которого играют активную роль возникающие у поверхности земли конвективные или механические турбулентные течения, также оказывает влияние на концентрацию загрязняющих веществ, генерируемых на поверхности. При прочих равных условиях чем интенсивнее перемешивание и чем на большей высоте оно происходит, тем меньше концентрация твердых частиц и тем выше видимость.

Природа воздействия относительной влажности более сложна, поскольку она связана с химическим воздействием на материал частиц, присутствующих в атмосфере. Многие загрязняющие материалы, а также частицы природных аэрозолей гигроскопичны — они поглощают воду, причем частицы увеличиваются в размерах. Многие из частиц начинают проявлять гигроскопические свойства и размягчаться при относительной влажности 70—80 % [15]. Так, морская соль в лабораторных условиях начинает быстро набухать при влажности около 72 %. Морская соль является

одним из компонентов естественного аэрозоля, радиус и площадь поперечного сечения частиц которого возрастают при увеличении относительной влажности сверх 72 %. В результате из частиц может возникнуть плотная дымка еще до того, как произойдет полное насыщение с образованием настоящего тумана или водяных капель. В законодательных актах, в которых приводятся критерии определения видимости, как правило, указывается, что ее можно рассматривать как показатель степени загрязненности атмосферы только при относительной влажности менее 70 %.

Предельные значения, при которых проявляется гигроскопичность, характерны для всех материалов, за исключением серной кислоты.

Аэрозоль серной кислоты в атмосфере обычно образуется в результате окисления диоксида серы SO_2, возникающего, в частности, при сжигании топлива. Размер частиц аэрозоля непрерывно возрастает с повышением относительной влажности. Таким образом, атмосферный аэрозоль является гигроскопичной системой, характеризующейся кривой гигроскопичности, не имеющей точки перелома. Зависимость является непрерывной, и равновесный размер частиц определяется величиной относительной влажности [15].

Следовательно, рассматривая продукты окисления SO_2, образующегося при сжигании серусодержащего топлива, необходимо принимать во внимание все реально возможные значения относительной влажности. В этом случае нельзя ограничиваться тем, чтобы установить выше или ниже 70 % относительная влажность.

Метеорологические факторы, которые способствуют увеличению концентрации загрязняющих веществ, приводя к ухудшению видимости в региональном масштабе, связаны с медленно перемещающимися областями высокого давления, или антициклонами. Для этих систем характерны относительно малые скорости ветра, поскольку отсутствуют значительные перепады давления. Высота слоя перемешивания, как правило, уменьшается вследствие инверсий в приповерхностном слое. Кроме того, отсутствие облачности способствует протеканию фотохимических реакций с участием загрязняющих веществ; если антициклон зарождается в южной части США или над Мексиканским заливом, то воздух характеризуется высокой относительной влажностью. По всем этим причинам видимость в районах, занятых антициклонами, как правило, снижается. Ниже приведены некоторые примеры.

В различных районах США климатические особенности поразному влияют на видимость. Аэрозоли одного и того же состава оказывают разное воздействие, например, в условиях жаркого климата с высокой влажностью на юге США и при низкой влажности, характерной, например, для штата Аризона. Климатологические исследования свидетельствуют о том, что медленно

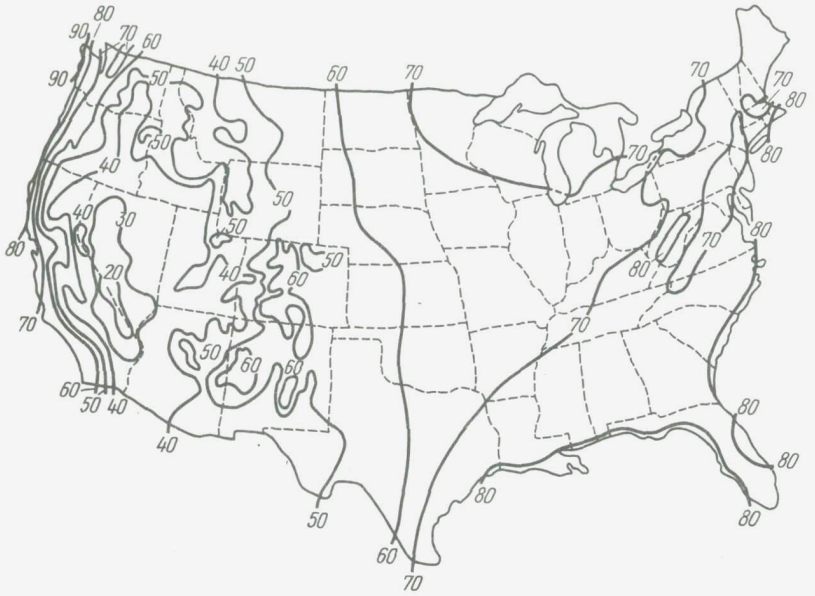


Рис. 2. Распределение средних значений относительной влажности (в процентах) в США для июля [16]

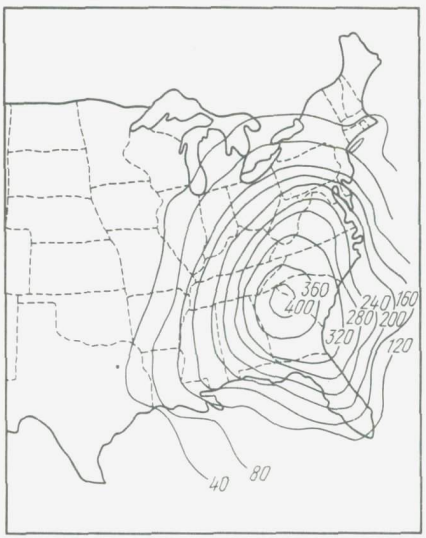


Рис. 3. Общее число дней, в которые наблюдался застой воздушных масс (1936—1965 гг.). При подсчете учитывались периоды застоя, продолжавшиеся четверо суток и более [17]

перемещающиеся циклоны более часто возникают в юго-восточных штатах, чем в других районах США.

Рассмотренные положения иллюстрируются рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены данные о средних значениях относительной влажности на территории США в июле [16]. В восточной и южной части страны имеются большие районы, в которых среднее значение относительной влажности составляет 70—80 %. К западу от Скалистых гор величина относительной влажности, как правило, менее 50 %; исключение составляет узкая прибрежная полоса. На рис. 3 приведены данные о числе дней затишья, для которых характерна неподвижность воздушной массы за 1936—1965 гг. по данным [17]. При расчете учитывались периоды антициклонного застоя, продолжавшиеся четверо суток и более; рассматривались районы, расположенные к востоку от Скалистых гор. Очевидно, что такие погодные ситуации, способствующие сильному загрязнению атмосферы, наиболее характерны для юго-восточных штатов.

2.6. Влияние атмосферных загрязнений на цветность

Под действием атмосферных загрязнений может изменяться цвет воздушной среды. Основную роль в этом играет поглощение света диоксидом азота. Поскольку это газообразное вещество поглощает в сине-зеленой области спектра, проходящий свет окрашивается в желто-красные тона. Отсюда пространство, заполненное NO_2, при освещении приобретает красновато-коричневую или желто-красно-коричневую окраску. В ряде работ, в частности [9], обсуждается вопрос о том, в какой степени наличие NO_2 служит причиной возникновения коричневой дымки, типичной для многих городских районов. Подобная окраска не обязательно связана с NO_2, она может быть обусловлена и рассеянием света на мелких твердых частицах, имеющих субмикрометровые размеры.

Для точного решения вопроса о происхождении коричневой дымки необходимо определение концентраций загрязняющих веществ. Как было сказано выше, измерения концентрации NO_2 в Лос-Анджелесе [9] показали, что примерно в 20—30 % случаев (от общего числа дней, в которые проводились измерения) поглощение света NO_2 играло более существенную роль, чем рассеяние на частицах аэрозоля. Диоксид азота может также способствовать окрашиванию облаков, содержащих загрязнения. Как показали расчеты, проведенные в [7], коричневая окраска должна появляться при довольно высоких концентрациях NO_2, порядка 0,25 млн$^{-1}$. Законодательством о качестве воздуха в Калифорнии, первом штате, в котором были введены требования к ограничению содержания NO_2, предельная концентрация сначала была установлена равной 0,25 млн$^{-1}$, т. е. соответствующей величине, при которой должно происходить заметное изменение цветности. Целесообразность определения предельной концентрации в связи с изменением цветности является, однако, предметом дискуссии.

2.7. Источники данных о видимости

Почти все имеющиеся в мире данные о видимости получены в результате наблюдений, проводимых службами погоды в разных странах. Поскольку метеорологические наблюдения в глобальном масштабе имеют очень большое значение для авиационного сообщения, большинство данных о видимости относится к районам местонахождения аэропортов; в связи с этим имеющиеся данные лишь ограниченно применимы для анализа ситуаций с загрязнением атмосферы в городских районах, учитывая, что аэропорты, как правило, достаточно удалены от городских центров.

Данные о видимости являются составной частью официальных метеорологических данных, поэтому доступ к ним осуществляется по официальным каналам. В США все метеорологические данные, включая данные о видимости, хранятся в Национальном климатическом центре Национального управления по исследованию океанов и атмосферы в г. Эшвилл, штат Северная Каролина. Сведения о результатах наблюдений и различные статистические сводки могут быть получены из этого источника. В Канаде соответствующие данные могут быть получены через канадскую Службу окружающей среды, г. Оттава. Отделения национальной метеорологической службы, как правило, располагаются в крупных аэропортах и в случае затруднений с получением необходимых данных эти отделения могут, вероятно, оказать помощь.

2.8. Анализ данных о видимости

В настоящей главе детально не рассматриваются многочисленные данные о видимости, приведенные в литературе по метеорологии и загрязнению атмосферы, тем не менее авторам представляется полезным кратко проанализировать некоторые результаты. Все большее число данных в последнее время публикуется в технических журналах. Наиболее известные из них (издаваемые на английском языке): Atmospheric Environment; Journal of the Air Pollution Control Association, Journal of Applied Meteorology.

Климатологические данные о видимости при оценке загрязнения атмосферы анализируют двумя основными способами. Согласно первому из них, данные отдельных метеорологических станций за длительный период подвергают статистическому анализу и выявляют тенденции к изменениям, которые могут коррелировать с выбросом загрязнений в атмосферу. Для каждого из городов и районов страны установлены параметры, по которым осуществляют исследование. Согласно второму методу, проводят региональную оценку данных о видимости, приводимых в ежедневных синоптических погодных картах, и для каждого отдельного случая изучают образование, перенос и исчезновение загрязнений в воздушной массе данного региона.

2.8.1. Изучение тенденций изменения климата

Оценка видимости и определение тенденций изменения загрязненности атмосферы на отдельных метеорологических станциях и в региональных группах станций практикуется уже в течение многих лет. В работе [14] анализируются данные для трех городов штата Калифорния за период от середины 30-х до конца 50-х годов. Для городов Сакраменто и Бэкерсфилд наблюдалась тенденция к уменьшению видимости при наличии ветра со стороны города. Для Лос-Анджелеса уменьшение видимости было характерно для периода 1932—1947 гг., а в 1948—1959 гг., т. е. когда происходило интенсивное образование фотохимического смога, величина видимости существенно не изменялась.

Особый интерес представляет метод, предложенный в работе [14] для анализа данных о видимости. Помимо линейных зависимостей, характеризующих тенденции, используется такой параметр, как число наблюдений в году, при которых значение видимости попадает в определенный интервал, например 0—15; 15—30 км и т. д. Изменение этого числа и сдвиг частоты от одной группы значений к другой могут быть найдены из линейных графических зависимостей. Авторы считают, что получаемые значения «сохранения частот» в большинстве случаев можно использовать для характеристики тенденции изменения видимости на данной станции.

После 1960 г. аналогичное исследование было проведено с использованием данных 28 метеорологических станций в аэропортах [18], причем основное внимание было уделено анализу данных о видимости менее 10 км, полученных в течение двух периодов времени с интервалом 15—20 лет. В исследование были включены те станции, местоположение которых существенно не изменялось, вследствие чего данные предыдущего и последующего периодов можно считать сопоставимыми. Проводилось сравнение месячных частот за два периода — как правило, 1930—1938 и 1955—1961 гг.; общее число обрабатываемых наборов месячных данных для всех станций составило 336. Из общего числа только в 89 случаях, или 26 %, в период 1955—1961 гг. наблюдалось уменьшение видимости и только в 13 случаях было зарегистрировано более чем 10 %-ное увеличение числа наблюдений, при которых видимость составляла менее 10 км.

Указанные данные, относящиеся к довоенному и послевоенному периодам, свидетельствуют скорее о некотором улучшении, чем об ухудшении видимости, однако анализ данных более позднего времени свидетельствует о начале нового цикла ухудшения. В качестве примера можно привести работу [19], в которой рассмотрены данные о видимости в г. Акрон, штат Огайо; г. Лексингтон, штат Кентукки и в г. Мемфис, штат Теннесси за период 1962—1969 гг. Во всех трех указанных городах частота регистра-

ции видимости менее 10 км за период 1966—1969 гг. была выше, чем в 1962—1965 гг.

Поскольку в последнее время был остро поставлен вопрос об ухудшении видимости из-за загрязнения атмосферы, исследования тенденций изменения видимости в США приняли весьма широкий размах. В работе [20] рассмотрены долгосрочные тенденции (за 25 лет — с 1950 по 1975 гг.) в северо-восточных районах США. Полученные результаты также позволяют сделать вывод о том, что видимость улучшалась с конца 40-х до середины 50-х годов, так как в это время заметно снизилось значение угля для отопления домов и в качестве горючего на транспорте. С середины 50-х годов в городских районах наблюдалось незначительное, около 5 %, снижение видимости, в то же время в сельских местностях эта величина была заметно выше — от 10 до 40 %. Согласно [20], за период 1950—1970 гг. произошло также изменение в зависимости величины видимости от времени года. Если раньше для лета и осени была характерна относительно хорошая видимость, то в 70-х гг. в эти сезоны происходило наиболее значительное ухудшение ее. Этот эффект особенно заметно был выражен в южных районах. Его причиной авторы считают наличие выбросов, содержащих SO_2, из которых образуются аэрозоли, содержащие сульфаты.

2.8.2. Изучение региональных синоптических данных о видимости

После катастрофического загрязнения воздуха в г. Донора, штат Пенсильвания, в октябре 1948 г. и смога в декабре 1952 г. в Лондоне такие случаи привлекают все большее внимание; сильное загрязнение возможно в разных районах и связано с воздействием застойных или медленно движущихся атмосферных масс при высоких давлениях в атмосфере.

Особенно часто местное ухудшение видимости наблюдалось в районах Среднего Запада, в частности в Долине Огайо, что связано с большим числом источников загрязнений на единицу площади в этой части США. Одно из первых описаний факта катастрофического загрязнения атмосферы приведено в работе [21]; описанный случай произошел в августе 1970 г. Схемы из этой работы приведены на рис. 4—6. На рис. 4 показаны районы, бывшие источником загрязнения атмосферы и расположенные в Долине Огайо, а также районы, находящиеся на Великих Равнинах, в которых наблюдалось загрязнение. Некоторые рассчитанные в работе траектории ветра приведены на рис. 5. Расчеты выполнены для скорости ветра на высоте около 1,5 км от поверхности и охватывают период продолжительностью 4 сут. Полученные траектории в основном имеют вид, характерный для циклонов, а не для антициклонов. Это объясняется тем, что через южные штаты — севернее Техаса и Оклахомы — перемещалась небольшая область низкого давления, в то время как Долина Огайо и

Рис. 4. Местоположение источников загрязнения и загрязненных районов; 8—11 августа 1979 г. [21]:
1 — загрязненные участки; *2* — районы, в которых расположены источники загрязнения

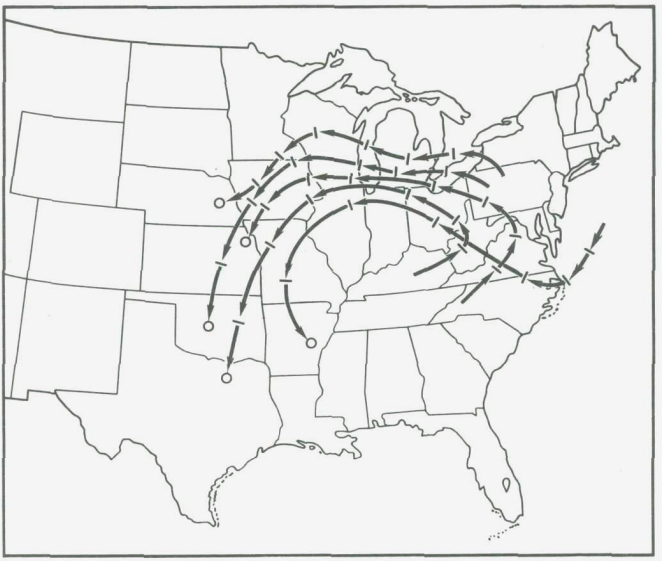


Рис. 5. Траектории ветра на высоте около 1,5 км в период от 0 ч 8 августа до 12.00 ч 11 августа 1970 г. (по Гринвичу). Черточки соответствуют промежутку времени в 12 ч [21]

северная часть Великих Равнин находились в области высокого давления, т. е. в области антициклона. На рис. 6 показана адвекция «видимой границы загрязненности» за указанный период. Положение границы определялось станциями Национальной метеорологической службы по уменьшению видимости, вызванному дымом и плотной дымкой. Перемещение границы, находившейся 5 августа в штате Иллинойс, в район штатов Техас и Оклахома к 10 августа согласуется с данными о траекториях ветра (рис. 5).

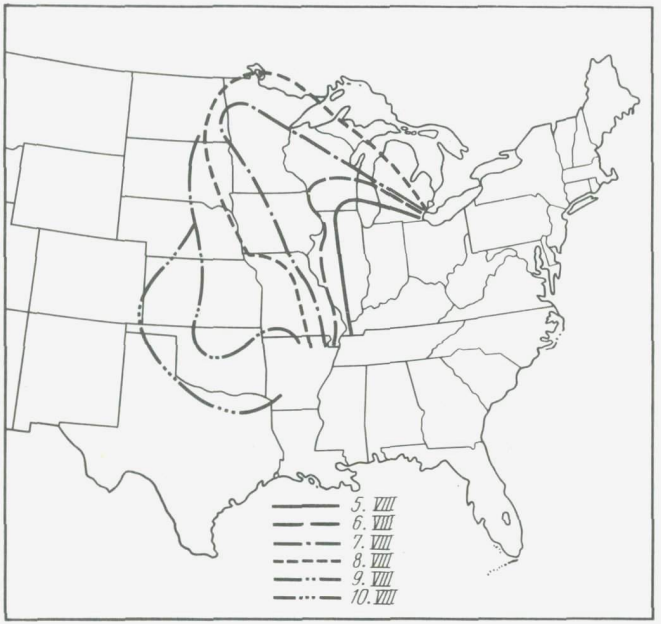


Рис. 6. Перемещение «границы загрязненности» с 24-ч интервалом от 18.00 ч 5 августа до 18.00 ч 10 августа 1970 г. (по Гринвичу) [21]

Многочисленные данные о случаях резкого ухудшения видимости приводятся и в других исследованиях. Так, в работе [22] описано сильное загрязнение атмосферы с ухудшением видимости в период с 25 июня по 5 июля 1975 г., когда на больших площадях в полдень она составляла менее 5 км. Накапливание загрязнений можно было визуально наблюдать над Великими озерами 27 июля, на большей части Долины Огайо 3 июля, а затем в штатах Джорджия и Флорида 5 июля 1975 г. Согласно [23], интенсивность загрязнения была настолько велика, что за данным случаем можно было наблюдать с метеорологического спутника.

2.9. Методы измерения видимости

2.9.1. Визуальные наблюдения

Как уже было сказано, данные о видимости, обычно приводимые метеорологической службой, представляют собой результат оценки

так называемого преобладающего значения видимости и получаются путем сопоставления яркости неба на линии горизонта и ориентиров, имеющихся на данной метеорологической станции. Получаемые таким образом данные сообщаются в сводках погоды. Преобладающее значение видимости определяется как значение видимости, которое достигается или превышается на протяжении по меньшей мере половины всей линии горизонта (по кругу). Таким образом, при получении стандартных данных не проводится усреднения, и на результат может не оказать никакого влияния наличие сектора низкой видимости, связанной, например, с образованием дыма, до тех пор, пока этот сектор не составит значительную часть всего кругового горизонта. В отдельных исследованиях, конечно, имеется возможность проводить специальные наблюдения с использованием стандартизованных визуальных методов. Более подробно они рассматриваются например в работах [7, 24], а также приводятся в официальных руководствах, например в циркуляре N Национальной службы погоды США.

2.9.2. Фотометрические измерения

Поскольку оценка видимости может быть связана с контрастностью объекта-ориентира относительно неба на линии горизонта, измерение этой контрастности с помощью специальных инструментов можно использовать для определения видимости. Для этого имеется ряд таких инструментов.

Фотометр для измерения видимости — это прибор для определения яркости в поле зрения на некотором расстоянии от наблюдателя. Используя специальную систему линз, поле зрения можно ограничить таким образом, чтобы в нем полностью помещался ориентир, имеющий не слишком большие размеры; затем с помощью фотометрического датчика определяют кажущуюся яркость изображения. Таким образом, получают ряд последовательных измерений яркости ориентира и неба вокруг него. Для самых темных ориентиров контрастность между ориентиром и небом на линии горизонта C_0 может быть принята равной —1; расстояние до ориентира x известно. Отсюда можно найти коэффициент ослабления в атмосфере между датчиком и ориентиром b по формуле $C = -C_0 e^{-bx}$. Полученное значение b можно использовать для расчета кажущейся видимости при заданном значении пороговой контрастности. Если ее величину принимают равной 2 %, то формула для расчета будет такой же, как приведенная выше: $V = 3{,}9/b$. На практике может оказаться целесообразным использовать несколько ориентиров, расположенных на данном зрительном пути, поскольку атмосфера может быть негомогенной, а также возможны определенные проблемы, связанные с величиной пороговой чувствительности применяемого инструмента.

В работе [25] сопоставляются результаты фотометрических измерений и данные о преобладающем значении видимости,

полученные визуальным путем, для районов Среднего Запада при низких и умеренных видимостях. Между визуальными и фотометрическими данными наблюдается хорошая корреляция. Применение фотометрического метода ограничивается, естественно, светлым временем суток.

2.9.3. Фотографические методы

Фотографические методы позволяют измерить кажущуюся контрастность ориентира и могут быть применены для определения видимости. Один из первых вариантов измерительной системы описан в работе [26]. Суть фотографических методов та же, что телефотометрических, только для регистрации яркости изображения используется фотографическая пленка. На одном кадре пленки можно получить изображение нескольких ориентиров и горизонта. При использовании фотографических методов очень большое значение имеет высокая точность и тщательность на всех стадиях обработки фотопленки и при измерении плотности изображения. В работе [25] описаны методы, использовавшиеся при исследовании видимости в районах Среднего Запада. При сопоставлении данных, полученных фотографическим методом, и результатов визуального определения преобладающего значения видимости наблюдалась удовлетворительная корреляция, однако разброс был более значительным, чем при использовании метода фотометрии. Это обстоятельство было связано с накоплением случайных ошибок при осуществлении сложного процесса обработки фотопленки и оценки результатов.

2.9.4. Измерители прозрачности

В измерителях прозрачности фотометрический датчик используется для измерения кажущейся интенсивности источника света, расположенного на известном расстоянии от наблюдателя. С помощью полученной величины можно рассчитать видимость, для чего используют калибровочные данные, полученные в ясные дни. Большинство измерителей прозрачности используется для обнаружения тумана в аэропортах, и они не предназначены для определения характеристик видимости при загрязнении атмосферы. Разработаны системы измерителей прозрачности с лазерными источниками света, которые применяются для научных исследований.

2.9.5. Измерения рассеяния

Выше подчеркивалась особая важность ослабления света в атмосфере, связанного с рассеянием, которое характеризуется коэффициентом b_{SCAT}. Рассеяние в определенном объеме воздуха довольно легко измерить методом нефелометрии. С использованием полученного значения b_{SCAT} величину видимости можно

рассчитать по формуле $V = 3{,}9/b$, если отсутствует значительное поглощение света и можно принять, что $b_{SCAT} = b$.

В продаже имеются нефелометры для исследования загрязнений атмосферы; схема такого прибора представлена на рис. 7. Более подробно конструкция описана в [27]. В процессе работы нефелометр интегрирует рассеяние света по углу от $\sim 8°$ в прямом направлении до 170° в обратном направлении. Интегрирующий нефелометр можно калибровать по известной величине рэлеевского рассеяния для чистого газа, например CO_2, при замене газа соответствующим образцом воздуха.

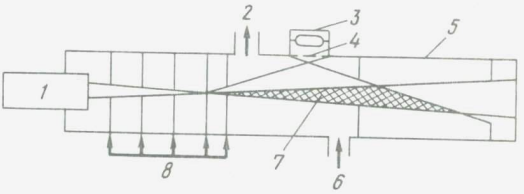


Рис. 7. Схема интегрирующего нефелометра [15]: *1* — вакуумный фотоэлемент; *2* — выход аэрозоля; *3* — источник света; *4* — опаловое стекло; *5* — светофильтр; *6* — вход аэрозоля; *7* — рассеивающий объем; *8* — коллимирующие диафрагмы

В ряде работ, например [28, 29], сообщается об удовлетворительной корреляции коэффициента рассеяния в городской атмосфере, определенного методом нефелометрии, и данных о локальной видимости. Однако, согласно более поздней работе [25], касающейся методов измерения видимости в сельских районах Среднего Запада, корреляция величин, полученных методом нефелометрии, и результатов визуального определения преобладающего значения видимости, не может считаться удовлетворительной. Во всех экспериментах здесь видимость, определенная методом нефелометрии, была выше, чем визуально наблюдаемая. Этот факт был объяснен влажностью окружающей среды, что может приводить к недоучету крупных влажных частиц или к высыханию частиц во входной части прибора [25]. В присутствии гигроскопичных частиц в коэффициенте ослабления важную роль играет компонента, связанная с поглощением света. Поэтому нефелометрические определения, учитывающие только коэффициент рассеяния, приводят к получению завышенных результатов в подобных ситуациях.

Нефелометр удобно использовать для непрерывной регистрации компоненты коэффициента ослабления, связанной с рассеянием. При этом во многих районах (городских и сельских) может быть получена хорошая оценка преобладающего значения видимости, что имеет определенное практическое значение. Однако присутствие в атмосфере крупных частиц и/или высокая влажность (более 60 %), обусловливают заниженную величину коэффициента ослабления, получаемую при нефелометрических определениях, а следовательно, завышенную величину видимости.

3. ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА ВЫПАДЕНИЕ ОСАДКОВ

3.1. Вводные замечания

Отрицать важное значение видимости как эстетического фактора невозможно, тем не менее ухудшение ее под влиянием атмосферных загрязнений не приводит к достаточно серьезным долгосрочным воздействиям. Однако в других случаях долгосрочные воздействия возможны. Одним из примеров может служить влияние загрязняющих веществ на выпадение атмосферных осадков. Следует отметить, что климатический цикл выпадения осадков имеет жизненно важное значение для всего человечества. Крупномасштабные воздействия на процесс выпадения осадков могут привести к очень серьезным последствиям. Проявлением подобных воздействий, получившим достаточно широкое распространение, является выпадение дождей, имеющих низкие значения pH — так называемых кислотных. Изменение значения pH осадков может вызвать многие серьезные проблемы, связанные с биосферой; анализ этих проблем на количественном уровне представляет в настоящее время область интенсивных исследований.

В настоящем разделе рассматриваются воздействия загрязняющих веществ, приводящие к изменениям в процессе выпадения осадков, в том числе и к изменениям в механизмах их образования. Приводятся результаты некоторых классических исследований, однако, как и в разделе о видимости, все имеющиеся данные не по этому вопросу детально не обсуждаются.

3.2. Конденсация и образование осадков

В нижних слоях атмосферы постоянно присутствуют водяные пары. При насыщении воздуха водяными парами происходит их конденсация. Если температуры достаточно высоки, то конденсация приводит к образованию небольших капель воды; при низких температурах образуются кристаллики льда; процесс их образования в науке об атмосфере называется сублимацией. В случае достаточного насыщения атмосферы влагой процесс конденсации или сублимации происходит на поверхности мелких частиц, выполняющих роль зародышей. Механизмы образования частиц различны в зависимости от температуры, а также при образовании льда и жидкости. Процессы конденсации с последующим образованием осадков по характеру возможного воздействия атмосферных загрязнений на механизм можно разделить на те, которые протекают в теплых облаках, и те, которые протекают в холодных облаках. Эти типы процессов рассматриваются ниже.

3.2.1. Конденсация и образование осадков в теплых облаках

В тех случаях, когда насыщение воздуха достигается при температурах выше точки замерзания, на поверхности зародышей начинается конденсация воды. Эти облачные ядра (ОЯК) играют

очень важную роль в процессе конденсации. Согласно данным [30], ОЯК обычно представляют собой растворимые гигроскопичные соли; как правило, их концентрация в атмосфере составляет от одного до нескольких сотен в 1 $см^3$. Типичной для окружающей атмосферы концентрацией считают 100 ОЯК/$см^3$. Необходимо отметить, что общая концентрация аэрозолей обычно во много раз превышает концентрацию ОЯК и что частицы, присутствующие в пыли или в атмосферной дымке не рассматриваются в качестве активных центров атмосферных процессов конденсации. Здесь часто возникают недоразумения, поскольку суммарную концентрацию аэрозолей во многих случаях обозначают как концентрацию «центров конденсации»; это связано с тем, что подсчет числа таких центров с использованием счетчика частиц Айткена проводится при высоком пересыщении. Более правильно обозначать фракцию мелких частиц атмосферных аэрозолей (диаметром менее 0,1 мкм) как «ядра Айткена». Таким образом, имеющиеся ОЯК включаются в величину концентрации ядер Айткена, однако в большинстве случаев ОЯК составляют лишь малую часть от общей концентрации аэрозоля в атмосфере.

В условиях насыщения на ОЯК образуются капли, и облако становится видимым; чем большее количество водяного пара конденсируется и чем больше образуется капель, тем больше размеры облака. Типичный размер капель в облаке составляет несколько десятков микрометров, и такие размеры недостаточны для выпадения в виде осадков; обычно выпадение их начинается, когда капли имеют величину порядка миллиметров. Увеличение размеров капель вследствие конденсации происходит недостаточно быстро для того, чтобы получить частицы, способные к выпадению. Однако осадки из облака водяных капель выпадают лишь тогда, когда в нем содержатся капли самых разных размеров, что обусловлено соответствующим широким интервалом размеров присутствующих ОЯК. В этих условиях более крупные частицы движутся по направлению к маленьким каплям и сталкиваются с ними; в результате столкновения и коагуляции происходит рост капель за счет мелких. Этот процесс можно рассматривать как цепную реакцию, поскольку, достигая больших размеров, капли распадаются под действием аэродинамических воздействий с образованием капелек, размеры которых позволяют им быть центрами соударения для дальнейшего образования капель, способных к выпадению в виде осадков. Наличие турбулентности в облаке увеличивает вероятность столкновения между крупными и мелкими каплями. Этот процесс называется «теплым», потому что частицы в основном находятся в жидком виде, а лед не образуется.

Атмосферные загрязнения могут воздействовать на процесс в теплом облаке как минимум двумя путями [30]. Во-первых, дополнительное введение мелких гигроскопичных частиц в облако может привести к увеличению концентрации ОЯК и тем самым интенсифицировать образование капель в облаке. Однако увели-

чение количества капель будет компенсироваться уменьшением их размеров, поскольку весь водяной пар будет распределяться на большее число частиц. Исследования кучевых облаков, находящихся над океаном, с относительно малым числом ОЯК и над поверхностью суши, в которых больше ОЯК, показали, что облака с более высокой концентрацией ОЯК имеют капли меньших размеров [30]. Увеличение числа маленьких капель в большинстве случаев снижает эффективность процесса образования осадков. Второй путь воздействия, более или менее противоположный первому, связан с тем, что атмосферные загрязнения могут приводить к увеличению числа крупных ОЯК. Благодаря этому более эффективен механизм образования осадков за счет столкновения. Таким образом, присутствие атмосферных загрязнений в принципе может и ускорять и замедлять образование осадков. Результаты исследования ряда конкретных ситуаций не всегда согласуются между собой — иногда процесс образования осадков интенсифицируется, а иногда замедляется. Некоторые примеры и обсуждение зависимости процесса образования осадков от выброса в атмосферу загрязнений содержатся в работах [7, 30].

3.2.2. Процессы в холодных облаках

Холодное облако состоит из частиц льда или из смеси льдинок и капель. Образование осадков в холодных облачных системах происходит принципиально по-иному, чем в теплых облаках. Процесс в холодных облаках часто связывают с именами Бержерона и Финдайзена — двух европейских метеорологов, которые впервые описали его механизм в 30-х годах нашего столетия [30]. Этот механизм основан на некоторых особенностях физического поведения частиц воды в атмосфере. Во-первых, капли воды могут быть переохлаждены до столь низких температур, как —40 °С, до того, как в атмосферных условиях начнется замерзание и образование частиц льда. Во-вторых, существует разница в давлении паров и, следовательно, градиент влажности между соседними эквитемпературными поверхностями переохлажденной воды и льда. Наличие градиента обусловливает перенос пара от переохлажденной жидкости и приводит к росту поверхности льда. В-третьих, для образования частиц льда за счет непосредственной сублимации водяных паров или в результате замерзания капель переохлажденной жидкости необходимо наличие зародышей, обладающих специальными свойствами. Обычно их называют ядрами замерзания или ледяными ядрами (ЛЯ). В-четвертых, концентрация ЛЯ в атмосфере обычно составляет около 10^{-3}/см^3, и поэтому число переохлажденных капель, образующихся на ОЯК, может превосходить число частиц льда, образующихся на ЛЯ, в 10^5 раз. Однако, поскольку водяной пар может переноситься с переохлажденных капель на частицы льда, масса последних может быстро увеличиваться, размер частиц возрастет и образуются кристаллы

льда. В результате агломерации нескольких кристаллов образуются снежные хлопья, а если снег попадает в слой теплого воздуха, то частицы тают и выпадает дождь.

В принципе, атмосферные загрязнения могут воздействовать на процесс образования осадков в холодных облаках теми же путями, что и в теплых облаках, т. е. увеличивать концентрацию ЛЯ. В действительности такое увеличение является целью операций по рассеиванию облаков, необходимых для изменения погодных условий. При небольшом увеличении числа ЛЯ, которое имеет место, например, при рассеивании облаков, можно ожидать интенсификации процесса образования осадков вследствие увеличения скорости накопления частиц с размерами, необходимыми для выпадения. Однако при очень сильном увеличении числа ЛЯ может произойти «перезасев», когда образуется избыточное число частиц льда и вероятность образования частиц требуемых размеров уменьшается. Хотя такое явление и может наблюдаться в системах холодных облаков, нет никаких прямых данных о том, что оно связано с присутствием загрязнений в городской атмосфере. Логично предположить, что для ЛЯ должны быть характерны очень специфические химические свойства или, по крайней мере, кристаллическая структура, которые обусловливают их необычность. При изучении выбросов сталеплавильных заводов в Австралии [31] не было замечено увеличения числа ЛЯ в дымовых шлейфах, сносимых ветром вниз. Такого увеличения не наблюдалось и в дымовых шлейфах сталеплавильных и других заводов в северо-западной части тихоокеанского побережья США [32]. Согласно [33], для районов с загрязненной атмосферой вблизи Лос-Анджелеса не характерны повышенные содержания ЛЯ; их концентрация даже несколько уменьшена.

3.3. Химические процессы, протекающие при образовании осадков в облаках

Влияние на химические процессы, протекающие при образовании осадков, которое связано с захватом загрязнителей каплями и частицами осадков, является, вероятно, намного более важным, чем любое из воздействий на механизмы образования осадков, описанные выше. Основной эффект, по-видимому, состоит в снижении величины pH осадков вследствие накопления кислых соединений.

Вовлечение загрязняющих веществ в процесс образования осадков в облаке может происходить за счет диффузии загрязнений к каплям. Этот процесс называется внутриоблачное вымывание вследствие значительной длительности контакта, которая может достигаться в облаке; этот механизм, по-видимому, является наиболее важным для захвата загрязнений, особенно тогда, когда загрязнения достаточно равномерно распределены в атмосфере, например, при ветре, направленном вниз относительно источ-

ника. В тех случаях, когда осадки проходят через загрязненный слой атмосферы, процесс накопления загрязнений носит название подоблачного вымывания. Этот процесс может играть существенную роль при наличии сильно загрязненных слоев вблизи поверхности; при хорошем перемешивании в атмосфере эффективность этого процесса значительно снижается. Подробное обсуждение обоих рассмотренных процессов захвата загрязнений проведено в работе [34].

Возможность изменения природы химических процессов, протекающих при образовании осадков, представляет собой потен-

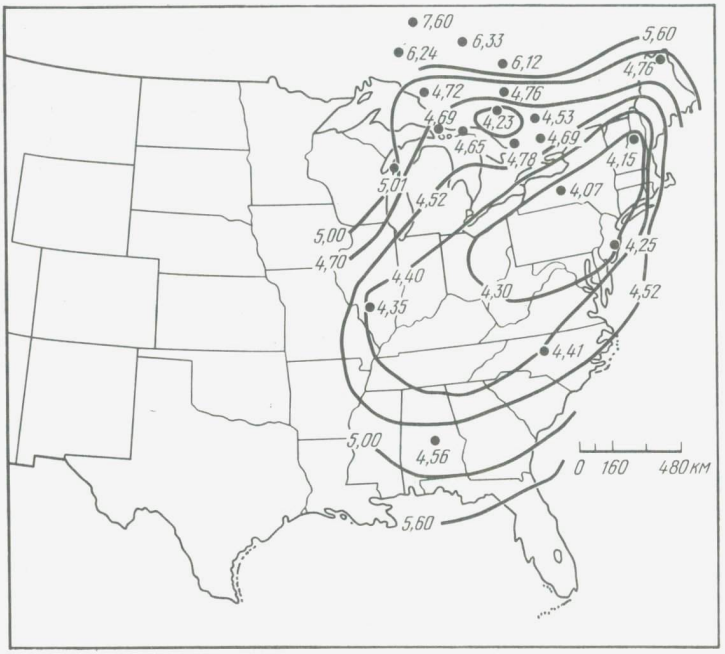


Рис. 8. Значения pH осадков, выпадавших в течение 1972—1973 гг. [35]

циальную опасность для биосферы, обусловленную нежелательными изменениями в водных экологических системах и в экосистемах суши. На рис. 8, заимствованном из работы [35], приведены средние значения величины pH осадков, выпадавших в различных районах США в 1972—1973 гг. Существование области с относительно низким pH осадков на северо-востоке, включающей также юго-восточную часть Канады, часто связывают с долгосрочным воздействием промышленных выбросов предприятий, особенно расположенных в Долине Огайо (штаты Огайо, Индиана, Иллинойс и Кентукки), на химические процессы, протекающие при образовании осадков. Согласно [36], эта проблема стала особенно серьезной в последние несколько десятилетий. Изменение

величины pH может быть связано с присутствием самых разных веществ, однако наиболее важными загрязнениями являются оксиды серы и азота. Серусодержащие газовые выбросы могут привести к накоплению в осадках как газообразного SO_2, так и сульфатов или серной кислоты в виде аэрозоля. В результате кислотность осадков значительно возрастает. По оценкам [37], около половины всей серы, поступающей в атмосферу с выбросами типичной электростанции на Среднем Западе, удаляется из атмосферы с осадками. В северо-восточных районах США считается, что снижение величины pH примерно на 2/3 связано с выбросом серусодержащих загрязнений; оставшаяся часть обусловлена выбросом соединений, содержащих азот. Оксиды азота, в частности NO и NO_2, в атмосфере окисляются в нитраты и HNO_3, в результате накопления которых в осадках происходит уменьшение pH.

Впервые с проблемой выпадения осадков, с низким pH, столкнулись в Скандинавии в конце 60-х годов нашего века. По вполне понятным причинам это явление очень скоро получило название «кислотный дождь». Причиной явления, наблюдавшегося в Скандинавии, по-видимому, было значительное увеличение выбросов серусодержащих загрязнений в других частях Европы, хотя определенную роль играли и местные выбросы. По-видимому, вопрос о величине pH осадков более детально исследовался в Европе, чем в Северной Америке, где этой проблемой стали серьезно заниматься только в конце 70-х годов. Очевидно, что во многих районах повышенная кислотность осадков не оказывает значительного влияния на свойства почв и воды, поскольку значительная буферная способность почвы позволяет компенсировать изменения pH осадков. Вероятно, такая буферная способность характерна для органогенных почв с глубоким пахотным слоем. Однако маломощные ледниковые почвы, характерные, например, для Новой Англии и Скандинавии, не обладают достаточной буферной способностью. В этом случае осадки с низким значением pH могут привести к изменениям в почве, что, в свою очередь, может вызвать изменение pH и химического состава воды в водоемах. Химические изменения в почве и в воде служат потенциальными источниками возможных изменений в биосфере. Хотя имеющиеся данные и не являются достаточно полными, можно предположить, что указанное явление весьма широко распространено.

4. ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В ГЛОБАЛЬНОМ МАСШТАБЕ

4.1. Вводные замечания

Влияние загрязняющих веществ на характеристики атмосферы, обсуждавшееся в предыдущих разделах, можно отнести к эффектам, проявляющимся в малом масштабе. Видимость является

прежде всего местной проблемой, лишь в некоторых случаях имеющей значение на региональном уровне; проблема изменения природы химических процессов при образовании осадков является региональной. Однако в некоторых случаях влияние атмосферных загрязнений может проявляться в гораздо больших масштабах; в принципе оно может приобрести и глобальные масштабы. К крупномасштабным проблемам относятся влияние увеличения концентрации CO_2 в атмосфере, возможное изменение климата вследствие образования многочисленных аэрозольных слоев, а также накопление в атмосфере органических галогенсодержащих соединений с низкой реакционной способностью, таких как фторированные углеводороды. Возможное влияние этих факторов кратко обсуждается в настоящем разделе.

4.2. Влияние CO_2, содержащегося в атмосфере

С начала промышленной революции в результате антропогенной деятельности в атмосфере постепенно происходит увеличение содержания CO_2; прежде всего оно связано со сжиганием угле-

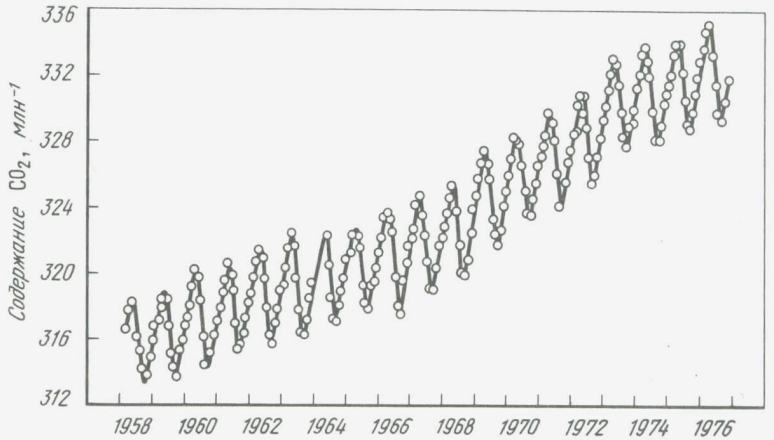


Рис. 9. Изменение содержания CO_2 в атмосфере за период 1958—1976 гг. Измерения проведены К. Д. Килингом в обсерватории Мауна Лоа [38]

родсодержащего топлива. Концентрацию CO_2 в атмосфере начали определять с конца XIX в; в то время она составляла 290 млн$^{-1}$, что, вероятно, близко к значению, наблюдавшемуся до начала индустриализации. С тех пор концентрация CO_2 постоянно возрастала, что иллюстрируется данными рис. 9 [38]. По данным, полученным начиная с середины 50-х годов XX в., в настоящее время скорость увеличения концентрации CO_2 близка к 1 млн$^{-1}$ в год; в конце 70-х годов концентрация CO_2 в земной атмосфере составляла около 340 млн$^{-1}$. Следовательно, около половины всего количества CO_2, образующегося в результате

сжигания топлива, остается в атмосфере. Обычно считают, что другая половина переходит в состав биомассы Земли или поглощается океаном.

Опасность увеличения содержания CO_2 в атмосфере связана с тем, что CO_2 играет важную роль в регулировании режима теплового излучения Земли. При увеличении содержания CO_2 можно ожидать повышения средней температуры Земли, хотя зависимость между этими параметрами достаточно сложная. Было проведено большое число сложных модельных исследований по этой проблеме. Их результаты, как сообщается в обобщающей работе [39], позволяют сделать вывод, что примерное удвоение содержания CO_2 произойдет около 2040 г, в результате чего средняя температура планеты возрастет на 2 или 3 °С. В полярных районах повышение температуры может превысить данные значения в несколько раз. Считается вероятным, что около 2000 г. содержание CO_2 будет составлять $\sim$400 млн$^{-1}$, что вызовет повышение средней температуры на 1 °С, причем также с более значительным повышением в полярных областях.

Проблема влияния антропогенной деятельности на изменения температуры все еще находится в стадии обсуждения. Конечно, нельзя сводить это воздействие просто к «подъему температуры в термостате», поскольку глобальное распределение температур связано с перемещением атмосферных масс, например со штормами в зимнее время. Содержание водяного пара также может измениться при изменении температуры. Таким образом, конечным результатом изменения концентрации CO_2 в атмосфере могут стать сложные климатические процессы, связанные с изменением как температуры, так и процессов образования осадков.

4.3. Влияние аэрозолей, присутствующих в атмосфере

В ряде работ, в частности в работе [40], высказывается предположение о том, что обширные слои дымки, возникающие при застое больших масс воздуха, также способны воздействовать на климат. При обсуждении проблемы видимости было указано на то, что частицы аэрозоля в атмосфере могут приводить к снижению интенсивности солнечного излучения из-за потерь, связанных как с рассеянием, так и с поглощением света. В зависимости от соотношения интенсивностей рассеяния и поглощения и от альбедо земной поверхности аэрозоли типичных атмосферных загрязнений могут приводить либо к охлаждению, либо к нагреванию [41].

В работе [40] особое внимание уделено способности атмосферных аэрозолей рассеивать излучение и сделан вывод о том, что в аэрозолях региональных воздушных масс присутствуют частицы сульфатов главным образом субмикрометровых размеров. Расчеты свидетельствуют о том, что потери вследствие рассеяния излучения могут привести к снижению температуры региональ-

ных воздушных масс на 1 °С. Распространение такого регионального явления на достаточно большие территории может привести к определенным изменениям и в глобальном масштабе. Хотя, согласно [42], не имеется достоверных данных о значительном увеличении содержания аэрозолей, связанных с деятельностью человека, в глобальном масштабе, в то же время нельзя утверждать, что возможные региональные воздействия не могут влиять на глобальный баланс излучения.

4.4. Влияние фторированных углеводородов и других «нереакционноспособных» материалов

В течение многих лет один из основных принципов атмосферной химии заключался в делении всех химических соединений на два основных класса — реакционноспособные и нереакционноспособные. При этом считалось, что нереакционными соединениями, такими как фторсодержащие углеводороды, можно пренебречь при оценке возможных антропогенных воздействий на атмосферу. Однако модельные исследования возможного действия фторированных углеводородов Фреон-11 и Фреон-12 на озонный слой стратосферы [43] показали, что под действием ультрафиолетового излучения в стратосфере эти соединения распадаются, что может привести к интенсификации процесса разрушения озона. Согласно приведенным в 1979 г. данным Национальной академии наук США [44], содержание озона может снизиться на 5—10 %. В работе [44] также обсуждаются возможные последствия этого явления; одним из наиболее серьезных из них является увеличение вероятности заболевания раком кожи. Кроме того, не исключены изменения в биосфере и в климате всей планеты.

Фторированные углеводороды попадают в атмосферу с выбросами, возникающими при использовании различных фторсодержащих продуктов. Такие выбросы редко улавливаются или регламентируются, поскольку данные вещества нетоксичны и негорючи. Наиболее широкое применение эти соединения находят при заполнении баллонов с различными аэрозольными составами; их использование при этом во многих случаях регулируется специальными правилами. Однако фторированные углеводороды все еще часто применяют в охлаждающих системах и в некоторых промышленных процессах, поэтому их выброс в атмосферу весьма широко распространен и наблюдается во всех районах земного шара.

В последние годы скорость изменения концентрации фторированных углеводородов в атмосфере составила около 10 % в год. На рис. 10 приведены данные об изменении концентрации соединений Фреон-11 и Фреон-12 в Северном и Южном полушариях за 1975—1980 гг. [45]. Экстраполируя эти данные на последующий период, можно ожидать дальнейшего снижения скорости прироста, связанного с законодательным ограничением использования фто-

рированных углеводородов в аэрозольных упаковках. Различия в концентрациях, определенных в Северном полушарии (г. Пульман, штат Вашингтон, 47° с. ш.) и в Антарктиде, связаны с тем, что для атмосферного обмена между полушариями требуется 1—2 года, а 90 % или даже более от общего количества фторированных углеводородов выбрасывается в атмосферу в Северном полушарии, вероятно, даже севернее 30° с. ш.

Впервые данные о концентрации фторсодержащих углеводородов в атмосфере были приведены в работе [46]. С тех пор был предпринят ряд попыток идентификации и мониторинга галогенированных углеводородов в атмосфере. Была проведена идентификация довольно большого числа соединений (см. [47]); наиболее важными из них, по-видимому, являются тетрахлорид углерода CCl_4 и метилхлороформ CH_3CCl_3. Наличие обоих соединений, очевидно, связано с деятельностью человека. Обычные концентрации CCl_4 составляют 125—130 частей на 10^{12}; в течение нескольких лет эти концентрации практически не изменились. В то же время наблюдался быстрый рост концентрации CH_3CCl_3 — около 20—30 % ежегодно, что связано со значительным расширением использования этого продукта. Такое расширение обусловлено тем, что указанный растворитель обладает незначительной фотохимической активностью и потому считался безопасным для использования, даже при наличии фотохимического смога в городских районах; в связи с этим CH_3CCl_3 во многих случаях заменил более реакционноспособные растворители. Однако присутствие CH_3CCl_3 может оказывать долгосрочное воздействие на озонный слой стратосферы вследствие протекания химических реакций того же типа, что характерны для Фреона-11 и Фреона-12.

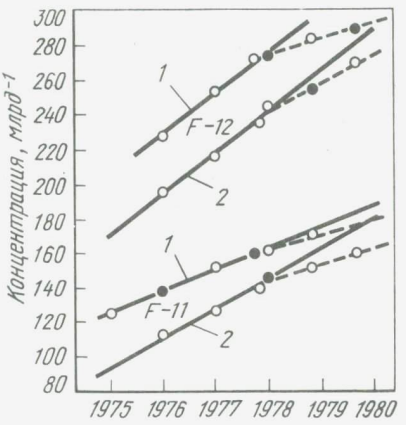


Рис. 10. Изменение содержания фторированных углеводородов $F = 11$ и $F = 12$ за период 1975—1980 гг. (данные за январь) в Антарктике и в г. Пульман, штат Вашингтон [45]:
1 — Пульман; *2* — Антарктика

С точки зрения метеорологии загрязнения достаточно медленно диффундируют из тропосферы в озонный слой стратосферы, находящийся на высоте 20—50 км. Вследствие высокого сопротивления стратосферы вертикальному перемещению загрязнений время переноса измеряется годами. В связи с этим в работе [44] указывается, что наиболее серьезные воздействия на озонный слой ожидаются не ранее 90-х годов. В то же время основной проблемой следует считать не ответ на вопрос, могут или не могут осуществиться такие воздействия, а то, как наилучшим образом избежать их, поскольку возможные последствия очень серьезны.

Таким образом, можно полагать целесообразным уже в настоящее время ужесточить контроль за содержанием галогенсодержащих углеводородов.

На озонный слой может воздействовать и другое соединение — оксид азота N_2O, который постоянно присутствует в атмосфере. Он образуется в биосфере и разрушается в озонном слое, приводя к разрушению озона [34, 48]. За длительный период времени в озонном слое выработалась адаптация к такой ситуации. Однако недавно высказано предположение о том, что интенсификация применения азотных удобрений в сельском хозяйстве может привести к увеличению концентрации N_2O в атмосфере, в результате чего изменится содержание озона. В настоящее время исследования, проводимые в небольших масштабах, свидетельствуют о некотором увеличении выделения N_2O из почвы при более интенсивном применении удобрений. Однако данные по мониторингу N_2O в атмосфере позволяют сделать вывод, что в настоящее время нет заметных изменений в концентрации N_2O как во времени, так и в различных географических районах.

5. НЕКОТОРЫЕ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В атмосфере происходит перенос загрязнений от источников к рецепторам. Она и сама может выполнять роль рецептора, поскольку ее характеристики могут ухудшаться под действием загрязнений.

Для рядовых граждан визуально обнаруживаемые эффекты уже давно служат качественными показателями степени загрязнения атмосферы. В настоящее время в связи с переносом загрязнений на большие расстояния ухудшение видимости наблюдается не только в городах, но часто и в местностях, значительно удаленных от городов. В связи с этим не только в США, но и в других индустриальных странах проблеме загрязнения атмосферы уделяется все более серьезное внимание. Воздействие загрязнений на видимость в основном ухудшает эстетические показатели, хотя в некоторых случаях возможен и значительный экономический ущерб.

Для борьбы с загрязнениями важно понимать природу ухудшения видимости под их воздействием. Такое понимание облегчает разработку наиболее эффективных программ борьбы с выбросами. Оно особенно необходимо и в связи с тем, что проблемы ухудшения видимости становятся очевидными только при удалении от источника загрязнений на определенное расстояние.

Другие виды воздействия загрязнений на качество атмосферы — изменение pH, процессов образования осадков и химических процессов с участием следовых количеств веществ — как правило, остаются незамеченными рядовыми жителями. Однако от этого указанные воздействия не перестают быть реальностью, их необходимо изучать и учитывать при разработке методов защиты

атмосферы. Так, в целях замедления темпов накопления в атмосфере CO_2 может возникнуть необходимость в подавлении выбросов CO_2, образующихся при сгорании топлива. В настоящее время обращают внимание даже на выбросы в атмосферу относительно малых количеств материалов, которые ранее считались безвредными. Это связано с тем, что было установлено вредное воздействие фторсодержащих углеводородов на озонный слой.

При разработке методов борьбы с загрязнениями и выработке стратегии этой борьбы необходимо учитывать все возможности вредных воздействий на атмосферу и на происходящие в ней процессы. Тот факт, что наличие таких воздействий не всегда можно определить визуально или по немедленно возникающим последствиям, особенно подчеркивает необходимость понимания механизма этих воздействий.

Глава 5

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Знание физических и химических свойств газообразных загрязнений атмосферы является основой для понимания механизма их образования и превращений в атмосфере, для разработки чувствительных и точных методов аналитического определения и в конечном счете для создания эффективных, экономичных методов борьбы с загрязнением и выработки правильной стратегии этой борьбы. В настоящей главе рассматриваются физические свойства газообразных загрязняющих веществ и описываются химические процессы, приводящие к их образованию, а также методы, применяемые для аналитического определения этих веществ и борьбы с загрязнениями. Химические превращения, происходящие в атмосфере, подробно рассмотрены в главе 35. Поскольку количество загрязняющего вещества в атмосфере определяет выбор методов подавления и способов измерения, будут также приведены данные о содержании различных загрязняющих веществ.

Основными загрязняющими веществами, содержание которых в атмосфере регламентируется стандартами качества воздуха, являются диоксид серы (SO_2), оксиды азота (NO и NO_2), монооксид углерода (CO) и газообразные углеводороды (HC) [1—4]. Среди других загрязнений, непосредственно выбрасываемых в атмосферу, можно упомянуть триоксид серы (SO_3), соединения восстановленной серы, такие как сероводород (H_2S) и сероуглерод (CS_2), аммиак (NH_3), отдельные углеводороды, такие как бензол (C_6H_6), а также различные галогенсодержащие газы, в том числе

хлорфторуглероды, фторид водорода (HF), хлорид водорода (HCl) и винилхлорид (CH_2CHCl).

Существует три основных источника образования газообразных загрязнений: сжигание горючих материалов, промышленные производственные процессы и природные источники. В результате сжигания топлива в США образуется 78 % диоксида серы от общего его количества [5]. По оценке [6], только 0,6 % серусодержащих загрязнений на северо-востоке США образуется из природных источников. Углеводороды, опасность появления которых связана с тем, что они являются промежуточными продуктами в процессе образования озона, поступают в атмосферу при сжигании топлива и при переработке нефтепродуктов. Кроме того, многие углеводороды выделяются в процессе роста и разложения растений [7]. По оценкам [8], из природных источников во всем мире ежегодно выделяется 117 млн. т углеводородов, а из антропогенных источников 100 млн. т. Однако углеводороды, присутствующие в атмосфере городов, в основном представляют собой продукты сгорания [9].

2. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

В земной коре сера распространена главным образом в виде сульфидов металлов, в океане — в виде сульфатов; в атмосфере присутствуют диоксид серы, сероводород, а также сульфаты в виде аэрозоля. В почвах в основном находятся органические соединения восстановленной серы. Глобальный цикл химических превращений серы включает окисление сульфидов до сульфатов в процессах выветривания, микробиологическое восстановление сульфатов в органические сульфиды и окисление последних в атмосфере до диоксида серы, а затем до сульфатов, образующих аэрозоли.

2.1. Физические свойства и распространенность соединений серы

2.1.1. Диоксид серы

При нормальных условиях газообразными оксидами являются диоксид серы (SO_2) и триоксид серы (SO_3). Хотя известно или предполагается существование других оксидов серы SO, S_2O, $(SO)_2$, SOO, а также полимерных оксидов S_mO_n, $(SO_3)_n$. Из них лишь очень реакционноспособный монооксид SO может играть заметную роль в химии серусодержащих загрязнений атмосферы.

Диоксид серы представляет собой бесцветный газ с раздражающим острым запахом. Он не взрывается и не воспламеняется. Пороговая концентрация, при которой 50 % испытуемых начинают различать его запах, составляет 1000 млн$^{-1}$ [10]. Диоксид серы может быть определен на вкус при содержании 0,3—1 млн$^{-1}$. Он очень хорошо растворяется в воде (10,5 г/100 мл при 20 °С),

ТАБЛИЦА 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

	SO_2	SO_3	H_2S	CH_3SH
Молекулярная масса, г	64,06	80,10	34,08	48,10
Температура плавления, °С	—75,5	16,77 (α) 62,2 (γ)	—85,6	—121,0
Температура кипения, °С	—10,2	44,8	—60,75	5,96
Критическая температура, °С	—157,12	218,8	100,4	196,8
Критическое давление, ат	77,7	83,8	88,9	71,4
Плотность, г/мл (жидк)	1,46	1,992	0,993	0,896 (0 °С)
» г/л (газ)	2,93 (0 °С)	—	1,53	2; 14 (15 °С)
Растворимость (H_2O)	10,5 г/100 г (20 °С)	Образование H_2SO_4	0,34 г/100 г (25 °С)	2,40 г/100 г (15 °С)
Длина связи, Å	1,43	1,43	1,35	—
Энергия связи, ккал/моль	131	—	90	88 (S—H)
Давление пара (жидк), атм	2,34 (21 °С)	—	17,14	0,748 (21 °С)
ΔH_f^0, ккал/моль	—70,96	—	4,80	—
Удельная теплота C_v, кал/(град·моль)	9,51	—	6,53	21,13 (C_p)
Пороговая концентрация по запаху, млн$^{-1}$	1000—5000	—	0,9—8,5	0,6—40,0
Вязкость, сП	0,01242 (18 °С)	—	0,01166 (0 °С)	—

* $\lg P = a + b/T - cT + dT^2$; $a = 12{,}07540$; $b = 1867{,}52$; $c = 1{,}5865 \cdot 10^{-2}$; $d = 1{,}5574 \cdot 10^{-5}$.

что позволяет использовать промывку газов в скрубберах и способствует быстрому образованию серной кислоты в водяных каплях. Физические свойства SO_2 представлены в табл. 1.

Длина связи S—O в диоксиде серы составляет 1,432 Å, а угол между связями O—S—O равен 119,5 °. Молекула SO_2 полярна, величина дипольного момента 1,62*D*. В виде готовой продукции SO_2 получают либо сжиганием элементарной серы, либо сжиганием H_2S, содержащегося в природном газе, либо кислородным обжигом сульфидов металлов или их сплавлением с оксидами металлов. Сырьем для этих процессов являются пирит (FeS_2), магнитный колчедан (FeS), медный колчедан ($CuFeS_2$) и цинковая обманка (ZnS). Диоксид серы прежде всего используется в качестве сырья в производстве серной кислоты. Его используют также для получения сульфитов, дитионитов и сульфохлорированных производных углеводородов, в качестве отбеливающего, дезинфицирующего и консервирующего средства. Постоянно ведется работа по применению SO_2 для получения новых продуктов, ос-

новными из которых являются сернистые асфальты, серусодержащие пены, полимеры и пластмассы.

По оценкам [11], концентрация SO_2 как загрязняющего вещества в глобальном масштабе составляет 0,04—6 млн$^{-1}$. В то же время максимальные концентрации в городских районах могут изменяться от 0,26 млн$^{-1}$ в Сан-Франциско до 1,69 млн$^{-1}$ в Чикаго [12]. Согласно [13], в восточных районах США наблюдается тенденция к уменьшению концентрации SO_2, что объясняется сокращением его выбросов в атмосферу.

Большое количество оценок касается относительной влажности источников поступления SO_2 в атмосферу. Ниже приведены данные о выбросах SO_x в США в 1970 г. [14], млн. т/год (% от общего качества):

Транспортные средства	1,0 (2,89)
Сжигание топлива в стационарных установках	26,5 (76,52)
Отходы промышленных производств:	
бумажная промышленность	0,077 (0,22)
производство карбида кальция	0,002 (0,01)
производство серной кислоты	0,474 (1,37)
производство серы по Клаусу	0,875 (2,53)
производство кокса	0,474 (1,37)
Нефтепереработка:	
жидкофазный каталитический крекинг	0,354 (1,02)
термический крекинг	0,005 (0,01)
Производство цветных металлов:	
медь	3,57 (10,31)
цинк и свинец	0,9 (2,60)
Переработка твердых отходов	0,1 (0,29)
Сжигание в сельском хозяйстве	0,1 (0,29)
Сжигание угольных отходов	0,2 (0,58)
Всего	34,63 (100,00)

Как видно из приведенных данных, стационарные источники, связанные с процессом сжигания, дают в США 76 % SO_x (90 % SO_2 и 10 % SO_3) от общего количества выбросов; металлургические предприятия и нефтеперерабатывающие заводы являются источниками еще 19 % SO_x. Оставшееся количество загрязнений образуется в результате работы автомобильного транспорта, производства серной кислоты и кокса, а также вследствие лесных пожаров. Основными природными источниками SO_2 в мировом масштабе являются вулканы и геотермальные источники, ежегодные выбросы загрязнения из которых составляют 3 млн. т [11]. В процессе мощного извержения вулкана Сант-Хеленс в штате Вашингтон в мае 1980 г. в атмосферу в течение нескольких часов поступало 9 кг/с SO_2 [15].

2.1.2. Триоксид серы

Триоксид серы образуется вместе с SO_2 при сжигании серы в количестве 1—10 % от SO_2. В атмосфере время жизни SO_3 очень мало (10^{-6} с), так как он быстро реагирует с парами воды, обра-

зуя серную кислоту. Физические свойства SO_3 приведены в табл. 1. В газовой фазе SO_3 существует в виде мономерных молекул с длиной связи S—O 1,43 Å и углом между связями O—S—O, равным 120°. Вследствие симметрии планарной молекулы триоксида серы дипольный момент его равен нулю.

Триоксид серы представляет собой бесцветный газ; в промышленности его получают каталитическим окислением SO_2; хранят SO_3 в жидком виде или в виде олеума (25 % SO_3 в H_2SO_4). Роль триоксида серы в атмосфере определяется быстрым превращением в H_2SO_4. Определение SO_3 в воздухе является сложной процедурой; данные о его содержании в окружающей атмосфере отсутствуют.

2.1.3. Сероводород

Сероводород представляет собой бесцветный горючий высокотоксичный газ, имеющий характерный запах тухлых яиц. Физические свойства H_2S приведены в табл. 1. Во всех состояниях его молекула изогнута, причем угол между связями составляет 92,3°, а длина связи S—H 1,35 Å.

Сероводород в больших количествах образуется в природе в результате процессов биологического разложения, деятельности вулканов и геотермальных источников. Он является основным сернистым соединением, попадающим в атмосферу из природных источников. Вследствие относительно быстрого окисления в диоксид серы сероводород можно рассматривать как один из значительных природных источников SO_2.

Антропогенными источниками H_2S являются заводы по производству крафтцеллюлозы, установки по очистке природного газа и нефтепродуктов, коксовые печи и предприятия, производящие искусственный шелк и нейлон. Поскольку H_2S отличается сильным запахом, на этих предприятиях обычно предусматривается превращение H_2S в серную кислоту или в элементарную серу.

Согласно оценкам, время жизни H_2S в атмосфере составляет 1 день, а средняя концентрация в нормальных условиях равна 6 мкг/м^3. Средние значения в городской атмосфере — от 3,0 мкг/м^3 в г. Нью-Йорке до 390 мкг/м^3 в г. Хьюстон, штат Техас [12].

2.1.4. Соединения восстановленной серы

Сера в восстановленном состоянии попадает в атмосферу из природных и антропогенных источников не только в виде сероводорода, но и в виде сульфида углерода (CS), карбонилсульфида (COS), дисульфида углерода (CS_2) и различных органических сульфидов и дисульфидов (RSH, RSR, RS_2R, где R — алкильные группы C_1—C_5). Как правило, меркаптаны и сульфиды C_1 представляют собой сильно пахнущие газы (COS — исключение).

Они способны к целому ряду окислительных реакций, которые протекают в атмосфере. Физические свойства метилмеркаптана приведены в табл. 1. Пороговые концентрации по запаху для газообразных соединений восстановленной серы достаточно низкие, например 0,1 млрд$^{-1}$ для диметилсульфида CH_3SCH_3 [10].

Источниками соединений восстановленной серы являются процессы биологического разложения и деятельность геотермальных источников. Антропогенные источники те же, что и для H_2S. Время жизни различных сернистых соединений в атмосфере изменяется от менее чем 3 ч для метилмеркаптана до почти 2 лет для карбонилсульфида [12]. Концентрации этих газов в атмосфере трудно определимы, и данных об этом в литературе очень мало [16].

2.2. Механизм образования

2.2.1. Сжигание

При сжигании топлива, в котором присутствуют остаточные количества органических и неорганических сульфидов, сера превращается в SO_2 и SO_3, которые выделяются в атмосферу. При сжигании угля образуется около 70 % от общего количества SO_2, поступающего в атмосферу во всем мире. Содержание серы в угле в зависимости от месторождения изменяется в очень широких пределах. Обычно массовая доля серы в угле составляет 1,0—4,0 % [17]. Отношение количества неорганических и органических сульфидов в углях изменяется от 4 : 1 до 1 : 3 при среднем отношении около 2 : 1. Неорганическая сера присутствует в основном в виде дисульфидов и сульфатов. После измельчения угля определенная часть этих тяжелых минеральных соединений может быть удалена механическими методами. Органическая сера связана с углеводородной матрицей угля и находится в виде сульфидов и производных тиофена. Точная структура соединений серы, находящихся в угле, изучена недостаточно. Органические соединения серы могут быть удалены из угля только газификацией. В нефти сера в основном содержится в виде меркаптанов, органических сульфидов, циклических соединений, тиофена и полисульфидов. Содержание серы изменяется в широких пределах; обычно оно составляет 0,1—3 % [18].

При нагревании угля происходит испарение органических и в меньшей степени неорганических соединений, причем образуются H_2S, некоторые количества CS_2, COS и примеси производных тиофена, тиолы и органические сульфиды. Механизм сжигания H_2S установлен детально; достаточно подробно известны и механизмы сжигания CS_2 и COS. Очень мало известно о сжигании остальных серусодержащих газов, образующихся в процессе сгорания угля.

Основными стадиями, протекающими при сгорании H_2S, являются превращения H_2S и SO по реакциям:

$$H_2S + O \rightarrow SO + H_2; \quad (1)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O. \quad (2)$$

После израсходования H_2S концентрация атомов O возрастает и происходит образование гидроксильных радикалов

$$O + H_2 \rightarrow OH + H, \quad (3)$$

которые участвуют в дальнейшем окислении соединений серы

$$SO + OH \rightarrow SO_2 + H. \quad (4)$$

Ниже приведены реакции, происходящие при сжигании соединений восстановленной серы [19, 20]:

1. *Реакции сжигания H_2S*

$$H_2S + O_2 \rightarrow HO_2 + SH; \quad (а)$$

$$H_2S + M \rightarrow SH + H + M; \quad (б)$$

$$SH + O_2 \rightarrow OH + SO; \quad (в)$$

$$H_2S + OH \rightarrow SH + H_2O; \quad (г)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O; \quad (д)$$

$$H_2S + O \rightarrow H_2 + SO; \quad (е)$$

$$H_2S + O \rightarrow SH + OH. \quad (ж)$$

2. *Реакции сжигания COS*

Инициирование $\rightarrow$ O; (а)

$$COS + O \rightarrow CO_2 + S; \quad (б)$$

$$COS + O \rightarrow CO + SO; \quad (в)$$

$$S + O_2 \rightarrow SO + O; \quad (г)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O; \quad (д)$$

O $\rightarrow$ обрыв цепи. (е)

3. *Реакции сжигания CS_2*

Инициирование $\rightarrow$ O; (а)

$$CS_2 + O \rightarrow CS + SO; \quad (б)$$

$$CS_2 + O \rightarrow COS + S; \quad (в)$$

$$CS + O \rightarrow CO + S; \quad (г)$$

$$COS + O \rightarrow CO + SO; \quad (д)$$

$$O_2 + SO \rightarrow SO_2 + O; \quad (е)$$

$$O_2 + S \rightarrow SO + O; \quad (ж)$$

$$CS + O_2 \rightarrow CO + SO; \quad (з)$$

$CS_2 + S \rightarrow CS + S_2$; (и)

$S_2 + O \rightarrow SO + S$; (к)

$O \rightarrow$ обрыв цепи.

Исследования процесса сжигания COS показали, что это соединение превращается в CO, SO_2 и CO_2 [20]. Аналогичным образом продуктом сжигания CS_2 является CO, образующийся через промежуточные продукты COS и CS.

Как было сказано выше, триоксид серы представляет важный промежуточный продукт цепного окисления серы, приводящего к образованию серной кислоты и сульфатов. В низких концентрациях (менее 10 % от общего количества выбросов) SO_3 образуется при сжигании в результате реакции

$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$. (5)

При высоких температурах SO_3 может расходоваться по реакциям

$SO_3 + O \rightarrow SO_2 + O_2$; (6)

$SO_3 + H \rightarrow SO_2 + OH$. (7)

Низкое содержание SO_3 в газах, образующихся при сгорании, связано с соотношением скоростей образования и расходования его по приведенным выше реакциям.

2.2.2. Промышленные процессы

Значительные количества оксидов серы выбрасываются в атмосферу при производстве меди, свинца и цинка из сульфидных руд, а также в процессе очистки нефтепродуктов. Большая часть выбросов SO_2 связана со сжиганием топлива в топках для получения необходимого для процесса тепла; выбросы, связанные непосредственно с технологическим процессом, возникают в основном при производстве серы по Клаусу и при регенерации катализаторов крекинга. В процессе производства серной кислоты образуется значительное количество выбросов SO_x в результате сжигания серусодержащего сырья и последующих потерь вследствие превращения в SO_3 и затем в H_2SO_4. В процессе плавки сульфидных руд протекают следующие основные реакции — при производстве меди и железа:

$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$; (8)

$FeS + {}^3/_2O_2 \rightarrow FeO + SO_2$, (9)

при производстве свинца и цинка [21]:

$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$; (10)

$ZnS + {}^3/_2O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$. (11)

Образующиеся газы, содержащие SO_2, обычно используют в качестве сырья для производства серной кислоты и получения элементарной серы. Оксиды серы также возникают в процессе производства бумаги и целлюлозной массы в результате сжигания серусодержащих материалов.

В большинстве процессов сжигания происходит окисление соединений восстановленной серы, в том числе сероводорода и сераорганических газов, до SO_2. Однако число процессов, в которых образуются эти неприятно пахнущие газы, весьма велико. При производстве топливных газов путем карбонизации угля образуются в различных количествах дисульфид углерода, тиофен (C_4H_4S) и карбонилсульфид. При термическом крекинге углеводородов происходит образование сероводорода, например в результате реакции

$$C_4H_9SH \rightarrow C_4H_8 + H_2S. \quad (12)$$

Сероводород также образуется в ряде процессов очистки от сераорганических газов [10]. При каталитическом окислении дисульфида углерода при малых концентрациях O_2 протекают реакции

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + CO_2; \quad (13)$$

$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O. \quad (14)$$

Сероводород может получаться при каталитическом гидрировании соединений восстановленной серы:

$$RSH + H_2 \rightleftarrows RH + H_2S; \quad (15)$$

$$C_4H_4S + 4H_2 \rightleftarrows C_4H_{10} + H_2S; \quad (16)$$

$$CS_2 + 2H_2 \rightleftarrows C + 2H_2S; \quad (17)$$

$$COS + H_2 \rightleftarrows CO + H_2S. \quad (18)$$

При каталитическом гидролизе карбонилсульфида и дисульфида углерода также может образовываться H_2S:

$$CS_2 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2S; \quad (19)$$

$$COS + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2S. \quad (20)$$

Значительные количества сераорганических газов образуются при производстве крафтцеллюлозы. Для растворения целлюлозы древесные опилки вываривают в растворе сульфида и гидроксида натрия. При этом может происходить частичное деметилирование целлюлозы с образованием метилмеркаптана, диметилсульфида и и диметилдисульфида. При упаривании отработанного варочного щелока путем непосредственного контакта с горячими топочными газами происходит образование сероводорода:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2S + Na_2CO_3. \quad (21)$$

Сероводород также образуется в специальной печи для обработки варочного щелока [10].

Дисульфид углерода в основном используется в качестве исходного сырья при производстве вискозного шелка. Целлюлоза взаимодействуют с гидроксидом натрия, а затем с дисульфидом углерода, в результате чего образуется ксантогенат целлюлозы

$$\text{————}CH_2OH + NaOH \rightarrow \text{————}CH_2ONa + H_2O; \quad (22)$$

$$\text{————}CH_2ONa + CS_2 \rightarrow \text{————}CH_2OCSSNa, \quad (23)$$

который затем отфильтровывают, выдерживают и путем выдавливания в кислый раствор получают вискозное волокно [10]. Сульфат натрия и дисульфид углерода являются побочными продуктами на стадии получения волокон.

2.2.3. Механизм образования в природе

В природных условиях сероводород и меркаптаны образуются в результате ферментативного разложения белковых аминокислот [22]. Так, при бактериальном разложении белка образуется цистеин ($HS—CH_2—CHNH_2—COOH$). В свою очередь под действием фермента десульфогидразы цистеин способен распадаться с образованием аммиака и сероводорода в качестве побочных продуктов

$$\underset{\text{Цистеин}}{HS - CH_2CHNH_2 = COOH} \xrightarrow{-NH_3} \underset{\text{Меркаптопировиноградная кислота}}{HS - CH_2 - COCOOH} \xrightarrow{-H_2S}$$

$$\xrightarrow{-H_2S} \underset{\text{Пировиноградная кислота}}{CH_3 - CO - COOH}. \quad (24)$$

Поскольку органические материалы содержат большое количество белков, разложение белков в почве и водоемах под действием бактерий является важным природным источником соединений восстановленной серы [6, 22, 23, 24].

2.3. Химия соединений серы

Диоксид серы окисляет сероводород с образованием элементарной серы по реакции Клауса:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow {}^3/_8S_8 + 2H_2O. \quad (25)$$

Будучи слабым восстановителем, SO_2 образует SO_3 лишь с небольшой скоростью:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows SO_3. \quad (26)$$

Равновесие этой реакции, смещенное влево, при повышении температуры резко сдвигается вправо, особенно в присутствии катализаторов, например, таких как V_2O_5 [25].

При температурах >1000 °С может происходить термическое разложение SO_2; возможно также фотохимическое разложение (1950 Å) в соответствии с реакциями

$$SO_2 \xrightarrow{\text{Энергия}} SO_2^* \begin{matrix} \rightarrow SO + O \\ \rightarrow SO + SO_3. \end{matrix} \qquad (27)$$

Моноксид быстро диспропорционирует с образованием серы и SO_2. При взаимодействии SO_2 с оксидами металлов образуются сульфаты и сульфиды. Так, например

$$4MgO + 4SO_2 \rightarrow 3MgSO_4 + MgS; \qquad (28)$$

$$ZnO + SO_2 \rightarrow ZnS; \qquad (29)$$

$$PbO_2 + SO_2 \rightarrow PbSO_4. \qquad (30)$$

При высоких температурах некоторые металлы реагируют с SO_2 с образованием сульфидов:

$$SO_2 + 3M \rightarrow MS + 2MO. \qquad (31)$$

Диоксид серы очень быстро взаимодействует с фтором с образованием SO_2F_2; с хлором реакция протекает в присутствии катализатора и образуется SO_2Cl_2. При повышенных температурах (350 °С) SO_2 реагирует с углеродом с образованием серы и CO_2. Сера также получается в результате каталитического взаимодействия обжиговых газов с SO_2:

$$SO_2 + 2CO \rightarrow S + 2CO_2; \qquad (32)$$

$$SO_2 + 2COS \rightarrow S + 2CO_2; \qquad (33)$$

$$SO_2 + CS_2 \rightarrow 3S + CO_2. \qquad (34)$$

При производстве серной кислоты по контактному методу в результате окисления SO_2 оксидами NO_x образуется SO_3. Пероксид водорода также окисляет SO_2 до серной кислоты. Эта реакция является основой метода определения концентрации SO_2 с помощью пероксида водорода. При пропускании SO_2 через разбавленный раствор тетрахлормеркурата натрия образуется стабильный сульфит-ион, который в свою очередь реагирует с парарозалином с образованием метилсульфоновой кислоты, окрашивающей раствор в красный цвет. На этих превращениях основан колориметрический метод Веста—Гэке, применяемый для измерения концентраций SO_2 в воздухе. Более подробно химические реакции соединений серы описаны в других публикациях [26, 27].

3. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Если загрязнение атмосферы соединениями серы протекает в ходе реализации природного цикла серы, то химические реакции, приводящие к загрязнению атмосферы азотсодержащими соединениями, связаны с природным циклом азота. В составе нашей ат-

мосферы молекулярный азот N_2 составляет около 78 %; в качестве элемента, входящего в состав аминокислот, азот играет важнейшую роль в химических процессах, протекающих во всех живых организмах. В атмосфере присутствуют также следы таких соединений азота, как аммиак (NH_3) и оксиды азота (N_2O), (NO) и (NO_2). В окружающей среде присутствуют также восстановленные формы азота — амиды, амины, аминокислоты, нитрилы, а также окисленные его формы — различные оксиды, нитро-, нитрозосоединения, нитриты и нитраты. Валентные состояния азота в различных соединениях показаны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АЗОТА [28]

Валентное состояние	Типичные соединения	Валентное состояние	Типичные соединения
—3	Аммиак NH_3	+3	Оксид азота (III) N_2O_3; азотистая кислота HNO_2; нитриты NO_2^-
—2	Гидразин NH_2NH_2		
—1	Гидроксиламин NH_2OH		
0	Азот N_2	+4	Диоксид азота NO_2
+1	Оксид азота (I) N_2O	+5	Оксид азота (V) N_2O_5; азотная кислота HNO_3; нитраты NO_3^-
+2	Оксид азота (II) NO		
		+6	Диоксид азота NO_2

3.1. Физические свойства и распространенность соединений азота

Азот образует смесь различных оксидов, в том числе оксид азота (I) N_2O, оксид азота (II) NO, диоксид азота NO_2, триоксид азота (NO_3), оксид азота (III) N_2O_3, тетроксид азота (N_2O_4) и оксид азота (V) N_2O_5. Однако лишь NO и NO_2 имеют значение как атмосферные загрязнители. Обычно определяют суммарные концентрации NO и NO_2 в атмосфере, обозначая их как NO_x. Оксид азота (I) представляет собой стабильное соединение, которое поступает из природных источников и может играть важную роль в химических процессах, протекающих в стратосфере. Роль остальных оксидов может состоять только в том, что они являются промежуточными соединениями при образовании фотохимического смога. Образование азотной кислоты HNO_3, одного из основных компонентов кислых осадков, — важный путь превращения азота в атмосфере.

3.1.1. Оксид азота (I)

Хотя N_2O из природных источников поступает в атмосферу, это соединение азота обычно не рассматривают как загрязнитель, поскольку оно безвредно. Оксид азота (I) представляет собой бесцветный газ слегка сладковатого вкуса и запаха. Вдыхание воз-

ТАБЛИЦА 3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

	N_2O	NO	NO_2	NH_3
Молекулярная масса, г	44,02	30,01	46,01	17,03
Температура плавления, °С	—90,84	—163,6	—11,3	—77,7
Температура кипения, °С	—89,5	—157,1	21,15	—33,37
Критическая температура, °С	36,5	—93	158,0	132,45
Критическое давление, МПа	7,17	6,4	10,0	11,23
Плотность:				
г/мл (жидк.)	1,23 ($t_{кип}$)	1,27 ($t_{кип}$)	1,45 (20 °С)	0,674 ($t_{кип}$)
г/л (газ)	3,10 ($t_{кип}$)	1,34	3,40 (21 °С)	0,89 ($t_{кип}$)
Растворимость (H_2O), г/100 г	0,256 (0 °С)	0,0098 (0 °С)	—	47,3
Длина связи, Å	1,19	1,14	1,19	1,008
Энергия связи, кДж/моль	168 (O—N)	630	308,8	432,6
Давление пара, МПа	5,68 (21 °С)	0,1 (—151,7 °С)	0,1 (21 °С)	*
ΔH_f°, Дж/моль	62,38	90,66	35,22	—48,56
Теплоемкость C_v, Дж/(град·моль)	28,43 (15 °С)	20,94 (15 °С)	312,3 (C_p)	28,36
Вязкость, сП	0,01362 (°С)	0,0178	—	0,00918

* $\lg P = 9{,}95028 - 1473{,}17/T - 3{,}863 \cdot 10^{-3} T$.

духа с небольшим содержанием N_2O вызывает приступы веселья, из-за чего это соединение часто называют «веселящим газом». Физические свойства N_2O приведены в табл. 3.

Молекула его является линейной и может быть описана двумя резонансными структурами:

$$N - N = O \rightleftarrows N = N - O. \qquad (35)$$

Оксид азота (I) образуется при разложении азотсодержащих соединений в почве анаэробными бактериями. Выделяемое его количество в глобальном масштабе оценивают в $54 \cdot 10^7$ т/год [29]. Под действием света с длиной волны менее 2200 Å N_2O диссоциирует с образованием азота

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O, \qquad (36)$$

а также может реагировать с атомом кислорода, образуя оксид азота (II):

$$N_2O + O \rightarrow 2NO. \qquad (37)$$

Приведенные выше реакции протекают в стратосфере и приводят к равномерности концентраций N_2O в тропосфере и к ее

уменьшению над тропопаузой. Обычные фоновые концентрации приведены на рис. 1. В связи с возможностью участия N_2O в стратосферных химических превращениях азота и кислорода весьма важным представляется вопрос о том, в какой степени все возрастающее применение азотных удобрений может привести к увеличению содержания N_2O в атмосфере.

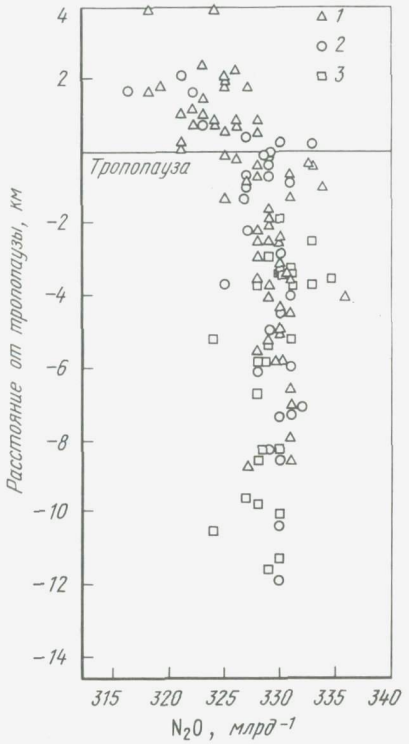


Рис. 1. Распределение концентраций N_2O по высоте относительно тропопаузы в Северной Америке [29]:
1 — воздушные массы в высоких широтах; *2* — в умеренных широтах; *3* — в низких широтах

3.1.2. Оксид азота (II)

Оксид азота (II) представляет собой бесцветный газ без запаха, негорючий и слабо растворимый в воде. На воздухе NO окисляется до NO_2, его концентрации и количества, поступающие в атмосферу, обычно приводятся совместно с соответствующими данными для NO_2 (как NO_x). Оксиды азота NO и NO_2 сильно токсичны. Физические свойства NO приведены далее в табл. 5. Оксид азота (II) поглощает свет с длиной волны менее 2300 Å. Длина связи N—O составляет 1,14 Å, а энергия связи равна 628 кДж/моль. Молекула NO может быть ионизирована с образованием иона NO^+; потенциал ионизации относительно низок и равен 9,5 эВ [30].

В окружающую среду NO поступает в виде продукта жизнедеятельности бактерий и в результате процессов сгорания, происходящих в природе. Общее количество NO из природных источников в глобальном масштабе оценивается в 450 млн. т/год [31], а общее количество NO_x из антропогенных источников — в 48 млн. т/год [31]. Фоновые концентрации NO, определенные в экваториальных районах Тихого океана, в среднем составляют 4 тыс$^{-1}$ при определении в полдень [32].

3.1.3. Диоксид азота

Диоксид азота представляет собой красновато-оранжевато-коричневый газ с острым едким запахом. Газообразный NO_2 токсичен и представляет собой сильный коррозионноактивный

агент. Физические свойства NO_2 приведены в табл. 3. Молекула NO_2 поглощает свет в большей части видимой области спектра (рис. 2) [2]. Вследствие этого в атмосфере NO_2 способен образовывать желтоватую или оранжевую дымку. Зависимости величины пропускания света от длины волны для различных концентраций NO_2 и расстояний, на которых проводились наблюдения, приведены на рис. 3 [2]. Фоновые концентрации NO_x составляют 2,7—4,1 млрд$^{-1}$ в континентальных районах США и 0,9—3,6 млрд$^{-1}$ на Гавайях и в Панаме [31]. Концентрации диоксида азота в атмосфере примор-

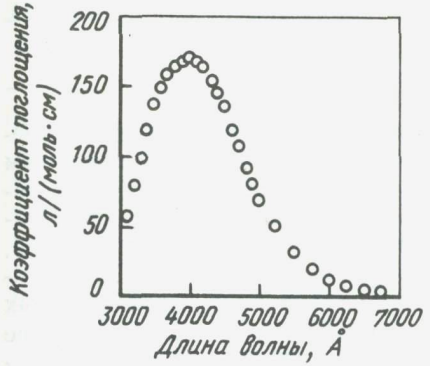


Рис. 2. Спектр поглощения NO_2 [2]

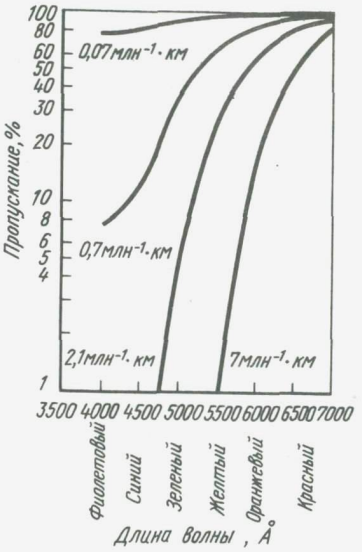


Рис. 3. Пропускание видимого света в зависимости от концентрации NO_2 и расстояния, на котором проводится наблюдение [2]

ских районов Северной Европы находятся в пределах 0,5—2,8 млрд$^{-1}$ [33]. В модельных исследованиях, в которых пред-

ТАБЛИЦА 4

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДИОКСИДА АЗОТА ЗА 5-ЛЕТНИЙ ПЕРИОД, ИЗМЕРЕННЫЕ НЕПРЕРЫВНЫМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ЗАЛЬЦМАНА [35]

Станция	Средняя концентрация, мкг/м³, при 25 °С			Среднее максимальное годовое значение, мкг/м³, при 25 °С		
	1962—1966	1967—1971	Изменение, %	1962—1966	1967—1971	Изменение, %
Чикаго	86,1	101,2	+18	444	499	+12
Цинциннати	62,0	60,0	—3	391	367	—6
Денвер	66,0	67,9	+3	498	493	—6
Филадельфия	67,7	77,6	+15	361	414	+15
Сент-Луис	58,5	54,2	—7	320	267	—16
Среднее	68,1	72,2	+6	403	408	+1

ТАБЛИЦА 5

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА АЗОТА (II) ЗА 5 ЛЕТ, ИЗМЕРЕННЫЕ НЕПРЕРЫВНЫМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ЗАЛЬТЦМАНА [33]

Станция	Средняя концентрация, мкг/м³, при 25 °С			Среднее максимальное годовое значение, мкг/м³, при 25 °С		
	1962—1966	1967—1971	изменение, %	1962—1966	1967—1971	изменение, %
Чикаго	122,6	125,4	+2	731	969	+32
Цинциннати . . .	43,8	53,6	+22	782	1067	+36
Денвер	44,9	54,4	+21	633	620	—2
Филадельфия . .	55,2	65,4	+18	1331	1395	+5
Сент-Луис . . .	39,8	47,6	+19	541	578	+7
Среднее	61,2	69,3	+13	804	926	+15

полагали, что образование значительных количеств пероксиацетонитрата в отдаленных районах может служить атмосферным резервуаром NO_x, концентрацию NO_x в чистом воздухе принимали равной 0,015 млрд$^{-1}$ [34]. Для сравнения можно привести средние значения концентраций в городской атмосфере, которые в 1967—1971 гг. изменялись от 29 млрд$^{-1}$ в Сент-Луисе до 54 млрд$^{-1}$ в Чикаго [31]. Средние значения максимальных годовых концентраций изменялись для тех же городов в тот же период в пределах от 142 до 265 млрд$^{-1}$. Близкие величины приведены в табл. 4 для NO и в табл. 5 для NO_2.

3.1.4. Аммиак

Подобно оксиду азота (I), аммиак в тех концентрациях, в которых он обычно присутствует в окружающей атмосфере, не рассматривается как загрязнение. В то же время аммиак, образующийся в больших количествах при бактериальном разложении аминокислот в органических отходах, имеет важное значение для превращений многих газообразных загрязнений в атмосфере, что связано с его способностью образовывать соли аммония. Эти соли — один из основных компонентов твердых частиц, присутствующих в атмосфере.

Аммиак представляет собой бесцветный газ с резким запахом, который обнаруживается при концентрациях свыше 50 млн$^{-1}$. Физические свойства аммиака приведены в табл. 5. Молекула NH_3 имеет пирамидальную форму с величиной угла между связями H—N—H в 106°47′. Свет она поглощает только при длине волны менее 2168 Å. Потенциал ионизации аммиака составляет 10,5 эВ при длине волны 1222 Å [35].

3.2. Механизм образования

3.2.1. Сжигание

Образование оксидов азота в процессах сжигания связано с окислением атмосферного азота или, в меньшей степени, с окислением органических соединений азота, содержащихся в топливе. В первом случае основным продуктом является оксид азота (I):

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO. \qquad (38)$$

Элементарные стадии этого равновесия, согласно [36], описываются следующими уравнениями:

$$O_2 + M \rightleftarrows 2O + M; \qquad (39)$$

$$O + N_2 \rightleftarrows NO + N; \qquad (40)$$

$$N + O_2 \rightleftarrows NO + O. \qquad (41)$$

Такой механизм образования приводит к значительному увеличению образования NO с повышением температуры. При быстром охлаждении продуктов сжигания может быть достигнуто равновесное состояние и NO сохраняется в отходящих газах. Вследствие наличия температурной зависимости количество образующихся NO и NO_2 определяется также соотношением количеств воздуха и горючего материала (рис. 4) [37]. При больших количествах топлива концентрация O_2 и температура пламени низки; NO образуется в малых количествах. При небольших содержаниях топлива в смеси температура пламени снижается из-за разбавления избыточным количеством воздуха и концентрации NO уменьшаются. В нижней части по направлению распространения пламени, где происходит смешивание NO с воздухом, могут образовываться значительные количества NO_2:

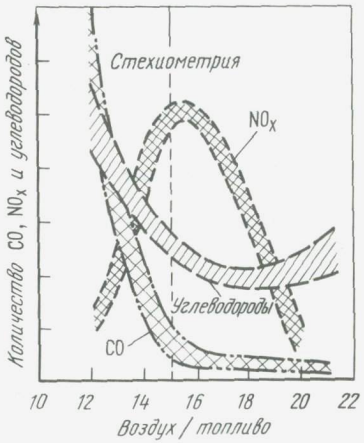


Рис. 4. Влияние относительного количества воздуха и топлива на состав (приблизительное количество CO, NO_x и углеводородов) выхлопных газов

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2. \qquad (42)$$

Вследствие этого в общем количестве выбросов NO_x содержится от 0,5 до 10 % NO_2. Считается, что превращение NO протекает в две стадии:

$$NO + O_2 \rightarrow NO_3; \qquad (43)$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2. \qquad (44)$$

Поскольку триоксид азота очень неустойчив, при высоких температурах NO_2 образуется в малых количествах. Как подробно

обсуждается в главе 35, NO далее превращается в NO_2 с умеренными скоростями в чистой атмосфере и с высокими скоростями в загрязненной атмосфере.

При использовании некоторых видов топлива значительная часть выбросов NO_x может возникать в результате окисления органически связанного азота. Недавние исследования позволили предположить, что вследствие разницы в энергиях связей NO легче образуется из связанного азота (C—H и N—H), чем из атмосферного азота N_2 (N=N) [36, 38]. В процессе термического разложения угля выделяются аммиак, цианид водорода и азота. Можно предположить, что при сжигании происходит пиролиз более сложных азотсодержащих соединений и образуются газообразные соединения азота с низкой молекулярной массой, которые далее окисляются до NO. К сожалению, механизм превращения органически связанного азота в NO до сих пор еще точно не установлен.

3.2.2. Промышленные процессы

Основным источником выбросов NO_x, не связанных со сжиганием топлива, является производство азотной кислоты. Но даже этот источник дает выброс всего лишь 1 % от общего количества NO_x, поступающего в атмосферу в США.

Азотную кислоту получают путем каталитического окисления аммиака воздухом [39]. Обычно реагирующие вещества нагревают, смешивают и пропускают через платинородиевый катализатор, где образуется оксид азота (II):

$$NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O. \qquad (45)$$

Затем выходящие газы охлаждают, и NO взаимодействует с кислородом с образованием NO_2, который при высоких концентрациях димеризуется в тетроксид азота:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4. \qquad (46)$$

При поглощении водой в абсорбционной башне получают азотную кислоту:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO. \qquad (47)$$

Избыток оксида азота (II) снова возвращают в процесс для окисления. В процессе абсорбции образуются так называемые хвостовые газы, которые содержат NO и NO_2 и попадают в атмосферу.

Аммиак в промышленности производят по методу Габера, основанному на непосредственном взаимодействии азота с водородом:

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 \rightarrow NH_3. \qquad (48)$$

В качестве катализатора используют смесь алюминатов железа и калия.

3.2.3. Образование NH_3 и N_2O в природе

Как аммиак, так и оксид азота (I) образуются в природе в значительных количествах, будучи участниками цикла превращений органического азота. Основные стадии этого цикла [35] (см. также рис. 5):

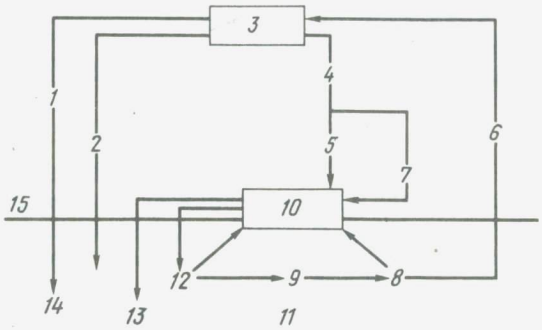


Рис. 5. Общая схема цикла азота [35]:
1 — фиксация за счет ионизации; *2* — промышленная фиксация; *3* — атмосферный N_2; *4* — биологическая фиксация; *5* — симбиотическая фиксация; *6* — денитрификация; *7* — несимбиотическая фиксация; *8* — нитраты; *9* — нитриты; *10* — биосфера; *11* — процесс нитрификации; *12* — соединения аммония; *13* — осаждение; *14* — почва; *15* — прочие источники

Минерализация

$$\underset{\text{Азот органических соединений}}{RNH_2} + \underset{\text{Кислород}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{Диоксид углерода}}{CO_2} + \underset{\text{Вода}}{H_2O} + \underset{\text{Аммоний}}{NH_4}$$

Нитрификация

$$\underset{\text{Аммоний}}{NH_4^+} + \underset{\text{Кислород}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{Вода}}{H_2O} + \underset{\text{Нитрит}}{NO_2}$$

Окисление нитритов

$$\underset{\text{Нитрит}}{NO_2} + \underset{\text{Кислород}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{Нитрат}}{NO_3^-}$$

Денитрификация

$$\underset{\text{Органический материал}}{[HCHO]} + \underset{\text{Нитрат}}{NO_3^-} \longrightarrow \underset{\text{Диоксид углерода}}{CO_2} + \underset{\text{Вода}}{H_2O} + \underset{\text{Газообразный азот}}{N_2}$$

Восстановление нитратов

$$\underset{\text{Нитрат}}{NO_3^-} + \underset{\text{Органический материал}}{[HCHO]} \longrightarrow \underset{\text{Аммоний, или амин или амид}}{NH_4^+} + \underset{\text{Диоксид углерода}}{CO_2}$$

Фиксация азота

$$\underset{\text{Газообразный азот}}{N_2} + \underset{\text{Органический материал}}{[HCHO]} \longrightarrow \underset{\text{Аммоний или амин или амид}}{NH_4^+} + \underset{\text{Диоксид углерода}}{CO_2}$$

В биосфере азот в основном присутствует в белках и нуклеиновых кислотах. При разложении органических материалов, ката-

лизируемом ферментами, выделяется аммиак. Так, в аминокислотах может происходить следующая реакция:

$$R - CH(NH_2) - COOH + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{\text{Фермент}} R - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - COOH + NH_3. \quad (49)$$

Аналогичным образом мочевина, в высоких концентрациях содержащаяся в сточных водах, способна подвергаться каталитическому разложению с выделением аммиака:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Уреаза}} 2NH_3 + CO_2. \quad (50)$$

Количество аммиака, выделяемого почвой, растениями и животными, в глобальном масштабе оценивается [35] в 75 млн. т/год. В США из антропогенных источников, прежде всего от заводов по производству аммиака и в результате применения удобрений, образуется всего 0,32 млн. т/год.

В результате процессов денитрификации под действием анаэробных организмов происходит выделение азота и оксида азота (I). В общем виде окисление углеводородов с образованием N_2O описывается следующей реакцией:

$$NO_3^- + HCHO \rightarrow {}^1/_2N_2O + {}^1/_2H_2O + CO_2 + OH^-. \quad (51)$$

Аналогичным образом могут окисляться жиры, жирные кислоты, аминокислоты и метан. Количество образующегося при этом оксида азота (I) составляет около 10 % от количества азота, возвращаемого в атмосферу. При низких значениях pH образуется также оксид азота (II). При внесении больших количеств удобрений и периодическом затоплении угодий оксид азота (I) может образовываться в значительных количествах.

3.3. Химия соединений азота

3.3.1. Оксиды азота

Оксид азота (I) является инертным газом, не реагирующим с галогенами, щелочными металлами и озоном при комнатной температуре. При высоких температурах он разлагается с образованием кислорода и азота. Установлено, что это соединение не играет существенной роли в процессах сжигания. Благодаря своей инертности оксид азота (I) использовали в качестве пропеллента в аэрозольных упаковках некоторых продуктов. Это соединение обладает значительным сродством к электрону, что позволяет легко определять его газовым хроматографом с электроннозахватным детектором.

Оксид азота (II) обладает умеренной реакционной способностью и при взаимодействии с F_2, Cl_2 или Br_2 образует нитрозилгалиды (X—NO). Он может быть окислен в азотную кислоту рядом окислителей; NO восстанавливается до N_2O диоксидом серы. В ат-

мосфере NO участвует в фотолитическом цикле вместе с NO_2 и O_3:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O; \quad (52)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M; \quad (53)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2. \quad (54)$$

Вследствие исключительно высокой реакционной способности атома кислорода между NO, NO_2 и O_3 может быть достигнуто равновесие, стационарная концентрация озона выражается уравнением:

$$O_3 = k_1 [NO_2]/k_3 [NO]. \quad (55)$$

В присутствии реакционноспособных углеводородов, обычно выделяющихся одновременно с NO и NO_2, равновесие смещается в сторону образования NO_2 (предшественника O_3) вследствие протекания радикальных реакций, например, следующих:

$$NO + HO_2^+ \rightarrow NO_2 + HO^+; \quad (56)$$

$$NO + RO_2^+ \rightarrow NO_2 + RO^+; \quad (57)$$

$$NO + RCOO_2^+ \rightarrow NO_2 + RCO_2^+, \quad (58)$$

где R — алкильная группа.

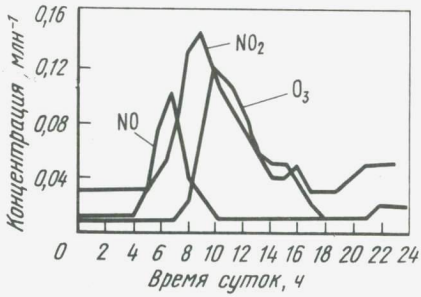


Рис. 6. Образование фотохимического смога в Лос-Анджелесе, Калифорния: изменение концентраций оксида и диоксида азота и озона в течение суток 19 июля 1965 г.

В результате протекания этих химических реакций концентрации NO и NO_2 в городских районах определенным образом изменяются в течение дня. В результате начинающегося рано утром движения транспортных средств NO поступает в атмосферу и его концентрации весьма велики. Позднее, когда возрастает интенсивность солнечного освещения, NO превращается в NO_2 и происходит образование O_3 (рис. 6).

Диоксид азота присутствует в высоких концентрациях при температурах ниже 140 °C; он находится в равновесии с его димером — тетроксидом азота N_2O_4. В атмосферных условиях концентрации димера пренебрежимо малы. NO_2 обладает довольно высокой реакционной способностью и быстро взаимодействует с металлами. В воде NO_2 образует азотную и азотистую кислоты

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2, \quad (59)$$

которая с разогревом может превращаться в азотную кислоту

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O. \quad (60)$$

Реакционная способность NO и NO_2 на поверхности была изучена экспериментально. Ниже приведены данные о реак-

ционной способности ($\varphi \cdot 10^5$ при относительной влажности 0 и 40—50 %) относительно NO_2 [40]:

	0 %	40—50 %
Древесный уголь	160	—
MnO_2	100	—
Al_2O_3	30	—
PbO	$\geqslant 10$	$\geqslant 10$
Летучая зола	$\geqslant 10$	$\geqslant 10$
CaO	$\geqslant 10$	$\geqslant 10$
Al_2O_3	$\geqslant 10$	$\geqslant 10$
O	$\leqslant 0{,}03$	$\geqslant 10$
Глинистая почва	8,4	8,4
Суглинистая песчаная почва	6,4	6,4
Цемент	3,4	3,4
Cu_2O	$\leqslant 0{,}03$	3
Fe_2O_3	$\leqslant 0{,}03$	3
Песок	$\leqslant 0{,}03$	1
V_2O_5	$\leqslant 0{,}03$	0,1
$(NH_4)_2SO_4$	$\leqslant 0{,}03$	0,1
H_2SO_4	$\leqslant 0{,}03$	0,1

[1] Величина φ нормализована относительно скорости удаления NO_2 при пропускании через слой песка.

Как правило, скорость процесса возрастает с повышением влажности, а NO_2 удаляется с большей скоростью, чем NO. Для удаления и концентрирования NO_x, присутствующих в газовых потоках в малых концентрациях, предложено использовать адсорбцию на молекулярных ситах [41].

Для удаления оксидов может быть также использовано каталитическое восстановление, при котором протекают, например, такие реакции, как

$$CH_4 + 4NO_2 \rightarrow 4NO + CO_2 + 2H_2O; \quad (61)$$

$$CH_4 + 4NO \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O; \quad (62)$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O; \quad (63)$$

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O. \quad (64)$$

Последние две реакции протекают в ограниченном интервале температур — от 210 до 271 °С [39].

Аналитическая химия NO основывается главным образом на его переводе в NO_2 с последующим анализом диоксида.

Метод определения NO_2 по Гризу—Зальтцману основан на реакции NO с сульфаминовой кислотой с образованием соли диазония, которая при последующем взаимодействии с солью диамина образует окрашенный азокраситель. В последнее время широкое распространение получил хемолюминесцентный метод, основанный на измерении свечения, наблюдаемого при реакции NO с O_3 [42]. В этом случае концентрация NO_2 может быть определена при проведении термической каталитической реакции разложения до NO.

Как было указано выше, высшие оксиды азота являются промежуточными продуктами, образующимися в малых концентрациях в результате реакций, протекающих при сжигании топлива и в атмосфере. Ниже приведены реакции, играющие важную роль в образовании фотохимического смога и в глобальном цикле азота [43]:

1. $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$.
2. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$.
3. $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$.
4. $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$.
5. $O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$.
6. $NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$.
7. $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$.
8. $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.
9. $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$.
10. $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$.
11. $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$.
12. $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$.
13. $HNO_3 + NO \rightarrow HNO_2 + NO_2$.
14. $HNO_3 + HNO_2 \rightarrow 2NO_2 + H_2O$.
15. $NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$.
16. $HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH^+$.
17. $OH^+ + NO_2 \rightarrow HNO_3$.
18. $OH^+ + NO \rightarrow HNO_2$.
19. $OH^+ + CO \rightarrow CO_2 + H^+$.
20. $H^+ + O_2 + M \rightarrow HO_2^+ + M$.
21. $HO_2^+ + NO \rightarrow NO_2 + OH^+$.
22. $HO_2^+ + HO_2^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$.
23. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^+$.

Реакция NO_2 с гидроксильными радикалами с образованием азотной кислоты считается наиболее важным процессом, приводящим к уменьшению содержания азота в атмосфере. Удаление азотной кислоты происходит в результате ее осаждения на поверхности как в сухом, так и во влажном виде.

3.3.2. Аммиак

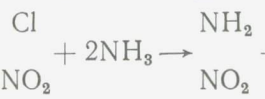
Аммиак легко растворяется в воде с образованием иона аммония

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-. \quad (65)$$

Растворимость аммиака в воде определена при различных условиях [44—46]. Аммиак вступает в различные реакции присоединения и замещения, в том числе

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+}; \quad (66)$$

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftarrows Cl^- + NH_4^+ + ClHgNH_2; \quad (67)$$



$$+ 2NH_3 \rightarrow + NH_4Cl. \quad (68)$$

Аммиак также способен восстанавливать оксиды металлов до металлов:

$$3CuO + 2NH_3 \rightleftarrows 3Cu + 3H_2O + N_2. \quad (69)$$

Хотя аммиак не поглощает свет в видимой области, он способен к диссоциации при воздействии ультрафиолетового излучения [47, 48]:

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H; \quad (70)$$

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH + 2H. \quad (71)$$

Поскольку обе эти реакции протекают в области дальнего ультрафиолета, фотохимическое разложение NH_3 в тропосфере не играет значительной роли.

4. СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

К соединениям углерода, имеющим значение в глобальном цикле превращений углерода, относятся диоксид углерода (CO_2), монооксид углерода (CO), метан (CH_4) и большое количество различных летучих углеводородов, выделяемых в процессе жизнедеятельности растений. С точки зрения проблем локального или регионального загрязнения атмосферы наиболее важную роль играют такие соединения углерода, как монооксид и различные углеводороды, выделяющиеся при сжигании топлива.

Глобальный цикл превращения углерода включает процессы фотосинтетического превращения атмосферного диоксида углерода в кислород и углеводороды с последующим разложением органических соединений, вновь приводящим к образованию диоксида углерода. Процессы разложения включают окисление, при котором метан и углеводороды с более высокой молекулярной массой, а также монооксид превращаются в диоксид углерода. Поскольку CO_2 эффективно поглощает длинноволновое излучение,

отраженное от поверхности Земли, наличие CO_2 в атмосфере действует как «защитный экран», уменьшающий теплопотери планеты. «Парниковый» эффект, связанный с присутствием CO_2, — важный фактор, регулирующий температуру земного шара. Поскольку в результате деятельности промышленных предприятий возможно нарушение исторически сложившегося превращения CO_2 в атмосфере, диоксид углерода, поступающий из антропогенных источников, в глобальном масштабе следует рассматривать как загрязнение.

В локальных ситуациях выделение в больших количествах моноксида углерода при работе двигателей транспортных средств может привести к возникновению серьезной опасности загрязнения. При неполном сгорании топлива в результате работы двигателей возможно и выделение углеводородов с высокой молекулярной массой. В атмосфере, содержащей оксиды азота, углеводороды значительно повышают эффективность фотохимического образования озона, поэтому их концентрацию в атмосфере желательно поддерживать по возможности на минимальном уровне.

4.1. Физические свойства и распространенность соединений углерода

4.1.1. Диоксид углерода

Физические свойства диоксида углерода [49]:

	CO	CO_2
Молекулярная масса, г	28,01	44,01
Температура плавления, °C	—205,06 (1 ат)	56,6 (5,2 ат)
Температура кипения, °C	—191,50 (1 ат)	—78,5 (возгоняется)
Критическая температура, °C	—140,21	31,00
Критическое давление, атм	34,529	75,282
Плотность, г/л	1,25 (0 °C, 1 атм)	1,977
	—	1,101 г/см³ (жидк., —37 °C)
	—	1,56 г/см³ (тв., —70 °C)
Растворимость (H_2O), г/100 см³	0,4425 (0 °C)	0,385 (0 °C)
	0,2675 (25 °C)	0,097 (40 °C)
Длина связи, Å	1,1282	1,1632
Энергия связи, ккал/моль	255,8	127
Дипольный момент	$0{,}12 \cdot 10^{-19}$	—
Потенциал ионизации, эВ	14,01	13,79
Уравнение давления пара (жидк.); давление в атмосферах	$\lg p = a - b \lg T - C/T$ ($a = 13{,}7179$, $b = 2{,}893$, $c = 432{,}8$)	$p = a\,(T/100 - 6)^n$ ($a = 7{,}856$, $b = 1{,}261$, $n = 3{,}917$)
ΔH_f^0, ккал/моль	—26,4157	94,0518
Удельная теплота C_v кал/(град·моль)	4,98 (образование)	$C_v = 0{,}691 + 0{,}889\,\rho + 1{,}42\rho^2$

Диоксид углерода представляет собой нетоксичный бесцветный газ, не имеющий запаха, растворимый в воде. Молекула CO_2 имеет линейную структуру (O=C=O) с длиной связи C=O, равной 1,163 Å. Диоксид углерода поглощает в инфракрасной области в интервале 12—18 мкм. Поскольку Земля излучает попадающую на нее солнечную энергию в области 5—10 мкм при максимальной интенсивности около 10 мкм, то CO_2 и водяной пар эффективно поглощают значительную часть земного излучения.

Глобальное распределение углерода [50, 51]:

Атмосфера (в виде CO_2), г C	$7{,}00 \cdot 10^{17}$
Земная биосфера, г C	$1{,}76 \cdot 10^{18}$
Океан, г C	$3{,}90 \cdot 10^{19}$
Горючие ископаемые и сланцы, г C	$1{,}20 \cdot 10^{19}$
Из них возобновляемые	$0{,}73 \cdot 10^{19}$
Живые организмы и отложения к океане, г C	$2{,}05 \cdot 10^{18}$
CO_2, поглощаемый в процессах фотосинтеза, г C/год	$3{,}1 \cdot 10^{16}$
CO_2, выделяемый при сжигании топлива, г C/год	$4{,}1 \cdot 10^{15}$
Обмен CO_2 между атмосферой и океаном, г C/год	$9{,}0 \cdot 10^{16}$
Увеличение количества CO_2 в атмосфере, г C/год	$1{,}4 \cdot 10^{15}$ ($1{,}0$ млн$^{-1}$/год)

Из приведенных данных следует, что содержание углерода в глобальном масштабе распределяется следующим образом: $7 \cdot 10^{17}$ г в виде CO_2, содержащегося в атмосфере, $1{,}8 \cdot 10^{18}$ г в земное биосфере и $3{,}9 \cdot 10^{19}$ г в водах Мирового океана. Кроме того, $1{,}2 \cdot 10^{19}$ г углерода содержится в горючих ископаемых; примерно около 60 % этого количества приходится на возобновляемые источники. Количество диоксида углерода, расходуемого в процессах фотосинтеза, оценивается в $3 \cdot 10^{16}$ г углерода в год, а количество CO_2, выделяемого в результате сжигания горючих ископаемых, составляет $4{,}1 \cdot 10^{15}$ г углерода в год. Обмен CO_2 между атмосферой и океаном оценивается в $9 \cdot 10^{16}$ г углерода в год. Хотя приведенные величины нельзя считать очень точными, тем не менее очевидно, что в цикле превращения углерода ежегодно происходит обмен большого его количества между атмосферой, земной биосферой и океаном.

С 1900 г. концентрация CO_2 в окружающей атмосфере возросла, по оценкам [51], с 290 до 330 млн$^{-1}$ в 1977 г. В период 1968—1977 гг. скорость увеличения концентрации составляла 1 млн$^{-1}$ в год, или 0,3 % в год. Рост концентрации CO_2 связан с увеличением выбросов CO_2 антропогенными источниками. В 1900 г. количество CO_2, выделившегося при сжигании топлива, оценивалось в 10^{14} г углерода в год, а в 1977 г. эта величина превысила $5 \cdot 10^{15}$ г. Увеличение количества CO_2 в атмосфере составило около 50 % от общего его количества, выделяемого антропогенными источниками. По-видимому, другая половина выделяемого CO_2 аккумулируется в океанах и на суше [51].

Первичным эффектом, связанным с увеличением концентраций CO_2 в атмосфере в глобальном масштабе, должно стать повышение

средней температуры Земли. С использованием моделей глобальной циркуляции было предсказано, что удвоение концентрации CO_2 должно привести к повышению температуры земного шара примерно на 2 °С [52]. Однако точность результатов, получаемых с помощью моделей, в значительной степени зависит от точности определения концентраций CO_2, температуры, альбедо поверхности, а также от наличия информации о механизме процессов, протекающих в облаках, и о механизме образования аэрозолей.

4.1.2. Моноксид углерода

Моноксид углерода представляет собой бесцветный, горючий токсичный газ, не имеющий запаха. Физические свойства CO были приведены выше на с. 149 [49]. При 25 °С CO незначительно растворим в воде (2,17 мл/100 мл H_2O). Токсичность этого газа связана с его способностью реагировать с гемоглобином крови со скоростью, почти в 200 раз превышающей скорость связывания кислорода гемоглобином [2].

Молекулу CO можно рассматривать как гибрид трех резонансных форм $\overset{+}{C}—\overset{-}{O}$, C=O, $\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{O}$; дипольный момент невелик, так же, как и длина связи (1,13 Å); связь молекулярная, очень прочная [53]. Монооксид углерода поглощает в инфракрасной области (максимумом поглощения при 4,7 мкм), но не поглощает в видимой области и в ближнем ультрафиолете. В дальней ультрафиолетовой области CO слабо поглощает излучение в интервале 0,155—0,125 мкм [54].

Из всех загрязнений атмосферы монооксид углерода наиболее широко распространен и присутствует в ней в самых больших количествах. Он образуется при сжигании топлива в условиях недостатка кислорода.

Ниже, по оценке [53], приведены данные о количестве CO, образующегося из антропогенных источников (США, 1975 г.), млн. т/год:

Транспортные средства	
Автомобили:	
с двигателями внутреннего сгорания	57,23
с дизельными двигателями	0,55
Всего от автомобилей	57,78
Железные дороги	0,27
Плавучие транспортные средства	0,97
Воздушные транспортные средства	0,78
Другие транспортные средства, используемые не на автострадах	6,73
Всего из транспортных средств	66,53
Переработка твердых отходов	
Муниципальные мусоросжигатели	0,21
Мусоросжигатели в домах	1,89
Открытое сжигание	1,31
Всего из твердых отходов	3,41

Потери промышленных процессов	13,28
Сжигание в сельском хозяйстве	0,77
Всего	85,24
Сжигание топлива в стационарных условиях	
Для производства водяного пара и электроэнергии	0,24
В промышленных процессах	0,45
Для отопления предприятий и учреждений	0,07
» » жилых помещений	0,46
Всего из топлива	1,25
Другие источники	
Лесные пожары	1,64
Пожары в зданиях и сооружениях	0,30
Всего из других источников	1,67
Итого в сумме	86,91

Как видно из приведенных данных, 66 % от общего количества образуется в результате эксплуатации моторных транспортных средств. Такая же ситуация наблюдается и в глобальном масштабе, где указанная доля составляет 55 % от общего количества CO из антропогенных источников. В [55] общее количество CO, образующееся в результате деятельности человека, оценивается в $359 \cdot 10^6$ т/год. Согласно [56], около 95 % всего количества CO выделяется в северном полушарии.

Важность природных источников CO недооценивалась до 1970 г., когда появились данные о том, что распределение различных изотопных форм CO в окружающей среде отличается от принимавшегося распределения CO из природных и антропогенных источников [57]. В работе [58] была предпринята попытка объяснить эти различия окислением метана, поступающего в тропосферу из природных источников вследствие взаимодействия с гидроксильными радикалами. Количество CO, образующегося в результате окисления метана, оценивается в 5000 млн. т/год. Окисление формальдегида и биогенных углеводородов, а также выделение CO непосредственно в процессе роста растения в результате разложения хлорофилла и выделение его из поверхностных вод океана также рассматриваются как существенные природные источники моноксида углерода [59].

В зависимости от метеорологической обстановки концентрации CO в атмосфере городских районов могут изменяться от 1 до 140 млн$^{-1}$. В условиях интенсивного дорожного движения концентрация CO превышает 50 млн$^{-1}$ [60]. Согласно стандарту качества воздуха, содержание CO за 1 ч должно составлять 35 млн$^{-1}$, а за 8 ч 9 млн$^{-1}$. В городских районах изменение концентрации CO в течение суток зависит от интенсивности и скорости дорожного движения. Как правило, максимальные концентрации наблюдаются между 7 и 9 часами утра, когда интенсивность движения особенно велика, а затем происходит их уменьшение до стационарного значения. Второй концентрационный максимум в течение дня обычно характерен ближе к вечеру, когда движение вновь возрастает; за ночь концентрации CO снижаются до мини-

мального уровня. В выходные и праздничные дни изменение концентрации носит такой же характер, однако утренний максимум отсутствует.

Фоновые концентрации CO в отдаленных районах составляют 0,01—1 млн$^{-1}$ [61, 62]. Концентрации в Северном полушарии в среднем в два раза выше, чем в Южном. Содержание CO в верхних слоях тропосферы такое же, как и непосредственно у поверхности Земли, что свидетельствует о достаточно хорошем перемешивании CO в тропосфере. Над тропопаузой эффективность смешивания CO снижается очень быстро, что может быть связано с реакцией рекомбинации с радикалами OH.

Несмотря на все возрастающие объемы переработки горючих ископаемых, за последнее столетие заметного увеличения концентрации CO в атмосфере не происходило. Вероятно, это можно объяснить природными процессами удаления CO. Считается, что наиболее важную роль в удалении CO играет окисление гидроксильными радикалами, хотя возможны и такие процессы, как перемещение в стратосферу, биологическая переработка, адсорбция на поверхности и поглощение водами океана. Гидроксильные радикалы обычно присутствуют в тропосфере, где они образуются в результате фотохимических реакций воды и атомов кислорода:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O\ (^1D) + O_2; \qquad (72)$$

$$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2OH. \qquad (73)$$

Концентрация образующихся гидроксильных радикалов достаточно велика ($1{,}5 \cdot 10^6$ молекул/см^3) для того, чтобы обеспечить эффективное удаление моноксида углерода

$$OH + CO \rightarrow CO_2 + H. \qquad (74)$$

Таким образом, гидроксильный радикал принимает участие как в образовании оксида (I) углерода в природе за счет окисления метана, так и в процессе его удаления путем окисления до CO_2.

4.1.3. Углеводороды

Существует очень большое количество разных углеводородов — от метана до длинноцепочечных полимеров. Летучие углеводороды, присутствующие в атмосфере, обычно содержат от 1 до 10 атомов углерода. Обычно в атмосфере присутствуют несгоревшие углеводороды, входившие в состав топлива, например бензина, соединения, образовавшиеся в результате сжигания, и природные углеводороды, выделяемые в процессе жизнедеятельности растений. Основными типами углеводородов являются: алканы (парафины), алкены (олефины), ароматические углеводороды и производные, содержащие кислород: альдегиды, кетоны и спирты. Все многообразие соединений не исчерпывается приведенным ниже перечнем [65], в который не включены многие углеводороды,

образующиеся в атмосфере в результате фотохимических реакций [64]:

Число атомов	Соединение	Число атомов	Соединение
1	Метан	6	2,2-Диметилбутан
2	Этан		2,3-Диметилбутан
	Этилен		*цис*-2-Гексан
	Ацетилен		*транс*-2-Гексан
3	Пропан		*цис*-3-Гексан
	Пропилен		*транс*-3-Гексан
	Пропадиен		2-метил-1-Пентен
	Метилацетилен		4-метил-1-Пентен
4	Бутан		4-метил-2-Пентен
	Изобутан		Бензол
	1-Бутен		Циклогексан
	цис-2-Бутен		Метилциклопентан
	транс-2-Бутен	7	2-Метилгексан
	Изобутен		3-Метилгексан
	1,3-Бутадиен		2,3-Диметилпентан
5	Пентан		2,4-Диметилпентан
	Изопентан		Толуол
	1-Пентен	8	2,2,4-Триметилпентан
	цис-2-Пентен		*о*-Ксилол
	транс-2-Пентен		*м*-Ксилол
	2-метил-1-Бутен		*п*-Ксилол
	3-метил-1-Бутен	9	*м*-Этилтолуол
	2-метил-1,3-Бутадиен		*п*-Этилтолуол
	Циклопентан		1,2,4-Триметилбензол
	Циклопентен		1,3,5-Триметилбензол
	Изопрен	10	*втор*-Бутилбензол
6	Гексан		α-Пинен
	2-Метилпентан		β-Пинен
	3-Метилпентан		3-Карен
			Лимонен

Углеводороды, выделяемые транспортными средствами, стационарными установками для сжигания топлива, а также образующиеся при промышленных процессах, являются загрязняющими веществами, на содержание которых в атмосфере не установлены определенные критерии. Это связано с тем, что при обычных концентрациях в атмосфере, даже углеводороды, обладающие известной токсичностью, не оказывают заметных отрицательных воздействий. Удаление углеводородов из атмосферы необходимо в основном потому, что они представляют промежуточные продукты процессов образования окислителей, участвующих в фотохимических реакциях, например, озона и пероксиацетонитрата. В связи с этим углеводороды обычно классифицируют по их реакционной способности в атмосфере относительно определенных газообразных соединений (табл. 6). В США Агентство по охране окружающей среды разделяет углеводороды на три класса: (1) с низкой реакционной способностью; (2) с умеренной реак-

ТАБЛИЦА 6

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ АТМОСФЕРЫ [65]

Класс 1	Класс 2	Класс 3
Парафины C_1—C_3	Третичные моноалкилированные бензолы	Первичные и вторичные моноалкилбензолы
Ацетилен	Циклические кетоны	Диалкилбензолы
Бензол	Толуиловые альдегиды	Стирол
Бензальдегид	Третичные алкилацетаты	N-метилпирролидон
Ацетон	2-нитропропан	Частично галогенированные олефины
Метанол	Парафины и циклопарафины C_4	Алифатические олефины
Изопропанол	Этанол	Три- и тетраалкилбензолы
Третичные алифатические спирты	Углеводороды C_2 с первичными и вторичными алкильными заместителями	Метилстирол
Метилацетат	N,N-Диметилацетамид	Разветвленные кетоны
Метилбензоат	*н*-Кетоны C_5	Ненасыщенные кетоны
Этиламины		Алифатические альдегиды
N,N-диметилформамид		Диацетоновый спирт (4-окси-4-метил-2-пентанон)
Пергалогенированные углеводороды		Простые эфиры
Частично галогенированные парафины		2-этокси-этанол
Моно- и ди-хлорбензолы		
Метилэтилкетон		

ционной способностью; 3) с высокой реакционной способностью. Такая классификация не только удобна для контроля за их содержанием, но также позволяет разрабатывать методы моделирования сложных механизмов фотохимических процессов с использованием ограниченного набора реакционных стадий и активных частиц [43].

Данные о количестве углеводородов, выделяемых антропогенными и биогенными источниками, характеризуются весьма низкой степенью точности. Выбросы от транспортных средств трудно измерить непосредственно; данные о суммарном количестве обычно получают путем экстраполяции значений, определенных при обследовании собственных автомобилей. Аналогичным образом при оценке количества выбросов растениями проводят экстраполяцию результатов измерений для небольших участков на целые регионы. Оценочные данные о количестве выбросов углеводородов из антропогенных источников в США в 1974 и 1975 гг. (предварительно) [65], млн. т/год:

	1974 г.	1975 г.
Транспорт	11,3	10,6
В том числе:		
дорожный	9,8	9,1
бездорожный	1,5	1,5
Сжигание топлива в стационарных условиях	1,6	1,3

В том числе:		
для производства электричества	0,1	0,1
для других целей	1,5	1,2
Промышленные процессы	3,3	3,2
В том числе:		
производство химикатов . . .	1,6	1,5
нефтепереработка	0,8	0,8
металлургия	0,2	0,2
другие отрасли	0,7	0,7
Переработка твердых отходов . .	0,9	0,8
Другие источники	12,7	12,2
В том числе:		
лесные пожары	0,5	0,5
сжигание с целью очистки лесов	0,2	0,2
» в сельском хозяйстве	0,1	0,1
» угольных отходов . .	0,1	0,1
пожары в различных строениях	0,0	0,1
органические растворители . .	8,1	7,5
производство и реализация нефти и газа	3,7	3,8
Итого	29,8	28,0

Количество выбросов углеводородов из биогенных источников оценивается в США в 65 млн. т/год; в эту величину не включен метан, количество которого оценивается в 50 млн. т/год [66].

Метан, который считается нереакционноспособным углеводородом, присутствует в атмосфере в гораздо более высоких концентрациях, чем другие углеводороды. Поэтому общие концентрации углеводородов приводятся за вычетом метана. В городских районах концентрации неметановых углеводородов в атмосфере составляют от 0,1 до более 10 млн$^{-1}$. Концентрации метана могут изменяться от значений в два раза меньших до в два раза больших, чем приведенные величины. Концентрации отдельных углеводородов обычно определяют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Значения концентраций и распределение углеводородов по составу для семи городских районов США приведены в табл. 7 и 8.

ТАБЛИЦА 7

СРЕДНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕМЕТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (млрд$^{-1}$ С), ИЗМЕРЕННЫЕ В ПЕРИОД ОТ 6 ДО 9 ч УТРА В СЕМИ ГОРОДСКИХ РАЙОНАХ США [67]

Город	Средняя концентрация	Интервал концентраций	Число проб
Хьюстон	1414	356—6284	36
Ньюарк	732	89—6946	132
Вашингтон (округ Колумбия) . .	715	210—2953	64
Филадельфия	669	205—1710	82
Балтимор	598	51—2798	140
Бостон	569	83—4750	160
Милуоки	324	24—3116	150

ТАБЛИЦА 8

СОДЕРЖАНИЕ (%) ПАРАФИНОВ, ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ, ОТОБРАННЫХ В ПЕРИОД ОТ 6 ДО 9 ч УТРА В СЕМИ ГОРОДСКИХ РАЙОНАХ США [67]

Город	Парафины	Олефины	Ароматические	Число проб
Хьюстон	64	11	23	36
Ньюарк	61	11	26	132
Вашингтон (округ Колумбия)	59	6 *	31	64
Филадельфия	67	6 *	25	82
Балтимор	58	10	29	140
Бостон	66	8	23	160
Милуоки	64	10	24	7

* Этилен не входит в общее количество олефинов.

Изменение концентраций углеводородов в атмосфере городов в течение суток весьма сходно по характеру с изменением концентрации моноксида углерода. Максимум концентраций отвечает утреннему пику интенсивности дорожного движения. После восхода солнца углеводороды начинают расходоваться по реакциям фотохимического окисления и их концентрация в атмосфере снижается. Второй, менее явно выраженный максимум концентраций наблюдается в послеобеденное время; ночью концентрации углеводородов относительно низки.

4.2. Механизм образования

4.2.1. Сжигание

При полном сгорании ископаемого топлива единственными газообразными продуктами являются CO_2 и H_2O. Однако в двигателях внутреннего сгорания и в большинстве стационарных устройств для сжигания топлива динамические характеристики процесса смешения его с воздухом и особенности работы двигателей таковы, что сгорание не является полным. Поэтому выхлопные или отходящие газы представляют собой смесь несгоревшего топлива, низших углеводородов, образующихся в пламени, продуктов окисления углеводородов в газовой фазе, монооксида и диоксида углерода и воды. Состав смеси существенно зависит от соотношения количеств топлива и воздуха и в меньшей степени от установки момента зажигания, конструкции камеры сгорания и типа топлива.

Бензин, являющийся основным топливом для двигателей внутреннего сгорания, представляет собой нефтяную фракцию с температурой кипения 40—200 °С, в состав которой входит

около 2000 различных соединений. Как правило, присутствуют парафины C_1—C_9, олефины, ароматические углеводороды; в разных сортах бензина содержание олефинов может изменяться от 4 до 22 %, а ароматических соединений — от 48 до 20 % [68]. Состав реакционноспособных углеводородов, присутствующих в бензине, имеет значение потому, что суммарная реакционная способность выхлопных газов в процессах фотохимических превращений в определенной степени зависит от соотношения олефинов и ароматических соединений в исходном горючем. В неэтилированном бензине содержание ароматических углеводородов выше, чем в этилированном, и реакционная способность выхлопных газов в фотохимических реакциях выше, чем в случае этилированного бензина [69].

Основным источником попадания несгоревших углеводородов в выхлопные газы является процесс тушения протекающих химических реакций на стенках камеры сгорания. В двигателях внутреннего сгорания в каждом цикле эти непрореагировавшие углеводороды выбрасываются из цилиндра. В горячих выхлопных газах может происходить также их превращение в углеводороды с меньшим числом атомов. Из десяти основных углеводородов, присутствующих в выхлопных газах, шесть являются летучими соединениями, которые отсутствовали в исходном бензине; их общее количество составляет около 64 % от суммы выхлопных газов [43]. К таким углеводородам относятся этилен, метан, пропилен, ацетилен, 1-бутен и этан. Углеводороды, присутствовавшие в исходном горючем и содержащиеся в выхлопных газах, включают толуол, *п*-, *о*- и *м*-ксилолы, *изо*-пентен и *н*-бутан. Около $^2/_3$ углеводородов с высокой реакционной способностью к фотохимическим превращениям образуются в двигателе, а при их сгорании образуется 75 % реакционноспособных соединений.

Сложный состав исходной топливной смеси не позволяет точно установить химический механизм процесса сгорания углеводородов. При высоких температурах (>1000 °С) при сжигании наиболее простого углеводорода метана происходит его взаимодействие со свободными радикалами:

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \qquad (75)$$

с последующей реакцией метильного радикала, приводящей к образованию формальдегида и CO [36]:

$$CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H; \qquad (76)$$

$$H_2CO + OH \rightarrow HCO + H_2O; \qquad (77)$$

$$HCO + OH \rightarrow CO + H_2O. \qquad (78)$$

Образовавшийся CO способен к дальнейшим превращениям с образованием CO_2:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H. \qquad (79)$$

Таковы некоторые стадии процесса горения, механизм которого очень сложен и включает большое число других реакций. При относительно низких температурах, характерных для двигателей внутреннего сгорания, в процессе горения протекают радикальные реакции типа

$$R + O_2 \rightarrow RO_2; \quad (80)$$

$$RO_2 + R'H \rightarrow R' + RO_2H; \quad (81)$$

$$R + O_2 \rightarrow \text{олефин} + HO_2; \quad (82)$$

$$HO_2 + R'H \rightarrow H_2O_2 + R'. \quad (83)$$

И эти реакции представляют собой только малую часть всех возможных стадий, приводящих к образованию олефинов, кетонов, альдегидов, эфиров и кислот [36].

4.2.2. Промышленные процессы

Как следует из вышеприведенных данных (с. 155), углеводороды, выделяющиеся в результате промышленных процессов, составляют около 10 % от общего количества углеводородов, образующихся в США из антропогенных источников. К ним относятся химические предприятия, нефтеперерабатывающие и металлургические заводы. Углеводороды выделяются в процессах производства эластомеров, красителей, пищевых добавок, парфюмерных продуктов, пластмасс, смол, пластификаторов, пигментов, пестицидов, а также при переработке каучуков. Состав и количество углеводородов, образующихся в результате этих процессов, сильно зависят от условий производства, от возраста и технического состояния оборудования и от эффективности системы улавливания. В 1978 г. объем производства 50 основных химических продуктов составлял 248 млн. т, из них на долю органических продуктов приходилось 78 млн. т [70].

Нефтепереработка и производство нефтехимических продуктов также служат источником различных углеводородов, состав которых зависит от способа переработки и типа используемого оборудования. Существуют различные типы переработки нефти. При простой перегонке отбирают легкую и среднюю фракции, а также получают тяжелое топливо. Если процесс ведется в специально подобранных условиях, то выход топлива может составить 40—60 %; кроме того получается бензин. Чтобы получить высокий выход моторного бензина проводят крекинг нефти. Целевым продуктом переработки могут быть также смазочные масла; помимо установок разделения, на нефтеперерабатывающих заводах часто имеются установки для получения олефинов и ароматических соединений [71]. В состав углеводородов, выделяющихся в процессе работы таких предприятий, входят летучие соединения, имеющиеся в составе сырья, а также целевые и побочные продукты переработки. При переработке нефти-сырца осуществляются че-

тыре основные операции: разделение углеводородных фракций путем ректификации, химический риформинг углеводородов, очистка для удаления примесей и смешивание углеводородов с целью получения различных типов топливных продуктов [72]. Риформинг углеводородов может осуществляться путем алкилирования, аминирования, гидрирования, дегидрирования, галогенирования, полимеризации и др.

Основное количество углеводородов на нефтеперерабатывающих предприятиях выделяется в результате утечек из резервуаров и при проведении технологических операций. Типичные данные о количествах выбросов CO и углеводородов в процессах переработки нефти приведены ниже [71], кг/день [1]:

	CO	Углеводороды
Дистилляция нефти-сырца . . .	242	242
Риформинг сырой нефти	130	131
Каталитический крекинг	48	82
Сжигание CO	116	73
Гидрокрекинг	50	489
Риформинг и гидрокрекинг тяжелых фракций	129	130
Установка получения водорода	156	153
Хранение	—	5 759
Различные другие источники . .	159	27 777
Всего	1030	34 836

Для предприятий, расположенных в Южной Калифорнии, характерен такой средний состав углеводородов: 21 % метана, 37 % фракции этан-пропан-бутан, 32 % парафинов C_4—C_8 и 9 % бензола и толуола [73].

4.3. Химические свойства соединений углерода

4.3.1. Моноксид углерода

Моноксид углерода в лабораторных условиях может быть получен путем прикапывания муравьиной кислоты в теплую концентрированную серную кислоту или в результате разложения тетракарбонила никеля при 200 °C:

$$Ni(CO)_{4\,(г)} \rightarrow Ni_{(тв)} + 4CO_{(г)}. \qquad (84)$$

Производится моноксид углерода в виде газовой смеси (25 % CO; 70 % N_2; 4 % CO_2; следы H_2; CH_4; O_2) при продувке воздуха через раскаленный кокс:

$$C + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + H_2;\ \Delta H = +\ 32\ \text{ккал/моль}. \qquad (85)$$

Водяной газ (40 % CO; 50 % H_2; 5 % CO_2; 5 % N_2 и CH_4) получают при пропускании водяного пара над раскаленным коксом:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2;\ \Delta H = +\ 32\ \text{ккал/моль}. \qquad (86)$$

[1] При производительности по нефти-сырцу 32 млн. л/день.

Имеются и другие методы получения CO, в том числе восстановление CO_2 цинковой пылью

$$CO_2 + Zn \rightarrow CO + ZnO, \quad (87)$$

нагревание древесного угля с оксидами металлов

$$C + ZnO \rightarrow CO + Zn \quad (88)$$

или нагревание углерода с карбонатом бария [49, 53]

$$C + BaCO_3 \rightarrow BaO + 2CO. \quad (89)$$

Моноксид углерода — важное сырье для многих промышленных процессов. При пропускании CO над горячей каустической содой образуется формиат натрия:

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa. \quad (90)$$

Моноксид углерода является также эффективным восстановителем для многих оксидов металлов:

$$CO + PbO \rightarrow Pb + CO_2; \quad (91)$$

$$CO + HgO \rightarrow Hg + CO_2. \quad (92)$$

На свету происходит образование карбонилгалогенидов, например сильно ядовитого фосгена:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2. \quad (93)$$

Из моноксида углерода в промышленности получают также карбонилы металлов:

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4. \quad (94)$$

Моноксид углерода находит применение в промышленном синтезе различных углеводородов. В результате гидрирования CO (процесс Фишера — Тропша) могут быть получены метан, бензол, парафины, олефины, метанол, этилен и другие продукты. Большое количество исследований посвящено поиску эффективных катализаторов для этих процессов [74]. Моноксид углерода взаимодействует со спиртами, образуя сложные эфиры муравьиной кислоты или карбоновые кислоты. В результате реакции CO и водорода с олефинами могут быть получены альдегиды и спирты.

Для непрерывного обнаружения моноксида углерода в атмосфере можно использовать метод недисперсионной инфракрасной спектрометрии. В интервале концентраций 0—50 млн$^{-1}$ воспроизводимость определения достигается с ошибкой $\mp$ 3,5 млн$^{-1}$, а предел обнаружения составляет 0,3 млн$^{-1}$ [53]. Другой метод предполагает выделение CO из смеси на хроматографической колонке с последующим окислением его до метана и определением пламенно-ионизационным детектором [53].

4.3.2. Углеводороды

Известно несколько тысяч природных и синтетических углеводородов, обладающих самыми различными химическими свойствами. Подробное рассмотрение вопросов органической химии можно найти в различных учебных пособиях [75], а химические реакции органических соединений в атмосфере обсуждаются в главе 35.

Для общей характеристики химических реакций углеводородов можно провести классификацию по различным типам соединений и по типам химических реакций, в которых эти соединения способны принимать участие. Алканы представляют собой насыщенные углеводороды, которые могут быть получены гидрированием алкенов

$$C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n+2} \qquad (95)$$

и восстановлением галогенированных углеводородов

$$RX + Mg \rightarrow RMgX \rightarrow RH. \qquad (96)$$

Алканы могут быть галогенированы:

$$RH + X_2 \rightarrow RX + HX. \qquad (97)$$

Они также подвергаются пиролизу, в результате чего образуются водород и алканы и алкены с меньшим числом атомов углерода.

Углеводороды, содержащие двойную связь, называются алкенами, или непредельными углеводородами. Алкены получают путем дегидрогалогенирования

$$RX—R' + KOH \rightarrow R=R' + KX + H_2O, \qquad (98)$$

а также в результате дегидратации:

$$ROH—R' + \text{кислота} \rightarrow R=R' + H_2O. \qquad (99)$$

Алкены также образуются при восстановлении алкинов и при дегалогенировании галогенпроизводных углеводородов:

$$RX—R'X + Zn \rightarrow R=R' + ZnX_2. \qquad (100)$$

Как правило, алкены обладают более высокой реакционной способностью, чем алканы. Известно большое число реакций присоединения по двойной связи:
присоединение H

$$R=R' + H_2 \rightarrow RH—R'H, \qquad (101)$$

присоединение галогенов

$$R=R' + X_2 \rightarrow RX—R'X, \qquad (102)$$

присоединение серной кислоты

$$R=R' + H_2SO_4 \rightarrow RH—R'OSO_3H, \qquad (103)$$

присоединение воды

$$R{=}R' + H_2O \rightarrow RH{-}R'OH, \qquad (104)$$

а также присоединение галогенводородов:

$$R{=}R' + HX \rightarrow RH{-}R'X. \qquad (105)$$

В результате гидроксилирования алкенов могут быть получены гликоли:

$$R{=}R' + KMnO_4 \rightarrow ROH{-}R'OH. \qquad (106)$$

Альдегиды и кетоны могут быть получены с помощью озонолиза:

$$R{=}R' + O_3 \rightarrow R{=}O + R'{=}O. \qquad (107)$$

В молекулу алкинов входит тройная связь $C{\equiv}C$; их получают дегидрогалогенированием непредельных соединений. Алкины способны вступать в реакции, приводящие в образование алканов, галогенированных алкенов и алканов, а также кетонов.

Ароматическими называются соединения, содержащие одно или несколько бензольных колец. Ароматические соединения принимают участие в целом ряде реакций, таких, например, как нитрование, сульфирование, галогенирование и алкилирование. Циклические алканы получают гидрированием ароматических колец, а ароматические кислоты могут быть получены окислением замещенных ароматических углеводородов:

$$C_6H_5{-}R \rightarrow C_6H_5{-}COOH. \qquad (108)$$

Возможны также реакции замещения типа:

$$C_6H_5{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl. \qquad (109)$$

К кислородсодержащим производным углеводородов относятся спирты (ROH), альдегиды ($RH{=}O$) и кетоны ($RR'{=}O$). Получение этих соединений было рассмотрено выше. Спирты способны вступать в реакции, приводящие к образованию алкенов, сложных эфиров, кетонов и карбоновых кислот. Альдегиды и кетоны способны окисляться до карбоновых кислот и восстанавливаться с образованием спиртов или алканов.

5. ОСОБО ОПАСНЫЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Среди химических соединений, выбрасываемых в атмосферу, содержится достаточно большое число веществ, являющихся ядовитыми, или таких, относительно которых существует подозрение об их ядовитости. Такие опасные атмосферные загрязнения не контролируются как загрязнения, на содержание которых в атмо-

ТАБЛИЦА 9

ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ АТМОСФЕРЫ [77]

Обозначения: БМ—положительная мутагенная активность по испытаниям на Ames salmonella (бактериальные мутагены); НБМ — отсутствие мутагенной активности в тех же испытаниях; ПК — подозрение на канцерогенную активность

Название	Химическая формула	Токсичность	Средняя концентрация *, трлн$^{-1}$
	Галогенированные метаны		
Метилхлорид	CH_3Cl	БМ	788
Метилбромид	CH_3Br	БМ	141
Метилиодид	CH_3I	ПК, БМ	2,7
Метиленхлорид	CH_2Cl_2	БМ	978
Хлороформ	$CHCl_3$	ПК, БМ	346
Четыреххлористый углерод	CCl_4	ПК, НБМ	221
	Галогенированные этаны и пропаны		
Этилхлорид	C_2H_5Cl	—	100
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	ПК, БМ	558
1,2-Дибромэтан	CH_2BrCH_2Br	ПК	32
1,1,1-Трихлорэтан	CH_3CCl_3	Слабый БМ	512
1,1,2-Трихлорэтан	$CH_2ClCHCl_2$	ПК, НБМ	29
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$CHCl_2CHCl_2$	ПК, БМ	10
1,2-Дихлорпропан	$CH_2ClCHClCH_3$	БМ	60
	Хлоралкены		
Винилиденхлорид	$CH_2=CCl_2$	ПК, БМ	19
Трихлорэтилен	$CHCl=CCl_2$	ПК, БМ	143
Тетрахлорэтилен	$CCl_2=CCl_2$	ПК	401
Аллилхлорид	$ClCH_2CH=CH_2$	ПК	5
Гексахлор-1,3-бутадиен	$Cl_2C=CCl—CCl=CCl_2$	БМ	5
	Хлорароматические соединения		
Монохлорбензол	C_6H_5Cl	—	280
а-Хлортолуол	$C_6H_5CH_2Cl$	БМ	5
о-Дихлорбензол	o-$C_6H_4Cl_2$	—	12
м-Дихлорбензол	$м$-$C_6H_4Cl_2$	—	6
1,2,4-Трихлорбензол	$1,2,4$-$C_6H_3Cl_3$	—	5
	Ароматические углеводороды		
Бензол	C_6H_6	ПК	3 883
	Кислород- и азотсодержащие соединения		
Формальдегид	$HCHO$	ПК, БМ	14 200
Фосген	$COCl_2$	—	20
Пероксиацетилнитрат	$CH_3COOONO_2$	Фитотоксичен	589
Пероксипропионилнитрат	$CH_3CH_2COOONO_2$	То же	103
Акрилонитрил	$CH_2=CH—CN$	ПК	—

* Средние значения измерений, проводившихся в течение 2 недель в Хьюстоне, Сент-Луисе, Денвере и Риверсайде.

сфере установлены критерии, а подлежат специальному контролю [76]. В настоящее время к опасным загрязняющим веществам относят пары ртути, винилхлорид и бензол (газообразные загрязнения).

Значительно большее количество соединений являются потенциальными мутагенами и канцерогенами; все они содержатся в атмосфере в городских районах. Как видно из данных табл. 9, к этим соединениям относятся галогенпроизводные метана, этана и пропана, хлоралкены, хлорсодержащие ароматические соединения, некоторые газообразные кислородсодержащие соединения, а также азотсодержащие соединения [77].

Все большее внимание привлекают и опасные газообразные загрязнения, которые могут присутствовать в воздухе в закрытых помещениях. Примерами таких соединений являются радиоактивный газ радон и пары формальдегида.

Данные, представленные в табл. 9, получены в результате работ по мониторингу атмосферы. Они показывают, что концентрации опасных загрязнений в городской атмосфере изменяются от нескольких тысячных до нескольких миллиардных долей. В то же время следует указать на недостаточность информации об источниках этих соединений, выделяемых количествах, о распределении их концентраций в атмосфере, а также о том воздействии, которое эти соединения оказывают на здорвье людей. Нет также никаких данных о синергических эффектах, наблюдающихся при одновременном воздействии нескольких из соединений, приведенных в табл. 9.

Ниже приводятся характеристики некоторых опасных загрязнителей; из-за большого числа потенциально опасных газообразных соединений в настоящей главе они не рассматриваются.

5.1. Бензол

Бензол представляет собой прозрачную бесцветную, негорючую и достаточно легко летучую жидкость. Формула бензола C_6H_6, а его молекула имеет планарную гексагональную структуру и существует в виде нескольких резонансных гибридов. Природа двойных связей в бензоле такова, что он является стабильным, относительно нереакционноспособным соединением. Длина связи С—С составляет 1,39 Å, а связи С—Н 1,08 Å. Физические свойства бензола приведены ниже [78]:

Температура плавления, °С	5,553
Температура кипения, °С	80,100
Плотность при 25 °С, г/мл	0,8737
Давление пара при 26,075 °С, мм рт. ст.	100
Показатель преломления n_D^{25}	1,49792
Вязкость (абсолютная) при 20 °С, сП	0,6468
Поверхностное натяжение при 25 °С, дин/см	28,18
Критическая температура, °С	289,45

Критическое давление, атм	48,6
Критическая плотность, г/мл	0,300
Температура вспышки в закрытом сосуде, °С	—11,1
Температура воспламенения на воздухе, °С	538
Пределы воспламенения на воздухе, % (объемн.)	1,5—8,0
Теплота плавления, ккал/моль	2,351
Теплота испарения при 80, 100 °С, ккал/моль	8,090
Теплота сгорания при постоянном давлении и 25 °С (жидкий C_6H_6 в жидкую H_2O и газообразный CO_2), ккал/г	9,999
Растворимость в воде при 25 °С, г/100 г	0,180
Растворимость воды в бензоле при 25 °С, г/100 г	0,05

Хотя бензол при обычных условиях не вступает в химические реакции, он является важным сырьем для химической промышленности. Его, в частности, используют для получения этилбензола, фенола, циклогексана и малеинового ангидрида. Бензол получают при дистилляции сырой нефти. Он является одним из существенных компонентов бензина.

В 1973 г. в США было произведено около 500 тыс. т бензола [79]. Количество бензола, выделяющееся в результате работы промышленных предприятий, оценивалось в 1971 г. в 345 тыс. т, а выбросы с выхлопными газами транспортных средств — более чем в 500 тыс. т. Массовая доля бензола составляет 4 % от общего количества выхлопных газов и около 1 % от выбросов, образующихся в результате испарения горючего.

Для определения бензола в воздухе можно использовать газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектором; при этом могут быть определены концентрации порядка 0,1 млрд$^{-1}$. Обычно концентрации бензола в городских районах составляют от 0,1 до 37 млрд$^{-1}$ [77]. В непосредственной близости к промышленным предприятиям, производящим бензол, при попутном направлении ветра наблюдались концентрации в атмосфере от 0,5

ТАБЛИЦА 10

ВЕЛИЧИНЫ СУММАРНЫХ ДОЗ *, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА ЖИТЕЛЕЙ ВБЛИЗИ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗОЛА [78]

Источник бензола	Число жителей, млн., подвергающихся воздействию средней годовой концентрации бензола, млрд$^{-1}$				Всего	Сравнительные данные, 10^6 млрд$^{-1}$ на человека в год
	0,1—1,0	1,1—4,0	4,1—10,0	>10,0		
Химические предприятия	3,9	3,1	0,2	0,08	7,3	10,0
Коксовые печи	0,2	0,1			0,3	0,2
Нефтеперерабатывающие предприятия	3,25	1,75			5	4,5
Городская атмосфера	—	110			110	250,0

* Термин «суммарная доза» означает сумму воздействий бензола, попадающего в атмосферу из различных источников, на человека в течение года.

до 58 млрд$^{-1}$. В [78] приведены результаты определения доз бензола, воздействующих на жителей различных районов (табл. 10). Как видно из данных таблицы, в городских районах эти дозы значительно выше, чем вблизи промышленных предприятий.

Считается, что в атмосфере реакционная способность бензола низка. Бензол не подвергается фотолизу при воздействии света с длиной волны более 2800 Å. Вследствие некоторой растворимости бензола в воде в ряде природных водоемов отмечаются значительные его концентрации. Имеются сведения о том, что для удаления бензола из среды обитания можно использовать бактериальное разложение.

5.2. Винилхлорид

Винилхлорид (CH_2CHCl) представляет собой бесцветный горючий газ с приторным сладковатым запахом. Он кипит при — 13,4 °С, а давление паров при 25 °С составляет 2600 мм рт. ст. При нагревании винилхлорид разлагается с образованием фосгена; его растворимость в воде незначительна [80].

Допустимая концентрация в рабочих помещениях составляет 1 млн$^{-1}$ за 8-ч и 5 млн$^{-1}$ за 15 мин. Агентство по охране окружающей среды США относит винилхлорид к особо опасным загрязняющим веществам. У работников, подвергавшихся действию винилхлорида в концентрациях свыше 1 млн$^{-1}$, развивалась ангиосаркома печени; результаты ряда исследований позволяют предположить, что винилхлорид может вызывать и другие формы рака, нарушение деятельности печени и ряд других заболеваний. Контроль проводится по содержанию винилхлорида в отходящих газах, которое не должно превышать 10 млн$^{-1}$.

Винилхлорид получают дехлорированием 1,2-дихлорэтана, который, в свою очередь, производят хлорированием этилена или оксихлорированием этилена:

$$2CH_2{=}CH_2 + 2Cl_2 \rightarrow 2CH_2ClCH_2Cl; \quad (110)$$

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 + 4HCl \rightarrow 2CH_2ClCH_2Cl + 2H_2O; \quad (111)$$

$$CH_2ClCH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl. \quad (112)$$

Производство винилхлорида возросло с 45 тыс. т в 1943 г. до 2,4 млн. т в 1973 г. Это связано главным образом со значительным увеличением его использования для получения поливинилхлорида — широко распространенного полимерного материала [81]. До 1974 г. винилхлорид применяли в качестве пропеллента аэрозольных упаковок; после установления его канцерогенных свойств это использование было прекращено. Выбросы в производстве винилхлорида, поливинилхлорида и их производных оцениваются в 100 тыс. т в год. Около 90 % выбросов образуется в производстве поливинилхлорида.

Концентрации винилхлорида в окружающей атмосфере составляют менее 5 трлн$^{-1}$ [82] в городских районах и порядка 1 млн$^{-1}$ вблизи производств винилхлорида и его полимеров. Винилхлорид может принимать участие в фотохимических реакциях, ответственных за образование смога. Его реакционная способность ниже, чем углеводородов аналогичного строения. В число продуктов окисления винилхлорида в атмосфере входят формальдегид, муравьиная кислота и хлористый водород.

5.3. Ртуть

Ртуть представляет собой серебристую жидкость с температурой кипения + 356,9 °С и с температурой плавления — 38,9 °С; ее молекулярная масса равна 200,6 г. Плотность ртути составляет 13 546 кг/м^3. Воздействие ртути на окружающую среду связано главным образом с относительно высоким давлением ее паров, составляющим 0,002 мм при обычных температурах. В закрытом помещении концентрация насыщенного пара близка к 15 мг Hg/м^3. Ртуть нерастворима в воде ($2 \cdot 10^{-5}$ г/л) [80].

Пары ртути и летучие ртутьорганические соединения высокотоксичны. Вредное действие ртути в основном направлено на центральную нервную систему. Оно происходит в результате вдыхания, всасывания через кожные покровы или потребления с пищевыми продуктами. Накопление ртути в водных цепях питания является доказанным фактом [83]. Предельно допустимая концентрация ртути в рабочих помещениях составляет 0,1 мг/м^3.

В природе ртуть прежде всего встречается в виде сульфида HgS. Антропогенными источниками ртути являются металлургические предприятия, где производится плавка ртутных и других металлических руд, использование ртути в электролитических промышленных процессах, например, получения хлора и щелочи, а также сжигание некоторых видов ископаемого топлива. Суммарное производство ртути превышает 10 тыс. т в год. Количество ртути, образующейся в результате сжигания угля, оценивается в 3 тыс. т ежегодно. Содержание ртути в угле может изменяться в зависимости от месторождения от 0,07 до 300 млн$^{-1}$. Средние значения близки к 3 млн$^{-1}$.

Концентрация ртути в атмосфере составляет менее 2 нг/м^3 над океаном, до 9 нг/м^3 над участками суши, не содержащими минералов; над месторождениями минералов концентрации ртути могут достигать 53 нг/м^3. Ртуть участвует в экологическом цикле, который включает выветривание минералов, испарение, биологические превращения неорганических и органических соединений ртути, а также удаление из атмосферы с осадками или в виде твердых отложений. Как было указано выше, этот цикл нарушается в результате деятельности человека, прежде всего в результате промышленного производства и использования ископаемого топлива.

Глава 6

ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

1. ВВЕДЕНИЕ

Малые частицы пыли обычно плохо оседают и длительное время пребывают в воздухе во взвешенном состоянии под действием силы тяги воздуха. Иногда, для того чтобы поддерживать частицы во взвешенном состоянии, используют дополнительные силы, например, электростатический заряд.

Частицы, суспендированные в воздухе, находятся в нестабильном состоянии и с течением времени отделяются от воздуха. Чтобы максимально сократить этот промежуток времени, используют специальные процессы разделения и оборудование. Частицы загрязняющих веществ, как выбрасываемые в атмосферу, так и образующиеся в ней, могут оказывать отрицательное воздействие на здоровье людей, на видимость и на климат. Основными факторами, определяющими степень таких воздействий, являются, как правило, размеры частиц, их концентрация и химический состав.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ

2.1. Диспергационные аэрозоли

Диспергационные аэрозоли образуются в результате измельчения твердых и жидких материалов или распыления порошков под действием тока воздуха или вибрации. Конденсационные аэрозоли образуются при конденсации пересыщенных паров или в результате химического взаимодействия газов с образованием нелетучего продукта. Размер частиц в конденсационных аэрозолях составляет $\leqslant 0{,}5$ мкм в диаметре. В большинстве случаев размеры частиц в диспергационных аэрозолях значительно больше, чем в конденсационных, а распределение частиц по размерам гораздо шире. Если диспергированная фаза твердая, то в состав дисперсионного аэрозоля обычно входят индивидуальные или в незначительной степени агрегированные частицы неправильной формы. В конденсационных аэрозолях твердые частицы часто представляют собой непрочные агрегаты из очень большого числа отдельных частиц правильной кристаллической или сферической формы.

Диспергационные аэрозоли с твердыми частицами носят название пыли. Конденсационные аэрозоли с твердой и смешанной дисперсной фазой, называются дымами. Конденсационные и диспергационные аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называются туманами. Эта терминология применяется независимо от размера частиц. Во многих случаях трудно провести четкое разделение

между дымом и туманом: можно для аэрозолей обоих типов использовать название «дым». Часто образуются смеси диспергационных и конденсационных аэрозолей.

2.2. Размер частиц

Во всех указанных выше случаях в системе могут присутствовать частицы различных размеров, изменяющихся в интервале от 10^{-3} до 10^3 мкм. В этом интервале размер частиц может изменяться в 10^6 раз, а масса частицы — в 10^{18} раз. При изменении размеров в таком интервале могут сильно меняться различные физические свойства. Для удобства весь интервал возможных размеров частиц обычно подразделяют на три группы: 10^{-3} мкм $\div$ λ_g; $\lambda_g \div 1$ мкм и $1 \div 10^3$ мкм, где λ_g — средняя длина свободного пробега молекул газа (0,065 мкм при 20 °С и 760 мм рт. ст.). Физические свойства частиц в разных группах — сопротивление среды движению частицы, рассеяние света, скорость испарения и охлаждения, а также основной механизм удаления частиц из системы, различны.

Линейные размеры частиц можно определить, используя оптический или электронный микроскоп. Полученную величину относят к величине периметра частицы или к диаметру площади проекции частицы. При определении размера частиц, проводимом таким образом, не учитываются возможные различия в плотности или форме отдельных частиц. Все законы, описывающие свойства аэрозольных систем, имеют наиболее простое выражение в случае частиц сферической формы. Для описания несферических частиц обычно определяют коэффициент сферичности, представляющий собой отношение площади поверхности сферы такого же объема, какой имеет рассматриваемая частица, к площади поверхности этой частицы.

Объем частицы может быть найден путем измерения размеров частицы под микроскопом; отсюда при известной плотности можно определить массу частицы. Поскольку частицы, присутствующие в атмосфере, значительно различаются по плотности и по степени агрегации, целесообразно определять их размеры по аэродинамическому поведению. Диаметр Стокса d_{St} находят как диаметр сферической частицы, обладающей той же скоростью оседания, что и рассматриваемая частица, и плотностью, равной объемной плотности материала рассматриваемой частицы. Диспергационные и конденсационные аэрозоли обычно образуются из многих материалов, характеризующихся разными плотностями, поэтому проще для определения размеров частиц использовать аэродинамический диаметр d_{pa}. Эта величина представляет собой диаметр сферической частицы, имеющей такую же скорость оседания, что и рассматриваемая частица, и плотность, равную 1 г/см^3. Более подробно аэродинамический диаметр будет обсуждаться в разделе 2.7.

Рассчитывая средние размеры частиц, необходимо помнить о цели таких расчетов. Средние значения желательно использовать для того, чтобы характеризовать определенные физические свойства, например, поверхность или объем. Так, если необходимо определить поверхность пылеобразного материала, то наибольшее внимание следует уделять наиболее мелким частицам. Согласно [1], средний диаметр рассчитывают как диаметр гипотетической частицы, которая является представительной для всех частиц данной пробы. Предложены следующие формулы:

$$\text{Средний диаметр} = d_n = \sum nd_p / \sum n. \quad (1)$$

$$\text{Средний диаметр по длине} = d_{pln} = \sum nd_p^2 / \sum nd_p. \quad (2)$$

$$\text{Средний диаметр по поверхности} = d_{psn} = \left(\sum nd_p^2 / \sum n\right)^{1/2}. \quad (3)$$

$$\text{Средний диаметр по объему} = d_{pvn} = \left(\sum nd_p^3 / \sum n\right)^{1/3}. \quad (4)$$

$$\text{Объемно-поверхностный средний диаметр (средний диаметр Сотэ)} = d_{vs} = \sum nd_p^3 / \sum nd_p^2. \quad (5)$$

Уравнение (3), например, дает значение площади поверхности частицы; путем возведения в степень и умножения на общее число частиц может быть получена суммарная площадь поверхности всех частиц.

2.3. Распределение частиц по размерам

Ряд распределений по размеру или по массе для различных фракций, не намного различающихся по размерам, может быть представлен в виде гистограммы (рис. 1). Параметр, по которому определяется распределение — число частиц или их масса, зависит от метода измерения, т. е. от того, проводится подсчет частиц или их взвешивание. Площадь гистограммы соответствует общему числу измеренных частиц. При уменьшении интервала размеров между отдельными фракциями до бесконечно малой величины гистограмма переходит в классическую кривую распределения.

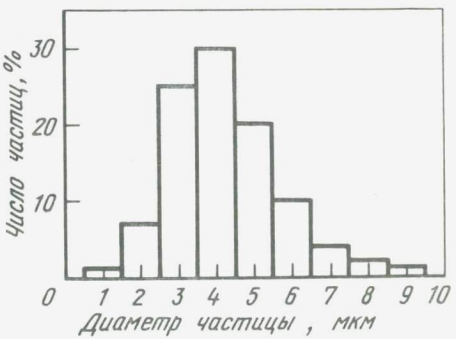


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам

В большинстве случаев более целесообразно и удобно выражать число частиц данного размера в процентах от общего числа измерений. В этом случае площадь, ограничиваемая кривой, соответствует 100 %. Интегрирование этих данных позволяет получить интегральное процентное распределение.

Распределение частиц по размерам в реальном облаке связано с действием многих случайных причин, поэтому вероятно, что кривая распределения будет соответствовать нормальному, или гауссовскому, распределению. В действительности распределение частиц по размерам относительно средней величины редко бывает симметричным. Как правило, наблюдается некоторое смещение, и кривая имеет вероятностно-логарифмическую форму. При построении зависимости логарифма размера частиц от их числа, получается кривая, относящаяся к одному из симметричных типов.

ТАБЛИЦА 1

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Аэродинамический диаметр частицы, мкм	Общее число, %	Общая массовая концентрация, г/м³
	100	2,29
4,5	92	2,10
2,5	70	1,60
1,4	40	0,92
0,8	15	0,34
0,5	4	0,09

Логарифмическое распределение вероятности описывается следующим уравнением:

$$f(d_p)_n = \frac{\sum n}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \times \times \exp\left[\frac{-(\lg d_p - \lg d_g)^2}{2 \lg^2 \sigma_g}\right], \quad (6)$$

где $f(d_p)_n$ — число частиц, имеющих диаметр d; n — общее число частиц; σ_g — геометрическое стандартное отклонение, рассчитываемое по выражению:

$$\lg \sigma_g = \left(\sum [n (\lg d_p - \lg d_g)^2]/n\right)^{0,5}, \quad (7)$$

где d_g — геометрический средний диаметр, определяемый как

$$d_g = \sqrt[n]{d_1,\ d_2 \ldots,\ d_n}. \quad (8)$$

Кривая в вероятностно-логарифмическом масштабе позволяет вычислить срединный, или 50 %-ный, диаметр, который по определению соответствует геометрическому среднему диаметру d_g. Кроме того, можно рассчитать геометрическое стандартное отклонение по формуле:

$$\sigma_g = \frac{\text{размер } 84{,}13\%}{\text{размер } 50\%} = \frac{\text{размер } 50\%}{\text{размер } 15{,}87\%}. \quad (9)$$

Геометрический средний диаметр d_g и стандартное отклонение определяются из распределения частиц по размерам; для измерения используются специальные приборы, например каскадный импактор. В табл. 1 приведены данные о размерах частиц, поступающих в атмосферу с выбросами; данные получены с применением каскадного импактора.

В табл. 1 диаметры частиц приведены в аэродинамических единицах, поскольку измерения проводились с помощью каскадного импактора. На рис. 2 приведено распределение частиц по размерам, построенное в полулогарифмических координатах. Величина аэродинамического диаметра отложена в зависимости от мас-

ТАБЛИЦА 2

СРЕДНИЕ ДИАМЕТРЫ

Диаметр	p	q	Порядок	Процесс
d_l — линейный арифметический	0	1	1	Испарение
d_s — поверхностный	0	2	2	Абсорбция
d_v — объемный	0	3	3	Измельчение
d_m — массовый	0	3	3	»
d_{sd} — по диаметру поверхности	1	2	3	Адсорбция
d_{vd} — диаметр по объему	1	3	4	Испарение, молекулярная диффузия
d_{vs} — объемно-поверхностный	2	3	5	Массоперенос, химические реакции
d_{ms} — массово-поверхностный	3	4	7	Горение, равновесные процессы

совой доли (%) частиц размером менее d_{pa}. Массовая доля частиц, размер которых меньше медианного массового диаметра d_{gm}, составляет 50 %. Согласно данным рис. 2, $d_{gm} = 1{,}7$ мкм, а геометрическое стандартное отклонение σ_g составляет:

$$\sigma_g = d_{84{,}13}/d_{50} = 3{,}4 \text{ мкм}/1{,}7 \text{ мкм} = 2{,}0. \quad (9а)$$

Если распределение по числу частиц является логарифмически нормальным, то таким же является и распределение по массе, причем с той же величиной стандартного отклонения. Это же справедливо и для распределений по другим свойствам, например по площади поверхности или по объему частиц.

Справедливы следующие соотношения:

$$\ln d_l = \ln d_{gm} - 2{,}5 \ln^2 \sigma_g; \quad (10)$$

$$\ln d_s = \ln d_{gm} - 2 \ln^2 \sigma_g; \quad (11)$$

$$\ln d_m = \ln d_{gm} - 1{,}5 \ln^2 \sigma_g; \quad (12)$$

$$\ln d_{vs} = \ln d_{gm} - 0{,}5 \ln^2 \sigma_g \quad (13)$$

или в общем виде:

$$\ln d_{gp} = \ln d_{gm} + 0{,}5 (q + p - 6) \ln^2 \sigma_g. \quad (14)$$

Определения различных средних диаметров по данным [2] представлены в табл. 2.

Соотношение между различными средними диаметрами, описываемое уравнением (14), имеет большое практическое значение для определения различных свойств частиц с заданным распределением по размерам. Ряд средних величин представлен на рис. 3.

Различные средние величины могут быть использованы для определения разных свойств аэрозоля или других дисперсных фаз, например, капельных систем в мокром скруббере. Так, эти величины могут оказаться необходимыми для установления общей площади поверхности капель в скруббере при выполнении расчетов по массопереносу. Объемно-поверхностный средний диаметр d_{vs}, известный также под названием среднего диаметра Сотэ, представляет собой диаметр капли, для которой отношение площади поверхности к

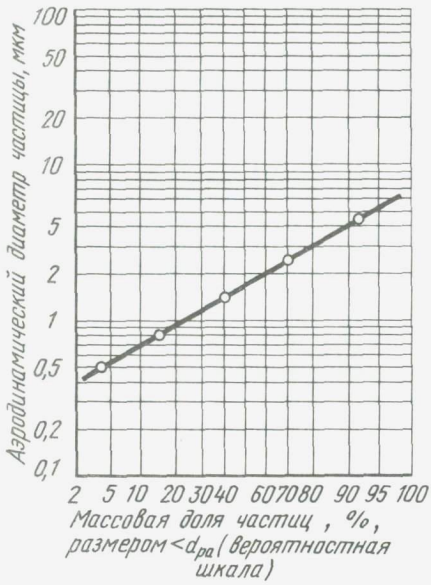


Рис. 2. Распределение частиц по размеру

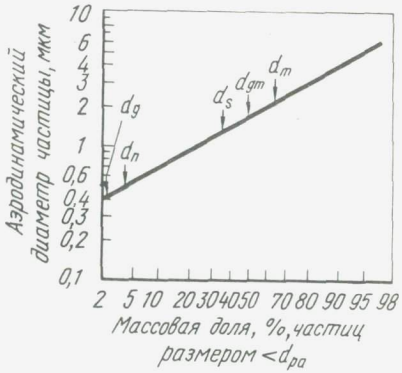


Рис. 3. Некоторые характеристические диаметры частицы

объему, будет таким же, как и для всей рассматриваемой капельной системы. Для капельного аэрозоля с $d_{vs} = 380$ мкм, образующегося в количестве 3800 см^3/мин, общая площадь поверхности будет составлять $3800\ см^3 \cdot мин^{-1} / 380 \cdot 10^{-4}\ см = 10^5\ см^2 \cdot мин^{-1}$.

2.4. Концентрация частиц

Концентрации выражают числом или массой частиц; определяют их таким же образом, как плотность газов. Концентрация по числу частиц представляет собой отношение числа частиц в данном объеме к величине этого объема. Концентрация частиц в загрязненной атмосфере может быть порядка 10^6 на 1 см^3; концентрации вблизи источников загрязнений могут быть на несколько порядков выше. В загрязненном воздухе большинство частиц имеют размеры от 0,01 до 0,1 мкм. Концентрации частиц размером больше 1 мкм, как правило, составляют менее 10 на 1 см^3. Концентрации по числу частиц обычно измеряют методами рассеяния света, путем определения электрической подвижности и с помощью подсчета числа центров конденсации.

Концентрация по массе представляет собой отношение массы частиц в данном объеме к величине этого объема. Концентрация по массе может быть определена путем фильтрации известного объема газа и взвешивания отделенных от газа частиц. Концентрация по массе твердых частиц в загрязненной атмосфере обычно составляет менее 1000 мкг/м³. В отходящих газах промышленных процессов массовая концентрация твердых частиц значительно превышает 1 г/м³.

2.5. Химический состав

Каждая отдельная твердая частица, входящая в состав аэрозоля, может состоять из нескольких химических компонентов. Однако химический анализ в этом случае затруднен вследствие малого количества анализируемого материала. Некоторые успехи в определении состава частиц были достигнуты при применении электронного микрозонда и квадрупольной масс-спектрометрии, однако в обычных аналитических лабораториях идентификация отдельных частиц невозможна.

При определении химического состава в настоящее время используют два метода отбора проб: полную фильтрацию и использование каскадного импактора. Фильтрация распространена наиболее широко. При достаточно высокой эффективности фильтра можно получить информацию об усредненном химическом составе для всех размеров частиц и всего интервала отбора проб.

Данные о зависимости химического состава от размера частиц можно получить, используя каскадный импактор, подвергая анализу каждую фракцию, получаемую при разделении. Эти данные можно использовать при разработке методов контроля за содержанием твердых частиц, позволяющих удалять из отходящих газов частиц наиболее опасных веществ.

2.6. Безразмерные параметры

Ниже приводятся данные о некоторых безразмерных параметрах, характеризующих аэрозольные системы. Безразмерные параметры, относящиеся к эффективности улавливания частиц в воздухоочистных системах, рассматриваются в разделе 6, посвященном механизмам улавливания твердых частиц.

2.6.1. Число Рейнольдса для потока (Re_g)

Число Рейнольдса для потока представляет собой отношение величин сил инерции и сил вязкости в потоке жидкости. Если $Re_g < 2100$, то силы вязкости доминируют и течение является ламинарным. Для $Re_g > 4000$ характерно турбулентное течение. Число Рейнольдса для потока определяется выражением

$$Re_g = Du_g\rho_g/\mu_g, \qquad (15)$$

где D — диаметр или другой характеристический размер устройства, содержащего газ; u_g — скорость потока газа; ρ_g — плотность газа; μ_g — абсолютная вязкость газа.

2.6.2. Число Рейнольдса для частиц

Движение отдельных частиц в газовом потоке характеризуется числом Рейнольдса для частиц, определяемым выражением

$$\mathrm{Re}_p = d_p (u_p - u_g) \rho_g / \mu_g, \tag{16}$$

где d_p — диаметр частицы; u_p — скорость частицы.

Следует заметить, что число Рейнольдса для частиц зависит от скорости движения частицы относительно газового потока и от свойств жидкости, если частица является жидкой. Как правило число Рейнольдса для частиц имеет величины порядка от 10^{-4} до 10^2.

2.6.3. Число Кнудсена (Кп)

Число Кнудсена также является безразмерным параметром, характеризующим движение частиц. Он представляет собой отношение средней длины свободного пробега молекул газа к диаметру частиц и выражается соотношением:

$$\mathrm{Кп} = 2\lambda_g / d_p, \tag{17}$$

где λ_g — средняя длина свободного пробега молекул газа, см.

В соответствии с кинетической теорией газов средняя длина свободного пробега описывается выражением:

$$\lambda_g = kT / 2\pi P d_{mo}^2, \tag{18}$$

где k — константа Больцмана, равная $1{,}38062 \cdot 10^{23}$ Дж/К; d_{m0} — диаметр молекулы; P — давление газа, кПа; T — абсолютная температура газа, °С.

Величина среднего свободного пробега молекул воздуха при 20 °С и 760 мм рт. ст. приблизительно равна $6{,}53 \cdot 10^{-2}$ мкм.

В случае очень малых частиц газ можно рассматривать как дискретную среду, где частицы стремятся проскользнуть между молекулами газа. Это происходит при $\mathrm{Кп} > 0{,}1$.

Для характеристики влияния молекул газа на движение частиц их, как правило, разделяют по величине на четыре группы. Режимы, соответствующие изменению размеров частиц от больших до малых, следующие: гидродинамический, течение со скольжением, переходный и свободно молекулярный. Приблизительные диаметры частиц в воздухе в стандартных условиях приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

ВЕЛИЧИНА ЧАСТИЦ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕЧЕНИЯ В ВОЗДУХЕ ПРИ 20 °С и 760 мм рт. ст. [3]

Течение	Кп	d_p, мкм
Гидродинамическое (Стоксовское)	$<0{,}1$	$>1{,}3$
Со скольжением (Каннингхем)	$\leqslant 0{,}3$	$>0{,}4$
Переходное	10—0,3	0,01—0,4
Свободномолекулярное	>10	$<0{,}01$

2.6.4. Поправочный коэффициент Каннингхема для течения со скольжением (C')

Если число Кнудсена Кп больше 0,1, то частицы проскакивают между молекулами газа и среда приобретает свойства дискретности. Для учета скольжения газа в этом режиме используют поправочный коэффициент. Этот коэффициент был определен в результате экспериментов Милликена с масляными капельками. Коэффициент зависит от различных факторов, в частности от температуры, и его значения получены эмпирически для широкого интервала значений Кп. Поправочный коэффициент может быть рассчитан по формуле:

$$C' = 1 + (A \cdot 2\lambda_g/d_p) = 1 + [1{,}257 + 0{,}4 \exp(-1{,}1 d_p/2\lambda_g)\, 2\lambda_g/g_p]. \quad (19)$$

В работе [4] приведено упрощенное уравнение, справедливое для воздуха при нормальном давлении:

$$C' = 1 + (6{,}21 \cdot 10^{-1} T/d_p). \quad (20)$$

Поправочный коэффициент Каннингхема становится пренебрежимо малым при нормальных условиях в тех случаях, когда размеры частиц превышают 1 мкм.

2.6.5. Число Стокса (St) — параметр соударения (K_p)

Число Стокса представляет собой безразмерное отношение расстояния, на которое сближаются частицы, к характеристическому размеру системы. Этот параметр отражает относительное воздействие на частицу силы тяги и сил вязкости. В настоящей главе число Стокса принимается равным параметру соударений, рассматриваемому в разделе 6.2.

$$\mathrm{St} = K_p = 2X_s/d_c, \quad (21)$$

где X_s — путь торможения частицы; d_c — диаметр препятствия.

Известны и другие определения числа Стокса и параметра соударения, что необходимо учитывать при сравнении численных значений этих величин в разных публикациях.

2.7. Аэродинамический диаметр

Частицы, входящие в состав конкретного аэрозоля, могут очень сильно различаться по размерам, форме и плотности. Изменение этих величин оказывает большое влияние на эффективность улавливания в системах сбора частиц, основанных прежде всего на их инерционных свойствах, например, в мокрых скрубберах и в циклонах.

Аэродинамический диаметр является мерой реакции частицы на действие инерционных сил. Его можно определить, используя каскадный импактор, при этом не требуется специальная информация о размерах, плотности или форме частиц. Частицы различного размера, формы и разной плотности могут иметь один и тот же аэродинамический размер. При одинаковом аэродинамическом размере они улавливаются с одинаковой эффективностью (более подробно см. раздел 6.2).

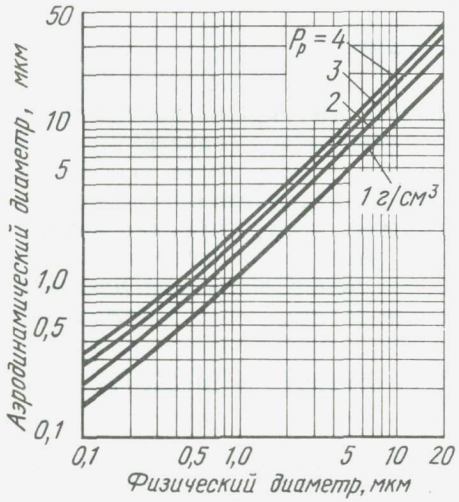


Рис. 4. Соотношение между физическим и и аэродинамическим диаметрами

Используется несколько определений аэродинамического диаметра:

1. Диаметр Стокса. Это произведение диаметра сферы, обладающей такой же конечной скоростью оседания и плотностью, как и рассматриваемая частица, и поправочного коэффициента Каннингхема для соответствующего диаметра.

2. Классический аэродинамический диаметр. Это диаметр сферы с единичной плотностью ($\rho_p = 1$ г/см³), обладающей такой же конечной скоростью оседания, как и рассматриваемая частица при малых значениях числа Рейнольдса, умноженный на поправочный коэффициент Каннингхема для соответствующего диаметра.

3. Импакторный аэродинамический диаметр. Это диаметр сферы, которая имеет единичную плотность и обладает такой же конечной скоростью оседания, как и рассматриваемая частица при малых числах Рейнольдса. В этом случае значение диаметра не умножают на поправочный коэффициент Каннингхема. Импакторный аэродинамический диаметр проще всего определить путем измерений в каскадном импакторе, и он является наиболее подходящим параметром для использования в расчетах процессов инерционного разделения частиц.

ТАБЛИЦА 4

УРАВНЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ (КЛАССИЧЕСКИЙ АЭРОДИНАМИЧЕСКИЙ, ДИАМЕТР СТОКСА И ИМПАКТОРНЫЙ АЭРОДИНАМИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР)

Обозначения: d_p — диаметр Стокса, мкм; d_{pac} — классический аэродинамический эквивалентный диаметр, мкм; d_{pa} — импакторный аэродинамический диаметр, мкм·г$^{1/2}$·см$^{-3/2}$; ρ — плотность частицы, г/см^3; $C(d_{pac})$, $C(d_{pa})$ — поправочный коэффициент Каннингхема

Диаметр, который требуется определить	Уравнение для пересчета		
	диаметр Стокса d_p	классический аэродинамический эквивалентный диаметр d_{pac}	импакторный аэродинамический диаметр d_{pa}
Диаметр Стокса d_p^*	1,0	$d_{pac} = d_p \left[\frac{\rho C(d_p)}{C(d_{pac})}\right]^{1/2}$	$d_{pa} = d_p [C(d_p)\rho]^{1/2}$
Классический аэродинамический диаметр d_{pac}	$d_p = d_{pac} \times \left[\frac{C(d_{pac})}{\rho C(d_p)}\right]^{1/2}$	1,0	$d_{pa} = d_{pac} \times [C(d_{pac})]^{1/2}$
Аэродинамический диаметр соударения d_{pa}^{**}	$d_p = d_{pa} \left[\times \frac{1}{C(d_p)\rho}\right]^{1/2}$	$d_{pac} = d_{pac} \times \left[\frac{1}{C(d_{pac})}\right]^{1/2}$	1,0

* Диаметр Стокса обычно используют как приближение к физическому диаметру частицы.

** Импакторный аэродинамический диаметр можно легко определить при использовании каскадного импактора, его следует применять при проектировании очистного оборудования, в котором важную роль играют инерционные силы.

Соотношение между различными аэродинамическими диаметрами описывается уравнением (24) и уравнениями, приведенными в табл. 4. На рис. 4 сопоставлены стоксовский, или физический диаметр и импакторный и аэродинамический диаметр для частиц с разной плотностью. Там же показано влияние поправочного коэффициента Каннингхема на аэродинамический размер частиц для $d_p < 1{,}0$.

2.8. Диаметр отсекания

Диаметр отсекания d_{pc} представляет собой диаметр, при котором эффективность улавливания (и проскока) составляет 50 %. Эта величина удобный для практического использования показатель, позволяющий характеризовать эффективность систем пылеулавливания при специфическом распределении частиц по размерам. Диаметр отсекания наиболее широко применяют для таких систем, как скрубберы или циклоны, в которых улавливание частиц в основном осуществляется по одному механизму. В обоих этих

устройствах эффективность улавливания частиц представляет непрерывную функцию размера частиц. У фильтров, которые функционируют по одному механизму в случае более крупных частиц и по другому в случае малых частиц, не проявляется такая однозначная зависимость между величиной диаметра отсекания и эффективностью.

Диаметр отсекания 50 %, выраженный в форме 50 %-ного аэродинамического критического диаметра d_{50}, может быть использован для сопоставления относительной эффективности мокрых скрубберов (рис. 5) [5]. Выбор мокрого скруббера с ми-

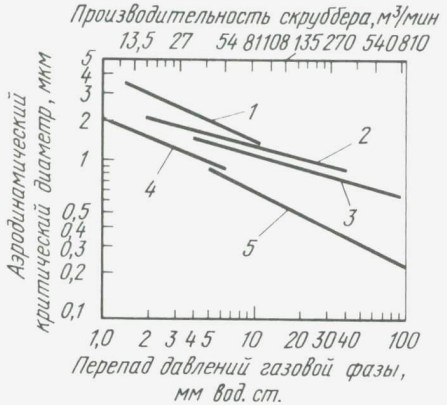


Рис. 5. Влияние критического аэродинамического диаметра на работу мокрого скруббера:

1 — колонна с седлообразной или кольцевой насадкой размером 2,5 см; *2* — колонна с перфорированными тарелками, размер отверстий 0,5 см; *3* — слой волокнистой насадки с диаметром волокна 0,03 см; *4* — скруббер с механическим распылением (нижняя шкала неприменима); *5* — скруббер с пневматическим распылением

нимальным потреблением энергии для решения данной задачи может быть проведен с помощью метода Калверта (подробно — см. гл. 10).

Диаметр отсекания также используют для характеристики частиц, улавливаемых в каскадном импакторе, что обсуждается в главе 31 (см. Ч. 2). Диаметр отсекания может быть представлен в виде функции суммарного количества фракции, собираемой на каждой стадии работы импактора, в результате чего получается распределение частиц по размерам, показанное в примере в разделе 2.3.

3. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

3.1. Результирующее движение отдельных частиц

На частицы аэрозоля действуют три типа сил: внешние силы (силы: тяжести, электрические, магнитные и т. п.), сопротивление среды и взаимодействие частиц. Силы третьего типа в большинстве случаев значительно слабее, и частицы могут рассматриваться независимо друг от друга.

Размер твердых частиц в воздухе изменяется в весьма широких пределах, а среднее значение свободного пробега молекул газа

составляет $6{,}53 \cdot 10^{-2}$ мкм при 20 °С и 760 мм рт. ст. Сопротивление газа движению частиц, размеры которых превышают средний свободный пробег, связано с действием гидродинамических сил. В случае жестких сферических частиц, когда отсутствуют инерционные эффекты, связанные с вытеснением жидкости движущейся частицей, при бесконечно больших размерах среды это сопротивление выражается законом Стокса:

$$F = -3\pi\mu_g d_p u_r, \tag{22}$$

где F — сила сопротивления жидкости; μ_g — абсолютная вязкость газа; d_p — диаметр частицы; u_r — относительная скорость частицы по сравнению с газом.

3.2. Конечная скорость оседания

Конечная скорость оседания сферической частицы соответствует условию равенства сил тяжести и сопротивления:

$$u_t = (\rho_p - \rho_g)\, g d_p^2 / 18\mu_g, \tag{23}$$

где ρ_p — плотность частицы; ρ_g — плотность газа.

Если размер частицы близок к величине среднего свободного пробега молекул газа, то частицы проскакивают между ними и сопротивление воздуха рассматривается как дискретное. Чтобы учесть возрастание скорости падения частицы, используют поправочный коэффициент Каннингхема. В этом случае конечная скорость оседания частицы описывается уравнением:

$$u_t = d_p^2 (\rho_p - \rho_g)\, gC' / 18\mu_g = d_{pac} (\rho_p - \rho_g)\, gC'_{ac} / 18\mu_g = d_{pa}^2 / 18\mu_g, \tag{24}$$

где C' — поправочный коэффициент Каннингхема для течения со скольжением; d_p — диаметр Стокса; d_{pac} — классический аэродинамический диаметр; d_{pa} — импакторный аэродинамический диаметр. Поправочный коэффициент Каннингхема может быть рассчитан по уравнению (19).

Закон Стокса справедлив только в тех случаях, когда отсутствуют эффекты инерции, связанные с вытеснением воздуха движущейся сферической частицей ($\mathrm{Re}_p < 0{,}05$); это условие соблюдается для сферической частицы единичной плотности размером 77 мкм, падающей в воздухе при комнатной температуре и нормальном давлении. При более высоких числах Рейнольдса отклонение становится значительным и определение скорости по закону Стокса приводит к завышенным результатам. Вследствие динамического подобия коэффициент торможения C_D, представляющий собой отношение сопротивления к произведению площади поперечного сечения и динамического давления, может быть исполь-

зован при более высоких значениях числа Рейнольдса. Для подстановки в закон Стокса в простом случае:

$$C_D = 24/\mathrm{Re}_p. \tag{25}$$

Поскольку в значение C_D и в Re_p входит величина скорости, не имеет смысла использовать графическую зависимость между Re_p и C_D для определения скорости. Чтобы исключить скорость, используют выражение ($C_D \mathrm{Re}_p^2$), непосредственно получая при решении значение скорости. Уравнение (25) переходит в

$$\mathrm{Re}_p = C_D \mathrm{Re}_p^2/24. \tag{26}$$

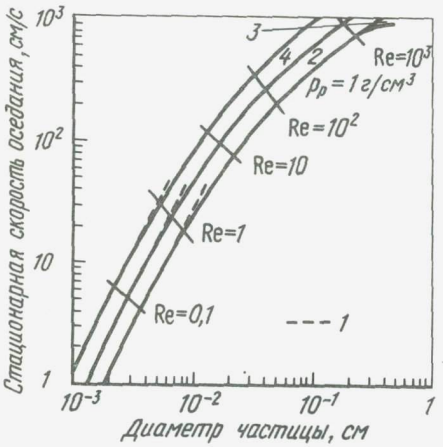


Рис. 6. Стационарная скорость оседания для сферических частиц и капель в воздухе при 20 °С и 760 мм рт. ст.

Для решения обратной задачи — определения величины частиц, исходя из скорости их оседания, — используется графическая зависимость Re_p от C_D. На рис. 6 приведены конечные скорости оседания частиц и капель в воздухе. Скорость оседания капель диаметром более 2000 мкм отличается от скорости оседания жестких сферических частиц, поскольку сила сопротивления изменяет форму капли, что в свою очередь приводит к изменению коэффициента сопротивления.

3.3. Броуновское движение и диффузия

Конечные скорости оседания частиц, размеры которых меньше среднего свободного пробега молекул газа, имеют очень низкие значения. Случайное столкновение с молекулами воздуха приводит к отклонению этих частиц, и на процесс оседания накладывается хаотическое движение. Это движение носит название броуновского. Удаление таких малых частиц происходит в основном за счет диффузии.

Коэффициент диффузии D_p связан с диаметром частиц [6]:

$$D_p = RTC'/3\pi\mu_g d_p N, \tag{27}$$

где N — число Авогадро.

На рис. 7 приведены коэффициенты диффузии в зависимости от размера частиц для нескольких экспериментальных условий. Сред-

нее квадратичное смещение частицы $\Delta^2 x$ относительно оси x за данный интервал времени t выражается уравнением:

$$\Delta^2 x = 2D_p t. \qquad (28)$$

На рис. 8 приведено сопоставление квадратного корня из величины среднего квадратичного смещения частицы за 1 с в заданном направлении с расстоянием, на которое перемещается сферическая частица единичной плотности, падающая в воздухе под действием силы тяжести при 20 °С и 760 мм рт. ст. за 1 с; это расстояние рассчитывают по закону Стокса. Из данных рис. 7 видно, что частицы единичной плотности, диаметр которых

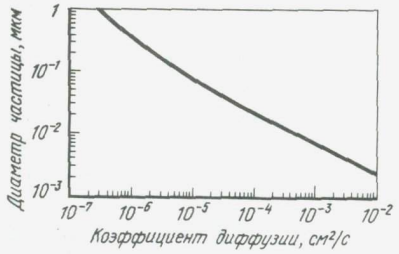


Рис. 7. Коэффициенты диффузии частиц в воздухе при 20 °С и 760 мм рт. ст.

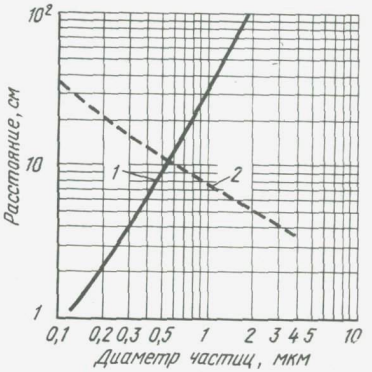


Рис. 8. Сопоставление величины броуновского смещения и расстояния, на которое перемещается сферическая частица единичной плотности при оседании в воздухе за 1 с: *1* — диффузия; *2* — стационарная седиментация

меньше 0,5 мкм, характеризуются более значительным смещением вследствие броуновского движения по сравнению со смещением в результате оседания под действием силы тяжести.

3.4. Перемещение частиц в электрическом поле

Частицы аэрозоля приобретают электрический заряд в процессе образования, в результате диффузии свободных ионов, под действием коронного разряда. Распределение зарядов в разных аэрозолях различно в зависимости от метода их генерации. Частицы пыли приобретают заряд в результате трения или дезагрегации, причем образуются две группы частиц с противоположными зарядами. Дисперсионная среда не приобретает значительного заряда, и любой обнаруживаемый электрический заряд связан с мелкими суспендированными частицами. Суммарный заряд положительных и отрицательных частиц и сопутствующих им мелких частиц, взвешенных в воздухе, равен нулю.

Как правило, малые частицы имеют малую величину заряда. Средняя величина заряда на одну частицу возрастает несколько медленнее, чем квадрат диаметра частицы. В однородных системах,

когда пыль и резервуар, в котором она находится, состоят из одного и того же материала, заряды противоположного знака приблизительно равны. В случае, когда частицы и стенки состоят из разных материалов, разность зарядов противоположного знака обычно невелика и ее величина зависит от доли частиц, ударяющихся о поверхность сосуда, от общего количества только что разделенных частиц.

Когда в результате измельчения образуются туманы, капли полярных жидкостей заряжаются значительно сильнее, чем неполярных. Величина заряда капель зависит от числа положительных и отрицательных ионов, присутствующих в данном объеме жидкости в момент ее выброса. Вследствие этого распределение заряда в каплях является случайным. В неэлектропроводных жидкостях образующиеся заряды характеризуются нормальным распределением со средней величиной заряда, равной нулю; квадрат средней величины заряда пропорционален объему капли.

Частицы конденсационных аэрозолей, генерируемых при умеренных температурах, не имеют заряда, однако постепенно они становятся заряженными в результате диффузии к ним газообразных ионов; при этом достигается определенное стационарное состояние. Это случайный процесс, и доля частиц, приобретающих заряд, зависит от их размера, однако при отсутствии внешних воздействий число положительных и отрицательных зарядов будет одинаковым.

Возникновение зарядов в процессе генерации аэрозоля или в результате диффузии свободных ионов обычно характеризуется равным количеством зарядов разного знака. В коронном разряде, напротив, все заряженные частицы имеют один и тот же знак. Коронный разряд воздействует на аэрозоли по двум механизмам: полевого заряда и диффузионного заряда. Полевой заряд является основным для частиц диаметром более 0,5 мкм; для более мелких частиц основным является диффузионный механизм. В области промежуточных размеров заряд осуществляется по обоим механизмам, причем скорость возникновения заряда на частицах характеризуется минимумом при диаметре частиц $\sim 0{,}3$ мкм.

В том случае, когда электропроводящая частица взвешена в электрическом поле, ее заряд возрастает до тех пор, пока напряженность поля, создаваемого ее собственным зарядом, не сравняется с напряженностью внешнего поля. Заряд, полученный частицей к этому времени, в дальнейшем остается постоянным. В работе [7] приведено следующее уравнение для этой величины заряда, называемой зарядом насыщения. В случае электропроводящей сферы:

$$q_s = 3\pi d_p^2 \varepsilon_0 E, \tag{29}$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме, равная $8{,}954 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; E — величина электрического поля, В/м.

Для непроводящей частицы

$$q_s = 3\varepsilon_p \pi \varepsilon_0 d_p^2 E/(\varepsilon_p + 2), \tag{30}$$

где ε_p — относительная диэлектрическая проницаемость частицы. В зависимости от времени заряд проводящих и непроводящих частиц описывается уравнением

$$q(t) = q_s/[1 + (4\varepsilon_0/N_0 eBt)], \tag{31}$$

где N_0 — число ионов в единице объема, $см^{-3}$; e — заряд электрона, равный $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл; B — подвижность частицы, с/г; t — время, с.

При зарядке по диффузионному механизму справедливо следующее соотношение:

$$q_t = \frac{d_p kT}{2e} \ln\left(1 + \frac{\pi d_p V_i N_0 e^2 t}{2kT}\right), \tag{32}$$

где V_i — квадратный корень из среднего значения квадрата скорости теплового движения, определяемый уравнением:

$$V_i = (8kT/\pi m)^{1/2}, \tag{33}$$

где m — масса иона, г.

В промежуточной области размеров частиц существенную роль играют оба механизма заряда. В этом случае суммируют скорости образования заряда по обоим механизмам, а затем находят величину заряда. В работе [7] приводится несколько решений комбинированного нелинейного дифференциального уравнения.

Электростатическая сила, воздействующая на заряженную частицу в электрическом поле E, выражается уравнением

$$F = qE. \tag{34}$$

Для квазистационарного движения, пренебрегая действием всех сил, кроме электростатических и силы сопротивления, получают выражение скорости частицы, подчиняющейся закону Стокса в электростатическом поле:

$$u_{pE} = qEC'/3\pi d_p \mu_g. \tag{35}$$

Уравнение для скорости частиц, заряженных по диффузионному механизму, по полевому механизму или по обоим механизмам одновременно может быть получено путем подстановки в выражение (35) соответствующего уравнения для q.

Аэрозоль, в котором все частицы имеют заряд одного и того же знака, равномерно рассеивается под действием своего собственного общего заряда. Скорость рассеяния заряженного аэрозольного облака описывается уравнением

$$(1/n) - (1/n_i) = 4q^2 tC'/3d_p \mu_g, \tag{36}$$

где n_i — начальная концентрация частиц, $см^{-3}$; n — концентрация частиц в момент времени t, $см^{-3}$.

Поскольку концентрация аэрозоля одинакова во всех точках в любой момент времени в процессе электростатического рассеяния, то движение среды не оказывает влияния на рассеяние и уравнение, приведенное выше, справедливо для аэрозолей, находящихся в режиме и ламинарного, и турбулентного течения.

Если в состав аэрозоля входят и положительно, и отрицательно заряженные частицы, а их концентрации неодинаковы, то частицы, находящиеся в меньшинстве, перемещаются к центру аэрозольного облака, где их концентрация постепенно возрастает. Плотность заряда в этом центральном ядре начинает асимптотически уменьшаться до тех пор, пока оно не станет практически нейтральным. В то же самое время рассеяние внешней части аэрозоля, состоящей из частиц с одноименным зарядом, продолжается.

3.5. Магнитные поля

если частица, не обладающая собственными магнитными свойствами, движущаяся вместе с газом со скоростью u_g, получает электрический заряд величины q, а затем попадает в магнитное поле напряженностью H, то на частицу воздействует сила, перпендикулярная к направлению поля и к направлению движения частицы. В результате частица смещается со скоростью, которая может быть рассчитана по закону Стокса;

$$u_{pM} = Hqu_gC'/3\pi\mu_g d_p. \tag{37}$$

Скорость смещения в этом случае зависит от скорости газа; эти величины пропорциональны.

Если малые магнитные частицы попадают в магнитное поле, то они ориентируются таким образом, что их противоположные концы оказываются направленными к разным полюсам магнита. Суммарная сила, действующая на частицу в магнитном поле, может быть представлена в виде алгебраической суммы сил притяжения и отталкивания.

3.6. Акустические поля

Частица, взвешенная в вибрирующей среде, совершает колебательное движение. Известны попытки использовать акустическую коагуляцию для укрупнения частиц, которая обеспечивает их эффективное удаление в циклоне или в другом устройстве для улавливания частиц. Хотя эти попытки и привели к достижению определенных успехов, в настоящей главе вопросы переноса частиц в акустическом поле не рассматриваются. Подробное освещение этой проблемы можно найти в работах [6, 8].

3.7. Термофорез

Для случая $d \ll \lambda$ причиной возникновения термофореза является столкновение частицы с молекулами газа, которые воздействуют на нее в противоположных сторон с различными средними скоро-

стями. Суммарную силу, которая обусловлена различием в действующих моментах и прикладывается к частице с каждой из сторон, рассчитывают по формуле [9]:

$$F_T = -d_p^2 P\lambda\nabla T/T. \tag{38}$$

Скорость термофореза в этом режиме определяется уравнением:

$$u_{pT} = 6\mu_g\nabla T/(8+\pi\alpha)\,T\rho_g, \tag{39}$$

где α — доля молекул газа, диффузно отраженных частицей.

Для только что образованной и очень гладкой поверхности аморфных частиц и для частиц жидкости $\alpha \approx 0{,}9$. Для частиц с шероховатой поверхностью, полученных в результате механической обработки или для давно образовавшихся частиц $\alpha \approx 1{,}0$.

Если размер частицы значительно превышает величину среднего свободного пробега ($\alpha_g \ll d$), то характер взаимодействия молекулы и частицы изменяется, поскольку относительно молекулы частица уже не может рассматриваться как другая молекула, а представляет собой твердую поверхность. В слое газа, примыкающем к неравномерно нагретой стенке, также создается тангенциальный температурный градиент.

Если слева температура имеет более высокое значение, то молекулы газа, ударяющиеся о поверхность с левой стороны, имеют более высокую скорость, чем частицы, ударяющиеся справа. В результате стенка приобретает импульс, направленный вправо, против температурного градиента. Такой же по величине импульс, но направленный вправо приобретает и газ, в результате чего он перемещается вдоль поверхности по направлению к зоне более высоких температур. Исходя из этих положений, получено следующее уравнение, описывающее термофоретическую силу [10]:

$$F_T = \left(-9\pi d_p\mu_g^2/2\rho_g T\right)\cdot[k_g/2\,(k_g+k_p)]\,\nabla T, \tag{40}$$

где k_g — теплопроводность газа; k_p — теплопроводность частицы. Стационарная скорость больших частиц может быть определена путем приравнивания этой силы к стоксовской силе сопротивления

$$u_{pT} = (-3\mu_g/2\rho_g T)\cdot[k_g/2\,(k_g+k_p)]\,\nabla T. \tag{41}$$

Предложенные уравнения согласуются с экспериментальными данными для частиц с малой теплопроводностью ($k_p/k_g < 10$). Однако для частиц с высокой теплопроводностью экспериментально полученные значения термофоретических скоростей в 30—100 раз превышают величины, рассчитанные по уравнению. Для случая высоких теплопроводностей в работе [11] получено следующее выражение термофоретической скорости:

$$u_{pT} = \frac{4\mu_g C'}{2\pi_g T}\left[\frac{1}{1+(6C_m\lambda/d_p)}\right]\left[\frac{(k_g/k_p)+C_t\,(2\pi/d_p)}{1+2\,(k_g/k_p)+4C_t\,(\lambda/d_p)}\right]\nabla T. \tag{42}$$

Согласно [11], C_t изменяется от 1,875 до 2,48, а C_m от 1,00 до 1,27. Данное уравнение удовлетворительно (с расхождением

в пределах 25 %) описывает экспериментальные данные для частиц с высокой и с низкой теплопроводностью. В работе [12] при использовании другого подхода выведено следующее уравнение для термофоретической скорости больших частиц:

$$u_{pT} = -(4k_g + 0{,}5k_p)\,\mu_g \nabla T/(2k_g + k_p)\,\rho_g T. \qquad (43)$$

Сравнение трех вышеприведенных уравнений с экспериментальными результатами, полученными для аэрозоля, состоящего в основном из частиц хрома, показало [13], что уравнение (43) наилучшим образом описывает экспериментальные значения скоростей, измеренные в воздухе и в гелии. Уравнение (41) при использовании поправочного коэффициента Каннингхема дает хорошее совпадение результатов для гелия и менее удовлетворительное — для воздуха. Для уравнения (42) характерно более близкое совпадение результатов, полученных в воздухе, и несколько худшее, чем для уравнения (41) с поправочным коэффициентом, — в гелии.

3.8. Фотофорез

Фотофорез, т. е. движение частиц аэрозоля, освещаемых с одной стороны, представляет собой частный случай термофореза. Характер наблюдаемых явлений зависит от распределения температур в освещаемой частице, которое в свою очередь определяется формой и размером частицы, прозрачностью и показателем преломления материала. В прозрачных частицах обратная сторона может нагреваться сильнее, чем сторона, обращенная к источнику света, в результате чего частица будет двигаться по направлению к свету. Если сторона, обращенная к свету, горячее, чем обратная сторона, то частица будет удаляться от источника света.

3.9. Диффузиофорез и стефановское течение

При смачивании поверхности частиц легколетучей жидкостью даже при отсутствии температурного градиента около поверхности образуется пространство, свободное от пыли. Это связано с воздействием на частицу дифузиофоретической силы, представляющей собой сумму сил, обусловленных стефановским течением и перемещением импульса газовой смеси. Стефановское течение представляет собой гидродинамическую силу, необходимую для поддержания равномерного давления в диффузионной газовой смеси и направленную к поверхности жидкости, если происходит конденсация пара. В бинарной системе пар — газ-носитель скорость стефановского течения описывается выражением:

$$u_s = (D_b/p_g)\,(dp/dx), \qquad (44)$$

где p_g — парциальное давление, газа, кПа; D_v — коэффициент

дифузии пара в газе, см²/с;

$$dp/dx = (p_0 - p_v)/\Delta x, \tag{45}$$

где p_0 — давление насыщенного пара капли жидкости при температуре капли, кПа; p_v — парциальное давление пара, кПа; Δx — расстояние от поверхности капли до той части газовой фазы, где давление пара составляет p_v.

При испарении капли градиент имеет положительную величину, вследствие чего скорость стефановского течения является отрицательной и движение частиц приводит к их удалению из капли. В системах, где происходит конденсация, скорость движения пара и частиц положительна и частицы перемещаются по направлению к капле.

Если молекулярная масса диффундирующих молекул пара не равна молекулярной массе молекул газа-носителя, то на движение малых частиц оказывают влияние процессы переноса импульса в газе. Это явление в случае малых частиц ($d < \lambda$) рассмотрено в работе [9]. При учете двух механизмов, т. е. стефановского течения и различия в динамическом воздействии молекул, скорость диффузиофореза для разбавленной паровой системы выражается уравнением:

$$u_{pD} = \frac{\sqrt{M_v}\, p \cdot D_v}{(p_v \sqrt{M_v} + p_g \sqrt{M_g})\, p_g} \nabla p_v, \tag{46}$$

где M_v — молекулярная масса диффундирующего пара; M_g — молекулярная масса стационарного газа.

Приведенное выражение было выведено для случая $d < \lambda$, однако, согласно [14], оно хорошо описывает экспериментальные результаты (с расхождением до 9 %) в тех случаях, когда (d/λ) изменяются от 2 до 12. Аналогичное выражение получено в работе [15].

4. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

4.1. Время релаксации

Скорость частицы изменяется в результате приложения к ней силы или удаления этой силы. Время, необходимое для изменения скорости, зависит от характеристик частицы. Время релаксации τ — это время, за которое происходит основное изменение скорости движения. Частица, ускоряемая из состояния покоя, достигнет $^2/_3$ величины конечной скорости при $t = \tau$. Время релаксации определяется выражением:

$$\tau = d_p^2 \rho_p C / 18 \mu_g. \tag{47}$$

4.2. Ускорение частиц

Скорость ускоряющейся частицы u_p можно определить путем приравнивания сил:

$$u_p = \tau a\,[1 - \exp(-t/\tau)], \tag{48}$$

где u_p — скорость частицы, см/с; a — ускорение частицы, см/с^2.

Если частица ускоряется под действием силы тяжести, то уравнение (48) определяет конечную скорость оседания частицы как

$$u_p = u_g = d_p^2 \rho_p C_g / 18\mu_g, \tag{49}$$

что совпадает с уравнением (23).

Для больших частиц и высоких значений числа Рейнольдса скорость ускоряющейся частицы, согласно [6], описывается уравнением:

$$\int_{\mathrm{Re}_{pi}}^{\mathrm{Re}_{pf}} \frac{d\,\mathrm{Re}_p}{A - C_D \mathrm{Re}_p^2} = 3\mu_g t / 4d^2\rho_p, \tag{50}$$

где Re_p — число Рейнольдса для частиц; $A = 4a\rho_p\rho_g d^3/3\mu_g^2$.

Это уравнение может быть решено графически, путем определения площади под кривой $1/(A - C_D\mathrm{Re}_p^2)$ в зависимости от величины Re_p. Значения Re_p выбирают методом проб и ошибок. При конечном значении Re_p определяется величина u_p для выбранного момента времени t.

4.3. Торможение частиц

Если сила перестает действовать на частицу, то движение последней замедляется. Приравнивание сил, воздействующих на замедляющуюся частицу, позволяет определить ее скорость:

$$u_p = u_i \exp(-t/\tau). \tag{51}$$

Для крупных частиц, согласно [6]:

$$\int_{\mathrm{Re}_{pi}}^{\mathrm{Re}_{pf}} d\,\mathrm{Re}_p / C_D\,\mathrm{Re}_p^2 = -3\mu_g t / 4d^2\rho_g. \tag{52}$$

Решение этого уравнения для определения u_p может быть проведено методом проб и ошибок аналогично решению уравнения (50).

4.4. Длина пробега

Величина пробега частицы, ускоряющейся из состояния покоя в спокойном воздухе, определяется выражением:

$$X = \tau\,(at - u_p). \tag{53}$$

Для крупных частиц, согласно [6], величина пробега составляет

$$\int_{\mathrm{Re}_{pi}}^{\mathrm{Re}_{pf}} \mathrm{Re}_p \, d\,\mathrm{Re}_p/(A - C_D\,\mathrm{Re}_p^2) = 3\rho_g X/4d\rho_p. \qquad (54)$$

Величина пробега замедляющейся частицы определяется выражением:

$$X = u_i\tau\,[1 - \exp(-t/\tau)]. \qquad (55)$$

В соответствии с этим уравнением тормозной путь X равен

$$X = u_i\tau. \qquad (56)$$

Величина пробега замедляющихся крупных частиц описывается выражением

$$\int_{\mathrm{Re}_{pi}}^{\mathrm{Re}_{pf}} d\,\mathrm{Re}_p/C_D\,\mathrm{Re}_p = -3\rho_g X_s/4d\rho_p. \qquad (57)$$

5. КОАГУЛЯЦИЯ, КОНДЕНСАЦИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Коагуляция происходит, когда частицы аэрозоля вступают во взаимный контакт и сливаются или слипаются. Наиболее частой причиной коагуляции является тепловое движение — такая коагуляция называется также броуновской. Помимо броуновского движения, значительную роль играет движение, происходящее под действием гидродинамических, электрических, гравитационных и других сил. В результате сближения частиц под действием этих сил коагуляция может происходить со значительно большей скоростью, чем вследствие броуновского движения. Тепловая броуновская коагуляция и коагуляция аэрозолей с заряженными частицами представляет собой самопроизвольные процессы, протекающие непрерывно и приводящие к увеличению размеров частиц в аэрозоле.

5.1. Броуновская коагуляция

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость коагуляции многих аэрозолей описывается весьма простыми закономерностями. Если n — это число частиц в 1 см³ в любой момент времени t, а n_0 — число частиц, присутствующих сразу же после образования аэрозоля, то

$$(1/n) - (1/n_0) = kt, \qquad (58)$$

где k — константа коагуляции.

Из уравнения (58) следует, что скорость исчезновения частиц в результате коагуляции характеризуется выражением:

$$dn/dt = -kn^2. \qquad (59)$$

Это уравнение впервые было выведено Смолуховским [16, 17], использовавшим следующие предположения:

1) частицы слипаются при каждом столкновении;
2) частицы соударяются вследствие броуновского движения;
3) частицы аэрозоля имеют сферическую форму;
4) размер всех частиц одинаков (монодисперсный аэрозоль);
5) форма и размер частиц остаются постоянными, хотя они и коагулируют с другими частицами;
6) сфера действия частиц составляет 2 *ч*.

Исходя из этих допущений, Смолуховский получил уравнение:

$$dn/dt = kn^2 = -4RTC'n^2/3\mu_g N, \qquad (60)$$

где N — число Авогадро.

Ниже приведены экспериментально определенные значения констант коагуляции $k \cdot 10^9$ для монодисперсных аэрозолей в воздухе при давлении 760 мм рт. ст. и 25 °С, см³/с:

Оксид железа (III)	0,66
Оксид магния	0,83
Оксид кадмия	0,80
Стеариновая кислота	0,51
Олеиновая кислота	0,51
Смола	0,49
Парафиновое масло	0,50
Пара-ксилол-азо-нафтол	0,63
Хлорид аммония при обычных условиях	0,51
То же, при относительной влажности 46 %	0,43
Оксид цинка, образовавшийся в электрической дуге	1,9
Порошкообразный диоксид кремния в электрическом поле	2,8—3,7
Теоретическое значение	0,51

Скорость коагуляции аэрозоля более наглядно характеризуется временем, необходимым для уменьшения числа частиц в два раза; соответствующие данные для дыма, содержащего стеариновую кислоту, приведены ниже ($k = 0{,}51 \cdot 10^9$ см³/с):

N_0, частиц/см³	10^{11}	10^6	10^5
$t_{1/2}$	0,02 с	33 мин	5,5 ч

На рис. 9 показано изменение концентрации аэрозоля стеариновой кислоты во времени при различных начальных концентрациях, а на рис. 10 приведена зависимость величины периода полураспада от концентрации. Как видно из данных рис. 10, независимо от начальной концентрации частиц примерно через 1 мин все облака с высокой начальной концентрацией будут иметь примерно одинаковую концентрацию частиц.

В работе [19] дано асимптотическое решение для распределения по массам в коагулирующей полидисперсной системе, имеющей произвольное начальное распределение по массам n ($m_p t =$

$= 0$). В предположении, что k — постоянная величина и что $kn_0t \gg 1$:

$$m(m_p) = (c/\bar{m}_p^2)\, e^{(-m_p/\bar{m}_p)}, \qquad (61)$$

где c — концентрация аэрозоля по массе, г; $\bar{m}_p$ — средняя масса частицы в момент времени t, равная

$$\bar{m}_p = c/n = c\,(1 + 0{,}5kn_0t)/n_0 \approx kct/2. \qquad (62)$$

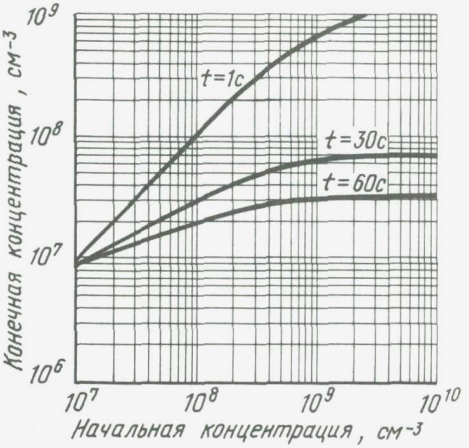


Рис. 9. Изменение концентрации частиц стеариновой кислоты во времени для различных начальных концентраций

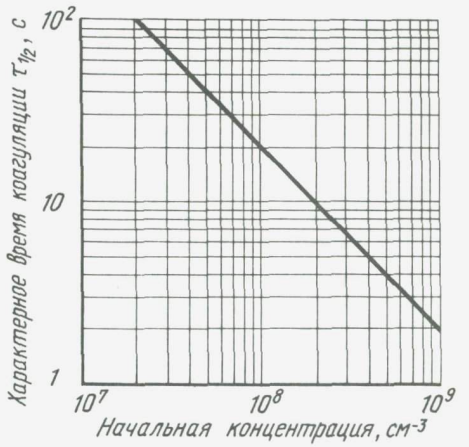


Рис. 10. Зависимость характерного времени коагуляции от начальной концентрации частиц стеариновой кислоты

5.2. Коагуляция частиц в ламинарном потоке

В работе [16] впервые была предпринята попытка учесть влияние неоднородности потока жидкости на скорость коагуляции. В ламинарном потоке частицы могут сталкиваться и агломерировать вследствие различия скоростей, с которыми они движутся относительно друг друга. Пренебрегая броуновской диффузией и

предполагая отсутствие аэродинамического взаимодействия между молекулами, можно показать, что число частиц, контактирующих с поглощающей сферой в секунду, составляет

$$\Phi = \frac{4}{3} n (r_i + r_j)^3 \frac{du_x}{dZ}, \tag{63}$$

где r_i и r_j — радиусы поглощающей сферы и улавливаемой частицы соответственно; du_x/dZ — градиент скорости частицы в направлении x по направлению Z.

При соответствующем учете кривизны линий потока вблизи частицы и величины относительной скорости численное значение коэффициента в уравнении (63) уменьшается.

Градиент скорости коагуляции превышает скорость броуновской диффузии при выполнении следующего условия:

$$\frac{du_x}{dZ} > \frac{\pi D_p}{r_p^2} = \frac{\pi k T C'}{3\pi \mu_g r_p^3}, \tag{64}$$

Таким образом, небольшое изменение размера частицы оказывает значительное влияние на необходимую величину градиента скорости.

5.3. Коагуляция аэрозолей в турбулентном потоке

Турбулентность оказывает влияние на процесс коагуляции по двум механизмам. Первый из них связан с разностью скоростей флуктуации среды в двух точках, удаленных на расстояние $(r_0 + r_j)$; этот механизм аналогичен описанному выше для случая ламинарного течения. Согласно второму механизму, коагуляция протекает вследствие разности в скоростях флуктуации частиц, связанной с различием в величине инерции. Оба этих механизма осуществляются только в тех случаях, когда характеристический размер частицы меньше, чем характерный масштаб турбулентности. В работах [20] и [21] проведена оценка скорости коагуляции по двум указанным механизмам. Полученные результаты применимы тогда, когда радиусы частиц на порядок меньше, чем величина наименьших завихрений [22].

Поскольку инерция частицы зависит от ее размеров, первый из рассмотренных механизмов может приводить к соударениям частиц одинаковых и неодинаковых размеров; второй механизм осуществляется только при столкновении частиц разных размеров.

В работе [21] показано, что число частиц радиуса r_i, соударяющихся со сферой радиуса r_j за одну секунду, описывается выражением:

$$\varphi = 1{,}67 (r_i + r_j)^3 n (\varepsilon/u_g)^{1/2}, \tag{65}$$

где ε — скорость диссипации турбулентной энергии, см^2/с^3.

Для коагуляции по второму механизму, согласно [21], число столкновений для каждой частицы за 1 с:

$$\varphi = 5{,}7n\,(r_i + r_j)^2\,(\tau_g - \tau_w)\,\varepsilon^{3/4} u_g^{-1/4}. \qquad (66)$$

Из ограничений, учитывающих масштаб турбулентности, следует, что уравнения (65) и (66) выполняются для частиц радиусом до 20 мкм даже при сильной турбулентности, когда $\varepsilon \approx 1000$ см^2/с^3.

5.4. Коагуляция аэрозолей, содержащих электрически заряженные частицы

В работе [6] выведено уравнение, описывающее скорость коагуляции для монодисперсных сферических аэрозолей, частицы которых имеют заряды q_i и q_j. Наличие электростатических сил в условиях броуновского движения может ускорять и замедлять коагуляцию в зависимости от того, какой знак имеет заряд частиц. Величина β представляет собой отношение (φ/φ_0), где φ_0 — число столкновений для каждой частицы за 1 с в условиях броуновской коагуляции, а φ — число столкновений каждой частицы за 1 с при дополнительном действии электростатических сил.

Для незаряженных частиц:

$$\varphi = 8\pi Drn, \qquad (67)$$

а для заряженного аэрозоля

$$\varphi = \beta\varphi_0. \qquad (68)$$

В случае заряженного аэрозоля индукционные силы считаются пренебрежимо малыми [6] и для дипольного заряда при отталкивании частиц с одноименным зарядом величина β равна

$$\beta = \gamma/[\exp(\gamma) - 1]. \qquad (69)$$

В случае притяжения зарядов

$$\beta = |\gamma|/[1 - \exp(-|\gamma|)], \qquad (70)$$

где $$\gamma = q_i q_j/d_p kT. \qquad (71)$$

Влияние электрического заряда легко оценить при рассмотрении примера, где $\gamma = 0{,}5$ и $\beta = 1{,}271$ для разноименных зарядов и $\beta = 0{,}77$ для одноименных зарядов. Таким образом, частицы с противоположным зарядом будут коагулировать быстрее, чем нейтральные, а те, в свою очередь, быстрее, чем частицы с одноименным зарядом. Арифметическое среднее обоих значений равно 1,02, т. е. в случае аэрозоля с заряженными частицами, в котором суммарный заряд равен нулю, общий эффект будет очень малым.

5.5. Поляризационная коагуляция аэрозолей

Если на аэрозоль воздействует электрическое поле, то частицы приобретают наведенный заряд и скорость коагуляции изменяется. Силовое поле между поляризованными частицами вызы-

вает притяжение этих частиц в тех случаях, когда они ориентированы в направлении поля, и отталкивание, когда они расположены перпендикулярно направлению поля.

Механизм коагуляции в электрическом поле включает диффузию частиц по направлению друг к другу, пока они не сближаются настолько, что становится возможным действие электрических сил. В работе [6] показано, что в таком случае величина β зависит от значения α, которое определяется из уравнения:

$$\alpha = [E^2 d_p^3/32kT]\left(\cos^2\theta - {}^1/_2 \sin^2\theta\right)^{1/3} =$$

$$= \alpha_1 \left(\cos^2\theta - {}^1/_2 \sin^2\theta\right)^{1/3}, \qquad (72)$$

где θ — угол между направлением поля и линией, соединяющей центры частиц. Влияние электрического поля на скорость коагуляции частиц в дымке иллюстрируется следующими данными [6]:

α_1 . . .	1	2	3	5	10	20	>20
β . . .	1,0	0,95	1,07	1,7	3,4	6,8	$\beta \sim {}^1/_3\alpha_1$

Видно, что скорость коагуляции значительно возрастает только при наличии очень сильного электрического поля.

Особенность процесса коагуляции твердых частиц в электрическом поле состоит в следующем: частица, образовавшаяся в результате коагуляции двух первичных частиц, ориентирована таким образом, что ее продольная ось параллельна направлению поля и ее дипольный момент приобретает более высокое значение, способствуя увеличению скорости коагуляции.

5.6. Акустическая коагуляция аэрозолей

Давно известно, что малые частицы, суспендированные в газовой среде, эффективно агломерируют при воздействии ультразвуковых волн, особенно при действии стоячих волн в резонаторе. При соответствующей частоте и интенсивности колебаний коагуляция аэрозоля происходит за несколько минут или даже секунд, и на стенках трубки в местах, соответствующих пучностям волны, образуется осадок. Небольшое число наиболее мелких частиц остается во взвешенном состоянии; при продолжающемся воздействии ультразвуковых волн их коагуляция протекает с очень малой скоростью.

Экспериментально установлено [23, 24], что увеличение размера частиц связано с интенсивностью звука. Однако имеются данные о том, что большие агрегаты образуются только в тех случаях, когда интенсивность колебаний не слишком велика и не приводит к разрушению образовавшихся агрегатов. Добавление водных или масляных дымок к коагулирующему дыму или пыли вызывает слипание отдельных агрегатов.

Процесс коагуляции включает две основные стадии. На первой стадии частицы колеблются под действием звуковых волн и принимают участие в общем перемещении между узлом и пучностью;

при этом их размеры возрастают вследствие соударения с другими частицами. На второй стадии частицы имеют уже такие большие размеры, что они не могут далее следовать колебательному движению. Процесс коагуляции продолжается за счет соударений между крупными частицами, а также между крупными и мелкими частицами.

Обзор теории акустической коагуляции содержится в работе [8]. Поведение частиц, взвешенных в колеблющейся газовой среде, определяется комбинацией следующих факторов:

1) колебанием частиц совместно с колеблющимся газом;

2) гидродинамическими силами притяжения и отталкивания между соседними частицами;

3) давлением звукового излучения.

5.7. Кинематическая коагуляция аэрозолей

Относительное перемещение частиц разных размеров, обусловленное различием их скоростей, связанных с действием внешних сил, приводит к столкновению частиц и к коагуляции. Такой процесс называется кинематической, или ортокинетической, коагуляцией. Кинематическая коагуляция происходит в гравитационном, электрическом и звуковом полях, под действием центробежных сил, при наличии градиентов скорости в газовом потоке и т. п.

Теория кинематической коагуляции различна для аэрозолей с крупными и с мелкими частицами; в случае больших частиц диффузией можно пренебречь. Свободное падение крупной сферической частицы со скоростью u_s через аэрозоль, состоящий из более мелких частиц, можно рассматривать как эквивалентное тому случаю, когда частица аэрозоля движется со скоростью u_p мимо стационарной сферы, если скоростью падения мелких частиц можно пренебречь. Число мелких частиц, улавливаемых большой сферой за 1 с, при диаметре сферы d_p:

$$\varphi = d_p^2 u_p \eta \pi / 4, \tag{73}$$

где η — коэффициент эффективности.

Если размеры крупных и мелких частиц начинают сближаться и скоростью оседания мелких частиц пренебречь нельзя, то необходимо использовать величины относительной скорости и учитывать изменение распределения по скоростям в газовом потоке, обтекающем крупную частицу. Для гравитационной коагуляции аэрозолей с частицами, радиус которых не превышает 15 мкм, характерно лишь незначительное инерционное смещение. В этом случае коэффициент эффективности можно рассчитать по уравнению (94) или по аналогичному уравнению для вязкого потока в пренебрежении инерцией частицы и принимая, что ее центр проходит вокруг сферы вдоль линии потока. Экспериментально измеренные значения коэффициентов улавливания обычно пре-

вышают величины, рассчитанные по уравнению (94), что связано с инерционными эффектами и с изменением направления движения частиц под действием падающих крупных частиц.

5.8. Конденсация и испарение

Величина капель в дыме и дымках может увеличиваться или уменьшаться вследствие процессов конденсации или испарения. В насыщенной или пересыщенной атмосфере частицы аэрозоля могут выполнять роль центров конденсации; при этом конденсация интенсифицируется, и размер частиц возрастает. Изменения размера частиц и характера распределения по размерам могут оказывать сильное влияние на свойства аэрозоля.

Пары способны конденсироваться с образованием капель и в отсутствие центров конденсации, если степень пересыщения достаточно велика. Относительное равновесное насыщение над искривленной поверхностью чистого вещества описывается уравнением Кельвина:

$$S = \exp 2\sigma M/RT\rho_L r, \qquad (74)$$

где S — относительное пересыщение; r — радиус кривизны частицы, см.

Поскольку S при постоянной концентрации уменьшается с увеличением r, увеличение размеров капель воды вследствие конденсации происходит в тех случаях, когда их размеры превышают критическую величину, равную размеру центров конденсации. Скорость образования частиц (нуклеации) становится заметной только тогда, когда величина пересыщения превышает 200—400 %.

При наличии нерастворимой поверхности, например, нерастворимых частиц в аэрозоле, капли, имеющие радиус критической величины, будут образовываться на этой поверхности с большей скоростью, чем в гомогенной среде, поскольку объем конденсата в капле критических размеров меньше и требуется меньшее число молекулярных соударений. Такое объяснение не является полным, так как в работе [25] показано, что пересыщенный пар не конденсируется на плоской поверхности, покрытой пленкой жидкости. Теория конденсации на плоской поверхности [26] приводит к выводу, что величина критического пересыщения при данной скорости нуклеации должна возрастать с увеличением угла смачивания.

Согласно [27], увеличение скорости нуклеации в присутствии частиц аэрозоля зависит от смачиваемости поверхности этих частиц конденсирующейся жидкостью и от соотношения радиусов капли и частицы. Поскольку при одной и той же скорости нуклеации в присутствии смоченных частиц требуется меньшее насыщение, чем в их отсутствие, процесс конденсации на частицах значительно эффективнее, чем в гомогенных условиях.

Если частицы аэрозоля имеют неправильную форму, то для них могут быть характерны выпуклые и вогнутые поверхности. В соответствии с уравнением Кельвина давление пара на вогнутой поверхности ниже, чем в пленке на плоской поверхности. Следовательно, пар будет быстрее конденсироваться на вогнутой поверхности, чем на выпуклой. При конденсации на вогнутой поверхности частицы не являются центрами конденсации, поэтому происходит лишь конденсация части пара.

Если в аэрозоле присутствуют растворимые частицы, то центры конденсации образуются с еще более высокой скоростью, поскольку равновесное давление пара над раствором ниже, чем над чистой водой. Согласно [28], растворимые частицы могут выступать в качестве центров конденсации независимо от того, происходит ли кластеризация молекул воды и достигаются ли критические размеры кластеров. Если величина пересыщения при обычных условиях для данной частицы находится ниже максимума на равновесной кривой насыщения, то возможны два равновесных значения размера капли. Точки по левую сторону от максимума относятся к стабильному равновесию. Увеличение размеров за счет конденсации будет происходить только при увеличении пересыщения или если статистические отклонения в величине размеров позволяют капле перейти через максимальное значение. Однако если пересыщение окружающей атмосферы превышет максимум на кривой, то возможны спонтанная нуклеация, конденсация и увеличение размеров. Таким образом, растворимые частицы являются центрами конденсации при очень низких относительных пересыщениях, и капли в этом случае образуются значительно быстрее, чем в присутствии нерастворимых частиц.

Капля критического размера, представляющая собой зародыш, растет со скоростью, определяемой давлением пара в газовой фазе и условиями на поверхности. Для стационарной конденсации на неподвижной сферической капле (при постоянной температуре капли и давлении пара) и для идеального пара диаметр капли можно рассчитать по уравнению Максвелла:

$$d_d^2 - d_{do}^2 = (8DMt/\rho_L RT)(p_v - p_o), \qquad (75)$$

где d_d — диаметр капли, см; d_{d0} — начальный диаметр капли, см; D — коэффициент диффузии пара, см^2/с; p_o — парциальное давление пара у поверхности капли, кПа; p_v — парциальное давление пара в газовой фазе, кПа.

Это уравнение применимо к испарению и к конденсации пара на каплях, имеющих радиус более 1 мкм, при давлениях, превышающих 1 кПа. Наилучшим образом данное уравнение выполняется для капель размером 1 мм при давлении, равном 100 кПа.

Для конденсации капель, движущихся относительно газового потока, при тех же допущениях, которые были отмечены выше,

скорость увеличения размеров наилучшим образом описывается уравнением Фросслинга:

$$d_d^2 - d_{do}^2 = (8DMt/\rho_L RT)\cdot(p_v - p_o)\left(1 + 0{,}276\,\mathrm{Re}_p^{1/2}\,\mathrm{Sc}^{1/3}\right), \qquad (76)$$

где Re_p — число Рейнольдса для частиц; Sc — число Шмидта.

Результаты теоретического анализа свидетельствуют о том, что градиент давления пара достигает значений, существенно превышающих нормальные величины градиента для расстояний от поверхности капли, имеющих такой же порядок, как средний пробег молекул газа. В связи с этим влияние изменения концентрации на скорость испарения и конденсации в первом приближении может быть описано при допущении, что уравнение Максвелла и зависимость для концентрационного градиента $(c—c/c_0—c) = r/\rho$ выполняются только в том случае, когда расстояние от поверхности капли больше Δ. Экспериментально показано, что Δ в несколько раз превышает величину среднего свободного пробега. В слое толщиной Δ, примыкающем к поверхности, процессы испарения и конденсации протекают беспрепятственно, как в вакууме. Для испарения капель, имеющих радиус 2—20 мкм, справедливо соотношение:

$$r\,dr/d\theta = MD\,(p_0 - p_v)\,\{1/[(D/rA\alpha) + 1]\}/\rho_L RT, \qquad (77)$$

где $A = (RT/2M)^{1/2}$; α — коэффициент конденсации или испарения, определяющий, какая доля всех молекул, ударяющихся о поверхность, конденсируется.

Для воды $\alpha = 0{,}034$ [29]. Как видно из уравнения (77) и экспериментальных данных [30], скорость роста частиц аэрозоля приблизительно обратно пропорциональна величине радиуса. Частицы увеличиваются до тех пор, пока давление пара в окружающей атмосфере не снижается до равновесного вследствие конденсации присутствующего водяного пара или в результате миграции частиц в другие области. Для расчета скоростей испарения можно также использовать все приведенные выше уравнения, но при этом необходимо изменить знак на противоположный.

5.9. Химическая реакция

Состав аэрозоля, а также изменение размера частиц и их распределения по размерам, могут определяться химической реакцией между двумя газообразными компонентами системы, между частицами и реакционноспособным газовым компонентом или между двумя частицами, реагирующими с образованием третьей.

В работе [31] исследовали распределения частиц по размерам в гигроскопичных аэрозолях. Для всех изученных аэрозолей распределения по размеру спрямлялись в логарифмических координатах. Было показано, что размер частиц зависит от метода получения аэрозоля. При взаимодействии гигроскопичных паров

с водой, когда образуется новое соединение, что сопровождается выделением значительного количества энергии, частицы характеризуются малыми размерами (<2 мкм в диаметре). Если же водяной пар просто конденсируется на гигроскопичном аэрозоле и происходит разбавление, не сопровождающееся значительным выделением энергии, то частицы имеют большие размеры (2—6 мкм в диаметре). Для каждого из этих классов частиц размеры последних обратно пропорциональны разности между величиной давления пара и равновесным давлением пара конечного продукта. Чем больше эта разность, тем мельче частицы и тем больше их количество. Реакция между гигроскопичными парами и водяным паром протекает с очень высокой скоростью (экспериментально измеренное время реакции составляет менее $3 \cdot 10^{-3}$ мин).

Для данной концентрации по массе размер частиц тем меньше, чем выше концентрация по числу частиц. Более высокой концентрации по числу частиц отвечает бóльшая скорость коагуляции. За достаточно продолжительное время становится заметной тенденция к выравниванию распределения по размерам частиц. Введение в гигроскопичный аэрозоль посторонних центров конденсации перед добавлением водяного пара обычно приводит к уменьшению размера частиц и к увеличению их числа.

Если частицы растут в результате диффузии к ним реакционноспособного газообразного компонента и скорость роста контролируется диффузией, то можно использовать уравнения, описывающие скорость роста в процессе конденсации. Если после соударения частиц происходит химическая реакция, то уравнения для коагуляции, приведенные выше, применимы для описания изменения размера частиц. Дополнительная информация о коагуляции частиц, конденсации и химических реакциях содержится в работах [6, 22, 29, 32—34].

6. МЕХАНИЗМЫ УЛАВЛИВАНИЯ ЧАСТИЦ

6.1. Общие уравнения для осаждения частиц

Все типы оборудования для улавливания частиц, присутствующих в отходящих газах, могут быть описаны с использованием уравнений, справедливых в двух случаях:

1) при отсутствии перемешивания частиц в направлении, перпендикулярном к оси газового потока;

2) при полном перемешивании.

В приводимых ниже уравнениях используются обозначения, имеющиеся также на рис. 11. Здесь u_g — скорость потока газа, см/с; L — длина коллектора, см; H_f — высота потока, см; W — ширина потока, см; $A_d = WL$ — площадь осаждения; u_d — скорость осаждения, см/с; $Q = u_g H_f W$ — объемная скорость потока; n — средняя концентрация частиц в плоскости, перпендикулярной

к направлению потока, $см^{-3}$; n_d — концентрация частиц в плоскости осаждения.

Материальный баланс (по частицам) в элементарном объеме дает

$$-u_g H_f W\, dn = u_d n_p H_f\, dL \tag{78}$$

или $$-Q dn = u_d n_d dA_d. \tag{79}$$

При отсутствии перемещивания n_d имеет постоянной значение, равное n (входная концентрация), до тех пор, пока она резко не уменьшается до нуля. Тогда

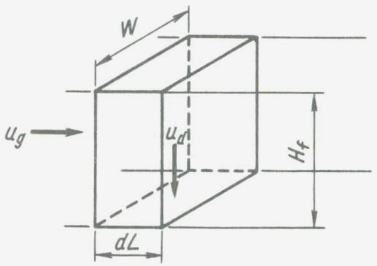


Рис. 11. Общая модель осаждения частицы. Обозначения в тексте

$$-dn = u_d n_d dA_d/Q \tag{80}$$

или $$(n_1 - n_2)/n_d = (n_1 - n_2)/n_1 =$$

$$= \eta = u_d A_d/Q. \tag{81}$$

При полном перемешивании для любой плоскости сечения, перпендикулярной оси потока, $n_d = n$ и

$$-dn/n = u_0\, dA_d/Q; \tag{82}$$

$$n_2/n_1 = \exp(-u_d A_d/Q) = \mathrm{Pt}, \tag{83}$$

где η — эффективность улавливания частиц; Pt — проскок частиц, равный $1 - \eta$.

Уравнения (81) и (83) справедливы для любого устройства, в котором u_0 постоянна с изменением L. Следует отметить, что в обоих уравнениях содержится один и тот же общий параметр осаждения $(u_d A_d/Q)$; он отличается только знаком. Следовательно, уравнение, определяющее эффективность улавливания или проскок частиц для одного случая, легко может быть преобразовано для другого случая.

Фактическая скорость осаждения для данного устройства очень сильно зависит от размера частиц, геометрии коллектора, свойств газа и характеристик потока. В следующих разделах рассматриваются механизмы улавливания отдельных частиц; на этих механизмах основаны системы удаления твердых частиц из загрязненных отходящих газов, используемые для предотвращения загрязнения окружающей среды.

6.2. Инерционное осаждение

При введении в аэрозольный поток препятствий, например, водяных капель или фильтровального волокна, крупные частицы вследствие инерции сталкиваются с препятствием, в то время как мелкие вместе с газом могут обтекать его. Улавливание частиц за счет инерции называют импакцией. Такой механизм широко распространен в природе и используется для улавливания выбро-

сов и атмосферного мониторинга. В качестве примера можно привести захват снежных хлопьев ветровым стеклом автомобиля или улавливание частиц в процессе работы каскадного импактора.

Когда потока аэрозоля приближается к препятствию, линии этого потока расходятся, обтекая препятствие. В то же время силы инерции продолжают нести частицы вперед, так что они пересекают линии потока, ударяются о препятствие и во многих случаях захватываются им. Эффективность инерционного улавливания η, называется эффективностью препятствия и определяется как отношение числа частиц, сталкивающихся с препятствием, к числу частиц, которые столкнулись бы с препятствием, если бы линии потока не отклонялись им. Принимается, что все частицы, сталкивающиеся с препятствием, захватываются им. Если частицы равномерно распределены в поступающем газовом потоке, то эффективность улавливания равна отношению очищенной площади поверхности к площади поперечного сечения препятствия.

$$\left.\begin{aligned} \eta &= (y_0/r_c)^2 \text{ для сферических частиц;} \\ \eta &= y_0/r_c \text{ для цилиндрических частиц.} \end{aligned}\right\} \quad (84)$$

Здесь y_0 — расстояние от оси до граничной линии потока, для которой еще возможно соударение; r_c — радиус препятствия.

Эффективность улавливания частиц может превышать 100 %, если дополнительно действуют силы, направляющие их к поверхности препятствия. Эффективность улавливания, превышающая 100 %, означает, что площадь поверхности, очищаемая препятствием, превышает площадь поперечного сечения самого препятствия.

Эффективность инерционного улавливания определяется тремя факторами. Первым из них является распределение по скоростям в газе, поступающем к препятствию; оно определяется числом Рейнольдса газа. Второй фактор — траектория частицы. Она зависит от массы частицы и ее аэродинамического сопротивления, от размера и формы препятствия, а также от скорости газового потока. Третьим фактором является способность препятствия удерживать частицы; обычно ее принимают равной 100 %.

Число Рейнольдса для воздуха относительно препятствия определяется выражением:

$$\mathrm{Re}_c = u_0 \rho_g d_c / \mu_g, \quad (85)$$

где u_0 — скорость воздуха относительно препятствия в отсутствие помех, см/с; ρ_g — плотность газа, г/см^3; μ_g — абсолютная вязкость газа, П; d_c — диаметр коллектора, см.

При высоких значениях Re_c (потенциальный поток) разделение линий потока происходит вблизи препятствия. За исключением области непосредственной близости к поверхности коллектора, поток имеет такие же характеристики, как и в случае идеального газа. При низких значениях числа Рейнольдса течение опре-

деляется вязкостью (вязкий поток) и влияние возмущений, создаваемых препятствием, остается заметным на достаточно больших расстояния после препятствия. Резкое разделение линий потока при больших числах Рейнольдса обусловливает повышение роли инерции частиц и увеличивает эффективность улавливания.

Пренебрегая действием всех силовых полей и считая, что частицы подчиняются закону Стокса, можно получить уравнение движения частиц, приравнивая силы инерции частицы и сопротив-

Рис. 12. Экспериментальные и расчетные значения эффективности улавливания для сферических и цилиндрических коллекторов:
1 — сфера (теория, потенциальное течение); *2* — сфера (эксперимент [46]); *3* — цилиндр (эксперимент); *4* — сфера (теория, вязкое течение)

ления воздуха движению частицы. При использовании безразмерных переменных уравнения имеют следующий вид:

$$K_p\,(du'_p/dt') = (u'_g - u'_p); \tag{86}$$

$$K_p\,(dv'_p/dt') = (v'_g - v'_p), \tag{87}$$

где $K_p = C'\rho_p d_p^2 u_0/9\mu_g d_c$, (88)

$$u'_p = u_p/u_0; \tag{89}$$

$$v'_p = v_p/u_0; \tag{90}$$

$$u'_g = u_g/u_0; \tag{91}$$

$$v'_g = v_g/u_0; \tag{92}$$

$$t' = 2u_0 t/dc, \tag{93}$$

где $d_c/2$ — характеристический размер препятствия для сферического препятствия равен его радиусу; u_p и v_p — составляющие скорости частицы в направлениях X и Y соответственно; u_g и v_g — составляющие скорости газового потока относительно препятствия в направлениях X и Y соответственно; C' — поправочный коэффициент Каннингхема.

Безразмерный параметр инерции K_p, характеризующий движение частицы, имеет определенный физический смысл. Он пред-

ставляет собой отношение длины пробега частицы к радиусу препятствия. Длина пробега частицы равна расстоянию, которое она пройдет, прежде чем остановиться, после введения в неподвижный газ с начальной скоростью u_0 при условии, что на частицу не действуют никакие силы, кроме сопротивления воздуха.

Решения уравнений движения определяются характером поля скоростей. Были решены эти уравнения для нескольких препятствий различной формы при данных граничных условиях; в основном использовались численные методы. На рис. 12 приведены рассчитанные теоретически и определенные экспериментально значения эффективности улавливания для сферического препятствия при потенциальном и вязком течениях.

Для потенциального течения при значениях K_p, превышающих 0,2, экспериментально полученные величины эффективности инерционного улавливания в случае сферы приблизительно описываются соотношением:

$$\eta_p = [K_p/(K_p + 0{,}7)]^2. \qquad (94)$$

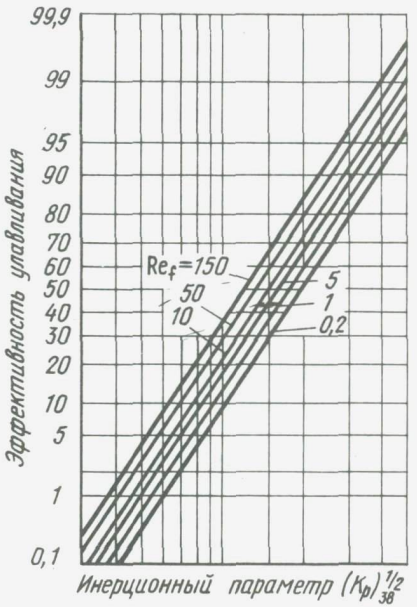


Рис. 13. Зависимость эффективности улавливания на изолированном волокне от инерционного параметра при разных числах Рейнольдса

В большинстве случаев теоретические решения уравнений (86) и (87) позволяют определить критическое значение K_p, ниже которого не происходит инерционного улавливания. Для цилиндра $K_{крит} = 0{,}125$, а для сферы $K_{крит} = 0{,}083$. Во многих работах показано, что данные значения являются теоретически предельными. В действительности же в случае турбулентного потока происходит улавливание частиц на обратной стороне препятствия и эффективность улавливания для $K_p \leqslant K_{крит}$ не равна нулю.

Как и в случае сферы, инерционное улавливание цилиндром представляет функцию параметра соударения, а режим потока определяется числом Рейнольдса. Если $Re_c < 1$, то поле потока вокруг цилиндра рассматривается как вязкое, а если $Re_c > 100$, то поток вокруг цилиндра можно приближенно считать потенциальным. Значения между 1 и 100 относят к переходной области.

Был разработан ряд теорий для предсказания эффективности улавливания частиц единичной нитью по механизму соударения

[35—46]. Однако ни одна из этих теорий не согласуется полностью с получаемыми экспериментальными результатами.

В работе [47] проведен анализ данных [48] и получена зависимость эффективности улавливания изолированным волокном от величины параметра соударения при различных числах Рейнольдса (рис. 13). Приведенные данные относятся ко всей переходной области от ламинарного к турбулентному течению и могут быть использованы при $0{,}2 < \mathrm{Re_c} < 150$.

6.3. Касание

Частица улавливается за счет касания, если ее поверхность (а не центр) соприкасается с поверхностью препятствия что может происходить без пересечения каких-либо линий газового потока. Это явление наблюдается тогда, когда линия потока, по которой движется частица, проходит от поверхности препятствия на расстоянии, не превышающем радиус частицы.

При рассмотрении модели инерционного улавливания частиц за счет соударения (см. раздел 6.2) предполагалось, что частица представляет собой точечную массу и что улавливание происходит при соприкосновении этой точки с поверхностью препятствия.

Однако в действительности улавливание частицы скорее происходит при соударении с препятствием ее поверхности, а не центра. По этой причине не существует единой кривой, описывающей зависимость эффективности улавливания от параметра инерции K_p. Имеется целое семейство кривых, каждая из которых относится к определенному значению отношения диаметров частицы и препятствия.

В работе [49] выведено соотношение для эффективности улавливания за счет касания при условии, что параметр инерции $K_p = 0$, т. е. частица движется по линии потока в потенциальном течении. Получена следующая зависимость:

$$\eta_I = (1 + K_I)^2 - [1/(1 + K_I)], \tag{95}$$

где параметр перекрывания K_I определяется отношением

$$K_I = d_p/d_c. \tag{96}$$

Для улавливания частиц в цилиндре в области ламинарного течения справедливо выражение

$$\eta_I = 0{,}0518\,(C_D\,\mathrm{Re}_c/2)\,K_I^{1{,}5}. \tag{97}$$

Другой подход применен в работе [50], где использовали модифицированное уравнение для вязкого течения, приведенное в [59]. Дано [49] следующее выражение для эффективности улавливания за счет касания при турбулентном течении:

$$\eta_I = 1 + K_I - [1/(1 + K_I)]. \tag{98}$$

6.4. Гравитационное осаждение

Для улавливания частиц свободно падающими каплями можно рассчитать эффективность улавливания каплями радиуса r_d при конечной скорости их падения. Предполагается, что капли быстро достигают конечного значения скорости и что скорости оседания частиц пренебрежимо малы по сравнению со скоростями улавливающих капель, т. е. размеры капель гораздо больше, чем частиц. Считается, что воздух насыщен парами и не происходит испарения или увеличения размеров капель, а диффузией и касанием можно пренебречь. Значения эффективности улавливания каплями можно найти по

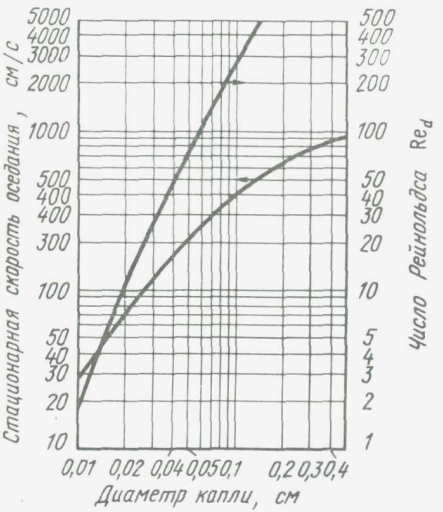


Рис. 14. Зависимость стационарной скорости оседания и величины числа Рейнольдса от диаметра капли при 20 °С и 760 мм рт. ст.

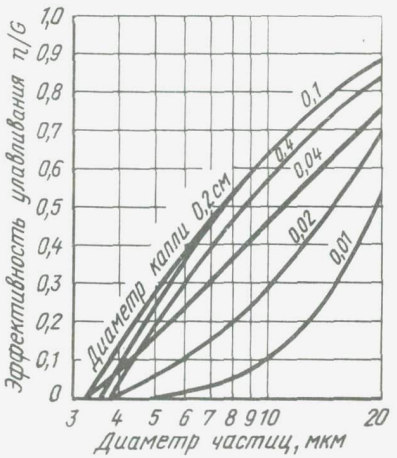


Рис. 15. Зависимость эффективности улавливания частиц (ρ_p = 2 г/см³) от их диаметра свободно падающими каплями воды

рис. 12 и для потенциального, и для вязкого течения (η_{pot} и η_{vis}). Скорости капель определяют по рис. 14. Фактическую эффективность рассчитывают по интерполяционной формуле Ленгмюра [51]:

$$\eta_g = [\eta_{vis} + \eta_{pot}(\mathrm{Re}_c/60)]/[1 + (\mathrm{Re}_c/60)]. \qquad (99)$$

На рис. 15 приведена зависимость эффективности от диаметра частиц для различных диаметров капли; этот рисунок может быть использован вместо уравнения (98). Максимальной является эффективность улавливания для капель диаметром 0,1—0,2 см.

Эффективность изолированного волокна, связанная с гравитационным осаждением частиц (η_G), может быть достаточно велика для больших частиц при малых скоростях газа. В работе [49] приводится следующее выражение:

$$\eta_G = K_G = C' d_p^2 \rho_p g / 18 \mu_g u_0, \qquad (100)$$

где K_G — гравитационный параметр, равный отношению скорости осаждения частицы к скорости газового потока после обтекания волокна. Данное уравнение применимо в тех случаях, когда поток после обтекания волокна является ламинарным.

6.5. Диффузия

Мелкие частицы субмикрометровых размеров редко улаливаются за счет инерционного соударения или касания, поскольку они движутся по линиям потока, обтекающим препятствием, и величина отношения d_p/d_c для них мала. В неподвижном газе малые частицы в результате случайных столкновений с молекулами газа могут свободно пересекать линии газового потока. Некоторые частицы соударяются с препятствием и таким образом удаляются из газовой фазы.

Концентрация аэрозоля вблизи поверхности препятствия описывается уравнением [22]:

$$c = c_i[1 - (r_c/\sigma)], \tag{101}$$

где r_c — радиус препятствия, см; σ — расстояние от центра препятсвия, см; c_i — концентрация частиц в основной части газового потока, $см^{-3}$.

Градиент концентрации у поверхности препятствия

$$\partial c/\partial\sigma\,|_{\sigma=r_c} = c_i/r_c. \tag{102}$$

Скорость осаждения φ (грамм в секунду, если значение c в граммах на 1 $см^3$) на сфере для неподвижного газа:

$$\varphi = 4\pi D_p r_c c_i. \tag{103}$$

Коэффициент диффузии частиц на несколько порядков меньше, чем молекул газа, он скорее сопоставим с величинами аналогичных коэффициентов для веществ, растворенных в жидкости. Коэффициент диффузии частиц можно рассчитать по уравнению (24) [52]. При протекании аэрозоля вблизи сферы скорость диффузии возрастает, а ее величина зависит от значений числа Рейнольдса и числа Шмидта. Число Шмидта представляет собой безразмерную величину, характеризующую относительные скорости диффузионного и конвективного переноса при постоянном Re_c. Оно определяется как

$$Sc = \mu_g/\rho_g D_p. \tag{104}$$

Показано [53], что при низких коэффициентах диффузии, т. е. больших числах Шмидта ($Sc = 10^6$) и малых числах Рейнольдса ($Re_c < 3$) справедливо выражение:

$$\varphi = 2\pi D_p r_d c_i Re_c^{1/3} Sc^{1/3}. \tag{105}$$

Для больших чисел Рейнольдса (600—2600) при том же значении числа Шмидта, согласно [54],

$$\varphi = 1{,}6\pi D_p r_d c_i \mathrm{Re}_c^{1/2} \mathrm{Sc}^{1/3}. \quad (106)$$

Для чисел Рейнольдса, равных 100—700, при числе Шмидта 10^3, действует уравнение [55, 56]:

$$\varphi = 1{,}9\pi D_p r_d c_i \mathrm{Re}_c^{1/2} \mathrm{Sc}^{1/3}. \quad (107)$$

В уравнения для определения эффективности диффузионного осаждения на изолированном волокне обычно входит число Пекле, представляющее собой отношение общей скорости переноса в объеме к скорости диффузии:

$$\mathrm{Pe} = u_0 d_f / D_p = u_0 d_f 3\pi\mu_g d_p / C' kT, \quad (108)$$

где d_f — диаметр препятствия.

Уравнения, описывающие эффективность диффузионного осаждения на волокне в ламинарном режиме, приведены в ряде работ. Так, по данным Торгенсена,

$$\eta_D = 0{,}75\,(C_D \mathrm{Re}_f/2)^{0,4} \mathrm{Re}^{-0,6}, \quad (109)$$

где C_D — коэффициент сопротивления для цилиндрических тел, представляющий функцию числа Рейнольдса Re_f; его значения приведены в [57], а также в других источниках. Величина C_D может быть также рассчитана с использованием уравнения Лэмба для цилиндрических тел в области ламинарности:

$$C_D = 8\pi/\mathrm{Re}_f\,[2 - \ln(\mathrm{Re}_f)]. \quad (110)$$

Другие уравнения для расчета эффективности диффузионного осаждения на волокне в ламинарном режиме приведены в [38, 39, 50, 58—60].

6.6. Электростатическое осаждение

Наличие электростатического заряда оказывает влияние на движение и улавливание малых частиц в электрическом поле. В работе [61] дано решение уравнения движения частиц в электрическом поле при отсутствии действия каких-либо других сил. Рассчитана эффективность улавливания проводящих и непроводящих частиц аэрозоля проводящей сферой, связанная с действием электростатических сил, для потенциального и вязкого течений для нескольких значений параметра касания. При этом предполагалось, что частицы движутся по линиям тока, а амплитуда броуновского движения мала по сравнению с диаметром сферы.

В системе, включающей частицы, приближающиеся к препятствию, возможно действие пяти видов электростатических сил. В каждом случае определяли параметр улавливания, представляющий собой отношение электростатической силы к силе сопротивления Стокса—Каннингхема.

Для кулоновской силы, действующей между заряженным препятствием и заряженной частицей:

$$K_{E1} = C' q_p q_c / 3\pi^2 \mu_g d_p u_0 \varepsilon_0 d_c^2. \quad (111)$$

Для индукционной силы, действующей между сферой и незаряженной частицей:

$$K_{E2} = (\varepsilon - 1/\varepsilon + 2)\, 2C' d_p^2 q_c^2 / 3\mu_g u_0 d_c \varepsilon_0 \pi^2 d_c^4. \quad (112)$$

Для индукционной силы, действующей между заряженными частицами и незаряженной сферой

$$K_{E3} = C' q_p^2 / 3\pi^2 \mu_g d_p u_0 \varepsilon_0 d_c^2. \quad (113)$$

Для силы отталкивания, с которой униполярные заряженные частицы воздействуют на осаждаемые частицы аэрозоля:

$$K_{E4} = C' q_p^2 d_c n / 18\pi\mu_g d_p u_0 \varepsilon_0. \quad (114)$$

Для силы притяжения между заряженной частицей аэрозоля и заземленным коллектором, имеющим заряд, индуцированный окружающими униполярными частицами аэрозоля:

$$K_{E5} = C' q_p^2 n b^2 / 3\pi\mu_g d_p u_0 d_c \varepsilon_0, \quad (115)$$

где q_p — заряд частицы, Кл; q_c — заряд на коллекторе (на единицу площади), Кл/см^2; ε_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме, равная $8{,}85 \cdot 10^{-21}$ Ф/м; ε — диэлектрическая постоянная; u_0 — скорость частицы относительно газового потока, см/с; n — концентрация частиц; см$^{-3}$; b — радиус сферы, в пределах которой проявляется взаимодействие частиц аэрозоля с коллектором.

В большинстве случаев практическое значение имеет только один из пяти рассмотренных механизмов. Если заряд распределен по препятствию равномерно, а частицы имеют противоположный знак заряда, то основной является кулоновская сила притяжения, описываемая K_{E1}. Если заряжен только аэрозоль, то основной становится K_{E2}. Сила, описываемая K_{E3}, имеет малую величину и в большинстве случаев ею можно пренебречь. Величина сил, соответствующих K_{E4} и K_{E5}, зависит от концентрации аэрозоля и становится значительной только при высоких концентрациях аэрозоля ($n > 10^7$).

В [62, 63] показано, что в неэлектризованных волокнистых слоях практическое значение имеет только сила притяжения между заряженной частицей аэрозоля и ее отражением на препятствии.

Экспериментально установлено, что эффективность улавливания, связанная с действием этой силы, определяется как

$$\eta_E = 1{,}5\,(K_E)^{1/2}, \quad (116)$$

где K_E определяется для цилиндрического тела аналогично уравнению (106) и описывается выражением:

$$K_E = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1)\, q_p^2 C' / 12\pi^2 \varepsilon_0 d_f^2 \mu_g d_p u_0. \qquad (117)$$

6.7. Магнитное улавливание

Влияние магнитного поля может быть учтено в уравнениях движения частиц так же, как в случае действия электростатических сил. Магнитные силы возникают при введении магнитной частицы в магнитное поле или при ее приближении к ферромагнитному металлу, а также тогда, когда частица получает электрический заряд, а затем вводится в магнитное поле. При решении уравнений движения могут быть получены значения эффективности улавливания в зависимости от безразмерного магнитного числа при различных распределениях по скоростям.

Использованные обозначения и единицы величин

a — ускорение, см/с^2;
A_d — площадь поверхности, на которой происходит осаждение, см^2;
b — радиус сферы, в пределах которой проявляется взаимодействие частиц аэрозоля с препятствием;
B — подвижность частицы, с/г;
C — массовая концентрация частиц;
C' — поправочный коэффициент Каннингхема для течения со скольжением, безразмерный;
C_D — коэффициент сопротивления, безразмерный;
C_t — температурный коэффициент;
d_c — диаметр препятствия, см;
d_d — диаметр капли, см;
d_{d0} — начальный диаметр капли, см;
d_f — диаметр нити, см;
d_g — геометрический средний диаметр, мкм;
d_{gm} —срединный массовый диаметр, мкм;
d_l — средний линейный диаметр, мкм;
d_m — средний диаметр по массе, мкм;
d_{m0} — молекулярный диаметр, см;
d_{ms} — массово-поверхностный средний диаметр;
d_n — средний диаметр, мкм;
d_p — диаметр частицы, мкм;
d_{pa} — аэродинамический диаметр, мкм;
d_s — средний поверхностный диаметр, мкм;
d_{sd} — средний диаметр по диаметру поверхности, мкм;
d_{St} — диаметр Стокса, мкм;
d_v — объемный средний диаметр, мкм;
d_{vd} — средний диаметр по диаметру объема, мкм;
d_{vs} — средний объемно-поверхностный диаметр (Сотэ), мкм;
D — характеристический размер, безразмерный;
D_p — коэффициент диффузии частицы, см^2/с;
D_v — коэффициент диффузии пара в газовой фазе, см^2/с;
e — заряд электрона, равный $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл;
E — напряженность электрического поля, В/м;
$f\,(d_p)_n$ — частота появления частиц диаметром d, безразмерная;
F — сила сопротивления жидкости, Н;
F_T — термофоретическая сила, Н;

g — постоянная силы тяжести;
H — напряженность магнитного поля;
H_f — высота потока, см;
L — длина препятствия, см;
k — константа Больцмана, равная $1{,}38062 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
k_g — коэффициент теплопроводности газа, кал/(К·г);
k_p — коэффициент теплопроводности частицы, кал/(К·г);
Kn — число Кнудсена, безразмерное;
K_E — электростатический параметр безразмерный;
K_G — гравитационный параметр, безразмерный;
K_I — параметр касания, безразмерный;
K_P — параметр соударения, безразмерный;
m — масса иона, г;
m_p — масса частицы, г;
$\bar{m}_p$ — средняя масса частиц, г;
M_g — молекулярная масса газа, г/моль;
M_v — молекулярная масса паров, г/моль;
n — число частиц, безразмерное;
n — концентрация по числу частиц, $см^{-3}$;
n_i — начальная концентрация частиц, $см^{-3}$;
N — число Авогадро, равное $6{,}002 \cdot 10^{-23}$/моль;
N_d — концентрация по числу частиц у плоскости осаждения, см/с;
N_0 — число ионов в единице объема, $см^{-3}$;
p_g — парциальное давление газа, кПа;
p_0 — давление насыщенного пара, кПа;
p_v — парциальное давление пара, кПа;
p_{vd} — парциальное давление пара у поверхности капли, кПа;
P — абсолютное давление газа, кПа;
Pe — число Пекле, безразмерное;
Pt — проникновение частицы, доля, равная $1-\eta$;
q_c — заряд коллектора на единицу площади, $Кл/см^2$;
q_p — заряд частицы, Кл;
q_s — заряд насыщения, Кл;
Q — объемная скорость потока, $м^3/с$;
r — радиус кривизны частицы, см;
r_c — радиус коллектора, см;
r_d — радиус капли, см;
R — универсальная газовая постоянная, равная 9,314 Дж/(моль· °С);
Re_c — число Рейнольдса для коллектора, безразмерное;
Re_g — число Рейнольдса для потока, безразмерное;
Re_p — число Рейнольдса для частиц, безразмерное;
S — относительное перенасыщение, безразмерное;
Sc — число Шмидта, безразмерное;
St — число Стокса, безразмерное;
t — время, с;
T — абсолютная температура газа, К;
Tu_d — скорость осаждения, см/с;
u_g — скорость газа, см/с;
u_i — начальная скорость, см/с;
u_0 — скорость потока воздуха относительно препятствия в отсутствие помех, см/с;
u_p — скорость частицы, см/с;
u_{pD} — скорость диффузиофореза, см/с;
u_{pE} — скорость частицы в электрическом поле, см/с;
u_{pT} — скорость термофореза, см/с;
u_r — скорость частицы относительно газового потока, см/с;
u_S — скорость частицы в стефановском потоке, см/с;
u_t — конечная скорость оседания частицы, см/с;
v_g — скорость газа в направлении y, см/с;

v_p — скорость частицы в направлении y, см/с;
V_i — квадратный корень из среднего квадратичного значения скорости теплового движения ионов, см/с;
W — ширина потока, см;
X_s — расстояние, до которого происходит сближение частиц, см;
y_0 — расстояние от оси до граничной линии потока, для которой еще возможно соударение, см;
α — доля молекул газа, рассеянно отражаемых частицами;
Δx — расстояние, см;
$\Delta^2 x$ — средняя квадратичная величина смещения частицы, см^2;
ε — скорость диссипации турбулентной энергии, см^2/с^3;
ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;
ε_p — относительная диэлектрическая постоянная частиц, безразмерная;
η — эффективность мишени, доля;
η_E — эффективность электростатического улавливания, доля;
η_G — эффективность гравитационного улавливания, доля;
η_I — эффективность касания, доля;
λ_g — средняя длина свободного пробега молекул газа, см;
μ_g — абсолютная вязкость газа, П;
ρ_g — плотность газа, г/см^3;
ρ_L — плотность жидкости, г/см^3;
ρ_p — плотность частицы, г/см^3;
σ — поверхностное натяжение, дин/см^2;
σ_g — геометрическое стандартное отклонение, безразмерное;
τ — время релаксации, с;
φ — скорость осаждения частиц, с$^{-1}$;
ΔT — градиент температуры, К/см.

Глава 7

ОБРАБОТКА ГАЗОВ МЕТОДАМИ АБСОРБЦИИ, АДСОРБЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ

1. ПРИМЕНИМОСТЬ РАССМАТРИВАЕМЫХ МЕТОДОВ

Существует пять основных методов удаления газообразных загрязнителей: абсорбция, адсорбция, конденсация, химическая обработка (глава 9) и сжигание горючих загрязнителей (глава 8). Для абсорбции газа используют жидкие растворители. Ее применение особенно эффективно при значительных концентрациях газообразных загрязнителей (начиная от объемной доли в несколько процентов). Однако возможно применение этих растворителей и при весьма низких концентрациях, когда растворимость газа в жидкости очень высока. Хотя вода используется как растворитель наиболее часто, для поглощения газов, плохо растворимых в воде, можно применять другие растворители с низким давлением пара; примером указанных газов могут служить углеводороды или H_2S. Вода, используемая для абсорбции, может содержать добавки химических веществ, таких как кислоты, щелочи, окислители или восстановители, реагирующие с погло-

щаемым газом и снижающие равновесное давление его пара. Данный вариант можно рассматривать как комбинацию методов абсорбции и химической обработки, однако в настоящей главе он обсуждается совместно с методами абсорбции.

Адсорбцию применяют для удаления большого числа различных газообразных загрязнений, особенно органических, до получения их очень низких объемных концентраций (менее милллионных долей). Основными областями применения этого метода являются обработка больших объемов газов с очень низкой концентрацией загрязняющих веществ и снижение концентраций этих веществ до следовых уровней. Полярные адсорбенты, такие как активированные оксиды алюминия, силикагель и молекулярные сита, обладают высокой селективностью по отношению к газам с полярными молекулами. Однако присутствие таких часто встречающихся полярных продуктов, как водяной пар, может приводить к снижению их адсорбирующей способности по отношению к другим веществам или делать их вовсе неэффективными. Неспецифический адсорбент — активированный уголь получил наиболее широкое распространение. Он является одним из немногих адсорбентов, которые можно использовать для влажных газов. Вследствие неспецифичности активированный уголь адсорбирует все газы, присутствующие в малых количествах, пропорционально их концентрациям, поэтому следует учитывать тот факт, что, помимо газа, который необходимо уловить, будут адсорбироваться и другие примеси. Поскольку адсорбент должен регенерироваться для повторного использования, при разработке процесса необходимо также подробно рассматривать и стадии десорбции. Некоторые материалы обладают такой сильной адсорбирующей способностью, что при десорбции одновременно удаляется некоторое количество молекул адсорбента (хемосорбция). Другие материалы, на которых происходит полимеризация в порах адсорбента, постепенно теряют свою активность, потому что удаления полимерного материала не происходит и площадь поверхности адсорбента уменьшается.

Конденсация может быть применена для удаления материалов, имеющих низкое давление пара, при умеренных температурах, а также для материалов с высоким давлением пара в тех случаях, когда не требуется удаление загрязнений до столь низких концентраций, как миллионные доли. Необходимость охлаждения при конденсации значительно снижает экономическую эффективность этого метода обработки.

Выбор метода обработки в определенной степени может определяться параметрами газового потока и концентрацией загрязняющих веществ. Для снижения расходов желательно, чтобы объем обрабатываемого газа был минимально возможным, а концентрация загрязняющего вещества по возможности более высокой (необходимо минимальное количество инертных разбавителей). Для потоков с высокой концентрацией загрязнителя может оказаться

целесообразным использование системы предварительной обработки. Это позволит уменьшить размеры основной очистной системы и обеспечит более высокую экономическую эффективность. Если не учитывать таких дополнительных обстоятельств, как необходимость извлечения ценных продуктов или предварительное охлаждение горячего газового потока, то обработка в одной системе, как правило, дешевле (меньше капиталовложений), чем при двух- или многостадийной обработке. При необходимости обработки небольших потоков с высокими концентрациями загрязнений и больших объемов с малыми их концентрациями следует прежде всего рассматривать возможность обработки каждого потока в отдельности, а не варианты, предполагающие смешивание обоих потоков. При раздельной подаче потоков более разбавленный газ в некотором количестве может периодически подаваться в обрабатывающую систему, что позволяет поддерживать движущую силу, связанную с градиентом концентрации.

1.1. Осложняющие обстоятельства

Присутствие твердых частиц в газовом потоке, особенно при больших нагрузках, может привести к затруднениям в работе очистного оборудования. Твердые частицы могут забивать насадку в абсорберах и в солях гранулированного адсорбента, а также загрязнять теплопередающие поверхности конденсатора. Для удаления твердых частиц можно применять предварительную обработку в устройствах для улавливания сухих частиц (циклоны, рукавные фильтры и электрофильтры). Другим решением проблемы может быть разработка специального оборудования, позволяющего проводить одновременную обработку газов и твердых материалов. В абсорберах с насадкой можно обрабатывать твердые частицы, которые достаточно хорошо растворяются в абсорбирующей жидкости, если обеспечивается хорошая промывка всех поверхностей, о которые ударяются частицы, и если нагрузка, вызываемая твердыми загрязнениями, не очень велика. Обычно верхний предел концентрации твердых частиц составляет около 11,4 г/м^3. Для обработки нерастворимых (но не прилипающих) твердых частиц при высокой нагрузке можно использовать насадочные колонны с поперечным потоком. При высокой нагрузке по твердым загрязнениям следует использовать оборудование, обеспечивающее одновременное улавливание твердых частиц и абсорбцию газа, например, брызгальных градирен, тарельчатых колонн, скрубберов Вентури, псевдоожиженных сферических насадок и мокрых электрофильтров. При недостаточной эффективности абсорбции в указанных устройствах необходимо обеспечить эффективное удаление твердых частиц до того, как газ поступает в контактный аппарат. При проведении конденсации в присутствии твердых частиц предпочтительно использовать струйные конденсаторы с непосредственным контактом.

Присутствие газообразных загрязнителей разных типов также может привести к усложнению конструкции и к затруднениям при выборе системы обработки. Как правило, следует выбирать такой метод, который обеспечивает обработку всех присутствующих газообразных загрязнителей. Система должна иметь достаточную емкость по отдельным компонентам, а также соответствующую суммарную емкость. Необходимость разделения уловленных веществ для повторного использования в процессе (или для удаления) может еще более усложнить конструкцию системы.

Все методы, обсуждаемые в настоящей главе, позволяют улавливать и выделять загрязняющие вещества во многих случаях в виде концентрированного материала. Их использование наиболее целесообразно тогда, когда улавливаемые загрязнения имеют какую-либо ценность — либо для повторного использования, либо как сырье для производства других товарных продуктов. Если улавливаемые материалы не находят никакого практического применения, то может возникнуть дополнительная проблема их удаления. В таких случаях более целесообразно использовать другие методы обработки, такие например, как сжигание, конечно, если присутствующие загрязнители горючи.

2. АБСОРБЦИЯ

Абсорбция представляет собой процесс химической технологии, включающий массоперенос между растворимым газообразным компонентом и жидким растворителем, осуществляемый в аппарате для контактирования газа с жидкостью. Движущей силой абсорбции является разность между парциальным давлением растворенного газа в газовой смеси и его равновесным давлением над пленкой жидкости, контактирующей с газом. Если значение движущей силы не является положительным числом, то абсорбции не происходит. Если это значение представляет отрицательную величину, то происходит десорбция и количество загрязнителей в обрабатываемом газе может возрасти.

2.1. Абсорбционные системы

Эти системы можно разделить следующим образом на:

1. Системы, в которых в качестве основной абсорбирующей жидкости используется вода.
2. Системы, в которых используются малолетучие органические жидкости.

Абсорбционная система может быть простой, в которой жидкость применяется только один раз и без отделения абсорбированного загрязнения удаляется из системы. В другом варианте загрязнение отделяют от абсорбирующей жидкости, выделяя последнюю в чистом виде. Затем абсорбент вновь подают на стадию абсорбции, снова регенерируют и возвращают в систему. Помимо регенерации абсорбента с помощью выпаривания (десорбции),

возможно удаление абсорбированных загрязнений путем осаждения и отстаивания, путем их химического разрушения в результате нейтрализации, окисления, восстановления или гидролиза, а также экстракцией, жидкостной адсорбцией и другими методами.

2.1.1. Водные системы

При использовании воды абсорбируемый газ должен достаточно хорошо растворяться в ней при той конечной температуре, которая устанавливается в системе газ—жидкость. Для абсорбции газообразных загрязнений с ограниченной растворимостью в воде, таких как SO_2 или бензол,необходимы очень большие количества воды. Такие процессы обычно не имеют практического значения, однако их можно применять в некоторых специальных случаях. Удаление SO_2 из отходящих поточных газов путем промывки речной водой, имеющей щелочную реакцию, применяемое на электростанциях Баттерси и Бэнксайд в Англии, может служить примером поглощения газа с ограниченной растворимостью очень большими количествами воды при одноразовом использовании абсорбирующей жидкости.

Вода обладает высокой эффективностью при удалении кислых растворимых газов, таких как HCl, HF и SiF_4, особенно если на последней стадии обработки используют воду, имеющую слабощелочную реакцию. Напротив, NH_3 легко улавливается водой, если на последней стадии контактирования воду подкисляют. Газы с меньшей растворимостью, например SO_2, Cl_2 и H_2S, легче абсорбируются не чистой водой, а щелочными растворами, в частности, разбавленным NaOH или водным раствором извести. Добавки химических реагентов во многих случаях могут увеличивать движущую силу массопереноса за счет химической реакции в водной пленке, приводящей к изменению молекулярной формы абсорбируемого загрязнения.

Системы, в которых используется вода, как правило, пригодны для абсорбции только тех органических соединений, которые обладают значительной растворимостью в воде.

2.1.2. Неводные системы

Помимо воды, которая является наиболее широко распространенной абсорбирующей жидкостью для кислых газов, применяются также органические жидкие абсорбенты, такие как диметиланилин и амины (моно-, ди- и триэтаноламин и метилдиэтаноламин). Использование таких абсорбентов, как правило, ограничено системами, не содержащими твердых частиц, поскольку твердые вещества загрязняют органические жидкости, в частности происходит образование шламов, трудно поддающихся удалению. Как правило, стоимость промывной жидкости достаточно высока и в большинстве случаев требуется ее регенерация.

Абсорбция органическим растворителем наиболее эффективна для удаления органических газообразных загрязнений, поскольку в этом случае обеспечиваются хорошая растворимость и смешиваемость. Низкие значения теплоты испарения органических жидкостей позволяют снизить энергоемкость процесса в тех случаях, когда регенерация осуществляется путем упаривания. Многие тяжелые масла, гексадекан (топливное масло № 2) или более тяжелые продукты, а также растворители с низким давлением пара позволяют уменьшить концентрацию органических паров до очень низких значений. Однако при этом необходимо учитывать возможность выделения некоторого количества паров абсорбирующей жидкости в окружающую атмосферу. При использовании промывных жидкостей с достаточно высоким давлением паров может происходить насыщение ими отходящего газа, что приводит к нарушению законодательных требований, ограничивающих содержание неметановых углеводородов в выбросах. Чем большее количество газа подается на промывку, тем ниже должно быть давление пара промывной жидкости. Как правило, давление паров промывной жидкости на выходе газового потока не должно превышать 13,3 Па (0,1 мм рт. ст.).

Важное значение имеет также стабильность органического растворителя в системе газ—растворитель (в частности, его устойчивость к окислению); необходимо учитывать и возможную огне- и взрывоопасность органических соединений.

2.1.3. Однократная абсорбция и регенерация

При простой однократной абсорбции свежая абсорбирующая жидкость непрерывно подается в абсорбционную колонну или камеру. Выходящий поток жидкости, в котором содержатся абсорбированные или химически связанные газообразные загрязнения, может быть снова использован в процессе, направлен на продажу с целью утилизации или удален из системы таким образом, чтобы не нанести вреда окружающей среде. Возможные методы удаления рассмотрены в разделе 2.5. Альтернатива состоит в регенерации и повторном использовании абсорбирующей жидкости.

Выпаривание газообразных загрязняющих веществ и их выделение в концентрированном виде представляет один из возможных методов регенерации. Его почти всегда применяют при использовании органических абсорбентов, поскольку их высокая стоимость делает необходимым сведение потерь к минимуму. На рис. 1 приведена схема потоков для системы, включающей абсорбер и отпарную колонну, которая применяется для удаления паров бензола из отходящих газов с последующим выделением бензола.

Помимо упаривания, для регенерации можно использовать такие методы, как комплексообразование, осаждение и отстаива-

ние абсорбированных материалов, разрушение с помощью химических реагентов, а также выделение другими способами, такими как кристаллизация, экстракция и т. п. Подобные методы рассмотрены в разделе 2.5.

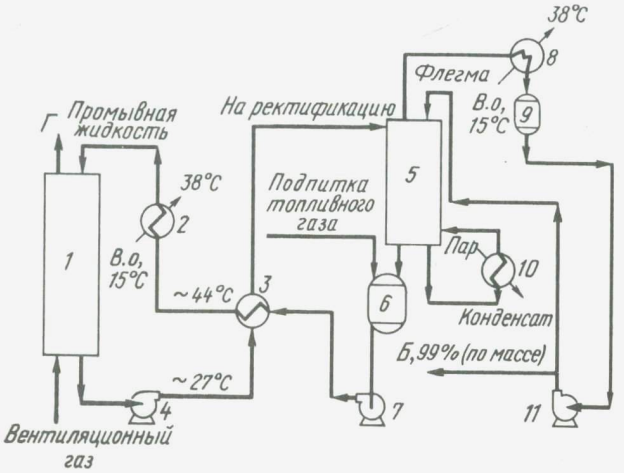


Рис. 1. Система, включающая абсорбер и отпарную колонну, для удаления паров бензола из вентиляционного потока рециркулируемым топливным маслом № 2. объемные концентрации загрязнения в обработанном воздухе составляют до 7 млн$^{-1}$ [2]:
1 — абсорбер; *2* — скруббер-холодильник; *3* — теплообменник; 220 °С; *4* — насос абсорбера; *5* — отпарная колонна; *6* — циркуляционный резервуар; *7* — насос отпарной колонны; *8* — конденсатор отпарной колонны; *9* — резервуар для флегмы; *10* — рибойлер; *11* — насос для флегмы; *В. о.* — охлаждающая вода; *Б* — выделенный бензол; *Г* — газ с объемным содержанием бензола 5 млн$^{-1}$

2.2. Конструкция абсорбционного оборудования

Для осуществления абсорбции необходим непосредственный контакт между газом и жидкостью. Обычно жидкость диспергируют с образованием маленьких капель или тонких пленок, которые вследствие турбулентности постоянно образуются заново, что обеспечивает большую площадь поверхности жидкой фазы, необходимую для массопереноса, и наличие пленок, не насыщенных загрязняющими веществами, вследствие чего движущая сила имеет высокие значения. Из аппаратов наиболее часто используются насадочные и тарельчатые колонны, открытые брызгальные камеры и колонны, мокрые циклоны, а также сочетания аппаратов с насадкой и с разбрызгиванием. В некоторых случаях применяют колонны с отражателями, особенно при наличии серьезных проблем, связанных с образованием накипи и с забивкой системы. Вместе с соответствующими механическими устройствами они получили достаточно широкое распространение в ряде европейских стран для проведения абсорбции.

2.2.1. Абсорберы с насадкой

Колонны с насадками обеспечивают высокую эффективность контакта между газом и жидкостью и интенсивный массоперенос. В связи с этим их размеры обычно меньше, чем открытых камер с разбрызгиванием. Наиболее широко распространенные типы насадок показаны на рис. 2. Седлообразная насадка, как правило, обеспечивает более эффективный контакт и меньший перепад давлений, однако ее стоимость выше, чем кольцевой насадки. Кольцевая насадка Пэлла позволяет достичь более высоких скоростей массопереноса, чем кольца Рашига и Лессига, но и эта

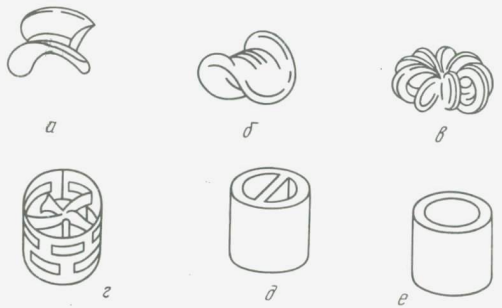


Рис. 2. Насадки, используемые в абсорберах [3]: *а* — седлообразная Intalox; *б* — седлообразная Берля; *в* — теллеровская; *г* — кольца Палля; *д* — кольца Лессига; *е* — кольца Рашига

насадка имеет более высокую стоимость, а для ее изготовления необходим коррозионностойкий металл. Керамические и угольные кольца, как правило, обладают достаточно высокой стойкостью ко многим химическим соединениям. Имеются керамические насадки, получаемые методом экструзии, для насадочных камер очень большого размера, а также много насадок различных форм и размеров для тех случаев, когда возможно применение металлов. Насадка Теллера и другие пластиковые насадки более сложной формы могут быть использованы при температурах, не превышающих 355—360 К, когда обеспечиваются высокая стойкость массопереноса и малый перепад давлений. Большая поверхность такой насадки обусловливает постоянное обновление пленки жидкости, а большой свободный объем — минимальный перепад давлений. На рис. 3 показаны насадочные абсорберы двух типов. В противоточной насадочной колонне (рис. 3, *а*) достигается максимальная движущая сила, поскольку выходящий газ с наименьшей концентрацией загрязнений контактирует со свежим абсорбционным раствором. Небольшие размеры, высокая скорость массопереноса и большая движущая сила позволяют считать эту колонну оптимальным аппаратом в тех случаях, когда обрабатываемый газ не содержит значительного количества твердых частиц. В присутствии нерастворимых твердых веществ обработка противотоком не рекомендуется, поскольку быстро забивается насадка. Наличие параллельного нисходящего потока газа и жидкости может уменьшить вероятность забивки. Колонна, показанная

на рис. 3, *а*, может быть переведена в режим параллельного потока путем изменения направления движения потока, газа. Сообщается [5], что при абсорбции SiF_4 в водных системах срок службы насадки до чистки составил 6 мес. и забивки при использовании параллельного потока не наблюдалось. В этой системе при взаимодействии SiF_4 с водой образуется гель кремниевой кислоты, который легко прилипает к насадке.

Насадочный скруббер с поперечным потоком [6] показан на рис. 3, *б*; он обладает более высокой стойкостью против забивания твердыми частицами. Газ проходит через аппарат в горизонтальном направлении, а жидкость — над насадкой вертикальным по-

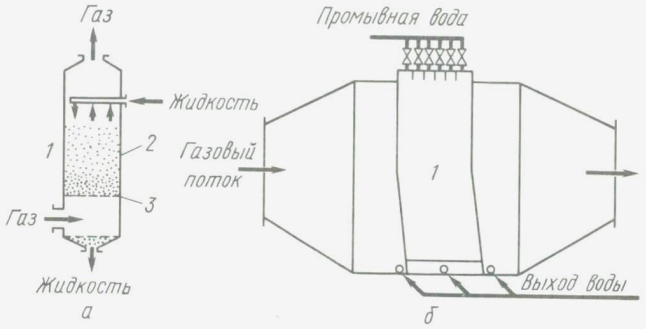


Рис. 3. Аппараты для абсорбции газов:
а — противоточная насадочная колонна [3] (*1* — насадочная колонна; *2* — насадка; *3* — конструкционный элемент для распределения газа и удерживания насадки); *б* — насадочный абсорбер с поперечным потоком [4] (*1* — слой насадки)

током вниз. Теллеровскую насадку часто используют в тех случаях, когда необходимо обеспечить малый перепад давлений и высокую скорость массопереноса без нарушения распределений в потоке жидкости. Последнее обстоятельство позволяет изменять скорость подачи жидкости путем перемещения насадки. При использовании в качестве абсорбера только газообразных компонентов конструкционные параметры имеют следующие типичные значения:

Скорость газового потока G, кг/(с·м²)	2,44
Скорость потока жидкости L, кг/(с·м²)	2,03
То же, при наличии твердых частиц, кг/(с·м²) . . .	2,71
То же, на участке первых 300 м насадки по направлению газового потока, кг/(с·м²)	13,56

Аппарат нормально функционирует при нагрузке по загрязняющим веществам до 11 г/м³ (величина площади поверхности в таких скрубберах определяется в плоскостях, перпендикулярных к направлению движения каждого из потоком жидкости).

В случае скрубберов с поперечным потоком основная проблема связана с увеличением масштаба аппарата. Для каждой объемной единицы насадки характерна собственная величина градиента

движущей силы массопереноса и не существует простых математических зависимостей, позволяющих рассчитать суммарное значение для всего аппарата. Программа для ЭВМ, предназначенная для таких расчетов, описана в [7].

Общая информация о внутренних и наружных конструкционных элементах насадочных колонн содержится в работах [8, 9]. В работах [10—14] приведены более подробные данные о конструкции абсорберов, в том числе тарельчатых колонн, брызгальных скрубберов и насадочных колонн.

2.2.2. Тарельчатые колонны

На рис. 4 показана тарельчатая колонна, используемая для абсорбции газа. Контакт между газом и жидкостью достигается при прохождении газа через маленькие отверстия в тарелках и

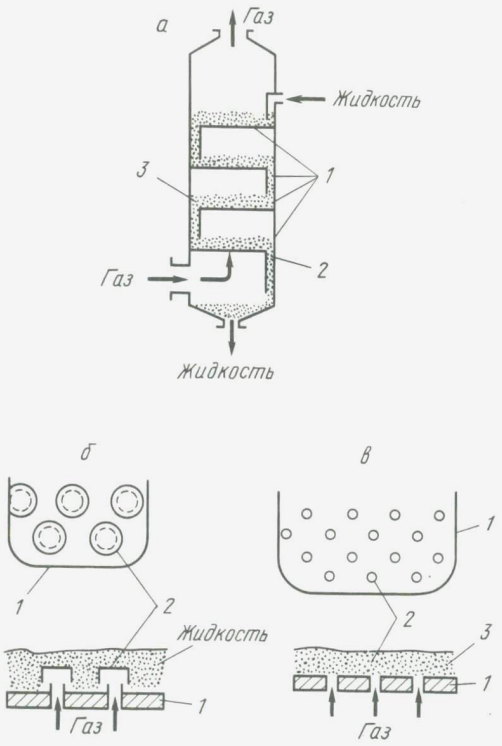


Рис. 4. Типичная тарельчатая абсорбционная колонна и два вида тарелок: *а* — тарельчатая колонна (*1* — тарелки; *2* — корпус колонны; *3* — переливная трубка); *б* — колпачковая тарелка (*1* — тарелка; *2* — колпачки); *в* — ситовая тарелка (*1* — тарелка; *2* — отверстия; *3* — жидкость)

его барботировании через слой жидкости, находящийся на тарелке. Колпачковая барботажная тарелка, показанная на рисунке, является классическим устройством для осуществления контакта газа и жидкости. Другой вариант — клапанная тарелка, позволяющая работать в более широком интервале скоростей газового потока без значительного уноса жидкости. Ситовые тарелки имеют

большое число мелких отверстий. Их преимущества — малая стоимость и высокая эффективность, однако эксплуатация таких тарелок возможна только в узком интервале скоростей газового потока. Обычно тарелки соединяются последовательно, что позволяет обеспечить необходимую эффективность абсорбции.

При использовании тарельчатых колонн предполагается подача жидкости и газа противотоком. Обычно жидкость стекает по тарелкам через переливные трубки, которые благодаря давлению восходящего газового потока позволяют поддерживать постоянный уровень жидкости на тарелках. Переливные трубки также выполняют роль гидрозатвора, не дающего возможности газу подниматься в обход тарелок.

Провальные тарелки имеют отверстия бóльших размеров, чем ситовые, и в них жидкость стекает через те же отверстия, через которые проходит газ. Переливные трубки здесь отсутствуют. В некоторых разновидностях ситовых тарелок используют небольшие отражатели, погружаемые в жидкость вокруг отверстия для прохода газа (скруббер Пибоди); вместо перфорированных тарелок, можно использовать плетеную сетку. Последний вариант в основном применяют в скрубберах, предназначенных для улавливания твердых частиц, и его использование для абсорбции только газовых компонентов нецелесообразно.

Газовый объем над жидкостью, находящейся на тарелке, заполняется пеной и аэрозолем, содержащим частицы жидкости. Это явление способствует увеличению эффективности контакта и не является нежелательным до тех пор, пока унос жидкости не становится чрезмерным. В случае необходимости для уменьшения уноса в газовом пространстве могут быть установлены влагоотбойники, выполненные в виде сетчатых прокладок.

Данные о конструкции и производительности тарельчатых абсорбционных колонн приведены в работах [10—14]. Наиболее подробная информация содержится в [12, 14].

2.2.3. Брызгальные скрубберы

На рис. 5 представлены различные типы аппаратов с разбрызгиванием. Они обладают достаточно высокой устойчивостью к забивке при наличии в газе твердых частиц. Чтобы предотвратить возможную забивку форсунок, можно применять рецикл жидкости. При высокой концентрации твердых частиц можно проводить предварительное отстаивание и фильтрацию. Горизонтальные камеры с разбрызгиванием (рис. 5, *а*) рассмотрены в работе [5]. Они, как и вертикальные колонны с разбрызгиванием (рис. 5, *б*), широко применяются для обработки газовых выбросов, содержащих твердые частицы. Циклонные распыливающие колонны (рис. 5, *в* и *г*) позволяют несколько повысить эффективность промывки газа (более высокие коэффициенты массопереноса и большее количество единиц переноса).

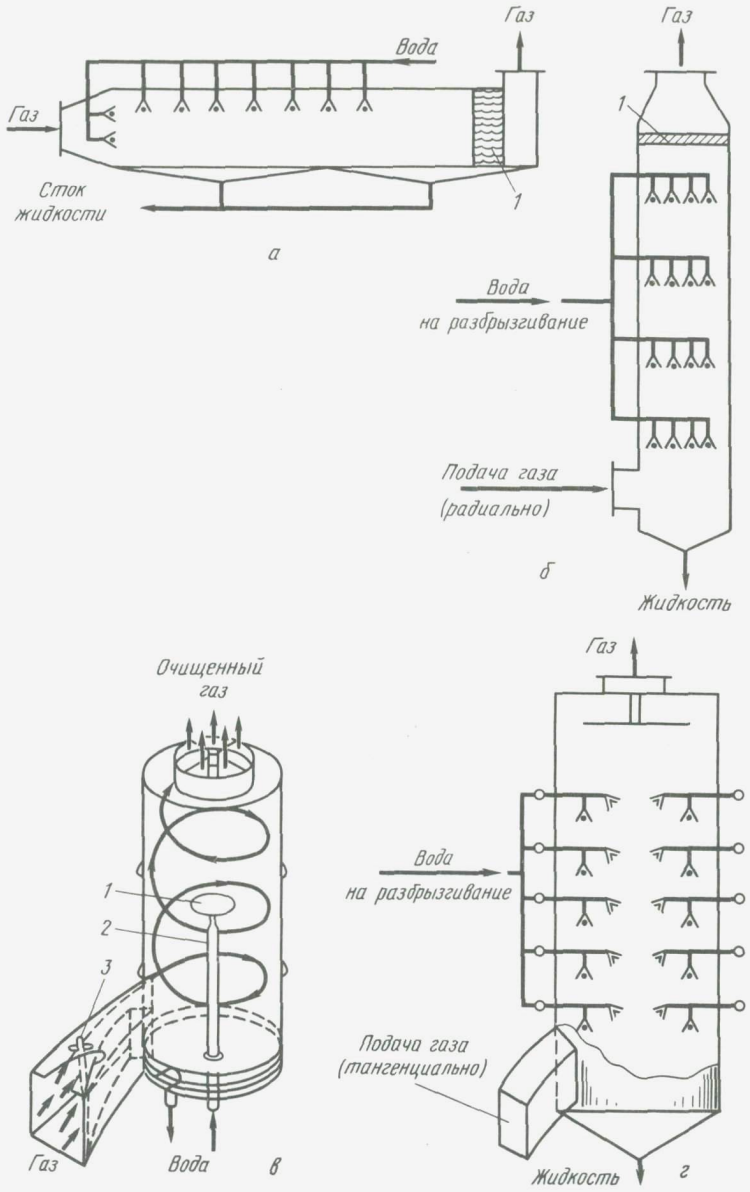


Рис. 5. Различные типы распыливающих колонн [15]:

а — горизонтальная распыливающая камера (*1* — сепаратор); *б* — вертикальная распыливающая колонна; *в* — мокрый циклон Пиза—Энтони (*1* — пневматический распылитель; *2* — распыляющий патрубок; *3* — заслонка); *г* — циклонная колонна с внешними форсунками

Хотя теоретически не существует предела для числа единиц переноса в противоточной вертикальной насадочной или тарельчатой колонне достаточно больших размеров, для колонны с разбрызгиванием число единиц переноса ограничено. При очень большой высоте колонны и при больших скоростях газа наблюдается значительный унос с восходящим потоком, что приводит к нарушению условий истинного противотока. Хотя теоретически возможные пределы в литературе не приводятся, имеются некоторые экспериментальные данные. Так, согласно [16], предельным является число единиц переноса, равное 5,8, в случае вертикальной колонны с разбрызгиванием (рис. 5, *б*) и 3,8 для горизонтальной камеры с разбрызгиванием (рис. 5, *а*). По данным [17], максимальное число единиц переноса для промышленной циклонной распыливающей колонны равно 7 (рис. 5, *г*). При необходимости использования большего числа единиц переноса практикуют последовательное соединение колонн.

В работе [18], как и в ряде литературных источников, приведенных выше, обсуждаются некоторые теоретические вопросы, касающиеся производительности колонн с разбрызгиванием, и вопросы проектирования циклонных распыливающих колонн типа Пиза—Энтони. Наличие дополнительных форсунок и высокая концентрация аэрозоля на входе в распыливающую колонну позволяет увеличить эффективность абсорбции.

2.2.4. Другие абсорбционные аппараты

В случае высоких нагрузок по загрязняющим твердым частицам и при необходимости улавливания, помимо газообразных загрязнений, также частиц субмикрометровых размеров обычно используют аппараты для мокрого улавливания, эффективно удаляющие твердые частицы и позволяющие абсорбировать также некоторое количество газа. Одним из универсальных устройств подобного рода является скруббер Вентури (глава 10), однако его применение для абсорбции ограничено тем, что потоки газа и жидкости подаются параллельно. Согласно [16], максимальное число единиц переноса при абсорбции газа в скруббере Вентури равно 3. Мокрый электрофильтр для жидких аэрозолей (глава 12) также может быть использован для абсорбции и для эффективного удаления мелких частиц. Испытания в лабораторных условиях показали, что применение коронного разряда позволяет увеличить скорость массопереноса в процессе абсорбции, однако механизм этого явления пока неизвестен.

Еще одним видом контактного аппарата является колонна с отражателями (рис. 6), применение которой целесообразно в тех случаях, когда имеются серьезные проблемы, связанные с образованием накипи и забивкой оборудования. Газ, поднимающийся вверх по колонне, последовательно проходит через слои жидкости. При больших скоростях его подачи часть жидкости

в виде капель переходит в аэрозоль, при этом площадь поверхности контакта увеличивается. Используются колонны с отражателями в виде сегментов, как показано на рисунке, а также колонны с круглыми и тороидальными отражателями, в которых газ проходит вверх через центральные отверстия, пересекая водяную завесу при каждом изменении направления движения. Массоперенос в таких аппаратах обычно недостаточен, а данных о конструкционных параметрах очень мало.

В некоторых европейских странах применяют абсорбцию газа в скрубберах с механической диспергацией жидкости. Во многих

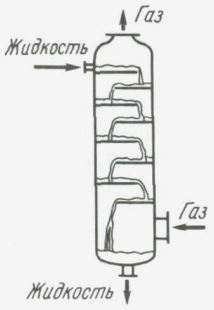


Рис. 6. Тарельчатая колонна с отражателями, используемая для абсорбции газов

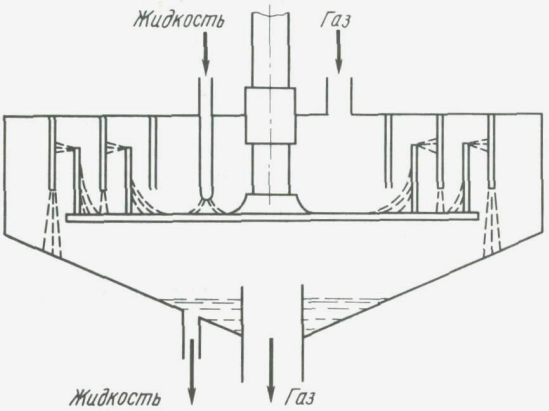


Рис. 7. Схема центробежного абсорбера для поглощения газа

случаях газ подается в верхнюю часть камеры, наполовину заполненной жидкостью. Дисковые валы, движущиеся с высокой скоростью в горизонтальном направлении и частично погруженные в жидкость, предназначены для разбрызгивания капель жидкости в газовом пространстве. Эффективность этого процесса может быть увеличена при замене плоских вращающихся дисков дисками с прорезями в радиальных направлениях. Разработаны и другие конструкции аппаратов [19], в которых абсорбирующая жидкость подается в центр горизонтального вращающегося диска. Диск имеет концентрические вращающиеся лопасти, расположенные между неподвижными лопастями, благодаря чему газ последовательно проходит через ряд аэрозольных систем (рис. 7). Данные о методах расчета емкости таких аппаратов очень немногочисленны.

2.3. Теория и расчетные формулы

Атмосферные загрязнители в отходящих газах обычно присутствуют в низких концентрациях. В связи с этим при проектировании абсорберов прежде всего учитывают необходимость обра-

ботки газовых потоков с малыми концентрациями примесей и тот факт, что при этом образуются жидкие потоки с низкими концентрациями веществ. Расчетные формулы для этого случая очень просты. Эффектами, связанными с теплотой растворения, можно пренебречь; кроме того, колонна практически работает в изотермическом режиме, что еще более упрощает проектирование. Основные затруднения обычно связаны с тем, что требуется обрабатывать очень большие количества газа, в частности, при выбросах топочных газов тепловых электростанций, работающих на угле. В этом случае абсорбционные колонны должны иметь большие размеры, а их строительство и эксплуатация связаны со значительными расходами.

Вывод расчетных формул будет проведен только для изотермических противоточных насадочных колонн. В этом случае, помимо скорости поступающего газового потока и его концентрации, необходимо знать такие параметры, как размер и тип насадки, скорость потока абсорбирующей жидкости, необходимую высоту насадки и диаметр колонны. Помимо достаточного массопереноса, тип и размер насадки должны соответствовать таким требованиям, как коррозионная стойкость и приемлемая величина перепада давлений в колонне (гидравлическое сопротивление).

Высота насадки определяется скоростью массопереноса, которая в свою очередь зависит от закономерностей фазового равновесия. Величину массопереноса рассчитывают как произведение скорости массопереноса и продолжительности контакта; последняя зависимость от размеров колонны и скорости потока.

Диаметр колонны определяется количеством газа, проходящего через нее. Максимальная величина подаваемого потока соответствует началу захлебывания колонны. Наиболее эффективный массоперенос происходит при таких скоростях потока, которые лишь немного ниже, чем скорости, приводящие к захлебыванию. Чем выше скорость подаваемого потока, тем больше перепад давлений (т. е. гидравлическое сопротивление колонны). Таким образом, определяя оптимальные размеры колонны при минимальных экономических затратах, необходимо учитывать необходимость достижения приемлемого гидравлического сопротивления при минимально возможных стоимости перекачивания, цене колонны и насадки.

Обозначения, используемые в разделе 2.3, расшифровываются в разделе 2.3.7.

2.3.1. Уравнения равновесия

2.3.1.1. Равновесия между газовой и жидкой фазами. Широко распространенным руководством по термодинамике фазового равновесия является работа [20].

Равновесия пар—жидкость для смешивающихся систем определяются равенством летучестей обеих фаз при одинаковых температуре и давлении:

$$f_i^v = f_i^L. \tag{1}$$

Для компонента i в жидкой фазе

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^0, \tag{2}$$

а в газовой фазе

$$f_i^v = y_i \varphi_i P. \tag{3}$$

Тогда в соответствии с уравнением (1):

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0. \tag{4}$$

Свойства системы таковы, что только коэффициент летучести φ_i и коэффициент активности γ_i при данных температуре и давлении зависят от состава смеси. Стандартное значение летучести f_i^0 является характеристикой только чистого индивидуального компонента.

Для описания фазовых равновесий широко используют уравнение Гиббса—Дюгема, в которое входят парциальные молярные характеристики раствора. Смит и Ван-Несс приводят это уравнение в следующей общей форме:

$$(\partial M/\partial T)_P + dT + (\partial M/\partial P)_T dP - \sum_i x_i d \ln \overline{M}_i = 0, \tag{5}$$

где M — характеристика раствора; $\overline{M}_i$ — соответствующая парциальная молярная характеристика.

Для величины изменения избыточной свободной энергии Гиббса это уравнение может быть записано с использованием значений изменения энтальпии и объема при смешивании, соответственно ΔH и ΔV, а также коэффициента активности:

$$-(\Delta H/RT^2)\, dT + (\Delta V/RT)\, dP = \sum_i x_i d(\ln \gamma_i). \tag{6}$$

Для растворов неполярных молекул или растворов с малой концентрацией изменения энтальпии и объема при смешивании малы и уравнение (6) для бинарных смесей принимает вид:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \tag{7}$$

Для раствора при низком давлении, когда пары обладают свойствами идеального газа, в предположении, что f_i° равна летучести чистого компонента при температуре и давлении раствора, уравнение (7) для постоянной температуры может быть записано в виде:

$$x_1 d \ln (y_1 P)\; x_2 d \ln (y_2 P) = 0. \tag{8}$$

Следует заметить, что $(y_1P) = \overline{P}_1$ и $(y_2P) = \overline{P}_2$ — парциальные давления, а $x_2 = 1 - x_1$. В этом случае

$$\int_{P_2^0}^{\overline{P}_2} d\ln \overline{P}_2 = -\frac{x}{(1-x)}\, d\ln \overline{P}_1; \tag{9}$$

$$\ln\left(\overline{P}_2/P_2^0\right) = -\int_0^{\overline{P}_1} \frac{x_1}{(1-x_1)} \frac{d\overline{P}_1}{\overline{P}_1}. \tag{10}$$

Таким образом, зная парциальное давление одного из компонентов бинарного раствора, можно рассчитать величину парциального давления второго компонента. Такой метод рекомендуется применять в тех случаях, когда набор экспериментальных данных ограничен. Пример практического использования приведен в работе [20, с. 348].

2.3.1.2. Идеальные растворы. Закон Генри. Летучесть компонента в жидкой смеси связывается с летучестью чистого компонента следующим уравнением:

$$\ln\left(f_i^L/x_i f_i^L\right) = 1/RT \int_0^P \left(\overline{V}_i - V_i\right) dP. \tag{11}$$

Согласно закону Амагата, идеальным является такой раствор, для которого $\overline{V}_i - V_i = 0$, т. е. значение интеграла в уравнении (11) также равно нулю. Тогда для идеального раствора

$$f_i^L = f_i^{id} = x_i f_i^L. \tag{12}$$

Это соотношение известно как правило летучести Льюиса и Рендалла. В соответствии с уравнением (2) летучесть в идеальном растворе можно определить как

$$f_i^{id} = x_i f_i^0, \tag{13}$$

где f_i^0 — стандартное значение летучести компонента i при температуре и давлении раствора. Если за стандартное состояние принимается состояние чистого вещества i, то $f_i^0 = f_i$.

Зависимость, согласно уравнению (13), представлена на рис. 8; уравнение описывает обе штриховые линии. Каждая из них соответствует одной из моделей идеального раствора; сплошная линия описывает значения f_i^L для реального раствора в соответствии с уравнением (11). Из рис. 8 видно, что, хотя и f_i^0 (B) и f_i^0 (A) являются летучестями чистого компонента i, в действительности летучесть чистого компонента описывается только величиной f_i^0 (A), а значение f_i^0 (B) в случае реального раствора является воображаемым. Обе штриховые линии представляют собой касательные к сплошной кривой, описывающей реальный раствор.

Поведение реального раствора характеризуется функцией $f_i^0(A)$ при $x_i \to 1{,}0$ и функцией $f_i^0(B)$ при $x_i \to 0$.

$$\lim_{x_i \to 1,0} (f_i^L / x_i) = f_i^0(A) = f_i; \tag{14}$$

$$\lim_{x_i \to 0} (f_i^L / x_i) = f_i^0(B) = k_i. \tag{15}$$

Уравнение (15) соответствует закону Генри, который соблюдается для разбавленных растворов и выражается соотношением

$$f_i^L = x_i k_i, \tag{16}$$

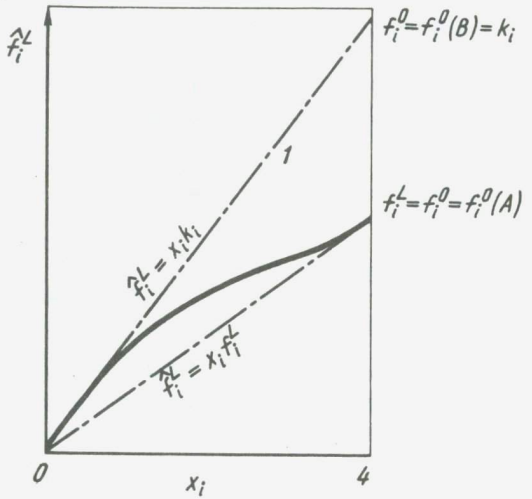


Рис. 8. Зависимость летучести компонента жидкой фазы f_i^L от состава жидкости x_i при постоянных температуре и давлении:
1 — закон Генри; *2* — правило Льюиса и Рэндалла

где k_i — коэффициент Генри. Уравнение (4) принимает вид:

$$y_i \varphi_i P = x_i k_i. \tag{17}$$

Для растворов при низком давлении $\varphi_i = 1{,}0$ и $y_i P = \overline{P}_i$; следовательно:

$$\overline{P}_i = x_i k_i; \tag{18}$$

это наиболее принятый вид, в котором записывается закон Генри.

Состав x_i можно выразить как массовую долю или как мольную долю; величина коэффициента k_i должна быть в соответствующих единицах. При использовании мольных долей уравнение принимает вид:

$$y_i = (k_i / P)\, x_i; \tag{19}$$

для случая, когда $m_i = (k_i / P)$:

$$y_i = m_i x_i. \tag{20}$$

Уравнение (20) применимо для абсорбции разбавленными растворами.

Закон Генри может быть использован для описания равновесий газовой и жидкой фаз во многих разбавленных растворах, применяемых для абсорбции. Однако в случае слабых электролитов возможна электролитическая диссоциация, что приводит к нарушению обычных равновесных соотношений. В этом случае в закон Генри необходимо внести поправки. Ниже рассматриваются некоторые современные данные, на основании которых может быть предложен удовлетворительный, хотя и достаточно сложный метод обработки для слабых электролитов.

2.3.1.3. Термодинамика водных растворов, содержащих летучие слабые электролиты. Анализ экспериментальных данных, полученных для летучих слабых электролитов, с точки зрения термодинамики был проведен в работах [21—23]. Для термодинамического описания использовали метод, предложенный в работе [24]. Были исследованы такие электролиты, как аммиак, диоксид углерода, сероводород, диоксид серы и цианистый водород; все они являются распространенными атмосферными загрязнителями. Температура изменялась от 273 до 443 К, а концентрации достигали 20 М. В работе [23] рассмотрена проблема многокомпонентных систем. Данные, полученные при расчете равновесий, хорошо согласуются с имеющимся экспериментальным материалом для тройных систем аммиак—диоксид углерода—вода и аммиак—сероводород—вода.

Практическая влажность рассматриваемых работ связана с тем обстоятельством, что в промышленности существует необходимость удаления слабых электролитов из водных потоков перед их сбросом. Однако проведенный термодинамический анализ справедлив и для случая абсорбции слабых электролитов. Согласно теории, слабый электролит в жидкой фазе существует в молекулярной и в ионной формах. Процесс химического равновесия между этими двумя формами характеризуется константой диссоциации. Диссоциация электролита в газовой фазе становится существенной только при высокой температуре, поэтому ею можно пренебречь. Предполагается, что равновесие между газовой и жидкой фазами описывается законом Генри и термодинамический анализ проводится на макроскопической и на микроскопической основах.

При макроскопическом рассмотрении диссоциацией пренебрегают и система описывается общими эффективными характеристиками. Для жидкой фазы такой характеристикой является стехиометрическая или суммарная концентрация электролита. Эта концентрация определяется с помощью стандартных методов количественного анализа и представляет собой сумму концентраций молекул и ионов. Отклонения растворов от идеального состояния учитываются с помощью стехиометрического коэффициента активности.

Микроскопическое рассмотрение растворов проводится на молекулярной основе. Для характеристики жидкой фазы исполь-

зуют концентрации растворенных молекул и ионов, при этом учитывается диссоциация в жидкой фазе. Справедливость применяемой теории подтверждается ее способностью правильно предсказывать получаемые экспериментальные результаты.

2.3.2. Определение массопереноса

2.3.2.1. Стационарная молекулярная диффузия. Молекулярная диффузия происходит в результате случайного хаотического движения молекул. В целом молекулы перемещаются из области высоких концентраций в область низких концентраций. Движущей силой диффузии является разность концентраций, поэтому действует она до тех пор, пока не происходит выравнивание концентраций по всему сосуду, в котором находятся молекулы. Количественное описание молекулярной диффузии приводится во многих руководствах. Подробный вывод приводимых далее уравнений представлен в работе [25].

Предполагается, что через поверхность фазового раздела проходят молекулы только одного компонента. Коэффициент молекулярной диффузии представляет собой отношение скорости диффундирующего компонента к средней скорости полного потока в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела. Массоперенос компонента A, находящегося в смеси с компонентом B, определяется по отношению к фиксированной поверхности, параллельной поверхности раздела фаз и стационарной по отношению к ней. Молекулярное движение характеризуется законом Фика, а суммарная величина потока представляет собой сумму молекулярной диффузии и конвективного потока в объеме.

Если $\overline{N}_A$ — поток [1] компонента A, а $\overline{N}_B$ — поток компонента B, то суммарный поток в объеме

$$\overline{N}_{об} = \overline{N}_A + \overline{N}_B. \tag{21}$$

Для компонента A с мольной долей y_A величина N_A определяется выражением

$$\overline{N}_A = y_A (N_A + N_B) - D_{AB}\rho_M (dy_A/dz), \tag{22}$$

где второй член в правой части представляет собой величину молекулярной диффузии в соответствии с законом Фика.

При абсорбции индивидуального компонента, например компонента A, можно предположить, что концентрация компонента B остается постоянной. Тогда $N_B = 0$ и

$$\overline{N}_A = y_A \overline{N}_A - D_{AB}\rho_M (dy_A/dz). \tag{23}$$

[1] Поток имеет размерность массы на единицу времени на единицу площади, через которую диффундирует вещество. Для обозначения потока применяют черту над символом. Символ без такой черты означает скорость массопереноса с размерностью массы за единицу времени.

При преобразовании этого уравнения и интегрировании по расстоянию L при граничных условиях $y_A = y_{AO}$, когда $z = 0$ и $y_A = y_{AL}$, когда $z = L$, получают

$$\overline{N}_A = (D_{AB}\rho_M/L)\ln[(1 - y_{AO})/(1 - y_{AL})]. \quad (24)$$

Следует заметить, что $y_{AO} + y_{BO} = 1$; $y_{AL} + y_{BL} = 1$ и $(1 - y_{AO}) = y_{BO}$; $(1 - y_{AL}) = y_{BL}$.

При этих условиях из уравнения (24) можно было определить среднее логарифмическое значение концентрации y_{BM}:

$$y_{BM} = (y_{BO} - y_{BL})/\ln(y_{BO}/y_{BL}) = (y_{AO} - y_{AL})/\ln(y_{AO}/y_{AL}); \quad (25)$$

Рис. 9. Двухпленочная теория Уитмена: y_A — мольная доля A в объеме газового потока; x_A — мольная доля A в объеме жидкого потока; y_a — мольная доля A в пленке газа на поверхности раздела; x_a — мольная доля A в пленке жидкости на поверхности раздела; 1 — поверхность раздела

коэффициент массопереноса k_{my}:

$$k_{my} = (D_{AB}\rho_M/Ly_{BM}); \quad (26)$$

$$\overline{N}_A = k_{my}(y_{AO} - y_{AL}). \quad (27)$$

2.3.2.2. Двухпленочная теория Уитмена. Ранее было разработано несколько сложных теорий массопереноса через поверхность раздела фаз [26, 27], удовлетворительно описывающих динамические воздействия на поверхности раздела двух жидкостей. Тем не менее «двухпленочная» теория [28] по-прежнему продолжает служить основой для определения коэффициентов массопереноса и описания взаимодействий, происходящих на границе раздела фаз.

Предполагается, что газ и жидкость в абсорбере движутся друг относительно друга и между ними существует поверхность раздела. Согласно теории Уитмена, образуются две пленки — по одной в каждой фазе (рис. 9). Вещество переносится в объем каждой из фаз вследствие турбулентной конвекции. Различием в концентрациях можно пренебречь за исключением зоны в непосредственной близости к поверхности раздела. На обеих сторонах этой поверхности конвекционные токи затухают и образуется тонкая пленка жидкости. Перенос вещества через эти пленки осуществляется по механизму, аналогичному молекулярной диффузии.

Поверхность раздела не оказывает сопротивления массопереносу; предполагается, что жидкость и газ находятся в равнове-

сии, которое в случае разбавленных растворов описывается законом Генри.

В насадочной абсорбционной колонне жидкость находится в условиях турбулентности. При этом массоперенос значительно выше, чем в условиях молекулярной диффузии. Тем не менее массоперенос в турбулентном режиме может быть описан следующим уравнением, которое аналогично уравнению (27) для случая молекулярной диффузии:

$$\overline{N}_A = k_y (y_A - x_{Ai}) = k_x (x_{Ai} - x_A), \qquad (28)$$

где k_y и k_x — коэффициенты массопереноса, определенные с использованием концентраций компонентов на поверхности раздела y_{Ai} и x_{Ai} соответственно (см. рис. 9). Таким образом, массоперенос через пленку в газовой фазе зависит от величины k_y, а через пленку в жидкой фазе — от величины k_x.

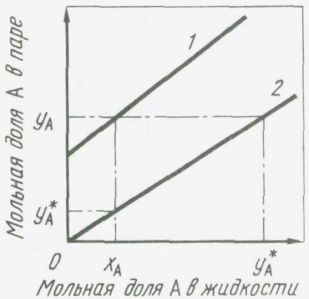


Рис. 10. Равновесные соотношения:
1 — рабочая линия; *2* — линия равновесия

2.3.2.3. Суммарные коэффициенты массопереноса. Коэффициенты массопереноса, основанные на концентрациях, существующих на поверхности раздела, не имеют большого практического значения, поскольку такие концентрации трудно определимы. Обычно рассчитывают суммарный коэффициент массопереноса, который значительно легче найти из экспериментальных данных. Для определения таких общих коэффициентов вводят новые воображаемые количественные характеристики y_A^* и x_A^* (y_A^* — равновесная мольная доля растворенного вещества в газовой фазе, соответствующая мольной доле растворенного вещества в жидкой фазе; x_A^* — равновесная мольная доля растворенного вещества в жидкости, соответствующая мольной доле растворенного вещества в газовой фазе).

Зависимость между этими параметрами показана на рис. 10. Следует заметить, что в соответствии с законом Генри

$$y_A^* = mx_A \qquad (29) \qquad \text{и} \quad x_A^* = y_A/m. \qquad (30)$$

Суммарное уравнение массопереноса имеет вид:

$$\overline{N}_A = K_y (y - y_A^*) = K_x (x_A^* - x). \qquad (31)$$

Уравнение (31) может быть преобразовано к виду

$$1/K_y = (y_A - y_A^*)/\overline{N}_A = [(y_A - y_{Ai}) + (y_{Ai} - y_A^*)]/\overline{N}_A. \qquad (32)$$

Поскольку предполагается существование равновесия на поверхности раздела:

$$y_{Ai} = x_{Ai}, \qquad (33)$$

то

$$1/K_y = [(y_A - y_{Ai})/\overline{N}_A] + [m(x_{Ai} - x_A^*)/\overline{N}_A], \quad (34)$$

откуда с учетом уравнения (28) можно получить:

$$1/K_y = (1/k_y) + (m/k_x). \quad (35)$$

Аналогичным образом из уравнения (32) можно получить выражение для пленки в жидкой фазе:

$$1/K_x = (1/k_x) + (1/k_y). \quad (36)$$

Уравнения (35) и (36) характеризуют связь между коэффициентами для пленки и суммарным соотношением. Необходимо отметить, что эти коэффициенты массопереноса должны быть выражены в единицах: моль/(ч·м^2·мольная доля), где площадь относится к поверхности раздела фаз, через которую происходит массоперенос.

Рассматривая абсорбцию с точки зрения двухпленочной теории, обычно принимают, что сопротивление массопереносу в основном определяется лишь одной из пленок — либо в газовой, либо в жидкой фазе. В тех случаях, когда газ очень хорошо растворяется,

ТАБЛИЦА 1

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ СОПРОТИВЛЕНИЯ МАССОПЕРЕНОСУ В НЕКОТОРЫХ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СИСТЕМАХ

Определяет пленка в газовой фазе	Газ очень хорошо растворим, мольная доля в жидкой фазе намного выше, чем в газовой ($x > y$, m мало)
Определяет пленка в жидкой фазе	Газ малорастворим, мольная доля в газовой фазе намного выше, чем в жидкой ($y > x$, m велико)

Определяет пленка в газовой фазе	Определяют обе пленки	Определяет пленка в жидкой фазе
1. Абсорбция NH_3 в H_2O или в водном NH_3	1. Абсорбция SO_2 водой	1. Абсорбция CO_2, O_2 или H_2 в воде
2. Отгонка NH_3 из водного NH_3	2. Абсорбция ацетона водой	2. Абсорбция CO_2 в водных растворах щелочей
3. Абсорбция разбавленного (объемная доля 5 %) NH_3 в кислотах	3. Абсорбция оксида азота концентрированной серной кислотой	3. Абсорбция хлора водой
4. Абсорбция водяного пара в сильных кислотах		
5. Абсорбция SO_3 концентрированной H_2SO_4		
6. Абсорбция SO_2 в щелочах и в растворах NH_3		
7. Растворение H_2S в водных щелочах		
8. Испарение и конденсация жидкостей		

ситуация на поверхности раздела хорошо описывается рис. 9. Здесь равновесная мольная доля в жидкой фазе значительно больше, чем равновесная мольная доля в газовой фазе. Наклон равновесной кривой m невелик, и сопротивление в основном определяется пленкой в газовой фазе. При больших значениях наклона равновесной кривой определяющей является плёнка в жидкой фазе. В табл. 1 приведены данные для некоторых практически важных систем, в том числе о сопротивлении массопереносу.

2.3.3. Уравнения для противоточных насадочных колонн

2.3.3.1. Материальный баланс в работающем аппарате. — Рабочая линия. При составлении материального баланса рассматривают поперечное сечение насадочной абсорбционной колонны,

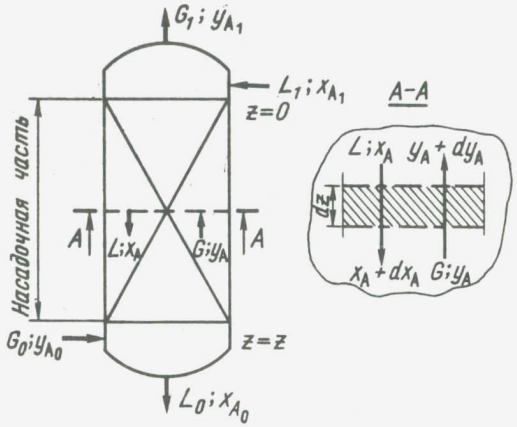


Рис. 11. Параметры насадочной колонны

в которой скорости потоков газа и жидкости принимают постоянными (рис. 11).

$$y_A G + x_A L = (y_A - dy_A) G + (x_A + dx_A) L; \tag{37}$$

$$G\, dy_A = L\, dx_A. \tag{38}$$

Если величины G и L могут изменяться в колонне, то целесообразно переписать уравнение (38) в виде:

$$d\,(Gy_A) = d\,(Lx_A). \tag{39}$$

Уравнение (39) интегрируется по расстоянию от верха колонны до поперечного сечения AA (рис. 11):

$$y_A G - y_{A1} G_1 = x_A L - x_{A1} L_1. \tag{40}$$

Скорости потоков, не содержащих растворенных веществ, определяются как

$$\left.\begin{aligned} G_B &= (1 - y_A)\, G \text{ или } G_B = (1 - y_{A1})\, G_1; \\ L_B &= (1 - x_A)\, L \text{ или } L_B = (1 - x_{A1})\, L_1. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Материальный баланс для этих потоков

$$[y_A/(1-y_A)]\,G_B + [x_{A1}/(1-x_{A1})]\,L_B =$$
$$= [x_A/(1-x_A)]\,L_B + [y_{A1}/(1-y_{A1})]\,G_B. \qquad (42)$$

В случае разбавленных растворов $(1-y_A) \approx 1{,}0$ и уравнение (42) упрощается:

$$y_A G + x_{A1} L = x_A L + y_{A1} G. \qquad (43)$$

Уравнение (42) описывает общую зависимость, в то время как уравнение (43) справедливо в случае разбавленных растворов.

2.3.3.2. Объемные коэффициенты массопереноса. Насадка, используемая в колоннах, может быть охарактеризована параметром a, равным частному от деления площади поверхности раздела фаз на объем насадки. Таким образом, величина a определяется свойствами насадки и количеством жидкости, удерживаемой в свободном пространстве насадки. На нее влияют такие параметры, как скорость потока обеих фаз, вязкость, плотность, величина поверхностного натяжения, размеры и форма насадки. Они же определяют и величину коэффициентов массопереноса k_y, k_x, K_y и K_x.

Если Az — объем насадки в колонне, а A_i — общая площадь раздела фаз, то

$$A_i = aAz. \qquad (44)$$

Уравнение (44) можно записать в дифференциальном виде:

$$dA_i = aA\,dZ.$$

Тогда уравнение (31) можно переписать с использованием a, выразив дифференциал скорости массопереноса:

$$dN_A = \overline{N}_A\,dA_i = K_y a\,(y - y^*)\,A\,dz. \qquad (45)$$

Это уравнение имеет размерность моль/ч, а комбинированный коэффициент массопереноса $K_y a$ — размерность моль/(ч·м³·мольная доля), где объем относится к объему насадки в колонне.

2.3.3.3. Определение высоты колонны. Скорость массопереноса через поверхность раздела фаз равна скорости изменения массы в фазе; так, для газовой фазы:

$$dN_A = \overline{N}_A\,dA_i = d\,(GY_A). \qquad (46)$$

В соответствии с уравнением (41)

$$d\,(GY_A) = d\,[G_B y_A/(1-y_A)] = G\,dy_A/(1-y_A), \qquad (47)$$

следовательно,

$$G\,[dy_A/(1-y_A)] = K_y a\,(y_A - y_A^*)\,A\,dz. \qquad (48)$$

Это уравнение является основной расчетной формулой. Аналогичное уравнение, включающее скорость потока жидкости и мольные доли $K_x a$, может быть использовано при расчете про-

цессов упаривания. Следует отметить, что коэффициент массопереноса $K_y^0 a$ может быть определен по аналогии с уравнением (27) и не зависит от концентрации. Так,

$$K_y a = K_y^0 a / y_{BM} = K_y^0 a / (1 - y_A)_{LM}; \tag{49}$$

где среднее логарифмическое значение (LM) мольной доли есть

$$(1 - y_A)_{LM} = \frac{(1 - y_A) - (1 - y_A^*)}{\ln [(1 - y_A)/(1 - y_A^*)]}. \tag{50}$$

Следует ожидать, что величина $K_y^0 a$ не будет зависеть от состава и будет практически постоянной по всей колонне. Поскольку обычно скорости газового и жидкого потока относят к единице поперечного сечения колонны, т. е.

$$\overline{G} = G/A \text{ и } \overline{L} = L/A, \tag{51}$$

то основное уравнение (48) может быть записано в виде

$$\overline{G} [dy_A/(1 - y_A)] = \frac{K_y^0 a}{(1 - y_A)_{LM}} (y_A - y_A^*)\, dz \tag{52}$$

и его интегрирование (см. рис. 11) приводит к выражению:

$$z = \int_0^z dz = (\overline{G}/K_y^0 a) \int_{y_{A1}}^{y_{A0}} \frac{(1 - y_A)_{LM}}{(1 - y_A)(y_A - y_A^*)}\, dy_A. \tag{53}$$

Отношение скорости потока к коэффициенту массопереноса представляет собой высоту единицы переноса. При использовании скорости потока газа и суммарного коэффициента массопереноса

$$H_{OG} = (\overline{G}/K_y^0 a). \tag{54}$$

По определению величина H_{OG} должна быть постоянной для данной колонны. Вследствие этого при интегрировании данное отношение было вынесено из-под знака интеграла. Интеграл уравнения (53) определяет число единиц переноса. Для суммарного массопереноса в газовой фазе

$$N_{OG} = \int_{y_{A1}}^{y_{AO}} \frac{(1 - y_A)_{LM}}{(1 - y_A)(y_A - y_A^*)}\, dy_A. \tag{55}$$

Интеграл может быть вычислен графически или численными методами. Для разбавленных растворов выражение упрощается, как будет показано ниже. Высота колонны определяется следующим выражением:

$$z = H_{OG} N_{OG}. \tag{56}$$

2.3.3.4. Разбавленные растворы. При практическом применении абсорбции для удаления загрязняющих веществ из газовых

потоков в большинстве случаев концентрации достаточно низки и растворы можно рассматривать как разбавленные. В этих условиях расчетные формулы значительно упрощаются, скорость потока остается постоянной, поскольку массообмен невелик, и к системе может быть применен закон Генри. В этом случае:

$$y^* = mx^*; \quad (1 - y_A) \approx (1 - y_A)_{LM} \approx 1{,}0. \tag{57}$$

Отсюда

$$N_{OG} = \int_{y_{A1}}^{y_{AO}} dy_A/(y_A - y_A^*); \tag{58}$$

$$y_A = (\bar{L}/\bar{G})\,(x_A - x_{A1}) + y_{A1}, \tag{59}$$

где отношение (L/G) постоянно и равно $(\bar{L}/\bar{G})$.

Как видно из рис. 10,

$$y_A^* = mx_A. \tag{60}$$

Выражение (59) может быть преобразовано к виду

$$y_A = (\bar{L}/m\bar{G})\,(mx_a - mx_{A1}) + y_{A1}. \tag{61}$$

Вводя определение фактора абсорбции A

$$A = (\bar{L}/m\bar{G}) = (L/mG), \tag{62}$$

с учетом того, что для разбавленных растворов A является константой, получают

$$y_A = A\,(y_A^* - mx_{A1}) + y_{A1}; \tag{63}$$

$$y_A^* = [(y_A - y_{A1})/A] + mx_{A1} \tag{64}$$

и

$$N_{OG} = \int_{y_{A0}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_A\,(1 - 1/A) + (y_{A1}/A - mx_{A1})}. \tag{65}$$

Аналитическое интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$N_{OG} = \frac{\ln\{[(y_{A0} - mx_{A1})/(y_{A1} - mx_{A1})]\,(1 - 1/A) + (1/A)\}}{[1 - (1/A)]}. \tag{66}$$

Графическое решение рассмотренного уравнения приводится в ряде работ, например в [29].

Высоту единицы переноса H_{OG} находят из уравнения (54). В случае разбавленного раствора

$$K_y a \approx K_y^0 a \qquad (67) \quad \text{и} \quad \bar{G} \approx G, \qquad (68)$$

т. е. $H_{OG} = G/k_y a.$ (69)

2.3.4. Конструкция противоточных насадочных колонн

2.3.4.1. Работа насадочных колонн. Большинство колонн для абсорбции газа работает в режиме противотока с подачей газа в нижнюю часть колонны. Газовый поток вызывает задержку в колонне некоторого количества жидкости. Зависимость задерживаемого количества от скорости потока жидкости и гидравлического сопротивления для типичной колонны показана на рис. 12 [30].

Гидравлическое сопротивление возрастает с увеличением скорости газового потока до тех пор, пока графическая линия, описывающая эту зависимость, не становится практически параллельной оси ординат. Эта точка соответствует верхнему пределу скорости газового потока. Соответствующая предельная скорость называется скоростью захлебывания.

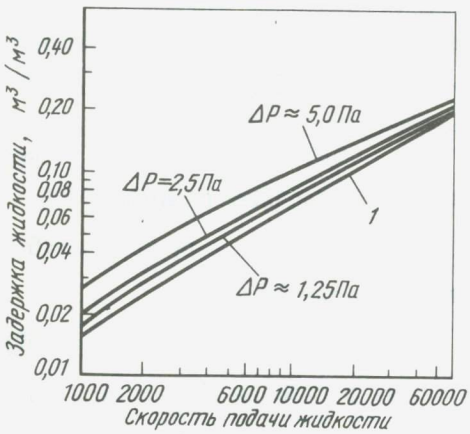


Рис. 12. Задержка жидкости в колонне диаметром 0,76 м, заполненной керамической седлообразной насадкой Intalox размером 5 см [30]:
1 — в отсутствие потока воздуха

Захлебывание может проявляться во вспучивании насадки, которое начинается внизу и распространяется до ее верха, где над ней появляется слой жидкости. При скоростях газа, превышающих скорость захлебывания, колонна работает как газовый барботер. Чем выше скорость подачи жидкости, тем при меньших скоростях газа происходит захлебывание. Более крупные насадки с меньшей плотностью захлебываются при более высоких скоростях, чем мелкие и более плотные насадки.

Насадочные колонны могут эксплуатироваться при скоростях, превышающих 90 % от скорости захлебывания, если они оборудованы устройствами для регулирования давления; максимальное гидравлическое сопротивление не должно превышать величину, соответствующую скорости, равной 90 % от скорости захлебывания. Типичные значения скоростей (в процентах от скорости захлебывания) для промышленных колонн приведены ниже:

Кольца Рашига	60—80
Седлообразная насадка Берля	65—80
» (Intalox)	65—85
Насадка Теллера	75—100

В противоточной насадочной колонне при постоянной скорости подачи жидкости гидравлическое сопротивление пропорционально

скорости потока газа (по массе) в степени 1,7—1,9. При задержке жидкости в насадке гидравлическое сопротивление выше, чем в случае сухой насадки, поскольку при этом снижается величина свободного объема в колонне. Абсорберы и аппараты для регенерации абсорбционных жидкостей работают при гидравлическом сопротивлении 2—4 см H_2O на 1 м высоты насадки; колонны вакуумной дистилляции — при 0,08—4,0 см H_2O на 1 м высоты насадки, а ректификационные колонны, работающие под давле-

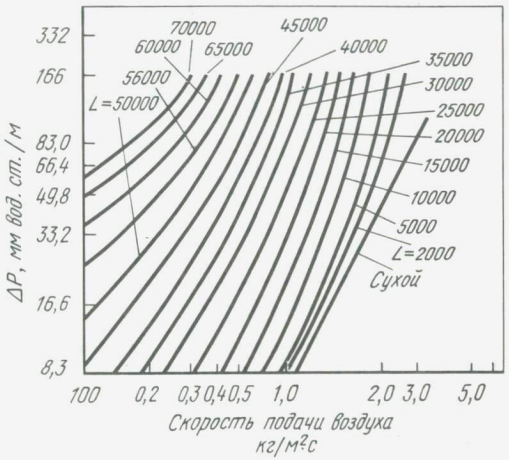


Рис. 13. Зависимости величины гидравлического сопротивления ΔP от скорости подачи воздуха [30]

нием — при 6,2—9,3 см H_2O на 1 м насадки. Если падение давления на насадке составляет более 8,3 см H_2O на 1 м, то возникает опасность захлебывания колонны, что более подробно будет рассмотрено далее. Типичные зависимости величины гидравлического сопротивления от скорости подачи газа при разных скоростях газового потока приведены на рис. 13. Внутренняя конструкция насадочных колонн подробно описана в работах [9, 30]. Дополнительная информация о конструкции насадочных абсорбционных колонн содержится в работах [10—14].

2.3.4.2. Выбор соотношения скоростей подачи газа и жидкости. При проектировании абсорбционной колонны для очистки отходящих газов в большинстве случаев необходимо учитывать следующие параметры: G — фактическая скорость газового потока; y_{A0} — мольная доля компонента A в газовом потоке на входе в колонну; y_{A1} — мольная доля компонента A в газовом потоке на выходе из колонны (максимально допустимое значение компонента в газах, выбрасываемых в атмосферу, определяется соответствующими законодательными актами); x_{A1} — мольная доля компонента A в жидкой фазе в колонне, представляющая собой очень малую величину, которую можно приравнять нулю, если растворитель используется однократно (в отсутствие регенерации или рецикла).

Материальный баланс в случае разбавленных растворов для всей колонны описывается уравнением (59), которое при преобразовании дает выражение

$$x_{A0} = G/L\,(y_{A0} - y_{A1}) + x_{A1}. \qquad (70)$$

Если можно определить значения L или (G/L), то это дает возможность получить полный материальный баланс, поскольку приведенное уравнение имеет решение относительно x_{A0}.

В зависимости от вида кривой равновесия при абсорбции возможны два вида зависимости y_A от x_A. Кривая равновесия может быть либо вогнутой или почти приближаться к прямой

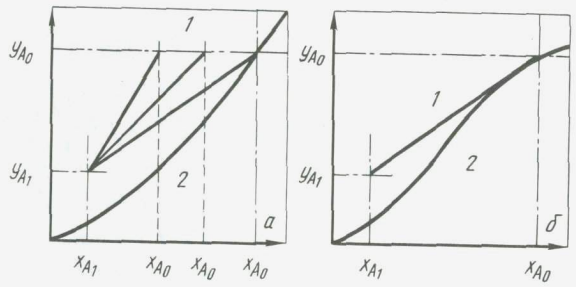


Рис. 14. Графические соотношения для абсорбционной колонны:
1 — рабочая линия; *2* — линия равновесия

линии, либо иметь S-образный характер и выпуклый участок. Оба эти случая иллюстрируются рис. 14, на котором приведены, также в соответствии с материальным балансом, рабочие линии, представляющие собой прямые.

Для вогнутой равновесной кривой (рис. 14, *а*) показаны три возможные рабочие линии, наклон которых равен L/G. Самая правая из этих линий, с минимальным наклоном, соответствует предельному наклону, при котором может быть проведена рабочая линия. Этот наклон отвечает минимальному значению отношения L/G, когда y_{A0} и x_{A0} действительно представляют собой равновесные значения. Поскольку на практике истинное термодинамическое равновесие никогда не достигается, данная точка соответствует теоретическому минимуму отношения L/G, который также недостижим на практике.

Реальные значения L/G в 1,1—1,7 раза превышают это минимальное значение. Если G известно, то величина L/G задана и можно найти значения L и x_{A0}. В случае S-образной кривой равновесия (рис. 14, *б*) минимальное значение L/G достигается в определенной точке колонны, где происходит касание рабочей линии и линии равновесия; при меньшем отношении L/G значения, соответствующие термодинамическому равновесию, были бы превышены.

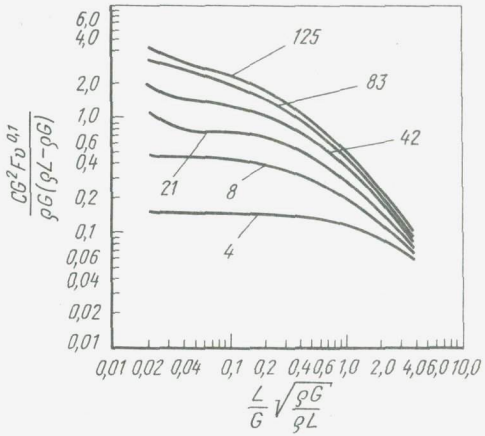


Рис. 15. Соотношение скоростей потоков при разных гидравлических сопротивлениях. Цифры у кривых — гидравлическое сопротивление, мм H_2O/м высоты насадки

2.3.4.3. Определение диаметра колонны. Зная величину отношения (L/G) и общий материальный баланс, можно определить диаметр колонны. Для этой цели в настоящее время принято использовать модифицированное соотношение Шервуда, которое приведено в работе [30] и иллюстрируется рис. 15, а также данными табл. 2.

Поскольку L/G известно, то можно рассчитать значения абсцисс, если ρ_G и ρ_L известны. Хотя значения ρ_G и ρ_L могут быть неодинаковыми во всей колонне, различия будут незначительны, особенно в случае разбавленного раствора; с достаточной точностью можно использовать среднее из значений, определенных вверху и внизу колонны.

ЗНАЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ПЕРЕПАДА ДАВЛЕ

Тип насадки	Материал	Номинальный размер насадки, см				
		0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
«Hy-Pak» Super Intalox, седлообразная	Металл	—	—	—	—	—
То же	Керамика	—	—	—	—	—
Кольца Палля	Пластмасса	—	—	—	—	—
То же	»	—	—	—	97	—
Intalox, седлообразная	Металл	—	—	—	70	—
Кольца Рашига	Керамика	725	330	200	—	145
То же	»	1600	1000	580	380	255
»	Металл 0,8 мм	700	390	300	170	155
Насадка Берля седлообразная	Металл 1,6 мм	—	—	410	290	220
	Керамика	900	—	240	—	170

* Значения определены в системе вода — воздух в колонне с внутренним диаметром

ТАБЛИЦА 2

НИЙ (СМ. РИС. 15) * [30]

2,5 (№ 1)	3,1	3,7	5,0 (№ 2)	7,6	8,8 (№ 3)
43	—	26	18	—	15
60	—	—	30	—	
33	—	—	21	—	16
52	—	40	24	—	16
48	—	33	20	—	16
92	—	52	40	22	—
155	125	95	65	37	—
115	—	—	—	—	—
137	110	83	57	32	—
110	—	65	45	—	

76 см.

Используя соответствующее значение ординаты кривой, можно рассчитать величину $\bar{G}$. Площадь поперечного сечения колонны $A = G/\bar{G}$ (71), а диаметр колонны $D = (4G/\pi\bar{G})^{0,5}$. (72)

2.3.4.3. Коэффициенты массопереноса. В течение последних 40 лет было проведено большое количество экспериментов по измерению коэффициентов массопереноса. Тем не менее в общедоступных литературных источниках приводятся лишь немногочисленные данные по этому вопросу. Трудность получения надежных и согласующихся результатов обусловлена тремя причинами:

1) трудностью определения величины поверхности раздела;

2) сложностью расчета отдельных коэффициентов на основании данных по измерению суммарных коэффициентов;

3) наличием посторонних воздействий на входе в колонну.

Скорость массопереноса зависит от величины поверхности межфазного контакта, т. е. от степени разделенности фаз. Поток жидкости стекает по насадке в виде тонких турбулентных пленок. Насадка действует эффективно только тогда, когда она смочена. Доля поверхности насадки, работающей эффективно, должна в неявном виде входить в величину $K_y a$. Эта доля зависит от скорости жидкости; типа насадки; метода установки насадки в колонне; характера распределения жидкости; высоты и диаметра колонны.

Литературные данные для некоторых систем обобщены в работе [14]. Зависимости приведены в графическом или аналитическом виде с использованием высоты единицы переноса (H_{OG} и др.) и коэффициентов массопереноса ($K_g a$ и др.). Соотношение между этими параметрами следующее.

Если умножить обе стороны уравнения (35) на $\bar{G}/[a\,(1 - y_a)_{LM}]$, то, учитывая, что последний член правой части тождествен $L\,(1 - x_A)_{LM}/[L\,(1 - x_A)_{LM}]$, получают

$$\frac{\bar{G}}{K_y a\,(1-y_A)_{LM}} = \frac{\bar{G}}{k_y a\,(1-y_A)_{LM}} + \frac{m\bar{G}}{k_x a\,(1-y_A)_{LM}} \left(\frac{\bar{L}\,(1-x_A)_{LM}}{\bar{L}\,(1-x_A)_{LM}} \right). \tag{73}$$

При использовании (49) и (54) данное уравнение может быть преобразовано к виду

$$H_{OG} = H_G + (m\bar{G}/\bar{L})\,H_L \left[\frac{(1-x_A)_{LM}}{(1-y_A)_{LM}} \right], \tag{74}$$

где H_G и H_L — коэффициенты пленок, основанные на значениях $k_y^0 a$ и $k_x^0 a$ соответственно. Для разбавленных растворов уравнение (74) упрощается:

$$H_{OG} = H_G + (m\bar{G}/\bar{L})^{H_L}. \tag{75}$$

2.3.5. Насадочный скруббер с поперечным потоком

Такие аппараты чаще используют для очистки газов, содержащих твердые частицы, однако они применяются и для абсорбции газов. Проблемы проектирования при использовании скрубберов с поперечным потоком рассмотрены в разделе 2.2.1, где также приведена ссылка на программу для ЭВМ, разработанную для проведения проектирования [7].

2.3.6. Брызгальные скрубберы и тарельчатые колонны

Вопросы проектирования этих аппаратов были рассмотрены в разделах 2.2.2 и 2.2.3. В случае тарельчатых колонн важное значение имеет определение понятия равновесной стадии, которое обсуждается в [12, 14, 16]. В случае брызгальных скрубберов используют понятия как равновесной стадии, так и единицы переноса. Если определено число равновесных стадий, то можно рассчитать эффективность стадии. В общедоступной литературе очень мало данных об эффективностях стадии. В связи с этим следует рекомендовать использовать руководства, выпускаемые изготовителями аппаратуры.

Для работы брызгальных скрубберов характерна высокая степень обратного смешения, что связано с незначительной величиной стабилизирующего перепада давлений. Вследствие обратного смешения работу такой колонны иногда проектируют как единичную равновесную стадию, независимо от высоты колонны. При квалифицированном проектировании в одной колонне может содержаться 5—7 единиц переноса.

Список обозначений

a — площадь поверхности раздела на единицу активного объема, м^2/м^3;
A — площадь поперечного сечения, м^2; (также фактор абсорбции $A = L/mG$, безразмерный);
A_i — поверхность раздела, через которую осуществляется массоперенос, м^2;
D_{AB} — коэффициент диффузии компонента A в компоненте B, м^2/с;
f_i — летучесть компонента i в растворе, Па;
f_i^{id} — летучесть компонента i в идеальном растворе, Па;
f_i^0 — стандартное значение летучести компонента i, Па;
G — общая скорость газового потока, моль/с;
G_B — скорость потока газа, не содержащего растворенного вещества, моль/с;
$\overline{G}$ — общая скорость газового потока, моль/(с·м^2);
H_G — высота локальной единицы переноса в газовой фазе, м;
H_L — высота локальной единицы переноса в жидкой фазе, м;
H_{OG} — высота суммарной единицы переноса в газовой фазе, м;
k_i — коэффициент Генри, Па/мольная доля;
k_{my} — коэффициент массопереноса за счет молекулярной диффузии, моль/(с·м^2× ×мольная доля);
k_x — коэффициент массопереноса отдельной пленки в жидкой фазе, моль/(с·м^2× ×мольная доля);
k_y — коэффициент массопереноса отдельной пленки в газовой фазе, моль/(с× ×м^2·мольная доля);

K_y — суммарный коэффициент массопереноса в газовой фазе, моль/(с·м²× ×мольная доля);
K_x — суммарный коэффициент массопереноса в жидкой фазе, моль/(с·м²·мольная доля);
K_{ya} — суммарный объемный коэффициент массопереноса в газовой фазе, моль/(с·м³·мольная доля);
L — общая скорость потока жидкости, моль/с;
L_B — скорость потока жидкости, не содержащей растворенного вещества, моль/с;
$\bar{L}$ — общая скорость потока жидкости, моль/(с·м²);
m — константа в уравнении Генри, или наклон равновесной кривой, мольная доля/мольная доля;
M — общая характеристика раствора;
M_i — парциальная молярная характеристика раствора;
$\bar{N}_A$ — поток компонента A, моль/(с·м²);
$\bar{N}_B$ — поток компонента B, моль/(с·м²);
N_{OG} — число суммарных единиц переноса;
P — давление, Па;
P_i^0 — давление пара компонента i, Па;
$\bar{P}_i$ — парциальное давление компонента i, Па;
R — универсальная газовая постоянная (разные равномерности);
T — температура, К;
V — объем, м³;
$\bar{V}_i$ — парциальный молярный объем компонента i, м³;
x_i — мольная доля компонента i в жидкости;
y_i — мольная доля компонента i в парах;
z — расстояние молекулярной диффузии, или высота насадочной колонны, м;
Δ — разница между конечным и исходным термодинамическим состоянием;
γ_i — коэффициент активности компонента i в растворе, безразмерный;
ρ_G — плотность газа, кг/м³;
ρ_L — плотность жидкости, кг/м³;
ρ_M — плотность раствора, моль/м³;
Φ_i — коэффициент летучести компонента i в растворе, безразмерный.

Надстрочные индексы

L — жидкость;
0 — характеристика идеального раствора, стандартное состояние;
v — пар.

Подстрочные индексы

A — компонент;
B — компонент B в растворе;
i — компонент i в растворе;
LM — среднее логарифмическое;
O — относится к условиям внизу или вверху абсорбционной колонны;
1 — компонент *1* в растворе;
2 — компонент *2* в растворе

2.4. Абсорбция — некоторые области применения

Одной из основных областей применения абсорбции является удаление водорастворимых газообразных загрязнений из отходящих газов различных процессов; примерами таких загрязнений являются HCl, SO_2, NO_2, HF, SiF_4, NH_3 и H_2S. Промывке топочных газов, образующихся при сжигании серусодержащего топлива,

для удаления SO_2 посвящено большое число исследований, проведены также испытания в промышленном масштабе [31—45]. Из-за ограниченной растворимости SO_2 в воде обычно применяют щелочную абсорбирующую жидкость, что позволяет нейтрализовать SO_2 в абсорбирующей жидкой пленке, снизить давление паров SO_2 и увеличить движущую силу. Однако поскольку продукты сгорания содержат CO_2, в случае сильно щелочных растворов (pH $>$ 9) будут абсорбироваться большие количества CO_2, что приведет к повышенному расходу щелочи и твердых реагентов для удаления отходов. Обычно величину pH абсорбирующей жидкости на выходе газового потока поддерживают равной 8,0—8,5. Для поддержания в отработанной жидкости pH $\geqslant$ 7 соответствующим образом регулируют отношение скоростей жидкого и газового потоков. Чтобы движущая сила была максимальной, жидкость и газ направляют противотоком.

Насадочные и тарельчатые колонны, обеспечивающие наиболее эффективный контакт газа с жидкостью, являются оптимальными аппаратами для абсорбции в отсутствие твердых частиц (как присутствующих в газовом потоке, так и образующихся в результате реакции осаждения). Известь (а также известняк) — доступные и недорогие щелочные агенты — часто применяются для достижения требуемого pH абсорбирующей жидкости. В то же время многие соли кальция, такие как сульфаты, сульфиты и фториды, имеют ограниченную растворимость. При использовании их растворов возможна забивка трубопроводов, форсунок, насадки и т. п., что представляет серьезную проблему в системах обессеривания топочных газов. Для абсорбции HF часто используют открытые распыливающие камеры [5, 16, 17], однако при обессеривании в этих аппаратах также возможны указанные трудности. Успешно был проведен процесс очистки в скрубберах Вентури [46—49] и в турбулентных контактных аппаратах [50], в которых осадок, откладывающийся на полой ожиженной насадке, постоянно соскабливается.

Другим возможным решением проблемы забивки оборудования является использование в абсорберах хорошо растворимых щелочных агентов, например NaOH. Жидкость после стадии абсорбции обрабатывается известью в специальном реакторе, и смесь подается в отстойник; в результате такой обработки регенерируется NaOH, который возвращается в абсорбер. В системе протекают следующие химические реакции.

В абсорбере:

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O;$$

в нейтрализаторе-отстойнике:

$$Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3 \downarrow + 2NaOH.$$

Иногда раствор продувают воздухом для окисления сульфита в сульфат.

Если образующийся при обработке продукт находит полезное применение, то необходимость в стадии регенерации отпадает. Так, процесс абсорбции SO_2 гидроксидом или карбонатом натрия может оказаться экономически выгодным в тех случаях, когда образующиеся бисульфит или сульфит натрия находят применение на расположенных неподалеку бумагоделательных фабриках.

В процессе Коминко [51] для абсорбции SO_2 используют щелочной раствор соли аммония. При этом по мере необходимости могут быть получены бисульфит, сульфит, бисульфат или сульфат аммония. Газы, поступающие на промывку, на первой стадии контактируют с раствором, имеющим явно щелочную реакцию, в результате чего достигается полное удаление SO_2. На второй стадии газ проходит через скруббер с нейтральным или слабокислым раствором, чтобы предотвратить унос NH_3 в атмосферу.

В другой абсорбционной системе, разработанной для удаления SO_2 и прошедшей опытную проверку, используют MgO и промывку фосфатными, карбонатными или лимоннокислыми растворами [52]. Проблемы, возникающие при осуществлении подобных процессов, рассмотрены в обзоре [38]. Абсорбционным системам для удаления фторидов посвящены работы [5, 6, 16, 17, 53].

При обработке абсорберов, в которых на начальных стадиях контакта используется вода, содержащая летучий нейтрализующий агент, необходимо учитывать, что он может взаимодействовать с газообразными загрязнениями в газовой фазе с образованием твердых продуктов реакции. В качестве примера можно упомянуть абсорбцию NH_3 водой, подкисленной HCl или HNO_3, или абсорбцию HCl водой, содержащей NH_3. Газофазные реакции протекают в начале контактирования, они приводят к образованию дыма с частицами субмикрометровых размеров, которые плохо смачиваются и могут проходить через абсорбер, практически не улавливаясь. Для предотвращения этого явления необходимо соответствующим образом регулировать концентрации (давление пара) нейтрализующего агента в точках, где происходит первичный контакт. Можно рекомендовать использование чистой воды или очень малых концентраций нейтрализующего агента с последующим его добавлением к абсорбирующей жидкости по мере снижения парциального давления загрязняющего вещества в газовом потоке. Подобные проблемы становятся еще более серьезными в тех случаях, когда на очистку подаются горячие газы, что может привести в начальный момент к испарению нейтрализующего агента. В этом случае поступающий газ желательно предварительно охладить.

Хотя изменение pH водной фазы является наиболее распространенным методом при абсорбции газообразных загрязнений, возможно также использование других вспомогательных химических реагентов, природа которых определяется конкретными химическими свойствами системы. Для удаления следов органических соединений, в том числе в таких количествах, которые

определяются только по запаху, к водному раствору добавляют окислители. Типичные промывные растворы могут содержать $KMnO_4$, $NaClO_4$, $NaClO$, HNO_3 и H_2O_2. В тех случаях, когда необходимо использование восстановителей, можно рекомендовать Na_2SO_3. В некоторых случаях очень эффективны концентрированные растворы неорганических соединений; примером может служить удаление олефинов с использованием H_2SO_4.

При абсорбции NO_2 серьезные проблемы связаны с тем, что из каждых 3 молей диоксида, поглощенных водой, образуется, наряду с азотной кислотой, 1 моль NO. Последний необходимо вновь окислять до NO_2 (реакция протекает с малой скоростью) и снова подавать на абсорбцию. При уменьшении концентраций оксида азота общая скорость процесса снижается. При практическом осуществлении абсорбции в насадочных и в тарельчатых колоннах полное удаление никогда не достигается и выбрасываемые в атмосферу газы часто имеют коричневую окраску. Полной очистки можно достичь путем дополнительного промывания щелочью, однако удаление образующихся при этом продуктов связано с очень большими трудностями. Серная кислота хорошо поглощает NO_x, однако и в этом случае возникает проблема утилизации или удаления отработанных растворов. В работе [54] предложено проводить абсорбцию NO_2 отогнанной азотной кислотой с использованием каталитической насадки, на которой происходит окисление образующегося NO.

Пары органических соединений, не растворимых в воде, обычно абсорбируют органическими малолетучими жидкостями. Вопросы абсорбции бензола и других органических соединений, являющихся предположительными канцерогенами, рассматриваются в работе [2]. На практике используют процессы удаления H_2S и кислых продуктов для очистки углеводородных газов, основанные на абсорбции органическими аминами.

2.5. Транспортировка, утилизация и удаление материалов, образующихся в результате очистки методом абсорбции

В результате удаления газообразных загрязнителей путем абсорбции происходит переход этих загрязнителей в раствор, как правило, весьма разбавленный. Чтобы избежать проблем, связанных с удалением таких растворов, желательно их каким-либо образом утилизировать. Если загрязняющее вещество абсорбируется в чистом виде (не реагируя с другими химическими веществами), его практически всегда можно получить в концентрированной форме путем отгонки абсорбирующей жидкости. Полученный таким образом материал в принципе может быть использован в том же самом производственном процессе или в других процессах. Иногда в результате перевода в другую форму этот материал может служить исходным сырьем для промышленных предприя-

тий или использоваться жителями близлежащих районов. После нейтрализации уловленного вещества возможны его осаждение или концентрирование в растворе, а также сушка с получением продукта, имеющего определенную товарную ценность, пусть даже достаточную только для того, чтобы покрыть расходы на транспортировку. Выделенные сульфат и сульфит натрия (в жидком и в твердом виде) могут найти применение на бумажных фабриках. В результате их реакции с аммиаком можно получить удобрения.

При обработке известью или другими реагентами загрязняющие вещества могут быть выделены из абсорбционного раствора в виде нерастворимого осадка. Этот осадок концентрируют путем отстаивания, а затем из него удаляют воду фильтрацией или центрифугированием. Однако во многих случаях осадки после обезвоживания содержат не более 30—50 % твердых веществ, что создает серьезные проблемы при их удалении. Сброс в водоемы, как правило, запрещен или трудно осуществим. Для сброса отходов можно использовать свободные земельные участки, однако при этом следует учитывать возможность вредных последствий для окружающей среды, к которым приведет такой метод в будущем. Кроме того, после закапывания осадков в землю данные участки могут оказаться непригодными для строительства, поскольку сопротивление грунта нагрузке снижается.

Серьезную проблему представляет выделение хлоридов, нитратов и нитритов, поскольку их осаждение — дорогостоящий процесс. В некоторых районах практиковалась закачка в скважины, однако можно предполагать, что в будущем она будет запрещена. То же самое можно сказать и о захоронении отходов в море. В случае хлоридов необходимо учитывать возможность их очистки и использования в качестве сырья для получения хлора. Нитрит можно окислить в нитраты и после концентрирования использовать в качестве компонента удобрений.

В случае органических загрязнителей наиболее эффективной, по-видимому, является отгонка и выделение вещества в концентрированном виде, даже в тех случаях, когда выделяемый материал может быть использован только в качестве топлива. Если органическое соединение растворимо в воде и способно подвергаться биологическому разрушению, то более экономичной может оказаться однократная абсорбция водой с последующим биологическим разложением, особенно в тех случаях, когда образующиеся растворы сильно разбавлены и отгонка малоэффективна. Граничное значение концентрации загрязнителя в обрабатываемом газе, при котором целесообразно переходить от отгонки к биологическому разрушению, обычно составляет 100—300 млн$^{-1}$ (по объему).

Помимо отгонки, существуют и другие методы регенерации отработанного абсорбционного раствора. К ним относится обработка **озоном и другими окислителями** (H_2O_2, HClO, $KClO_4$,

$KMnO_4$, HNO_3 и др.), гидролиз (возможен при высоких температурах и давлениях), обработка другими реагентами, в результате которой получаются: а) нетоксичные отходы; б) несмешивающиеся продукты, которые можно отделить отстаиванием, или в) нерастворимые осадки. Можно использовать также адсорбцию органических веществ глинами, древесным углем, опилками и смолами; экстракцию растворителями; обработку твердыми или жидкими ионообменными материалами; охлаждение абсорбционного раствора, приводящее к кристаллизации загрязнения.

Для однократной абсорбции иногда применяют воду, однако использование для этой цели органических жидкостей возможно только в очень редких, специальных случаях. Если такая возможность представляется, ею пренебрегать не следует. Примером может служить использование в качестве абсорбента органического сырья или топливных нефтей, которые после абсорбции непосредственно направляются на переработку или на сжигание.

2.6. Абсорбция на твердых материалах

Газообразные загрязнения могут быть удалены с помощью твердых абсорбентов, так, например, удаляется H_2S при прохождении через слой гранулированного оксида железа Fe_2O_3. В процессе обработки оксид сульфидируется, и через некоторое время его регенерируют, обрабатывая воздухом. Оксид цинка также был использован для удаления серы. Проводилось также гидрирование органических серусодержащих соединений на твердых катализаторах, содержащих сульфиды кобальта, никеля и молибдена. В результате чего достигалось выделение серы из органической молекулы. Большинство из этих процессов известны достаточно давно, их описание можно найти в работе [55]. Обычно используются неподвижные слои материала, хотя описано и применение ожиженного слоя оксида железа. Эффективность реакций, как правило, невелика, что связано с недостаточно большими площадями поверхности твердых материалов. В настоящее время специалисты технологи рассматривают подобные методы как устаревшие и малоэффективные. Однако при интенсивной разработке процессов газификации и ожижения угля эти методы снова могут приобрести практическое значение, поскольку следует ожидать, что будут разработаны твердые абсорбенты с большой площадью поверхности, пригодные для использования в ожиженных и в движущихся слоях.

В последнее время были предприняты попытки использовать твердую известь и известняк для обессеривания топочных газов. Однако в этих экспериментах степень удаления SO_2 редко превышала 50—60 %. Намного более эффективное удаление SO_2 было достигнуто при использовании жидких суспензий, что привело к прекращению работ с твердыми материалами.

3. АДСОРБЦИЯ

Силы притяжения, существующие между атомами, молекулами и ионами в твердом состоянии, позволяют частицам, находящимся на поверхности, притягивать и удерживать другие вещества — газы и жидкости. Это явление и называется адсорбцией. Если твердое вещество является высокопористым, с большим размером пор и развитой микроструктурой, то для него характерна высокая адсорбционная способность.

Адсорбируемая молекула газа задерживается на твердой поверхности, причем этот процесс сопровождается выделением тепла в количестве, часто близком к величине теплоты конденсации. Адсорбция всегда является экзотермическим процессом. Десорбция — обратный процесс, и для ее протекания необходима затрата энергии. Отвод тепла, связанного с выделением энергии, способствует протеканию адсорбции и повышает адсорбционную способность твердого вещества. Следовательно, при осуществлении адсорбции желательно охлаждение слоя адсорбента или предварительное охлаждение подаваемого газа.

Многие адсорбционные процессы являются необратимыми, т. е. десорбция адсорбированного вещества может быть осуществлена только при удалении некоторого количества твердого адсорбента. Такие адсорбционные процессы называют *хемосорбцией*. Так, например, кислород настолько сильно адсорбируется на активированном угле, что удалить его с поверхности можно только в виде CO или CO_2. Адсорбирующее твердое вещество называется адсорбентом, или сорбентом, а адсорбируемый материал — адсорбатом, или сорбатом.

3.1. Типы адсорбентов

Практически важными сорбентами являются активированный уголь, простые или сложные оксиды и импрегнированные сорбенты. В состав *активированного угля* в основном входят нейтральные атомы, и электрический градиент между молекулами отсутствует. В связи с этим здесь нет градиента потенциалов, позволяющего притягивать и ориентировать полярные молекулы более эффективно, чем неполярные. Таким образом, уголь является эффективным адсорбентом для улавливания органических соединений из влажных газовых потоков. Поскольку взаимное притяжение полярных молекул воды столь же сильно, как и их притяжение к поверхности нейтрального угля, селективность адсорбента в отношении органических молекул несколько повышается. Однако некоторое количество воды также адсорбируется, особенно если парциальное давление ее паров выше, чем паров органического вещества; в этом случае адсорбцию воды следует учитывать при проектировании. Уголь обладает меньшей селективностью, чем другие сорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Основными

источниками активированного угля являются скорлупа кокосового и других видов орехов, фруктовые косточки, битуминозные угли, твердая древесина, а также кокс и остатки процесса нефтепереработки.

Оксидные адсорбенты характеризуются негомогенным распределением заряда, они полярны. Эти адсорбенты обладают значительно более высокой селективностью, чем уголь, по отношению к полярным молекулам. В связи с этим они находят применение для удаления твердых частиц из газовых потоков. Их недостатком является снижение эффективности в присутствии влаги. Большинство из этих адсорбентов — прекрасные осушители.

К классу кремнийсодержащих адсорбентов относятся такие оксидные адсорбенты, как силикагели, отбеливающие и диатомитовые земли, синтетические цеолиты, или молекулярные сита. Их адсорбционная способность изменяется в весьма широком интервале, причем максимальные значения близки к величинам, характерным для активированного угля. Синтетические цеолиты могут быть получены с заданными размерами пор, что позволяет осуществлять специфическую адсорбцию молекул определенного размера и формы. Однако даже с помощью этого приема не удается преодолеть склонность цеолитов предпочтительно адсорбировать полярные молекулы, вследствие чего при наличии молекул воды они не поглощают органические молекулы, даже те, размеры которых соответствуют пористой структуре адсорбента. Такие металлоксидные адсорбенты, как активированный оксид алюминия, еще более полярны, чем оксиды кремния, и их редко применяют для удаления загрязнений.

Импрегнированные сорбенты можно разделить на три больших группы:

1) сорбенты, в которых пропитка представляет собой химический реагент; 2) сорбенты, в которых пропитка действует как катализатор непрерывного окисления или разложения загрязнителей; 3) сорбенты, в которых пропитка лишь периодически действует как катализатор.

Реакционноспособные пропитки в результате химической реакции превращают загрязнитель в безвредный адсорбируемый продукт. Углерод можно импрегнировать 10—20 % (по массе) брома, реагирующего с олефинами. Его применение особенно эффективно для удаления примесей этилена из воздушных потоков, обычно этилен плохо адсорбируется вследствие низкой молекулярной массы. При контакте с поверхностью, содержащей бром, этилен превращается в 1,2-дибромэтан, который хорошо адсорбируется. По мере расходования свободного брома система теряет свою эффективность и адсорбент должен быть заменен или регенерирован. Другими примерами импрегнирования химическими реагентами являются использование иода для улавливания паров ртути, ацетата свинца для улавливания сероводорода и силиката натрия — для фтористого водорода.

Каталитические пропитки непрерывного действия катализируют только реакции, которые могут происходить между загрязнителем и газом-носителем, в котором он находится. Если в качестве адсорбента используется уголь, необходимо принимать дополнительные меры, чтобы предотвратить окисление самого адсорбента. Катализаторы с высокой окислительной способностью могут вызвать самовоспламенение угля. В случае более полярных адсорбентов возможны ограничения в использовании катализаторов, связанные с высокой полярностью. Известно применение каталитических пропиток непрерывного действия на угле; в их состав входят хром, медь, серебро, палладий и платина. В процессе пропитки происходит разложение комплексных солей, нанесенных на адсорбент. Такие материалы использовались для разрушения при обычных температурах легко окисляющихся загрязнителей, а также некоторых отравляющих веществ (хлорпикрин, льюизит). Разработка катализаторов — переносчиков кислорода открывает новые возможности для приготовления импрегнированных адсорбентов, позволяя проводить окисление загрязняющих веществ в газе-носителе, не содержащем кислорода. Адсорбент с катализатором окисления через определенные промежутки времени необходимо регенерировать путем продувки воздухом.

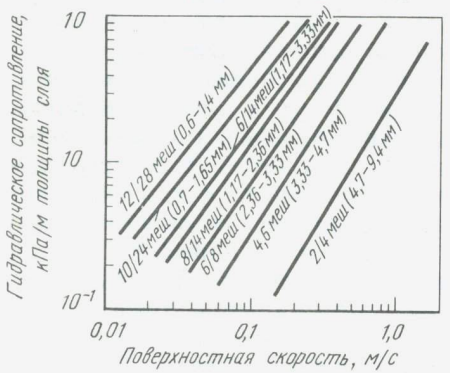


Рис. 16. Гидравлическое сопротивление сухих слоев гранулированного угля. Поток воздуха направлен сверху вниз; давление 100 кПа, температура 294 К [57]. Цифры у кривых — величина фракции, меш (мм)

В случае каталитических пропиток периодического действия сначала происходит обычная физическая адсорбция загрязнителей. На второй стадии повышают температуру, что приводит к активации катализатора и окислению сорбата. При использовании в качестве адсорбента угля необходимо принимать меры предосторожности, исключающие его самовоспламенение. В работе [56] описано применение пропиток из оксидов хрома, молибдена и вольфрама, работающих подобным образом.

Адсорбенты, используемые для обработки газов в стационарных слоях, обычно гранулируются, причем их размеры выбирают таким образом, чтобы сопротивление газовому потоку было минимальным. На рис. 16 представлена зависимость перепада давлений от величины поверхностной скорости для гранулированного угля с гранулами разных размеров. Для ожиженных и движущихся адсорбционных слоев важное значение имеет и твердость частиц адсорбента, поскольку в этих случаях желательно по воз-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ [58]

Материал и область применения	Форма частиц	Размер, меш, по стандарту США	Внутренняя пористость, %	Насыпная плотность (сухая), кг/м³	Средний диаметр пор, Å	Площадь поверхности, м²/г	Адсорбционная емкость, г/г, сухого твердого вещества	Коммерческое название
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оксиды алюминия								
Активный; применение: сушка газов и жидкостей, катализатор и каталитический носитель, дефторирование алкилатов, нейтрализация смазочных масел	Г	Разные	25—30	250	35—45	235	0,15 *1	Alcoa F-1; Reynolds R-2101-RA-1; R-2101-RA-3
	С	3—8 и др.	50—60	235—250	40—50	400	0,22 *1	Alcoa H-151; Kaiser KA-201; Rechiney Alumina A
	Т	2,5—2,8 см *3	30,47	~250	136,99	90,190	—	Harshaw A1-0104T, -1404T
Импрегнированный $CoCl_2$	Г	8—14	30	270	45	200	0,14	Alcoa F-6 индикаторная
Импрегнированный $CaCl_2$ — десиккант одноразового использования	Г	3—8 и др.	30	285	45	200	0,22 *1	Alcoa F-5
Каталитический, с низким содержанием натрия	С	Разные	62	235	45	300	—	Pechiney CR
Для сухих колонок	Г	—	—	275	—	—	—	Woelm Dry Column Al_2O_3 Florite
Активированный боксит	Г	8—20 и др.	35	~265	~50		0,04—0,2 *4	Alcoa F-20
Хроматографический *9	Г	80—200	30	290	45	225	0,14	Pechiney CBT, CBL
	С, П	30—140	—	~250	—	—	—	Woelm Al_2O_3—W200,
		70—270	—	270	—	—	—	Al_2O_3—TLC
Кремнийсодержащие адсорбенты								
Алюмосиликаты; применение: селективная адсорбция, основанная на	Ц, С, П	4—8; 8—12; 1,5 и 3 мм	40—55	200—275	—	770	—	Молекулярные сита: Davison 3A, 4A, 5A, 13X, 700 (кислотостойкие);

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
различиях в размерах и форме молекул								Linde 3A, 4A, 5A, 10X, 13X, AW-300, AW-500
	Ц, С	1,5; 3 мм	30	220	3, 4, 5	600—700	0,22 *6	Siliporite NK 30, NK 10 NK 20
	П	<400	—	155	3, 4, 5	700	—	Siliporite NK10AP, NK20AP
Глины, обработанные кислотами; применение: очистка нефтяных фракций, растительных масел, соков; компонентов катализаторов	П	—	—	150—225	—	225—300	—	Clarsil
	С	4—8	—	265	—	—	—	Filtrol 120
Магнийсодержащий силикагель	Г	Разные	33	~150	—	300	—	Florisil
Фуллеровские земли;	Г	»	~54	~200	—	130—250	—	Cecacite, Clarsil PSC-G
применение такое же, как и глин	П	200	—	250	—	—	—	Clarsol ATC Clarsil CSC, Florex
Диатомитовые земли	П	—	—	45	—	—	—	Celite, Dicalite (порошок и гранулы), Sorbocel (для эмульсий масел)
	Г	10—140 *3	—	125—140	—	4	—	Chromosorb P (кальцинированный)
	Г	30—140	—	55—60	—	1,0		Chromosorb W (кальцинированный с флюсом)
	Г	10—140	—	110	—	0,5	—	Chromosorb G (кальцинированный с флюсом)
	Г	10—80	—	125—135	—	2,7		Chromosorb A (кальцинированный с флюсом)
	П	200	—	30—125	—	—		Clarcel
	Г	Разные	Разные	135—225	Разные	300—800	Разные	Davison Silica Gel
Силикагель; применение: сушка газов, разделение углеводородов, компонентов катализаторов	Г	Разные	35—40	200—240	20—40	650—900	0,4—0,6 *6	Cecagel, Sorbsil
	С, П	3 мм и др.	34—51	205—260	21—28	650—700	0,4—0,6 *6	Cecagel, Mobil Sorbead R, H
	Г	70—140	—	~225	—	—	—	Woelm (адсорбция)
	П	<270	—	—	—	—	—	Woelm TLC, F-TLC, C-TLC, CF-TLC
	С	4—8	45	230—255	72	250	0,27 *6	Mobil Sorbead W
Другие неорганические материалы								
Безводный $CaSO_4$	Г	Разные	38	300	—	—	0,12 *7	Drierite
Силикат кальция (для удаления жирных кислот)	П	—	—	60	—	100—110	—	Micro-Cel T-49, T-13
Силикат магния (для обесцвечивания)	П, Г	—	—	65	—	180	—	Celkate T-21, Woelm TLC
Угли								
Из скорлупы: области применения для всех видов углей: обработка воды, очистка газа, регенерация растворителей и их очистка, обесцвечивания	Г	Разные	50—60	135—170	20	800—1100	0,45 *7	Cochranex FCB, Pittsburg PCB
	Г	»	50—80	125—175	20—30	1000—1600	0,5—0,95 *2	Picactif T. A., T. E.
	Г (П)	»	60—65	135—180	18—19	1200—1500	~0,4	Acticarbone NC, WNC.
	Г	»	~50	135—160	20	800—1100	0,45 *7	Barnebey-Cheney AC, KE, VG, PC, PL.
	Г	4—6; 8—30	~50	165—175	20	800—900	—	Girdler 32E (импрегнирован Fe), 32W (импрегнирован Cu—Cr).
	П	—	60—80	100—110	~30	1200		Batnebey-Cheney YF, JF, JU (высокой емкости).
Из древесины	Ц, П	3 и 5 мм	70—75	60—140	22—24	750—1450	—	Acticarbone AC и др., Anticromos
	П	Разные	30—50	45—175	—	600—1200	—	Darco KB, G60; Nuchar Aqua, Nichar A, B-100, C-115, CEE, C-190, C, C-1000
	Г	5—7	—	120	5—10	1400	—	Supersorbon W
	П	Разные	—	105—135	8—30	1000—1500	—	Carboraffin
	П	»	—	135—145	3—10	750—900	—	Brilonit

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Г	10×30 и др.	60	≃100	20—40	600—1000	—	Cochranex FCN—1, FCN—2, FCA, FCC
	Г	Разные	40—50	75—100	20—100	800—1200	40—70 %	Picactif C. O.
	П	100—300	40—60	135—165	—	600—1200	80—130 % (I_2)	Picactif CM
Из торфа	Ц, Г, П	Разные	~55	75—160	30—40	500—1600	—	Norit
	Г	5—7	—	100—120	5—20	1100—1400	—	Supersorbon
	П	<200	—	140—155	—	700—900	—	Acticarbone AM, AH
На основе ископаемого угля	Г	Разные	65—75	100—150	20—38	500—1200	0,4 *5	Daeco Granular; Permutit Carbo-Dur.
	Г	12×40 и др.	60	150	60—65	800—1000	—	Cochranex FCP-1, FCP-2, FCW-V.
	Г (П)	Разные	56—67	125—150	20	1000—1400	—	Pittsburg BPL, CAL, SGL и др. (RB, RC, BL).
	Г	—	80	140	22	110	50 *7	Barnebey-Cheney MN
	Г	Разные	—	135—185	—	850—1350	30—60 %	Acticarbone LM; Nuchar WV-W, WV-L, WV-G, WV-H
	Г	5—7	—	100—120	5—15	1300—1500	—	Contarbon
	П	—	—	125—150	—	600—700	—	Darco BG, DC, S-51, Hydrodarco B
На основе нефти	Ц, П	Разные	65—85	150	18—22	800—1100	—	Columbia
Органические материалы								
Пористая смола (для обесцвечивания)	С, Г	16—50	—	100—225	—	3	—	Asmit 224, Duolite S-35 Permutit S-360, Wofatit E.
	С (П)	16—50	—	150—200	—	—	0,1 (0,2)	Ionex RV (Micro—Ionex RV)
Полистирол с поперечными связями	Г	50—140 *3	—	95—110	500	15—35	—	Chromosorb 101, 103
	С	20—50	40—45	200—220	90	330	—	Amberlite XAD—2
	С	20—50	50—55	195	50	750	—	Amberlite XAD—4
	Г	60—200 *3	—	90—100	85	300—400	—	Chromosorb 102
Фенольные	Г	16—50	—	110—125	—	—	—	Duolite S-30, ES—33, S—37 (общий адсорбент)
Сложные акриловые эфиры	С	20—50	50—55	205	80	450	—	Amberlite XAD-7
	С	20—60	50—54	215	250	140	—	Amberlite XAD-8
Амино-ароматическая смола	Г	10—50	—	200—250	—	—	—	Asmit 173N
Смола на основе хлорида четвертичного амина	С	16—50	~65	200—250	—	—	—	Asmit 259N, 261, Diolite ES-111, A-140.
Аминная смола, содержащая медь (удаление O_2)	С	10—50	—	150	—	—	0,12 *8	Diolite S-10
Целлюлоза	Г (П)	100—200	—	—	—	30 000	—	Whatman CC31 (CF1, 2, 11, 12).

*1 Вода при 60 %-ной влажности. *2 Четыреххлористый углерод, точные условия испытания не приведены. *3 В данном интервале имеются материалы разных размеров. *4 Вода, точные условия испытания не приведены. *5 Бензол при 20 °С и парциальном давлении 7 мм рт. ст. *6 Вода при относительной влажности 100 %. *7 Экпресс-тест с хлорпикрином. *8 Кислород. *9 Имеются разные марки для использования при pH-4; 7,5 или 10; Ц — цилиндрические частицы; Г — гранулированный; П — порошок; С — сферические частицы; Т — таблетированный.

можности уменьшить истирание адсорбента и снизить расходы, связанные с введением дополнительных его количеств. Основные физические свойства различных адсорбентов приведены в табл. 3.

3.2. Принципы разработки адсорбционных систем

Ниже перечислены факторы, определяющие емкость адсорбционного слоя [2]:

1. Концентрация адсорбата в каналах адсорбционного слоя.
2. Общая площадь поверхности адсорбента.
3. Относительная концентрация молекул, адсорбирующихся наиболее эффективно.
4. Температура газа и адсорбционного слоя (чем ниже, тем лучше).
5. Характеристики молекул адсорбата (молекулярная масса, полярность, химическая активность, размер и форма).
6. Пористая микроструктура адсорбента (размеры и форма).
7. Химическая активность адсорбента (полярность и реакционная способность).

Скорость адсорбции зависит от величины парциального давления сорбата, скорости его диффузии в поры сорбента и от степени насыщения слоя. При разработке адсорбционных систем необходимо учитывать следующие основные принципы:

1) достаточное время контакта между газовым потоком и слоем сорбента, позволяющее обеспечить необходимую эффективность очистки (малые поверхностные скорости и соответствующая высота слоя);

2) достаточная емкость адсорбента, обеспечивающая возможно более длительный срок службы;

3) возможно более низкое сопротивление газовому потоку для снижения энергетических расходов;

4) равномерное распределение воздушного потока, обеспечивающее полное использование сорбента;

5) либо проведение в случае необходимости предварительной обработки для удаления твердых частиц, мешающих газообразных примесей или веществ, которые нельзя десорбировать, либо предварительное охлаждение газов;

6) обеспечение возможности регенерации или замены отработанного насыщенного сорбента.

Процесс удаления загрязняющего вещества из газа-носителя в слое адсорбента может быть описан с помощью «адсорбционной волны», показанной на рис. 17. Кривая *1* характеризует зависимость концентрации загрязнителя от положения слоя для свежего адсорбента, а штриховая горизонтальная линия C_0 — максимально допустимую концентрацию загрязнителя в газовых выбросах после адсорбционной обработки. При правильной конструкции адсорбера выходные концентрации намного ниже этого значения. В процессе работы на входе в адсорбционный слой начи-

нается насыщение и загрязнители начинают проникать дальше в глубину слоя, где происходит их эффективная адсорбция (кривая *2*). Наконец, в тех случаях, когда достигается максимально допустимая концентрация на выходе из слоя (кривая *3*), адсорбент необходимо регенерировать.

Как было сказано выше, адсорбция представляет собой экзотермический процесс, а адсорбционная емкость снижается при повышении температуры. В связи с этим желательно проводить охлаждение адсорбционного слоя. В некоторых случаях использовались охлаждающие трубы, проходящие через стационарные

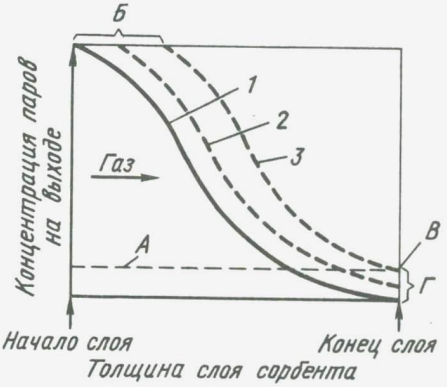


Рис. 17. Движение адсорбционной волны по стационарному слою при осуществлении цикла адсорбции: *1* — начало цикла, свежий сорбент; *2* — частично насыщенный сорбент; *3* — конец цикла; *А* — максимально допустимая концентрация загрязнителя на выходе; *Б* — полностью насыщенный сорбент; *В* — проскок; *Г* — направление газового потока

слои, однако, как правило, теплопередача происходит только на очень малые расстояния. Часто применяют предварительное охлаждение обрабатываемого газа. Используют также удаление паров, адсорбирующихся наиболее эффективно, например паров воды, которые уменьшают емкость адсорбционного слоя.

3.2.1. Десорбция, или удаление адсорбированных продуктов

Одним из путей удаления адсорбированных загрязнителей является полная замена адсорбента с направлением отработанного материала в отходы. Такой путь возможен в тех случаях, когда количество адсорбата невелико или процесс замены производится достаточно редко. Стоимость свежего адсорбента невелика по сравнению со стоимостью процесса регенерации с учетом трудовых затрат. Адсорбент может находиться на бумажном носителе или во вставной гильзе. Удаляемый материал может быть вывезен на свалку; однако в тех случаях, когда адсорбированное вещество токсично или канцерогенно и может растворяться в воде, а также при использовании угля в качестве адсорбента предпочтительно отработанный материал сжигать.

Как правило, возможность регенерации адсорбента и выделения адсорбированного загрязнения определяется экономическими соображениями. Для осуществления десорбции применяют следующие приемы: 1) нагревание адсорбента; 2) вакуумирование

адсорбента; 3) продувку инертным газом; 4) вытеснение сорбата более легко адсорбирующимся материалом; 5) комбинация двух или более указанных методов.

Нагревание распространено наиболее широко, оно позволяет получать сорбат в концентрированном виде, а в некоторых случаях и в виде, пригодном для повторного использования. При повышении температуры адсорбента до величины, равной температуре кипения сорбата при атмосферном давлении, начинается выкипание вещества, пары которого конденсируют. Если повышение температуры до такого значения приводит к разложению вещества, то дополнительно можно применить частичное вакуумирование. При использовании только вакуумирования степень десорбции не столь высока, как при нагревании. Кроме того, в этом случае для конденсации десорбированного продукта могут потребоваться более эффективные холодильники или окажется необходимой конденсация при сжатии.

Продувка газом, инертным относительно адсорбционного процесса (например, воздухом или азотом), имеет тот недостаток, что десорбируемое вещество снова оказывается распределенным в газовой фазе. Однако в определенных ситуациях применение этого метода целесообразно. Для концентрирования загрязняющих веществ, присутствующих в очень малых концентрациях, может быть использована абсорбция. При продувке воздухом образующийся при десорбции газовый поток может быть непосредственно направлен на сжигание.

Обработка угольного адсорбента водяным паром представляет собой метод регенерации, основанный на вытеснении. Водяной пар адсорбируется, вытесняя молекулы адсорбата, который имеет более низкое равновесное парциальное давление. Десорбированные загрязнения конденсируются вместе с избытком водяного пара. После насыщения адсорбента паром необходима регенерация для удаления воды; ее проводят продуванием горячего воздуха. Обработка водяным паром фактически представляет собой комбинацию методов. Хотя основной движущей силой десорбции является вытеснение, пар одновременно повышает температуру адсорбента, а его избыток выполняет роль инертного газа, используемого для продувки.

В процессе регенерации никогда не достигается абсолютно полная десорбция, поэтому необходимо предусматривать некоторый избыток адсорбционной емкости, компенсирующий ее потерю за несколько циклов регенерации. При регенерации могут возникать и другие проблемы, которые нужно предусматривать при выборе метода обработки. Некоторые органические соединения, в частности, мономеры, например пары стирола, в процессе регенерации могут полимеризоваться в порах адсорбента, что делает его непригодным для дальнейшего использования. При высоких температурах регенерации возможен распад органических соединений, в результате чего сорбент покрывается смолой

и сажей и также становится неактивным. В таких случаях следует использовать другие методы десорбции, или работать при умеренных температурах и пониженных давлениях, или проводить обработку водяным паром; возможна также регенерация дезактивированного адсорбента в окислительной атмосфере печи. В таких печах в контролируемых условиях органические материалы выжигают с поверхности и их пор сорбента. Во многих случаях обработку осуществляют предприятия-изготовители адсорбента.

В результате хемосорбции сорбат связывается настолько прочно, что десорбция возможна только при удалении некоторого количества самого сорбента. В большинстве случаев регенерация проводится в специальных условиях. Примером может служить регенерация активированного угля, используемого для удаления SO_2, продувкой воздухом [60]. Часть SO_2 постоянно накапливается на сорбенте в виде серной кислоты. Ее десорбируют, нагревая до 370 °С в инертной атмосфере, в результате чего кислота реагирует с углем, образуя CO_2 и SO_2.

3.3. Типы оборудования для адсорбции

Существует пять различных типов аппаратуры для проведения адсорбции газов: 1) сменные контейнеры; 2) аппараты с постоянными регенерируемыми слоями; 3) адсорберы с движущимся адсорбентом; 4) адсорберы с ожиженным слоем; 5) камеры для хроматографической очистки газов.

3.3.1. Сменные контейнеры с адсорбентом

Использование контейнеров с заменяемым адсорбентом, например, углем, может оказаться экономически эффективным при обработке очень малых потоков отходящих газов, газовых потоков, которые необходимо обрабатывать редко или периодически, а также для отходящих газов с очень малой концентрацией сорбата. Сорбент помещают в бумажные или матерчатые гильзы в виде мелкого порошка, диспергированного в инертном материале — бумаге, органических или неорганических волокнах или в пластмассе. В бумаге может содержаться 50—75 % угля (массовая доля); имеются также целлюлозные фильтры, содержащие до 80 % активированного угля, однако эти элементы редко используются в промышленности. Более широкое применение находят контейнеры, заполненные гранулированным сорбентом. Такие сменные контейнеры вставляют в стационарный аппарат, включенный в линию отходящего газа. После насыщения сорбента контейнер удаляют и вместе с содержимым направляют в отходы (на свалку, на сжигание и т. п.). Для каждого случая необходимо выбирать наиболее эффективный метод удаления отработанного сорбента, учитывая возможность того, что десорбированный сорбат способен оказывать вредное воздействие на окружающую среду.

Для обработки газов, выделяющихся в процессе вентиляции резервуаров с летучими растворителями или углеводородами, ряд фирм производит специальные стальные барабанные контейнеры объемом 210 л, заполненные активированным углем. Они снабжены специальными входными и выходными фланцами. При установке такого барабана в вентиляционную линию резервуара, в котором хранится бензол, при скорости выхода паров 2,7 л/мин и содержании в них 13,5 % (объемная доля) бензола срок службы адсорбента составляет две недели. После насыщения отработанный уголь заменяют свежим. Отработанный уголь можно использовать как топливо; довольно часто его возвращают на предприятие-изготовитель для регенерации.

3.3.2. Адсорберы с постоянными регенерируемыми слоями

Такие аппараты используют в тех случаях, если обрабатывают достаточно большое количество газа или если газ содержит значительные концентрации сорбата, что делает выгодным регенерацию сорбента, а также, если стоимость свежего сорбента превышает стоимость регенерации. Существует два основных типа аппаратов с постоянными слоями: с тонким слоем и с высоким слоем. В обоих случаях регенерацию проводят, используя методы, описанные в разделе 3.2.1.

3.3.2.1. Адсорберы с тонкими слоями. Слой адсорбента высотой до 10 см обычно удерживается между двумя вертикальными пластинами, предпочтительно перфорированными металлическими листами, а газ проходит через него в горизонтальном направлении. Гидравлическое сопротивление тонких слоев очень мало, однако необходимо тщательно следить за тем, чтобы толщина слоя была везде одинакова и газ не мог проходить мимо адсорбента. Аппараты могут иметь плоскую, цилиндрическую или гофрированную форму (рис. 18). Промышленные цилиндрические аппараты имеют производительность около 0,012 м^3/с, а большие гофрированные 0,35—0,50 м^3/с. Адсорбционная емкость тонких слоев невелика, и их целесообразнее всего использовать для обработки больших объемов газа с низким содержанием загрязнителей. При более высоких концентрациях загрязнителей можно использовать автоматическое регулирование, позволяющее осуществлять циклы очень малой продолжительности. Количество сорбата, удерживаемого на единице поверхности тонкого слоя, ограничено, и отвод выделяемого при адсорбции тепла не имеет большого значения. В ряде случаев подаваемый газ предварительно охлаждают.

3.3.2.2. Высокие слои. Высокие слои адсорбента обычно используют в тех случаях, когда концентрации загрязняющего вещества превышают 100 млн$^{-1}$ или скорость потока превышает 4,7 м^3/с. Высота таких слоев обычно составляет 0,3—1 м, гранулированный сорбент помещается горизонтально в длинных горизонтальных резервуарах. Газовый поток обычно подается через слой адсор-

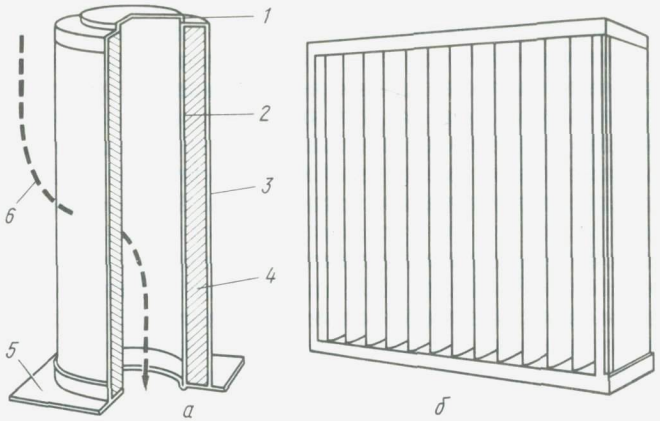


Рис. 18. Типичные конструкции адсорберов с тонким слоем [64]:
а — цилиндрический адсорбер (*1* — крышка; *2* — внутренняя перфорированная оболочка; *3* — внешняя перфорированная оболочка; *4* — гранулированный активированный уголь; *5* — основание; *6* — поток воздуха); *б* — гофрированный адсорбер

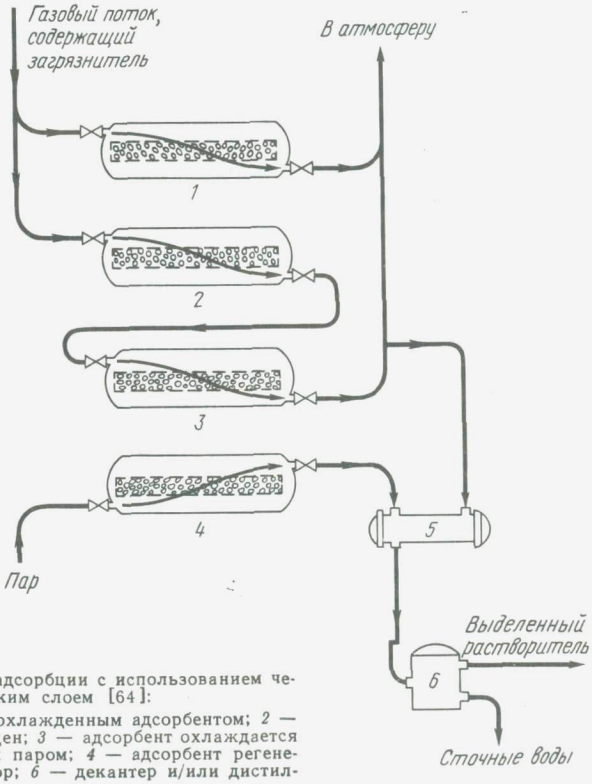


Рис. 19. Схема процесса адсорбции с использованием четырех адсорберов с высоким слоем [64]:
1 — адсорбер со свежим охлажденным адсорбентом; *2* — адсорбент частично насыщен; *3* — адсорбент охлаждается после обработки водяным паром; *4* — адсорбент регенерируется; *5* — конденсатор; *6* — декантер и/или дистилляционная колонна

бента сверху вниз. При такой высоте слоя гидравлическое сопротивление более значительно и опасность прохода газа, минуя адсорбент, уменьшается, но тем не менее равномерное распределение адсорбента по-прежнему является важным. Отвод выделяющегося тепла имеет более важное значение, чем в случае тонких слоев; в некоторых случаях в слой сорбента помещают горизонтальные охлаждающие змеевики. Тем не менее следует отметить, что охлаждение в статическом слое редко бывает очень эффективным.

Если поток обрабатываемого газа не движется по замкнутому циклу, то необходимо иметь как минимум два одинаковых адсорбера: в одном происходит адсорбция загрязнителя, а во втором — циклическая регенерация и охлаждение. На рис. 19 показана более совершенная конструкция, включающая четыре адсорбера, в первом из которых происходит сорбция загрязняющего вещества на свежем регенерированном адсорбенте. Во втором аппарате, где адсорбент частично насыщен, также протекает адсорбция, а выходящий из него поток проходит через регенерированный слой для охлаждения. В четвертом адсорбере проводится регенерация водяным паром; выходящий из него поток поступает в холодильник и сепаратор. Для соединения всех аппаратов используют трубопроводы с вентилями, которые на схеме не показаны.

3.3.3. Адсорберы с движущимся адсорбентом

Противоточные адсорбционные колонны непрерывного действия применяются довольно ограниченно. Используются насадочные и тарельчатые колонны. В обоих случаях адсорбент подается в верхнюю часть колонны с такой скоростью, которая позволяет поддерживать постоянную высоту твердой фазы в колонне. На выходе из колонны, в нижней части, имеется устройство для постоянной выгрузки насыщенного сорбента, который направляется в другую колонну на регенерацию, а затем возвращается в верхнюю часть рабочей колонны. Обрабатываемый газ подается в колонну снизу, проходя через адсорбент, очищается и выходит из верхней части колонны. Адсорбент удерживается решеткой, расположенной в нижней части колонны, а газ проходит в пространстве между гранулами адсорбента. В тарельчатых колоннах адсорбент на каждой тарелке находится в псевдоожиженном состоянии, поддерживаемый газом, проходящим снизу через мелкие отверстия в тарелке. Твердый материал медленно перемещается с тарелки на тарелку по переливным трубкам, двигаясь вниз подобно тому, как это происходит с жидкостью в абсорбционных колоннах. Еще одним вариантом аппарата рассматриваемого типа являются фильтры с движущимся гранулированным слоем (см. главу 11), в которых твердый материал перемещается сверху вниз, а газ подается в поперечном направлении.

Устройства подобного рода наиболее эффективны при обработке газов с высокой концентрацией адсорбируемых веществ, что требует относительно больших количеств сорбента по сравнению с количеством газа; эти устройства редко используются в процессах очистки, направленных на защиту окружающей среды. Тем не менее разработаны пилотный процесс для адсорбции SO_2 из отходящих газов, аналогичный известному процессу [60], в котором происходит адсорбция и каталитическое окисление SO_2 в движущемся слое активированного угля, а также процесс с использованием щелочного оксида алюминия [60, 61], гранулы которого содержат 56 % Al_2O_3 и 37 % Na_2O. Важной технологической проблемой, следствием которой является снижение экономической эффективности, нужно считать истирание сорбента, приводящее к его потерям. Как правило, желательно использовать очень твердые гранулы, устойчивые к истиранию. Большой опыт в разработке устойчивого гранулированного угля и соответствующего оборудования для адсорбции имеет фирма «West vaco Pulp and Paper».

3.3.4. Адсорберы с ожиженным слоем

Адсорбцию в ожиженном слое обычно применяют в тех случаях, когда процесс является многостадийным. Все частицы адсорбента в такой системе хорошо перемешиваются, и в ожиженном слое типичной «адсорбционной волны» не наблюдается. Поскольку все частицы находятся в равновесии с выходящим газом, низкие концентрации загрязнителей на выходе могут быть достигнуты только в том случае, когда все частицы в слое поддерживаются в относительно ненасыщенном состоянии. В связи с этим адсорбционная емкость ожиженного слоя невелика и его применение целесообразно в тех случаях, когда адсорбент легко может быть выгружен из реактора, подвергнут регенерации и снова возвращен в адсорбер, т. е. когда может быть обеспечена непрерывность процесса. Преимуществом ожиженного слоя является высокая скорость теплопередачи при использовании охлаждающих трубок для отвода тепла адсорбции. Данный вариант также эффективен в тех случаях, когда требуется частая регенерация сорбента. Он может быть использован для адсорбции органических соединений из газов, имеющих очень высокую влажность, что требует частой регенерации используемого угля, при которой удаляется адсорбированная вода.

В работе [62] описан реактор с двумя ожиженными слоями силикагеля, применяемый для сушки газов. Адсорбция влаги происходит в одном из слоев, а регенерация в другом, причем адсорбент постоянно переносится из одного слоя в другой. Такой же принцип был применен и для адсорбции других загрязнителей, включая использование переносчиков кислорода (раздел 3.1), для адсорбции и разрушения токсичных органических

веществ. Новым вариантом аппарата для проведения адсорбции и десорбции при переносе сорбента является устройство, показанное на рис. 20 [63]. Гранулированный уголь непрерывно циркулирует через реактор с двумя ожиженными слоями, разделенными перегородкой; в одном слое происходит адсорбция примесей, а в другом — регенерация.

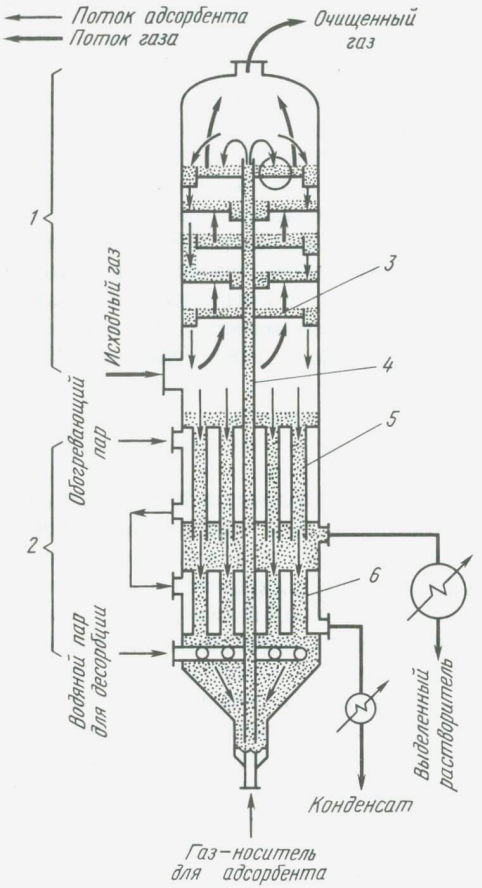


Рис. 20. Адсорбционный аппарат «Linde Purasiv HR» [63]:

1 — отделение адсорбции; *2* — отделение десорбции; *3* — тарелка; *4* — линия подъема газа; *5* — нагревательная трубка; *6* — десорбционная трубка

3.3.5. Камеры для хроматографической очистки

В этих аппаратах гранулированный адсорбент постоянно с контролируемой скоростью вводится в обрабатываемый газовый поток таким образом, чтобы время контакта было достаточным для протекания адсорбции еще до входа в камеру, снабженную рукавным фильтром. На фильтре сорбент отделяется от газовой фазы; в дальнейшем адсорбция может идти при прохождении дополнительного количества газа через осадок сорбента. Периодически сорбент удаляют из фильтра обычными приемами. Поскольку потоки сорбента и газа подаются прямотоком, концентрация загрязнителя на выходе зависит от соотношения количеств сорбента и газа и в меньшей степени от продолжительности контакта. В таких системах не удается достичь полного насыщения сорбента и соответственно очень низких концентраций загрязнителя в выходящем газе. При использовании определенных типов сорбентов отработанный твердый материал может быть выгружен из камеры и регенерирован для повторного использования.

3.4. Вопросы теории и проектирования адсорберов

При контактировании с ненасыщенной твердой поверхностью часть газа захватывается твердой фазой. Молекулы газа, входящие внутрь твердого вещества, называют абсорбированными, аналогично молекулам, абсорбируемым жидкостями. Молекулы, которые задерживаются на поверхности твердой фазы, называют адсорбированными. Если процесс протекает при постоянном объеме, то давление газа и его объем уменьшаются.

Процесс адсорбции включает проведение стадийного или непрерывного контактирования, как и в случае жидкостной абсорбции, при которой предпочтительно абсорбируется только один компонент газовой фазы. При адсорбции более, чем одного компонента, процесс более сходен с фракционированием, в частности, с экстракцией.

Расчетные формулы будут выведены для непрерывного контактирования. Для разбавленных растворов, пренебрегая тепловыми эффектами, можно получить формулы, отвечающие изотермическому процессу. Вывод ограничивается случаями адсорбции только одного компонента в стационарном движущемся слое и в нестационарном закрепленном слое.

В непрерывном аппарате со стационарным потоком адсорбента твердая фаза действует так же, как жидкость при абсорбции. Адсорбат захватывается твердой фазой, которая выводится из адсорбционной колонны и регенерируется для повторного использования. Аппарат конструируют аналогично абсорберу. Высота слоя адсорбента определяется из расчета массопереноса.

Для нестационарного адсорбера с закрепленным слоем необходимо определить момент проскока. Проскок происходит, когда изменяющаяся концентрация загрязнителя в выходящем газовом потоке достигает определенного заданного значения, которое может быть, например, равно величине, допускаемой стандартами для данного выброса. Время, необходимое для достижения проскока, определяется из уравнений массопереноса и условий равновесия; оно, в свою очередь, позволяет определить необходимое количество адсорбента. Диаметр адсорбционного слоя рассчитывают, как и в случае абсорбции, исходя из допустимой величины гидравлического сопротивления.

Обозначения, используемые в разделе 3.4, расшифровываются в разделе 3.4.5.

3.4.1. Механизм адсорбции

В тех случаях, когда молекулы газа удерживаются на поверхности твердого вещества слабыми взаимодействиями, процесс называют физической адсорбцией или Ван-дер-ваальсовой адсорбцией, поскольку действующие силы притяжения сходны с силами Ван-дер-Ваальса. Некоторые газообразные молекулы связываются

с поверхностью силами, аналогичными силам , действующим при образовании химических связей. Такой тип адсорбции известен как химическая адсорбция, или хемосорбция; синонимом является название активированная адсорбция. Энергия в случае физической адсорбции близка по величине к энергии, необходимой для конденсации газа, а в случае хемосорбции — к энергии активации химической реакции.

Физическую адсорбцию можно назвать конденсацией на поверхности, хемосорбцию — реакцией на поверхности. Значительное различие этих процессов обусловливает и различие основных закономерностей, описывающих их механизмы. При достаточно низких температурах физическая адсорбция происходит между любой твердой поверхностью и любым газом, причем с большой скоростью. Для осуществления хемосорбции необходима энергия, равная энергии активации, только в этом случае образуется комплекс адсорбент—адсорбат. При хемосорбции изотерма адсорбции всегда свидетельствует об образовании мономолекулярных слоев, в то время как при физической адсорбции могут образовываться полимолекулярные слои. Для изобары газов, адсорбируемых по двум механизмам, характерно наличие двух областей, соответствующих двум типам адсорбции, в которых величина адсорбции уменьшается с ростом температуры. Область более низких температур соответствует физической адсорбции.

Еще одним различием двух типов адсорбции является возможность легкого обращения физической адсорбции за счет простого вакуумирования и нагревания. При нагревании физически абсорбированные молекулы обычно десорбируются, в то время как химически сорбированные молекулы остаются на поверхности. Для их удаления требуются значительно более жесткие условия. При расчете теплового эффекта для адсорбции обоих типов необходимо использовать закономерности, описывающие термодинамическое равновесие, например уравнение Клаузиуса—Клапейрона; применимы и феноменологические зависимости, такие как уравнение Фрейндлиха, удовлетворительно описывающее форму изотермы адсорбции, но не дающее представления о механизме процесса.

Еще одним процессом, в котором могут принимать участие абсорбированные газы, является капиллярная конденсация. Большинство адсорбентов имеет большое количество капилляров, в которые молекулы газа могут проходить и адсорбироваться на их стенках. Если стенки капилляра смочены жидкостью, то давление пара снижается по сравнению с давлением в объеме. Таким образом, можно считать, что адсорбция в капиллярах происходит при пониженном давлении. При наиболее низких давлениях заполняются капилляры наименьшего диаметра. По мере возрастания давления начинается заполнение более крупных капилляров и при достижении величины, равной давлению насыщения, все поры оказываются заполненными жидкостью.

Большинство экспериментаторов считают, что капиллярная конденсация играет важную роль в процессе физической адсорбции. Первой стадией является адсорбция мономолекулярного слоя вещества, после чего адсорбируется еще несколько молекулярных слоев и происходит капиллярная конденсация. Полная теория процесса должна описывать все адсорбционные процессы, включая капиллярную конденсацию и многослойную адсорбцию. Этому требованию отвечает теория Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ). В работе [65], хотя и вышедшей относительно давно, эта теория изложена очень удачно.

3.4.2. Адсорбционное равновесие

Если газ или пар пропускают через тщательно откачанный адсорбент, то происходит распределение его молекул между газовой и твердой фазами. Скорость адсорбции так велика, что во многих случаях ее трудно измерить. Иногда адсорбция протекает с меньшей скоростью, которая легко поддается измерению. Через некоторое время достигается состояние равновесия и процесс прекращается. Количество газа, адсорбируемого 1 г сорбента в равновесном состоянии, зависит от температуры, давления, а также от природы адсорбента и адсорбата. Величины, получаемые для данного количества адсорбента при постоянной температуре, соответствуют так называемой изотерме адсорбции. Адсорбируемое количество обычно выражают объемом, поглощенным 1 г адсорбента при 0 °С и давлении 760 мм рт. ст., или массой газа, адсорбированной на единицу массы сорбента. Последний метод предпочтителен при проведении инженерных расчетов. При постоянной температуре количество адсорбированного газа или пара возрастает с увеличением давления. Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, количество вещества, адсорбированного в состоянии равновесия, всегда уменьшается при повышении температуры. Рис. 21 иллюстрирует сказанное на примере адсорбции этилхлорида на древесном угле.

Другой метод представления данных показан на рис. 22. В этом случае чистое адсорбируемое вещество применяется в качестве эталона для сравнения. Представлены изотермы адсорбции гексана на активированном угле с использованием ацетона в качестве эталона.

В результате протекания некоторых сложных процессов, таких, например, как смачивание адсорбента или изменения формы отверстий капилляров и пор твердой фазы, параметры, характеризующие равновесие десорбции, отличаются от величин, определенных для адсорбционного равновесия. Для процесса адсорбции характерно наличие гистерезиса, и давление десорбции всегда ниже, чем величина, получаемая при адсорбции (рис. 23).

В некоторых случаях наблюдалось исчезновение гистерезиса в результате тщательного откачивания адсорбата. Следовательно,

наличие гистерезиса может быть связано с присутствием примесей, удаляемых при вакуумировании.

3.4.2.1. Типы изотерм адсорбции. Для физической, или Ван-дер-Ваальсовой, адсорбции описано пять типов изотерм адсорбции [65]. Ниже приведены некоторые примеры с кратким поясн-

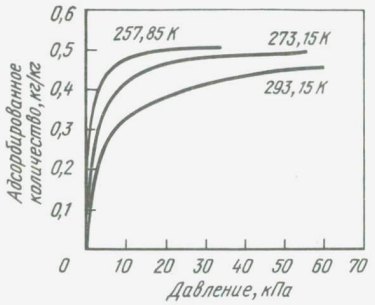


Рис. 21. Влияние температуры на процесс адсорбции этилхлорида на древесном угле

Рис. 22. Описание равновесной адсорбции гексана на активированном угле с использованием стандартного вещества. Цифры у прямых — количество адсорбированного гексана, кг/кг активированного угля

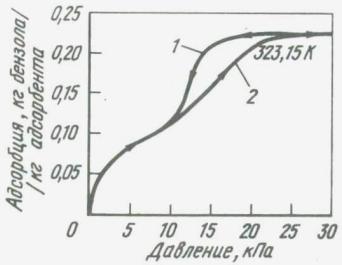


Рис. 23. Гистерезис в процессе адсорбции бензола на геле оксида железа (3^+):
1 — уменьшение давления; *2* — повышение давления

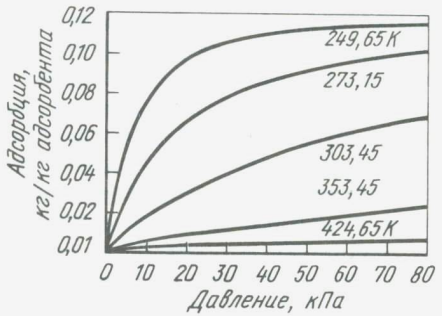


Рис. 24. Изотермы адсорбции аммиака на древесном угле при нескольких температурах

нением возможностей их применения. Упоминаемые здесь уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра и БЭТ будут рассмотрены в следующем разделе.

Тип I (*рис. 24*)

1. Предполагается наличие молекулярного монослоя.
2. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра применимы только для этого типа изотерм.
3. Уравнение БЭТ может быть применено.

Тип II (*рис. 25*).

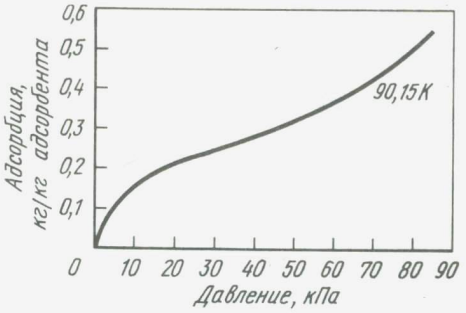


Рис. 25. Адсорбция аргона на силикагеле

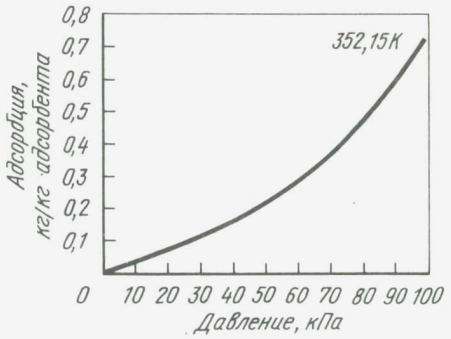


Рис. 26. Адсорбция брома на силикагеле

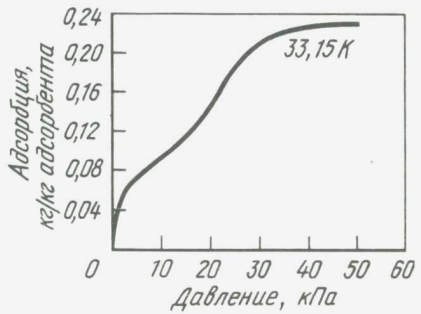


Рис. 27. Адсорбция бензола на геле оксида железа (3^+)

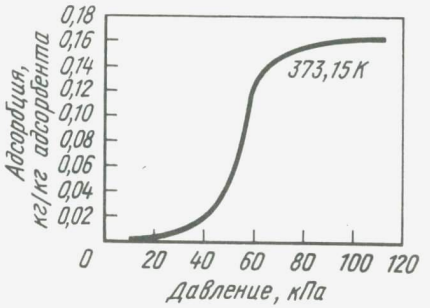


Рис. 28. Адсорбция водяного пара на древесном угле

1. Типичная S-образная кривая, для которой давление насыщения достигается при адсорбции бесконечно большого количества вещества.
2. Характерна многослойная адсорбция.
3. Применимо только уравнение БЭТ.

Тип III (*рис. 26*).

1. Характерна многослойная адсорбция.
2. Применимо только уравнение БЭТ.

Тип IV (*рис. 27*).

1. Характерна многослойная адсорбция с капиллярной конденсацией.

2. Необходимо применение уравнения БЭТ.

Тип V (*рис. 28*).

1. Характерна многослойная адсорбция с капиллярной конденсацией.

2. Необходимо применение уравнения БЭТ.

В случае хемосорбции ситуация значительно проще, поскольку существуют только изотермы типа I. Многослойной адсорбции и капиллярной конденсации не происходит. Для описания равновесия можно использовать уравнения Ленгмюра или Фрейндлиха.

3.4.3. Уравнения изотерм адсорбции

Предложен ряд теорий для разработки математических моделей, описывающих изотерму адсорбции. Эти теории рассмотрены в работе [65], где приведены также уравнения для соответствующих моделей. В настоящем разделе кратко рассматриваются наиболее часто используемые уравнения. Эти уравнения описывают процессы хемосорбции, мономолекулярной адсорбции и многослойной адсорбции, протекающие без капиллярной конденсации. Модель БЭТ, в которой учитывается капиллярная конденсация, рассмотрена в [65].

3.4.3.1. Уравнение Фрейндлиха. Данное уравнение, справедливое в случае мономолекулярной физической или химической адсорбции, представляет собой эмпирическое соотношение. В соответствующих случаях оно позволяет хорошо описать экспериментальные данные, однако не дает точного представления о механизме адсорбции. Это соотношение — первое выражение, выведенное для описания изотермы адсорбции; его широко применяют при расчете промышленных процессов. Изотерма описывается степенным уравнением, в котором v — адсорбированный объем; P — давление:

$$v = kP^{1/n}. \tag{76}$$

При логарифмировании получается линейное уравнение:

$$\ln v = \ln k + \ln P/n. \tag{77}$$

Таким образом, в логарифмических координатах экспериментальные данные можно представить в виде прямой линии с наклоном $1/n$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $\ln k$.

3.4.3.2. Уравнение Ленгмюра. Это уравнение является одним из первых, выведенных теоретически. Оно было получено для мономолекулярной физической адсорбции, но тем не менее описывает и хемосорбцию. Здесь v_m — объем, адсорбируемый при мономолекулярном заполнении поверхности:

$$v = bPv_m/(1 + bP). \tag{78}$$

Для обработки данных уравнение можно перегруппировать двумя способами. Для зависимости P/v от P наклон равен $1/v_m$, а величина отсекаемого отрезка $1/bv_m$:

$$P/v = (1/bv_m) + (P + v_m). \tag{79}$$

Для зависимости $1/v$ от $1/P$ наклон равен $1/bv_m$, а величина отрезка $1/v_m$:

$$1/v = 1/bv_mP + 1/v_m. \tag{80}$$

3.4.3.3. Уравнение БЭТ. Теория БЭТ позволяет получить уравнения, описывающие все пять типов изотерм адсорбции, приведенных выше и относящихся как к мономолекулярной, так и к многослойной адсорбции и учитывающих протекание капиллярной конденсации. При выводе уравнения БЭТ исходят из физической адсорбции. Поскольку это уравнение описывает изотерму типа I, оно дает и математическое описание процесса хемосорбции. Если адсорбция происходит в ограниченном пространстве, то при достижении насыщения образуется конечное число адсорбированных молекулярных слоев. В следующем уравнении n означает число адсорбированных слоев, а c — константа, связанная с величиной теплоты адсорбции:

$$\frac{v}{v_m} = \left(\frac{cx}{1-x}\right)\left[\frac{1 + nx^{n+1} - (n-1)\,x^n}{1 + (c-1)\,x - cx^{n+1}}\right], \tag{81}$$

где x — является функцией, зависящей от давления. В случае, когда $n = 1$, уравнение (81) упрощается:

$$v/v_m = cx/(1 + cx). \tag{82}$$

Поскольку cx является функцией давления, при котором происходит адсорбция, данное уравнение фактически описывает изотерму адсорбции Ленгмюра. Если адсорбция происходит на свободной поверхности, то при насыщении может адсорбироваться бесконечное число молекулярных слоев. Если $n \to \infty$ и происходит насыщение поверхности, то $x \to P/P_0$, где P_0 — давление насыщения:

$$v/v_m = \frac{cP}{(P_0 - P)\,[1 + (c-1)\,P/P_0]}. \tag{83}$$

Для обработки экспериментальных данных уравнение (83) можно преобразовать к виду:

$$P/v\,(P_0 - P) = 1/v_mc + (c-1)/v_mc\,(P/P_0). \tag{84}$$

В этом случае откладывается зависимость $P/v\,(P_0 - P)$ от P/P_0 и наклон равен $(c-1)/v_mc$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, $1/v_mc$. Уравнение (83) может быть использовано для систем, в которых достигается значение $P/P_0 = 0{,}35$. При более высоких значениях следует ожидать значительных отклонений. Величины

v_m и c сначала определяются с помощью уравнения (84). При их подстановке в уравнение (81) методом проб и ошибок можно определить значение n.

3.4.4. Адсорберы с движущимся адсорбентом в стационарном состоянии

При рассмотрении методов проектирования стационарных адсорберов с движущимся слоем предполагается, что процесс протекает в изотермических условиях и адсорбируется только один компонент. В этом случае процесс аналогичен адсорбции газа, отличие состоит лишь в замене жидкого растворителя твердым

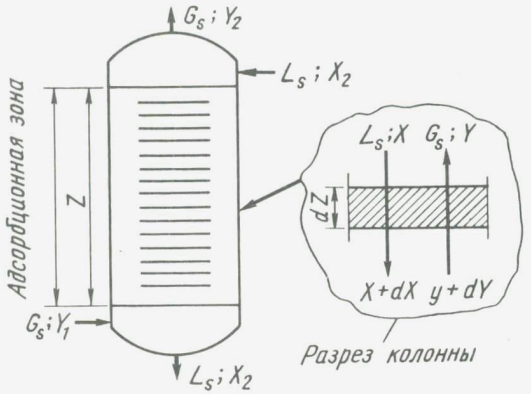


Рис. 29. Параметры противоточного адсорбера непрерывного действия с движущимся слоем

адсорбентом. Здесь и далее скорости потоков и концентраций будут относиться к материалам, не содержащим растворенных веществ, а вместо массовой доли будет использоваться массовое отношение. Таким образом: Y — масса растворенного вещества/масса раствора; G_s — масса газообразного растворителя/(единица времени × единица площади); X — масса адсорбата/масса адсорбента; L_s — масса адсорбента/(единица времени × единица площади).

На рис. 29 приведена схема противоточного адсорбера с движущимся слоем непрерывного действия с удалением одного компонента. Показаны также соотношения между переменными. Баланс растворенного вещества по всей колонне выражается уравнением:

$$G_s(Y_1 - Y_2) = L_s(X_1 - X_2). \tag{85}$$

Аналогично для верхней части колонны:

$$G_s(Y - Y_2) = L_s(X - X_2). \tag{86}$$

Эти два уравнения задают рабочую линию для системы. Уравнение (86) может быть решено относительно Y:

$$Y = (L_s/G_s)\,X + [Y_2 - (L_sG_s)\,X_2]. \tag{87}$$

Соответствующая зависимость Y от X представляет собой прямую линию с наклоном (L_s/G_s) и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $[Y_2 - (L_s/G_s)\, X_2]$.

При адсорбции больших количеств вещества существенными становятся тепловые эффекты. Расчеты этих тепловых эффектов очень сложны. При их проведении предполагают, что адсорбция осуществляется из разбавленной газовой смеси. По аналогии с абсорбцией массоперенос характеризуют суммарным коэффициентом массопереноса в газовой фазе, в который входит величина площади наружной поверхности, приходящаяся на единицу объема адсорбента, a_p. Скорость переноса растворенного вещества для элемента высоты слоя адсорбента dZ в этом случае:

$$L_s\, dX = G_s\, dY = K_y a_p\, (Y - Y^*)\, dZ. \tag{88}$$

Тогда

$$Z = \int_{Y_2}^{Y_1} (G_s/K_y a_p)\, \frac{dY}{(Y - Y^*)}. \tag{89}$$

Высота единицы переноса определяется как

$$H_{OG} = G_s/K_y a_p, \tag{90}$$

а число единиц переноса выражается интегралом:

$$N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} dY/(Y - Y^*). \tag{91}$$

Если линия равновесия, как и рабочая линия, представляет собой прямую, то для получения N_{OG} можно использовать средние логарифмические значения:

$$N_{OG} = (Y_1 - Y_2)/\Delta Y_{LM}; \tag{92}$$

$$\Delta Y_{LM} = [(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)]/\ln\left(\frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}\right). \tag{93}$$

3.4.5. Нестационарный адсорбер с неподвижным регенерируемым адсорбентом

В адсорберах с неподвижным слоем жидкость непрерывно проходит через адсорбент, который в начальный момент времени не содержит адсорбата. Сначала адсорбент контактирует с поступающим концентрированным раствором. В результате прохождения через весь слой адсорбента почти все растворенное вещество удаляется из раствора. Рис. 30 иллюстрирует процесс при подаче потока сверху вниз; рис. 30, *а* соответствует случаю, когда выходящий поток практически не содержит растворенного вещества. Самая верхняя часть слоя насыщается, и основная адсорбция происходит в сравнительно узкой части слоя сорбента, где кон-

центрация быстро изменяется. Эта узкая адсорбционная зона смещается вниз по слою, образуя концентрационную волну; скорость смещения намного меньше, чем линейная скорость жидкости, проходящей через слой сорбента. С течением времени концентрация растворенного вещества в выходящем потоке возрастает. Когда она достигает заранее заданного предельного значения, которое, например, может определяться требованиями законодательства по охране окружающей среды, считают, что произошел проскок. После этого концентрация растворенного вещества

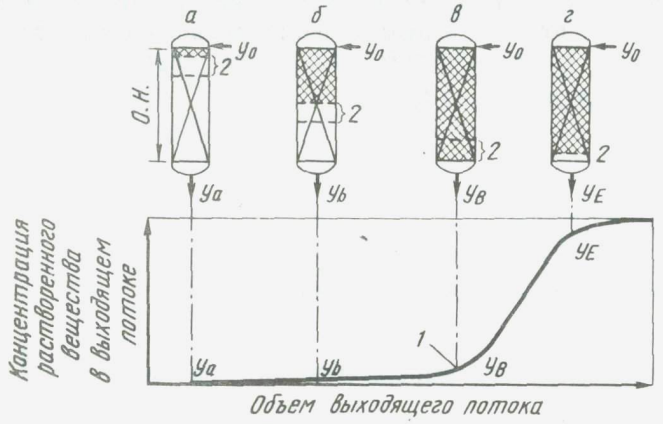


Рис. 30. Нестационарная адсорбция в закрепленном слое сорбента:
1 — точка проскока; *2* — адсорбционная зона; О. Н. — объем, заполненный насадкой

быстро возрастает, так как адсорбционная зона выходит за пределы слоя сорбента; в конечном итоге концентрация растворенного вещества на выходе становится такой же, как и в исходном растворе. Зависимость концентрации от объема выходящего потока в этой области носит название кривой проскока.

Если пары вещества адиабатически адсорбируются из газовой смеси, то тепловыделение в процессе адсорбции описывается температурной кривой, которая проходит по слою сорбента аналогично кривой адсорбции. Повышение температуры выходящего потока может служить указанием на приближение проскока.

Время, через которое происходит проскок, и форма кривой проскока оказывают значительное влияние на режим работы адсорберов с неподвижным слоем. Форма кривой определяется фактической скоростью и механизмом адсорбционных процессов, природой адсорбционного равновесия, скоростью подачи жидкости, концентрацией растворенного вещества и высотой слоя сорбента. В некоторых случаях точка проскока выражена очень резко, а иногда ее весьма трудно обнаружить.

Как правило, время до наступления проскока уменьшается с уменьшением высоты слоя и увеличением размера частиц адсорбента, скорости подачи сырья и концентрации растворенного

вещества в нем. При проектировании процесса требуется определять время до наступления проскока, для чего необходимо построение кривой проскока.

В работе [10] обсуждается метод проектирования, предложенный в [66], в котором использованы следующие допущения: 1) процесс является изотермическим; 2) используются разбавленные растворы; 3) изотерма адсорбции вогнута относительно оси, по которой отложена концентрация раствора; изотерма относится к типу III; 4) толщина адсорбционной зоны при перемещении по адсорбционной колонне остается постоянной; 5) высота адсорбционного слоя намного превышает толщину адсорбционной зоны.

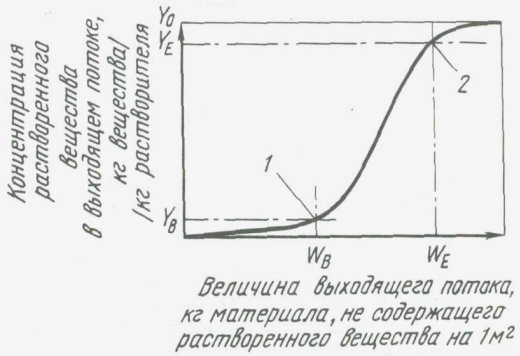


Рис. 31. Кривая проскока: *1* — точка проскока; *2* — полное исчерпание слоя

3.4.5.1. Построение кривой проскока. Рассмотрим идеальную кривую проскока, представленную на рис. 31. Время перемещения адсорбционной зоны вниз по колонне составляет θ_A, а время, необходимое для образования адсорбционной зоны и для ее выхода из слоя, равно θ_E.

$$\Theta_A = W_A/G_s \qquad (94); \qquad \Theta_E = W_E/G_s. \qquad (95)$$

Время, необходимое для образования адсорбционной зоны толщиной Z_A, составляет θ_F.

Парциальная способность адсорбента адсорбировать растворенное вещество определяется величиной f. Если Q_B — количество растворенного вещества, выделенного из газа при изменении концентрации от Y_B до Y_E, то

$$Q_B = \int_{W_E}^{W_E} (Y_0 - Y)\, dW \qquad (96) \quad \text{и} \quad f = Q_B/Y_0 W_A, \qquad (97)$$

где $Y_0 W_A$ — общее количество растворенного вещества, которое может быть удалено. Если $f = 0$, то время, необходимое для образования адсорбционной зоны θ_E, должно быть равным θ_A, т. е. времени, необходимому для того, чтобы зона переместилась на расстояние, равное ее собственной толщине Z_A. В то же время,

если $f = 1{,}0$ и в адсорбционной зоне растворенное вещество не адсорбируется, то θ_F должно быть равно 0. Тогда

$$\Theta_F = (1 - f)\,\Theta_A, \tag{98}$$

где $(1 - f)$ — обозначает долю ненасыщенного адсорбента, через который прошла адсорбционная зона. Можно считать, что

$$Z_A/Z = \Theta_A/(\Theta_E - \Theta_F) = \Theta_A/[\Theta_E - (1 - f)\,\Theta_A]; \tag{99}$$

$$Z_A/Z = W_A/[W_E - (1 - f)\,W_A]. \tag{100}$$

В том случае, когда произошла адсорбция и концентрация выходящего потока равна Y, а суммарная величина выходящего потока W:

$$Z_A/Z = W_A/(W - W_B). \tag{101}$$

В закрепленном слое адсорбента происходит движение адсорбционной зоны вниз по колонне. Можно рассмотреть и такой случай, когда твердая фаза движется вверх по колонне противотоком жидкости со скоростью, обеспечивающей стационарность адсорбционной зоны в колонне (рис. 32).

На рис. 33 показаны линия равновесия и рабочая линия. Видно, что твердая фаза, расположенная в верхней части, находится в равновесии с поступающей жидкостью ($Y_0 = X_T$) и все растворенное вещество удаляется из газа до того, как он выходит из колонны (насыщения в колонне не происходит). Такой случай является идеальным, требующим колонны с бесконечной высотой. Однако наибольший интерес представляет сама адсорбционная зона. Рабочая линия для всей адсорбционной колонны описывается следующими уравнениями:

$$G_s(Y_0 - 0) = L_s(X_r - 0); \quad G_sY_0 = X_TL_s, \tag{102}$$

а также $$G_sY = XL_s. \tag{103}$$

Теперь можно составить баланс масс, используя понятие высоты единицы переноса:

$$G_s\,dY = K_ya_p\,(Y - Y^*)\,dZ. \tag{104}$$

Тогда для адсорбционной зоны

$$Z_A = \int_0^{Z_A} dZ = \int_{Y_B}^{Y_E} (G_s/K_ya_p)\,\frac{dY}{(Y - Y^*)}. \tag{105}$$

Число единиц переноса определяется выражением:

$$N_{OG} = \int_{Y_B}^{Y_E} dY/(Y - Y^*), \tag{106}$$

а высота единицы переноса равна

$$H_{OG} = G_s/K_y a_p. \qquad (107)$$

Следовательно, $Z_A = H_{OG} N_{OG}$. (108)

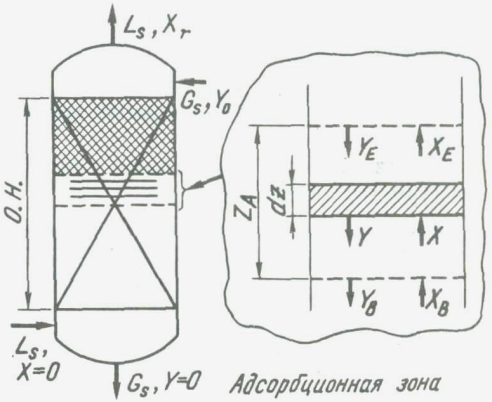


Рис. 32. Схема адсорбера с неподвижным слоем:
О. Н. — объем, заполненный насадкой

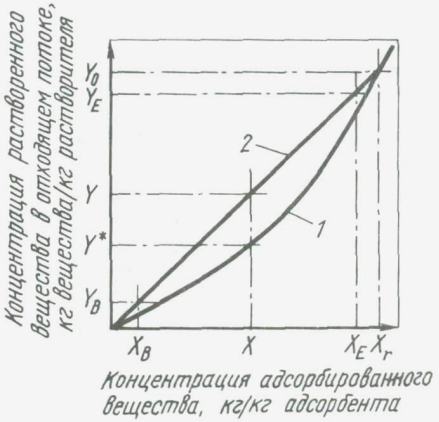


Рис. 33. Линия равновесия (*1*) и рабочая линия (*2*) в адсорбере с закрепленным слоем

Кривая проскока может быть рассчитана из следующего соотношения в предположении, что H_{OG} остается постоянной по всему слою,

$$Z/Z_A = (W - W_B)/W_A = \frac{\int_{Y_B}^{Y} dY/(Y - Y^*)}{\int_{Y_B}^{Y_E} dY/(Y - Y^*)}. \qquad (109)$$

3.4.5.2. Определение времени, после которого происходит проскок. Определим сначала понятие степени насыщения слоя (СНС). Объем адсорбата V — это $V = AZ$. (110)

Следовательно, $Z = V/A$ — объем адсорбата на единицу площади поперечного сечения адсорбционного слоя. Тогда, при известной величине плотности слоя: $ZA\rho_s$ — масса адсорбента; $ZA\rho_s X_T$ — масса растворенного вещества, адсорбированного в условиях равновесия; $(Z - Z_A)\ A\rho_s X_1$ — масса растворенного вещества, адсорбированного в той части колонны, где достигается насыщение; $Z_A A\rho_s X_f\ (1 - f)$ — масса растворенного вещества, адсорбированного в той части колонны, где насыщение не достигается.

Тогда степень насыщения слоя (СНС) может быть определена следующим образом.

$$\text{СНС} = \frac{\text{Количество адсорбированного растворенного вещества}}{\text{Максимально возможное количество адсорбированного растворенного вещества, или равновесная концентрация}}$$

$$\text{СНС} = \frac{(Z - Z_A)\ A\rho_s X_T + Z_A A\rho_s X_T\ (1 - f)}{ZA\rho_s X_T}; \quad \text{СНС} = (Z - Z_A)\ f/Z. \tag{111}$$

Тогда время, за которое достигается проскок, определяется как

$$T_B = \frac{\text{Масса растворенного вещества, накопившегося на единицу площади поверхности адсорбционного слоя}}{\text{Масса растворенного вещества в поступающем газе за единицу времени на единицу площади поверхности}}.$$

$$T_B = (\text{СНС})\, Z\rho_s X_T / G_s Y_0. \tag{112}$$

В работе [67] рассмотрен метод расчета для случая, когда линия равновесия представляет собой прямую. Этот метод обсуждается также в [68], где дана корреляция для коэффициентов массопереноса в процессе адсорбции. В более поздней работе [69] проведено более подробное и расширенное рассмотрение.

Использованные обозначения

A_p — площадь наружной поверхности твердых частиц на единицу объема, м²/м³;
A — площадь поперечного сечения, м²;
b — коэффициент уравнения Ленгмюра, Па$^{-1}$;
c — коэффициент уравнения БЭТ, безразмерный;
СНС — степень насыщения адсорбционного слоя, безразмерная;
f — парциальная способность адсорбционной зоны к адсорбции растворенного вещества, безразмерная;
G_s — скорость подаваемого газового потока, кг/(с·м²);
H_{OG} — высота суммарной единицы переноса в газовой фазе, м;
k — коэффициент уравнения Фрейндлиха, м³/(Па)$^{1/n}$;
$K_g a_p$ — суммарный объемный коэффициент массопереноса в газовой фазе, моль/× × (с·м²·мольная доля);
L_s — скорость потока адсорбента, не содержащего растворенного вещества, кг/(с·м²);
n — показатель степени в уравнении Фрейндлиха, или число адсорбционных слоев в уравнении БЭТ, безразмерный;

N_{OG} — число суммарных единиц переноса в газовой фазе, безразмерное;
P — давление, Па;
P_0 — давление насыщения, Па;
Q_B — количество растворенного вещества, переносимого из газовой фазы, кг/м²;
T_B — время, за которое достигается проскок, с;
v — адсорбированный объем, м³, или объем, адсорбируемый на единицу массы адсорбента, м³/кг;
v_m — объем, адсорбированный в виде мономолекулярного слоя, м³, или объем, адсорбированный в виде мономолекулярного слоя на единицу массы адсорбента, м³/кг;
V — объем адсорбата, м³;
W — суммарная величина потока, выходящего из адсорбера с закрепленным слоем, кг/м²;
W_A — величина потока, выходящего из адсорбера с закрепленным слоем за время между проскоком и полным исчерпанием емкости слоя, кг/м²;
W_B — величина потока до момента проскока, кг/м²;
W_E — величина потока за время до полного исчерпания емкости слоя, кг/м²;
x — доля давления насыщения в уравнении БЭТ, безразмерная;
X — масса адсорбата на единицу массы адсорбента, кг/кг;
X_T — масса адсорбата на единицу массы адсорбента в адсорбере с закрепленным слоем в условиях равновесия с поступающей жидкостью, кг/кг;
Z — высота слоя адсорбата в адсорбере, м;
Z_A — высота адсорбционной зоны, м;
Y — массовая доля растворенного вещества в растворителе, кг/кг;
θ_A — время, необходимое для перемещения адсорбционной зоны вниз по колонне на расстояние Z_A, с;
θ_E — время, необходимое для образования адсорбционной зоны и для ее выхода из слоя сорбента, с;
θ_F — время образования адсорбционной зоны, с;
ρ_s — плотность слоя адсорбента, кг/м³

Надстрочный индекс:

$+$ — относится к равновесным условиям

Подстрочные индексы:

B — точка проскока;
LM — среднее логарифмическое;
S — скорости потоков, не содержащих растворенного вещества:
1 — условия в нижней части адсорбера с подвижным слоем;
2 — условия в верхней части адсорбера с подвижным слоем.

3.5. Некоторые области применения

Наиболее широкое применение методы адсорбции находят в тех случаях, когда необходимо снизить содержание загрязняющих веществ до очень низких, следовых значений (от миллиардных долей до нескольких миллионных долей). Многие загрязнители с сильным запахом обнаруживаются уже при содержаниях порядка 100 млрд$^{-1}$; для полного удаления запаха концентрация загрязняющего вещества должна быть снижена до более низких значений, чего невозможно достичь, применяя большинство других методов обработки. Подобные задачи возникают в пищевой промышленности (удаление запахов при консервировании, обжиге кофе, переработке рыбы, вытапливании сала, ферментации, жарении и выпечке), в химической и перерабатывающей промышлен-

ности (в частности, в производстве клея и при переработке природных материалов, таких как кровь и железы, при дублении, в производстве бумаги), а также при осуществлении других процессов, например, в литейном производстве, при нанесении лакокрасочных и других покрытий, и в лабораториях, где проводятся эксперименты на животных.

Адсорбция менее эффективна при необходимости удаления больших концентраций загрязняющих веществ, поскольку при этом необходима большая адсорбционная емкость или большое количество адсорбента. В тех случаях, когда концентрации загрязнений невелики и обработке подвергается большое количество воздуха, адсорбция может оказаться очень эффективной для удаления летучих углеводородов и органических растворителей. Наиболее целесообразно использовать этот метод для удаления паров ядовитых веществ и предполагаемых канцерогенов в тех случаях, когда содержание примесей должно быть снижено до нескольких миллионных долей или ниже.

Широкое применение находит адсорбция для удаления паров растворителя из отработанного воздуха при окраске автомобилей, органических смол и паров растворителя в системе вентиляции предприятий по производству стекловолокна и стеклоткани, а также паров эфира, ацетона и других растворителей в производстве нитроцеллюлозы и бездымного пороха. Адсорбенты используются для очистки выхлопных газов автомобилей и для удаления ядовитых компонентов, например H_2S из газовых потоков, выбрасываемых в атмосферу через лабораторные вытяжные шкафы. Адсорбция применяется и для удаления радиоактивных газов при эксплуатации ядерных реакторов, в частности, радона и радиоактивного иода.

Адсорбция находит применение и в тех случаях, когда необходимо более или менее избирательное удаление определенных газообразных компонентов из смеси. Помимо использования для осушки газов, импрегнированные адсорбенты (раздел 3.1) имеют и другие области применения, связанные с их селективностью, например, для удаления этилена из отходящих газов. Молекулярные сита использовались для удаления паров ртути на предприятиях по производству хлора и щелочи, где применяются электролизеры с ртутным электродом. В работе [70] описаны эксперименты по удалению SO_2 на молекулярных ситах. В разделе 3.3.3 указано на применение адсорбции для удаления неорганических загрязнений из топочных газов. Подобные методы были осуществлены на пилотных установках, однако не нашли промышленного применения.

3.6. Адсорбционное концентрирование перед дожиганием

В некоторых случаях, в частности при обработке горючих газов, для разрушения токсичных органических веществ может быть использовано дожигание, однако применение этого метода за-

труднено тем, что концентрации органических примесей, распределенных в большом объеме воздуха, очень низки. Для того чтобы нагреть такие большие количества воздуха до температур, при которых проводится дожигание, расходуется очень большое количество энергии, даже при использовании специальной аппаратуры, обеспечивающей усиленный теплообмен в газовой фазе. Экономичность процесса дожигания может быть значительно повышена благодаря адсорбционному концентрированию загрязнений перед дожиганием. Наибольший экономический эффект достигается в тех случаях, когда объемная концентрация загрязнителей составляет 20—100 млн$^{-1}$, хотя метод остается эффективным и при концентрациях до 300 млн$^{-1}$. Обрабатываемые газы пропускают через слой адсорбента обычным образом, а насыщенный адсорбент продувают воздухом, который затем поступает на дожигание. Такой метод позволяет повысить концентрацию загрязнителя в 40 раз. В работе [71] приведены сравнительные экономические данные для простого сжигания углеводородов C_6 в потоках, подаваемых со скоростью 3,8; 7,6 и 28,3 м^3/с, и для дожигания после предварительного адсорбционного концентрирования. Во всех случаях адсорбционное концентрирование оказалось целесообразным при объемных концентрациях загрязнителя до 300 млн$^{-1}$, причем эффективность адсорбционной обработки резко возрастает с увеличением объема обрабатываемого газа.

3.7. Транспортировка, утилизация и удаление выделенных материалов

Проблема утилизации или удаления материала, выделенного при адсорбционной очистке, в значительной степени связана с пригодностью этого материала для повторного использования в процессе, однако определенную роль может играть и выбор метода десорбции, применяемого для регенерации отработанного сорбента. Если выделенное вещество может быть использовано в процессе производства, то оптимальными методами десорбции могут быть простое нагревание или нагревание при частичном вакуумировании, поскольку загрязнитель при выкипании образует концентрированный пар; при конденсации пара образуется концентрированный раствор, который может быть возвращен в процесс. Если одновременно выделяется несколько загрязнителей, например, смесь паров растворителей, и эта смесь не может быть утилизирована как таковая, то необходимо дополнительное разделение, например путем дистилляции. Поскольку адсорбцию часто используют для выделения органических загрязнителей, то во многих случаях выделенный материал можно использовать в качестве топлива или добавки к топливу, если он не находит другого применения. При сжигании замещенных углеводородов необходимо принимать во внимание, что возможно образование

продуктов, вызывающих коррозию или наносящих вред окружающей среде.

Для десорбции часто используют обработку водяным паром. В случае органических материалов, хорошо растворимых в воде, применение этого метода связано с трудностями, поскольку требуется проведение дополнительного разделения водного конденсата и органических продуктов. Даже в тех случаях, когда растворимость органических продуктов незначительна и разделение осуществляется простой декантацией несмешивающейся фазы, необходимо принять во внимание проблемы, связанные с удалением получаемых водных растворов. Если их объемы невелики, а растворенные органические вещества подвергаются биологическому разложению, приемлемым вариантом может быть обычная обработка в канализационных сооружениях. Однако при наличии устойчивых органических соединений или в случае больших количеств водных растворов желательно отказаться от данного метода десорбции.

Десорбция путем продувания инертного газа, за исключением процесса адсорбционного концентрирования с последующим сжиганием газа (раздел 3.6), как правило, создает проблем больше, чем решает, поскольку загрязняющее вещество в этом случае снова оказывается диспергированным в газовом потоке.

В тех случаях, когда адсорбируемые загрязнители представляют собой неорганические или негорючие вещества и не находят никакого полезного применения, проблемы удаления во многом аналогичны тем, которые возникают при удалении подобных материалов методами адсорбции и которые обсуждались в разделе 2.5 настоящей главы.

4. КОНДЕНСАЦИЯ

Конденсация может быть применена для обработки систем, содержащих пары веществ при температурах, достаточно близких к их точке росы. Этот метод наиболее эффективен в случае углеводородов и других органических соединений, имеющих достаточно высокие температуры кипения при обычных условиях и присутствующих в газовой фазе в относительно высоких концентрациях. Для удаления загрязнителей, имеющих достаточно низкое давление пара при обычных температурах, можно с успехом использовать конденсаторы с водяным и воздушным охлаждением. Для несколько более летучих растворителей возможна двухстадийная конденсация с использованием водяного охлаждения на первой стадии и низкотемпературного охлаждения — на второй. Замораживание до очень низких температур только с целью удаления загрязнителей редко является целесообразным; если в замораживании нет необходимости по каким-либо другим технологическим причинам, то для удаления загрязнителей с большей эффективностью могут быть применены другие методы. Максимальное снижение содержания инертных или неконденси-

рующихся газов в обрабатываемой смеси позволяет облегчить проведение процесса конденсации и повысить ее экономическую эффективность, поскольку дает возможность исключить необходимость охлаждения до очень низких температур, соответствующих точке росы.

Конденсацию нельзя рассматривать как практичный метод в тех случаях, когда необходимо удаление достаточно летучих опасных или ядовитых органических соединений, присутствующих в значительных количествах в потоках неконденсирующихся газов, особенно если объемная концентрация загрязнителей после обработки должна составлять всего лишь несколько миллионных долей. В то же время конденсация может быть применена для предварительной обработки, при которой выделяются ценные растворители и уменьшается количество загрязнителей перед последующей стадией обработки. Парциальная конденсация может найти применение, в частности, в тех случаях, когда обработанный газ не выбрасывается, а снова возвращается в процесс или используется в процессе дожигания (оставшиеся в нем загрязнители при этом сгорают). Предварительная обработка конденсацией целесообразна и в тех случаях, когда перед основной обработкой газовый поток необходимо охладить, например, при осуществлении адсорбции.

4.1. Типы используемого оборудования

Конденсацию можно проводить при непосредственном контакте или косвенном охлаждении. В первом случае охлаждаемый пар непосредственно контактирует с охлажденной или с замороженной жидкостью. При косвенном охлаждении используется поверхностный конденсатор с металлическими трубками. Трубки охлаждаются жидким хладоагентом с другой стороны стенки. В случае неконденсирующихся газов желательно проводить их сжатие перед охлаждением, что позволяет достичь эквивалентного парциального давления загрязняющего вещества при более высоких температурах. В то же время сжатие газов только для целей удаления загрязнителей, если отсутствуют какие-либо другие технологические соображения, редко целесообразно.

Когда для достижения точки росы какого-либо конкретного загрязнителя требуется создание низких температур, необходимо принимать во внимание, что в системе могут присутствовать соединения, которые при таких температурах переходят в твердое состояние. Примером таких соединений может служить водяной пар, содержащийся в газовом потоке, загрязненном низкокипящим органическим растворителем, для удаления которого необходима конденсация при температурах ниже 273 К. Образование льда на поверхности конденсатора может привести к его повреждению. В данном случае предпочтительно использовать конденсатор с непосредственным контактом, проводя обработку с помощью жидкого антифриза.

4.1.1. Конденсаторы с непосредственным контактом

В таких аппаратах часто предусматривают рециркуляцию охлажденной жидкости через внешний теплообменник, в котором снимается теплота конденсации. Внутри самого конденсатора необходимо обеспечить максимально возможное смешивание контактирующих газа и жидкости, чтобы максимально приблизиться к условиям равновесного тепло- и массопереноса. Охлаждающую жидкость можно распылять в газ в разбрызгивающих колоннах; возможно использование эжекторов или колонн с устройствами для контакта между газом и жидкостью. К последним относятся насадочные колонны, тарельчатые колонны с тарелками различной конструкции, а также камеры с поперечными перегородками. Поскольку жидкость нагревается как газом, так и конденсирующимся паром, для достижения низких температур можно использовать противоток жидкости и пара; однако используют и большое число устройств, работающих по методу прямотока.

Воду часто применяют в качестве охлаждающей жидкости, если не требуется достижение температур, близких к ее температуре замерзания. Однако в качестве хладоагента можно использовать любую жидкость с низким давлением пара и даже само то вещество, которое нужно сконденсировать. Преимущество последнего варианта состоит в том, что не требуется дополнительной стадии отделения сконденсированного материала от охлаждающей жидкости. При использовании других хладоагентов необходимо помнить, что обрабатываемый газ должен находиться возможно ближе к состоянию газо-жидкостного равновесия с охлаждающей жидкостью. Следовательно, если эта жидкость имеет относительно высокое давление пара, она может в свою очередь загрязнять обрабатываемый газ. Кроме того, следует учитывать экономическую сторону потерь охлаждающей жидкости в результате испарения.

При выборе хладоагента, отличного от конденсируемого вещества, следует учитывать возможность его отделения от конденсируемого материала. Целесообразно использовать охлаждающую жидкость, малорастворимую или плохо смешивающуюся с конденсируемым веществом; в этом случае для разделения двух фаз можно применять простые сепарационные устройства. В случае использования внешнего охлаждения рециркулируемой жидкости до низких температур необходимо считаться с возможностью вымораживания твердых компонентов на теплопередающих поверхностях. Если хладоагентом является вода, к ней можно добавить антифриз. Однако, если вода в системе не используется, то возможна конденсация влаги из газовой фазы или конденсация паров других присутствующих в системе относительно высокозамерзающих паров, что приводит к возникновению ряда проблем.

4.1.2. Поверхностные конденсаторы

Поверхностные конденсаторы чаще всего используют в тех случаях, когда конденсируемый пар представляет собой основной компонент газового потока и присутствует лишь небольшое коли-

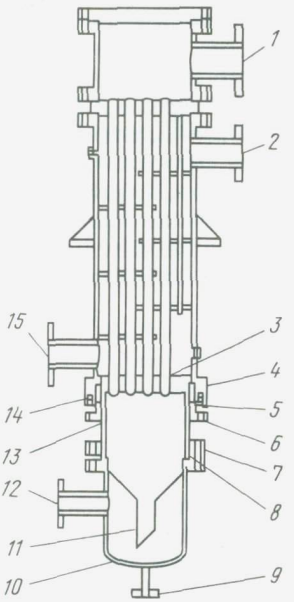


Рис. 34. Теплообменник-конденсатор с разделением газовой и жидкой фаз [72]:
1 — подача газового потока; *2* — выход воды; *3* — пластина с плавающими трубками; *4* — сальник; *5* — кольца насадки; *6* — упорная плита; *7* — крепежный фланец; *8* — кольцо с пазами; *9* — выход конденсата; *10* — плавающая крышка; *11* — конусная насадка для отделения сконденсировавшегося пара; *12* — выход газа; *13* — кожух отделения с плавающими трубками; *14* — отверстия для крепежных шпилек; *15* — подача воды

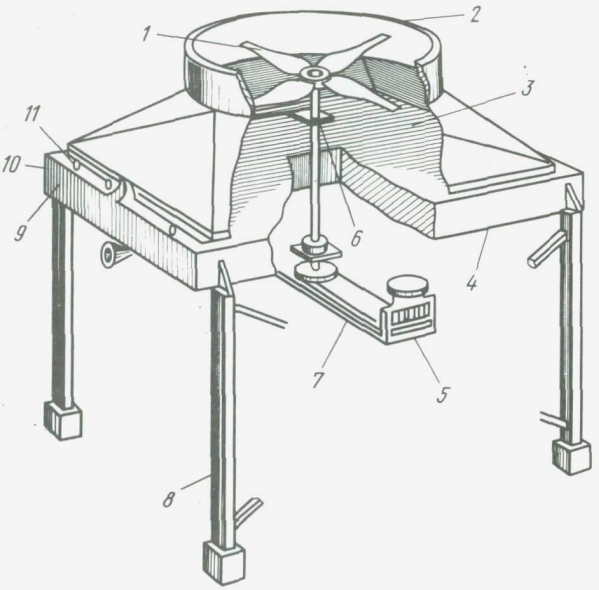


Рис. 35. Теплообменник с воздушным охлаждением [73]. Обрабатываемая жидкость поступает через форсунку в верхней части основания и выходит через нижнюю форсунку:
1 — вентилятор; *2* — кожух; *3* — гофрированные трубки; *4* — швеллерная рама; *5* — электродвигатель; *6* — подшипник; *7* — ременный привод; *8* — опорные элементы; *9* — вставная крышка; *10* — основание; *11* — вентили (сливные трубки внизу)

чество неконденсирующихся газов, удаляемых из системы. При этом можно применять обычный трубчатый теплообменник-конденсатор (рис. 34). Если неконденсирующиеся газы составляют основную часть газового потока, то для улучшения теплопередачи используют трубки, гофрированные с той стороны, где проходит газ, конечно, если конденсирующийся материал не забивает поверхность. В противном случае в трубчатых теплообменниках должны быть предусмотрены устройства, позволяющие легко очищать поверхность с той стороны, с которой контактирует газ. Конденсатор может быть вертикальным и горизонтальным. В горизонтальных аппаратах часто предусматривается возможность наклона, обеспечивающего стекание из трубок. В тех случаях, когда достаточно получить температуры, на 10 градусов или более превышающие максимальную температуру окружающего воздуха, можно использовать теплообменники с воздушным охлаждением (рис. 35).

4.2. Теория и проектирование

При охлаждении многокомпонентной газовой смеси, содержащей обычные неконденсируемые газы, охлаждение смеси сначала происходит за счет конвекции, а теплосодержание передающей поверхности (либо стенка трубки в поверхностном конденсаторе, либо капля или пленка хладоагента в конденсаторе с непосредственным контактом) уменьшается до тех пор, пока газовая фаза не насыщается одним или несколькими из ее конденсируемых компонентов. При дополнительном охлаждении конденсируемые газы должны диффундировать к теплопередающей поверхности, где происходит их конденсация с выделением скрытой теплоты. Начальная точка росы или температура насыщения для каждого компонента может быть определена из кривой зависимости температуры от давления пара для данного компонента при известной величине его мольной доли в парах: $y_A \pi = (p_A)_g$, где y_A — мольная доля компонента A в парах; π — суммарное абсолютное давление газа; $(p_A)_g$ — парциальное давление компонента A в парах. Компонент A начинает конденсироваться, когда температура газа снижается до температуры, при которой компонент A имеет давление пара $p_A = (p_A)_g$.

После начала конденсации температура газа будет понижаться только по мере отвода соответствующего количества тепла и скрытой теплоты, вследствие которого в процессе снижения температуры газ будет оставаться насыщенным компонентом A. Поскольку пары вещества A должны диффундировать к теплопередающей поверхности, процесс контролируется тепло- и массопереносом. В системе, содержащей другие конденсирующиеся компоненты (B, C и т. д.), каждый из этих компонентов начнет конденсироваться тогда, когда газ станет насыщен этим компонентом и для него будет выполняться соотношение парциальных давлений, аналогичное приведенному выше.

Для определения температуры, до которой нужно охладить газ, чтобы достичь после обработки требуемое содержание компонента A, используют следующие уравнения:

$$v_{Aa} = y_{Aa} \text{ и } y_{Aa}\pi = p_{Aa}, \tag{113}$$

где v_{Aa} — допустимая объемная доля компонента A в газовых выбросах; y_{Aa} — допустимая мольная доля компонента A в выбросах; π — абсолютное суммарное давление газа; p_{Aa} — допустимое давление пара компонента A; при этом следует помнить, что концентрация, выражаемая в объемной доле, равна концентрации, выраженной в мольных долях. Необходимая температура газа представляет собой температуру, при которой давление пара компонента A равно величине p_{Aa} на кривой давления пара. В присутствии нескольких конденсируемых компонентов улавливание осуществляется по компоненту, требующему наиболее низкой температуры.

Если конденсатор используется с целью предотвратить образование видимой дымки в атмосфере, то охлаждение следует проводить до достаточно низкой температуры, чтобы при диспергировании газа в холодной атмосфере рабочая линия операции смешивания не пересекала кривую насыщения ни для одного из конденсируемых компонентов [74]. Одним из методов, используемых при этом, является охлаждение подаваемого газа до температуры окружающей атмосферы.

Проектирование поверхностных конденсаторов и конденсаторов с непосредственным контактом основывается на известных современных принципах проектирования химико-технологической аппаратуры, используемой для осушения; рассмотрение этих принципов выходит за пределы руководства по охране окружающей среды. Тем не менее в следующих разделах кратко освещаются основные положения и приводятся соответствующие ссылки на литературу.

4.2.1. Проектирование конденсаторов с непосредственным контактом

В работах [75, 76] описаны точные методы, позволяющие выбирать размеры конденсаторов с непосредственным контактом и включающие расчеты тепло- и массопереноса. В работе [75] обсуждается несколько методов; наиболее прост приближенный метод, рассмотренный в работе [77]. Согласно этому методу, температуру поверхности раздела между пленками жидкости и газа на поверхности, где происходит конденсация, принимают такой же, как и температуру в объеме пленки или капли жидкости. Для этого случая справедливы уравнения:

$$Z = (G_G/K'_{OG}a) \int d_{iG}/(i_L - i_G); \tag{114}$$

$$Z_{OG} = G_G/K'_{OG}a, \tag{115}$$

где Z — высота переноса в вертикальной колонне, м; G_G — массовая скорость газа, кг/(с·м); $K'_{OG}a$ — суммарный коэффициент массопереноса в пленке газа, кг конденсированного пара/(с·м²); i_L — энтальпия смеси газ — пар при температуре, равной температуре в массе жидкости, кДж/кг; i_G — энтальпия смеси газ — пар при температуре газа, кДж/кг; Z_{OG} — высота суммарной единицы массопереноса, м.

Для применения вышеприведенных уравнений необходимо иметь значения $K'_{OG}a$ или Z_{OG}. Эти значения зависят от типа и конструкции устройств для контактирования газа и жидкости, поверхностной массовой скорости жидкости G_L и от величины G_G. Их либо определяют экспериментально, либо используют литературные данные; экспериментальное определение может быть проведено при работе как пилотных, так и крупномасштабных промышленных установок. В [78] приведены зависимости величины Z_{OG} от G_G и G_L для колонн с водяным охлаждением и с насадкой из колец Рашига. Дополнительные данные приведены в [76]. Величина интеграла в уравнении (114), представляющая собой требуемое число единиц переноса, определяется с помощью графического или численного интегрирования с использованием данных, описывающих кривую насыщения и рабочую линию конденсатора.

В [79, 80] предложен другой метод расчета, основанный на аналогиях между скоростями теплопередачи и массопереноса; здесь же предложено использовать эквивалентные эмпирические суммарные коэффициенты теплопередачи для насадочных тарельчатых колонн с отражателями, насадочных колонн и распылительных колонн.

4.2.2. Проектирование поверхностных конденсаторов

Поверхностные конденсаторы для обработки концентрированных насыщенных однокомпонентных паров проектируют в соответствии со стандартными инженерными подходами [81, 82], обычными для процессов теплопередачи, где поток теплопередачи, выражаемый в ваттах на 1 м² есть $q/A = U_0\,\Delta t_m$, где Δt_m — среднее значение термической движущей силы между конденсирующимся паром и хладоагентом, К; U_0 — суммарный коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К), представляющий собой сложную величину, в которую входят коэффициенты для пленки с той стороны, где происходит конденсация, для пленки со стороны хладоагента, теплопроводность разделяющей стенки, а также компоненты, позволяющие учитывать возможные помехи теплопередаче.

Однако эти методы проектирования неприменимы, если присутствуют даже относительно небольшие количества неконденсируемого газа. Когда происходит поверхностная конденсация паров из неконденсирующихся газов, необходимы специальные методы, учитывающие массо- и теплопередачу. В [82] рассмотрено

проектирование с использованием метода проб и ошибок, в котором применяются два коэффициента теплопередачи U' и h_g и коэффициент массопереноса K_G.

U' представляет собой парциальный суммарный коэффициент, учитывающий сопротивление пленки конденсата, стенок трубки, сопротивление, связанное с загрязнениями, и сопротивление пленки хладоагента. Коэффициент h_g представляет собой средний коэффициент переноса теплосодержания через пленку газа, а K_G — коэффициент массопереноса пара через пленку газа. Тепловой баланс для элемента площади поверхности dA описывается уравнением:

$$W C_L \, dt_L/da = U' (t_i - t_L) = h_G (t_v - t_i) + \lambda K_G (p_v - p_i), \qquad (116)$$

где W — массовая скорость потока хладоагента; C_L — средняя теплоемкость хладоагента; t_L — температура в массе хладоагента; t_i — температура пленки на поверхности раздела конденсат — пар; t_v — температура в объеме пара; λ — скрытая теплота конденсации пара при температуре насыщения; p_v — парциальное давление пара в газовом потоке; p_i — парциальное давление пара при t_i. Определенные значения t_i задаются вместе с соответствующими значениями p_i, пока не достигается выполнение уравнения баланса. Суммарная площадь теплопередачи A определяется путем графического или численного расчета интеграла

$$A = \int_0^q dq/U' (t_i - t_L). \qquad (117)$$

Коэффициент массопереноса K_G определяется аналогично коэффициенту теплопередачи заменой безразмерных членов

$(K_G p_{nm}/G)(\mu_v/\rho_v D_v)^{2/3}$ на $(h_G/C_{pv}G)(C_p\mu/k_v)^{2/3}$,

где p_{nm} — среднее логарифмическое значение давления неконденсирующихся паров на поверхности раздела газ — конденсат и давления пара в основной массе газового потока; G — поверхностная массовая скорость газа; $\mu_v/\rho_v D_v$ — число Шмидта для парогазового потока; C_{pv} — теплоемкость пара при постоянном давлении; $(C_p, \mu/k_v)$ — число Прандтля для пара.

В работе [84] описана стадийная модификация рассмотренного выше метода, включающая табличный способ расчета и позволяющая отказаться от использования метода проб и ошибок. Там же описываются некоторые другие способы расчета. В работах [85—87] обсуждаются методы проектирования аппаратуры для парциальной конденсации паров.

4.2.3. Некоторые проблемы — образование тумана

В предыдущих разделах (4.2.1 и 4.2.2) были рассмотрены методы проектирования конденсаторов с непосредственным контактом и с поверхностным охлаждением. В них используются значения

скоростей теплопередачи и массопереноса. Если газ необходимо охладить до температуры, лежащей на 40—50 К ниже точки росы, чтобы достичь требуемого удаления загрязняющих веществ, то в процессе конденсации в массе газового потока может начаться образование тумана. Размеры частиц этого тумана составляют обычно 1,0 мкм или еще меньше, что затрудняет улавливание. Туман образуется тогда, когда скорость теплопередачи значительно превышает скорость массопереноса и основная часть газа охлаждается до температуры, лежащей значительно ниже точки росы конденсируемого пара. В паре затем возникают центры конденсации и начинается процесс конденсации капель в основной массе газового потока еще до того, как пар достигнет холодной поверхности. В конденсаторах с непосредственным контактом туман образуется редко, поскольку масса газа находится очень близко к холодным теплопроводящим поверхностям (капли или пленки жидкости). Образование тумана в поверхностных конденсаторах можно предсказать путем расчета скоростей тепло- и массопередачи в процессе прохождения газа через конденсатор. Если масса газового потока при данной температуре становится пересыщенной, то образование тумана вероятно. Для предотвращения тумана следует использовать конденсацию с непосредственным контактом. Другой метод состоит в том, чтобы заранее вызвать образование тумана и удалить его с помощью соответствующего устройства (электрофильтр, скруббер Вентури, соответствующие фильтры — см. главы 10—12).

Глава 8

ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ

Дожигание представляет собой метод очистки газов путем термического окисления углеводородных компонентов до CO_2 и H_2O. Это определение полностью может быть отнесено и к жидким отходам. В ходе процесса другие компоненты газовой смеси, например, галоген- и серусодержащие органические соединения, также претерпевают химические изменения и в новой форме могут эффективно удаляться или извлекаться из газовых потоков. С точки зрения охраны окружающей среды очистка газов методом дожигания обеспечивает требуемую чистоту выбросов в атмосферу с минимальным содержанием непрореагировавших углеводородов, оксидов азота и серы, галогенов и других органических соединений. В данной главе рассматривается практическое использование метода термического окисления для эффективного контроля за чистотой газовых выбросов; основное внимание уделено использованию теоретических положений в конкретной практике инженерного проектирования.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

С наступлением в промышленности «века углеводородов» проблема очистки газовых выбросов и жидких органических стоков, содержащих углеводороды, стала весьма важной во всем мире. Процессы очистки включают химические (термическое окисление, абсорбцию) и физические (адсорбция, электростатическое осаждение) методы, которые широко обсуждаются в этой книге.

С экономической точки зрения очистка методом дожигания на месте не должна рассматриваться как стадия, снижающая экономичность всего процесса, поскольку вовлечение углеводородных компонентов в процесс горения позволяет получить дополнительное тепло и делает технологию более эффективной. Современные устройства должны обеспечивать эффективную переработку всех типов выбросов (газовые потоки, жидкости), содержащих углеводороды и органические соединения, при условии минимального потребления энергии и возможно большей экономической эффективности.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Система термического окисления, или дожигания, должна в полной мере соответствовать условиям конкретного производства, в противном случае проблемы взрывоопасности, сопряжения с основной технологией и технического обслуживания лишь создают дополнительные трудности. При правильном проектировании и подборе оптимального метода использования теплоты сгорания отходящих газов система становится безопасной, надежной и экономически эффективной.

2.1. Химия процесса горения

Теоретические основы этой проблемы подробно обсуждаются в других главах настоящего издания.

2.2. Основные параметры проектирования

2.2.1. Процесс термического окисления

На стадии проектирования системы термического окисления следует учитывать основные характеристики работы источника газового потока, включая запуск и остановку, а также все возможные отклонения от нормального режима. Для жидких и газообразных потоков используются следующие основные характеристики;

1) природа источника отходов;

2) скорость массопереноса потоком летучих органических соединений;

3) скорость истечения жидких отходов;

4) объем;
5) температура;
6) давление;
7) состав;
8) теплота сгорания потоков, выраженная в процентах от величины нижнего предела воспламенения (% НПВ) или в тепловых единицах на единицу массы или объема потока;
9) содержание кислорода (во входящем топочном газе);
10) содержание конденсирующихся продуктов или аэрозолей;
11) неорганические примеси;
12) характеристики аэрозолей (их размер и состав).

Процесс проектирования обычно усложняется необходимостью учитывать реальные условия эксплуатации, нельзя ориентироваться на некоторый «нормальный» режим. В отдельных случаях, помимо перечисленной, необходима дополнительная информация. Проектировщик должен четко представлять технологию и режимы основного производства со всеми его отклонениями от нормы, только при этом условии система переработки отходящих потоков будет безопасной и технологически совершенной. Например, для топочных газов при обычном режиме работы концентрация углеводородов значительно ниже НПВ, однако на той же печи изменение режима может значительно повысить их концентрацию вплоть до превышения нижнего предела воспламенения. Именно поэтому важно знать причины появления в газовом потоке различных органических соединений.

2.2.2. Скорость отходящих топочных газов

Многие процессы сгорания проектируются без обеспечения системой контроля. За основу расчета берут некую скорость подачи воздуха в топку, при которой в отходящем газе уровень содержания углеводородных компонентов значительно ниже соответствующего НПВ. Однако на практике такой режим реализуется редко. Главной задачей проектировщика является создание процесса с исключением взрывоопасности при минимальной скорости потока и максимально высоком (по отношению к НПВ) содержании органических примесей.

Существенно, чтобы технологически безопасный режим осуществлялся при содержании углеводородов не ниже 25 % относительно НПВ. Дальнейшее повышение этого показателя невозможно без постоянного контроля за их содержанием в потоке.

2.2.3. Уровни концентраций углеводородов в потоках

При проектировании конструкций топок и дымоходов особенно важно обеспечить условия, при которых максимальное количество углеводородов в топочном газе без потерь подается на стадию термического окисления. Неоднократно отмечено, что часто возникают карманы и емкости, в которых концентрируются органи-

ческие компоненты газового потока. В этих случаях взрывоопасность резко возрастает, так как концентрация этих компонентов может превысить уровень, соответствующий нижнему пределу воспламенения (НПВ). Аналогичная ситуация может возникать при наличии в потоке органических жидкостей, плотность паров которых превышает плотность воздуха. Тогда их концентрация сильно возрастает в нижней части печей и других емкостей.

Там, где это возможно, технологическое оборудование должно работать при слабом разрежении по отношению к атмосфере во избежание утечки топочных дымов.

Характеристики газового потока, прежде всего его скорость и содержание углеводородов, во многом обеспечивают экономичность последующей стадии термического окисления. Ниже показана связь этих величин с дополнительным количеством топлива, необходимого для проведения термического окисления топочного газа с исходной температурой 38 °С в камере сгорания при 750 °С:

Содержание углеводородов, % к НВП	2,5	25	40
Скорость потока, м³/мин	900	90	56
Дополнительная потребность в топливе, 10^{12} ккал	3,75	0,20	0,075

Из приведенных данных видно, что значительное снижение затрат на строительство и обслуживание установок термического окисления может достигаться при уменьшении скорости потока топочных газов и при обеспечении максимального по отношению к НПВ содержания углеводородов, допустимого из соображений взрывобезопасности.

2.2.4. Дополнительные характеристики отходящих потоков

В случае периодического изменения состава топочных газов или органических жидких стоков для более эффективной и экономичной обработки целесообразно в технологической цепи иметь несколько отдельных блоков термического окисления. Наиболее характерным примером являются композиции, в состав которых входят галогены и неорганические соединения. Использование повышенных температур обеспечивает сдвиг равновесия реакции в сторону образования конечных продуктов — кислот, однако для неорганических соединений нужны более низкие температуры, чтобы предотвратить их плавление. Расплавы приводят к ускоренной порче облицовки и осаждаются на стенках оборудования.

3. СИСТЕМЫ ДОЖИГАНИЯ

3.1. Основные принципы

Системы дожигания являются ключевыми элементами эффективной технологии. Их принципиальное совершенствование возможно только на основе полной научной информации.

3.2. Конструирование отдельных элементов

3.2.1. Горелки

Оптимальная конструкция горелки и ее характеристики (в том числе минимальные и максимальные значения скорости истечения) определяются предельными скоростями подачи топочных газов, содержанием в них углеводородов и температурой. Для многих непрерывных процессов эти параметры неизменны, что упрощает проектирование. В случае периодических процессов или при частом изменении типа топочных газов, их температуры и скорости требуется применять горелки усложненного типа.

При использовании для осуществления процесса горения кислорода газового потока (так называемый «внутренний воздух») обеспечивается более экономное расходование топлива. Такой способ на 30 % экономичнее систем с подачей сжатого воздуха в том случае, когда кислорода в газовой смеси недостаточно. При проектировании необходимо учитывать разбавление газовой смеси продуктами сгорания, в первую очередь CO_2 и H_2O.

Предварительный нагрев вводимого потока также снижает расход топлива. Однако предельные температуры в этом случае определяются требованием сохранности оборудования и предотвращения преждевременного воспламенения смеси до ее попадания в камеру сгорания. Предварительный прогрев газовой смеси может сильно изменять пределы воспламенения. Опасность перегрева смеси особенно возрастает при высоком содержании углеводородов (близком к НПВ), при этом преждевременная вспышка сопровождается распространением пламени по трубопроводам к топкам. При наличии дистанционного контроля и управления предусматривается автоматическое отсечение места воспламенения от основных объемов.

Некоторые топочные газы взрывоопасны или имеют содержание углеводородов, превышающее верхний предел воспламенения (ВПВ). Эти газы обрабатываются тремя основными способами:

1) подачей в горелки по трубопроводам в качестве горючих газов;

2) смешиванием в горелке с воздухом таким образом, чтобы сумма скоростей подачи воздуха и газа превышала скорость распространения пламени по подающим трубопроводам;

3) разбавлением воздухом до безопасных концентраций перед подачей в горелку.

3.2.2. Жидкие отходы

Использование жидких органических отходов в качестве топлива для системы термического окисления позволяет резко сократить потребность в нефти или газе. Это обеспечивает большую устой-

чивость производства (независимость от внешних источников углеводородного топлива), экономичность и быструю окупаемость очистных систем термического окисления.

3.2.3. Отходящие потоки различной природы

На практике часто возникают ситуации, когда различные по природе и составу отходящие потоки (газы, жидкости) не могут перерабатываться в однотипных системах сжигания. В этих случаях целесообразно применять специальные конструкции, обеспечивающие полное использование теплоты сгорания компонентов отдельных потоков.

3.2.4. Состав потока

Глубина конверсии галогенсодержащих соединений растет с повышением температуры. Оптимизация режима существенно зависит от типа конструкции, например использование камеры предварительного воспламенения обеспечивает воспламенение смеси выше 1100 °С; более низкая температура в основной камере сгорания дает необходимую степень превращения. Следует иметь в виду, что наличие галогеноводородных кислот повышает точку росы и для предотвращения коррозии металлических поверхностей температура кислых дымов не должна быть ниже ~175 °С, что предотвращает конденсацию кислот. Из газового потока кислоты выделяют методом абсорбционной очистки. Другой проблемой является предотвращение отложения расплавленных неорганических солей на поверхности камер, что приводит к быстрому разрушению футеровки. Особенно часто это наблюдается для восходящих газовых потоков. Оксиды металлов, карбонаты и соединения кремния могут быть переведены в твердое состояние быстрым охлаждением после камеры сгорания. Серуорганические соединения в ходе окисления переводятся в SO_2, очистка газового потока от сернистого газа осуществляется стандартными способами.

После камеры сгорания в технологической цепи обычно предусматриваются теплообменники и системы выделения необходимых компонентов (твердые соли, кислоты, оксиды азота и серы) перед окончательным выбросом в атмосферу.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СИСТЕМЫ ДОЖИГАНИЯ

4.1. Инженерное обеспечение

Совершенствование этих устройств предполагает широкий набор инженерных решений и проводится в соответствии с долговременными планами по совершенствованию технологии. В ком-

плексе многих вопросов особенно следует выделить повышение эффективности камер сгорания и разработку методов регулирования.

4.2. Типы горелок

4.2.1. Газовые горелки

При использовании газа в качестве топлива основное требование заключается в создании с помощью компрессоров или другого оборудования в газовой магистрали давления, достаточного для прокачивания потока через расходомеры и горелку.

4.2.2. Горелки с регулируемой подачей топлива

Традиционные горелки такого типа предполагают в качестве дополнительного устройства компрессор или вентилятор для подачи сжатого воздуха в измерительный прибор и самую горелку. При использовании в качестве горючего материала топочных газов необходимо предусматривать стадию предварительной очистки от конденсирующихся продуктов и мелкодисперсных частиц, а также устройства для поддержания постоянного состава горючей смеси. Необходимый для поддержания горения воздух подается по специальной магистрали.

4.2.3. V-образные камеры сгорания

Камеры такого типа обеспечивают повышенную теплостойкость футеровки при прохождении горячих газов. Необходимые для поддержания устойчивого горения газ и сжатый воздух подаются в точку разделения потоков. Подача воздуха обычно ведется со скоростью 600—900 м/мин, что обеспечивает полноту сгорания углеводородов в топочном газе. Основным требованием следует считать автоматическое регулирование подачи горючего газа и воздуха в соответствии с изменением состава топочного газа.

4.2.4. Многоструйные горелки

Многофорсуночная конструкция включает несколько трубок Вентури, за каждой из которых располагается газовая горелка. Процесс горения происходит в расширенной части трубки, необходимый кислород поступает вместе с топочными газами или подается из специальной сети. Горячие газы после этого направляются в камеру высокотемпературного воспламенения со специальной футеровкой стенок огнеупорными материалами. При достаточном количестве кислорода в топочном газе часть его через дозаторы направляется в горелки, в то время как оставшийся поток подается во внешнюю область вокруг горелки для раз-

бавления горячих газов или их охлаждения до необходимой температуры. Разделение потоков регулируется в соответствии с теплотой сгорания и содержанием углеводородов в топочном газе. При увеличении или уменьшении скорости потока топочных газов происходит автоматическое регулирование разделения по двум каналам.

Для поддержания требуемого температурного режима в камере предварительного воспламенения (инициирование процесса окисления) в качестве топлива могут использоваться жидкие органические отходы или нефть. Обычно температура >1100 °С, что обеспечивает необходимое их распыление, испарение и воспламенение перед входом в основную камеру сгорания, где окислительный процесс завершается полностью. Для сжигания в многоструйных горелках могут использоваться топочные газы с высокой теплотворной способностью, например с содержанием углеводородов, состав которых близок к НПВ или попадает в область взрыва или выше верхнего взрывного предела. Топочные газы подаются к горелкам по отдельным газовым сетям. В случае необходимости газа подводится к горелкам по газовой магистрали. Таким образом, во многих случаях топочные газы с высоким содержанием углеводородов могут заменять природный газ в качестве топлива. Однако при этом следует строго следить за очисткой топочного газа от взвешенных твердых частиц и конденсируемых продуктов, устанавливать дополнительное оборудование для обеспечения нужного давления и предусматривать систему блокировки отдельных объемов для предотвращения распространения вспышки по газовым сетям.

4.2.5. Горелки с предварительным смешением

В этом случае в устройстве обеспечивается смешение топочных газов, обычного топлива и жидких органических отходов. Большим преимуществом горелок подобного типа является возможность точной дозировки отдельных компонентов. Правильный подбор условий позволяет обеспечить состав, близкий к стехиометрическому, полноту сгорания и выброс газов в атмосферу с минимальным содержанием непрореагировавших веществ. Недостатком этих устройств можно считать трудности чистки и профилактики каналов горелок и повышенную энергоемкость из-за необходимости прокачивания смесей по трубопроводам и каналам.

4.2.6. Форсунки с использованием в качестве топлив нефти или жидких органических отходов

На практике часто возникает необходимость замены газа нефтью, горючими органическими отходами или углеводородным сырьем различной природы. Наиболее эффективно подавать их в камеру

предварительного воспламенения через специальные форсунки, что обеспечивает их полное и быстрое сжигание.

Высокая степень распыления этих продуктов, даже при высокой вязкости, достигается благодаря форсункам, работающим под воздействием высокого избыточного давления сжатого воздуха или пара (5,6—7 ат). Несмешивающиеся жидкости подаются в форсунку с помощью сжатого воздуха или пара по отдельным каналам. В этом случае определяющий фактор — строгое дозирование, что достигается специальной конструкцией головки форсунки. Конструкция должна быть удобной для смены форсунки, обслуживания и профилактики.

Использование форсунок с низким избыточным давлением (~0,07 ат) требует гораздо большего расхода воздуха и не обеспечивает необходимой дисперсности частиц, что снижает эффективность контакта топлива с воздухом. Часто приходится разжижать вязкие топлива добавкой жидких углеводородов.

4.3. Система контроля

Система состоит из трех основных элементов: системы обеспечения безопасности, системы температурного контроля, системы оперативного регулирования процессов сжигания, включая характеристики входящих и исходящих потоков. Их совокупность представляет единый комплекс автоматического регулирования.

При работе со взрывоопасными смесями вероятность взрыва растет экспоненциально относительно объемов оборудования. Поскольку в технологическом комплексе термического окисления такие объемы значительны (исходная топка, система дымоходов, камеры системы сжигания отходящего топочного газа), в этом случае необходимо в обязательном порядке принимать меры по предотвращению взрыва. Главные системы контроля рассмотрены ниже.

4.3.1. Система безопасности

Методы контроля в значительной мере определяются типом основного сжигающего устройства. Оптимальная система контроля позволяет обеспечить соответствие требованиям законодательства и экономическую эффективность.

Большинство описываемых систем сжигания после запуска обслуживается минимальным количеством персонала, именно поэтому система контроля должна четко фиксировать отказ (или выход за пределы допустимых параметров) основных блоков. Поэтому система контроля не может быть простой, однако ее сложность и повышенная стоимость компенсируется тем, что обеспечиваются безопасность оборудования и персонала, надежность в работе, а также снижаются расходы на обслуживание. Контроль предполагает учет следующих основных стадий. До

пуска устройства необходимо обеспечить закрытие всех шиберов и клапанов, регулирующих подачу топлива. Это предполагает использование автоматических устройств, причем при собственной системе блокировки — невозможность подачи топлива до полной очистки системы продувкой. В большинстве случаев взрывобезопасность достигается регулированием силы тяги в топке, т. е. топочный газ разбавляется воздухом до уровня безопасной концентрации углеводородов. До запуска продувка ведется чистым воздухом, в рабочем режиме автоматика регулирует подачу воздуха в топку — увеличение подачи происходит при повышении температуры выше допустимого значения; при распространении пламени по газовой магистрали осуществляется автоматическое отсечение камеры окисления от остальных объемов. Надежность этих систем во многом зависит от качества датчиков давления и скорости потоков. Система блокировки должна обеспечивать остановку поддува в топку при отклонении от режима.

Безопасность процесса определяется также текущим контролем за давлением в линиях подачи топлива к форсункам и полнотой его распыления. При выходе параметров системы сжигания из допустимых пределов прекращается подача топлива и новое включение происходит лишь после продувки рабочих объемов.

Система контроля должна предусматривать предельные значения параметров на каждой из последовательных операций, при их нарушении должна даваться полная информация о месте повреждения и типе профилактики или ремонта.

4.3.2. Контроль за температурным режимом

Перегрев камеры сгорания происходит обычно из-за высокого содержания углеводородов во входящем топочном газе. В этом случае специальное устройство осуществляет сброс входящего газа из камеры окисления и при необходимости проводится ее продувка воздухом. Дальнейшее включение производится автоматически.

4.3.3. Сочленение системы сгорания с основным процессом

Конструкторское обеспечение стыковки параметров системы термического окисления и основного процесса определяется прежде всего характеристикой топочного газа (раздел 2.2.1). В связи с этим отходящий топочный газ классифицируется следующим образом:

1. Дымы с низкой теплотой сгорания; содержание углеводородов не превышает 25 % НПВ при всех режимах;

2. Дымы с высокой теплотой сгорания, содержание углеводородов в интервале 25—40 % НПВ;

3. Взрывоопасные топочные газы: содержание углеводородов от 40 до 100 % НПВ, в области взрыва и превышающих верхний предел воспламенения (ВПВ);

4. Дымы с содержанием углеводородов, значительно превышающим ВПВ. Они могут служить источником тепла и заменять топливный газ.

5. Жидкие органические отходы.

6. Возможные сочетания вышеуказанных типов.

4.3.3.1. Дымы с низкой теплотой сгорания. В этом случае топка непосредственно связана с устройством термического окисления. При проектировании предусматриваются стандартные способы обеспечения бесперебойной работы — предотвращение конденсации органических соединений и осаждения твердых частиц из потока, возможные методы предотвращения распространения пламени от камеры сгорания к топке за счет отложения горючих веществ в дымоходах.

4.3.3.2. Дымы с высокой теплотой сгорания. Главным при проектировании является такое конструктивное решение, при котором полностью исключается возможность образования локальных концентраций углеводородов, превышающих предел воспламенения. В противном случае возможна вспышка и распространение пламени в направлении к топке. Если такая ситуация возникает, то система автоматического контроля возвращает устройство в безопасный режим. Это достигается максимально возможной скоростью подачи воздуха в топку, полным открыванием шиберов и заслонок, системой блокировки топки, открытием аварийных сбрасывающих клапанов, прекращением нагрева и отключением потока топлива от горелок.

В такой ситуации система термического окисления или отсекается от источника топочных газов и переводится на аварийный режим, или полностью останавливается до перевода всей системы в безопасное состояние с последующим запуском.

4.3.3.3. Взрывоопасные топочные газы. Обычно такие дымы разбавляются воздухом до уровня безопасных концентраций углеводородов. Такие смеси экономически целесообразно использовать в качестве топлива. Топочный газ по специальным магистралям подается к распределительным патрубкам и горелкам, конструкция которых обеспечивает смешение с воздухом и стабильный режим работы.

4.3.3.4. Органическое топливо. Принципы инженерного проектирования аналогичны решениям для устройств, работающих на газе. Следует иметь в виду возможность конденсации паров на стенках оборудования и создание локальных высоких концентраций, что может дать вспышку вне системы термического окисления и последующее распространение пламени. Наличие кислорода в газовом потоке сильно увеличивает вероятность вспышки.

4.3.3.5. Жидкие отходы, содержащие органические соединения. Обычно в этом случае не возникает специальных проблем и проектирование может проводиться с ранее указанными рекомендациями.

Следует отметить, что для топочных газов любого состава нельзя на стадии проектирования использовать некоторые «средние» показатели, поскольку даже небольшое отклонение от заданного режима приводит к изменению скорости потока и содержания в нем углеводородов. Надежная и эффективная система контроля позволяет свести на нет неточность некоторых закладываемых параметров. В особых случаях целесообразно проводить практические испытания технологических узлов.

4.4. Устройство камер сгорания

Конструкция камеры сгорания предусматривает следующие необходимые элементы: линии введения всех необходимых газовых потоков, устройство для инициирования процесса (форкамера) и для смешивания горячих газов с воздухом и топочными газами с низкой теплотой сгорания. Геометрия конструкции камеры должна давать возможность удерживать влажные газы при заданной температуре в течение времени, требуемого для завершения процесса окисления, необходимы также система контроля по основным параметрам и система взрывобезопасности.

4.4.1. Взаимодействие пламени горелки с топочным газом

Существует неправильное мнение о том, что непосредственный контакт пламени с потоком топочного газа приводит к разрушению углеводородов. В действительности контакт с пламенем не является определяющим для всего процесса. В камере предварительного воспламенения (форкамера) при контакте с пламенем происходит разогрев газовой смеси. После этого, попадая в камеру сгорания (вне контакта с пламенем горелки), топочный газ смешивается с кислородом и на этом этапе происходит химический процесс окисления органических соединений, причем кинетика определяется температурой и временем — это ключевые факторы для полного завершения реакции. Поэтому термин «термическое окисление» наиболее точно передает суть процесса и назначение основной камеры.

4.4.2. Температура. Время удержания. Смешение газовых потоков

Температурный интервал 650—760 °С является тем нижним пределом, при котором в камере термического окисления за практически приемлемое время («время удержания») достигается необходимая степень превращения органических соединений. Поскольку продолжительность удержания резко возрастает от долей секунды до минут при снижении температуры, требуется обеспечение полного смешения газов внутри камеры для получения максимальной трансформации углеводородов при минимальном размере камеры термического окисления. При проектировании нужно использовать некоторые дополнительные соображения:

1. Повышение температуры уменьшает время удержания, однако при этом возрастает потребление топлива, снижается надежность функционирования теплообменников и возрастает вероятность протекания побочных реакций с образованием нежелательных продуктов, например NO_x.

2. Плохое смешение газов в камере повышает время удержания, поскольку в этом случае кислород локально быстро вырабатывается и окисление переходит из кинетического в диффузионно-контролируемый режим. Плохое перемешивание приводит к неполному прогреву смеси и снижению скорости реакции.

3. Присутствие аэрозолей требует увеличения времени пребывания газов в камере окисления.

4. Каждое органическое соединение имеет характерную величину самовозгорания и индивидуальное значение константы скорости, что определяет конкретное время удержания для различных соединений и их смесей.

4.4.3. Степень превращения

Степень превращения является относительной величиной и применительно к реакции термического окисления дымов она недостаточно точно определена. Для дымов с высоким содержанием органических соединений достигается большая степень превращения; соответственно для дымов с меньшим содержанием органических компонентов степень превращения меньше. Рассмотрим конкретный пример.

Допустим, устройство термического окисления способно окислять углеводороды топочного газа до содержания 10 млн$^{-1}$ непрореагировавших углеводородов в выходящем из камеры потоке. В этом случае для подаваемого топочного газа с исходным содержанием углеводородов 10 000 млн$^{-1}$ степень превращения составит 99,9 %, в то время как для потока с 100 млн$^{-1}$ — только 90,0 %. Таким образом, с точки зрения чистоты выбросов главным показателем необходимо считать абсолютную массу продуктов, выбрасываемых в атмосферу, как степень превращения.

4.4.4. Контроль температуры в камере сгорания

Правильность показаний датчика температуры обеспечивается полным смешением газов и равномерностью распределения температуры. Датчик связан с устройствами для регулирования подачи топлива с учетом его теплоты сгорания. Правильный контроль температуры также способствует поддержанию оптимального температурного режима, обеспечивающего необходимую полноту переработки углеводородов.

4.5. Оборудование для прокачки газов

Система термического окисления предполагает контролируемые по скорости потоки. Для этого используются вентиляторы, которые устанавливают в газовой линии до или после камеры терми-

ческого окисления. В некоторых случаях необходимая скорость газового потока создается в результате разрежения топочного газа, сжатого на предшествующих этапах.

4.5.1. Принудительная тяга

После термического окисления топочные газы имеют достаточную для выброса чистоту. Перед выбросом в атмосферу они проходят систему теплообменников, однако и после этого их температура (около 175 °С) выше, чем неочищенных топочных газов. Тем не менее разница температур не может дать достаточной тяги; для принудительной тяги необходимо устанавливать мощный вентилятор и соответствующий привод. Принудительная тяга с вытяжным вентилятором сопровождается подсосом воздуха. Это разбавляет газовый поток и уменьшает содержание вредных примесей (например, HCN), но в то же время увеличивает энергоемкость. Имеются нагнетающие вентиляторы для обработки газов, содержащих аэрозоли и конденсирующиеся продукты, но они требуют постоянной очистки и профилактики.

4.5.2. Взаимоблокировка вентиляторов

В условиях пуска и остановки система вентиляторов, обеспечивающих необходимые скорости всех газовых потоков, включается и выключается соответственно в первую и последнюю очередь. Поэтому безопасность работы системы термического окисления определяется качеством и надежностью вентиляторов. Для их остановки при нарушении потоков должна использоваться электрическая и механическая блокировка.

4.6. Футеровка огнестойких поверхностей

В системе термического окисления можно выделить четыре основные зоны, для которых требуется специальная проработка проблемы футеровки при проектировании.

4.6.1. Вход в устройство термического окисления

В некоторых случаях приходится использовать топочные газы при высоких температурах, решая при этом проблему термоизоляции. При внутренней облицовке входного отверстия сводится к минимуму проблема компенсационных температурных швов (сочленений). В то же время при использовании дымов с конденсирующимися компонентами применение внешней облицовки с расширяющимися швами более целесообразно по сравнению с внутренней облицовкой, отличающейся сложностью в эксплуатации.

4.6.2. Камера предварительного воспламенения

Для камеры воспламенения и зоны горения необходимо предусматривать высокоэффективные футеровки. Это наиболее важно в случае камер с использованием в качестве топлива жидких органических отходов или нефти, так как в них требуется распыление вязкого топлива на капли и испарение. Неправильное соотношение компонентов в зоне сгорания может привести к резкому сокращению срока эксплуатации облицовки.

4.6.3. Переход к основной камере окисления

Область, в которой горячие газы камеры воспламенения смешиваются с дозированным потоком топочных газов, испытывает сильный температурный шок. Футеровка должна производиться качественным изолирующим материалом с небольшим коэффициентом теплового расширения и низкой пористостью.

4.6.4. Камера окисления

На этом этапе облицовка должна обеспечивать протекание процесса при постоянной высокой температуре, т. е. материал прежде всего должен быть таким, чтобы потери тепла через стенки камеры были минимальными. Дополнительные требования к облицовке: она не должна крошиться под действием горячего газового потока, быть устойчивой к термошоку и не образовывать эвтектических смесей с неорганическими солями газового потока, которые могут плавиться при рабочей температуре камеры окисления.

5. ПРОЦЕССЫ ТЕПЛООБМЕНА С ЦЕЛЬЮ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛА

Отходящие высокотемпературные газы представляют собой значительный энергосберегающий ресурс. Например, тепло топочного газа (поток 90 м³/мин при температуре 760 °С) эквивалентно энергии потока пара, подаваемого со скоростью 450—500 кг/ч при избыточном давлении 7 ат. Расчет показывает, что при затратах 6 долл. на 500 кг пара и 8000 рабочих часов в год такое количество тепла стоит около 50 000 долл. в год или даже более. Большинство предприятий, сталкивающихся с проблемой выброса в атмосферу углеводородов и необходимостью контроля за чистотой окружающей среды, не представляют себе в полной мере, насколько эффективны методы термического окисления с точки зрения экономии топлива. Способы утилизации тепла определяются характером процесса и требованиями технологии.

5.1. Теплообменники

В теплообменнике горячие газы после термического окисления используют обычно для предварительного нагрева поступающих топочных дымов. Эффективность теплообмена (и в итоге выбор

типа теплообменника) определяется содержанием углеводородов (% НПВ) и температурой топочных газов. С увеличением концентрации углеводородов и/или с повышением температуры максимально допустимая эффективность теплообмена (без учета перегрева) снижается, благодаря чему в итоге уменьшаются капитальные затраты и текущие расходы.

Ниже приведены соответствующие данные:

Содержание углеводородов, % к НПВ	2	25	40
Максимальная степень теплообмена *, %:			
при 38 °С	91	54	26
» 200 °С	88	40	4

* Сжигание при 760 °С без минимизации скорости сгорания.

Таким образом, эффективность предварительного нагрева топочного дыма ограничена даже при высокой теплоте сгорания или исходной температуре. В связи с этим следует изыскивать для утилизации тепла технические устройства.

С практической точки зрения при минимальной скорости сгорания, обеспечивающей стабильность работы системы, происходит дальнейшее снижение максимально допустимой эффективности теплообмена. В случае, когда уровень концентраций углеводородов относительно НПВ сильно меняется по ходу процесса, предусматривается дополнительный путь прохождения части газового потока мимо теплообменника. Это делают для обеспечения максимального теплообмена при низких концентрациях углеводородов и для перегрева смеси при высоких значениях НПВ (в процентах). Во многоходовых кожуховых и трубчатых теплообменниках эффективность теплопереноса составляет около 80 %. При использовании вращающихся лопастных рекуперативных теплообменников эффективность равна 85 % при одновременном падении давления. При использовании таких устройств необходимо предотвратить смешение чистого газа со входящим топочным газом, поскольку при таком смешении сильно возрастет загрязненность выброса в атмосферу.

Следует во всех случаях стараться утилизировать максимум тепла при минимальных затратах на оборудование и расходы по обслуживанию.

В рамках общей технологической схемы можно использовать дополнительные теплообменники после теплообменников, описанных выше. Они могут предназначаться для нагрева входящего воздуха. Ясно, что нужно обеспечить максимальное удержание тепла в системе и выброс газа в атмосферу с минимальной температурой. Единственным ограничением при этом является точка росы агрессивных соединений, вызывающих коррозию металлических поверхностей. С учетом всех указанных факторов, температура сбрасываемого в атмосферу потока составляет примерно 175 °С (если не принимаются специальные меры против коррозии).

5.2. Экономайзеры

Эти устройства целесообразно использовать при необходимости получения пара. При этом значительно снижаются расходы на строительство паровых котлов с дополнительной подачей топлива.

В том случае, когда поступающие в топку газы далеки от точки росы, подаваемую в топку воду можно предварительно нагревать в экономайзере. Возможно также параллельное получение дополнительной электроэнергии и пара с использованием котлов-утилизаторов или турбогенераторов с конденсацией пара, однако это менее эффективно с экономической точки зрения.

5.3. Теплообменники с органическими теплоносителями

Такие устройства создаются при необходимости получать высокую температуру при низком давлении, однако они довольно сложны по конструкции и в эксплуатации.

В заключение следует отметить, что для обеспечения безопасной, надежной, эффективной и экономичной работы системы очистки топочных дымов или жидких органических отходов методом термического окисления необходимо учитывать большое число факторов. Однако использование теплового ресурса отходящих потоков и одновременное обеспечение чистоты выброса позволяет значительно уменьшить общие энергозатраты производства при соблюдении требований экологии. Практика подтверждает отмеченные достоинства этого метода.

Глава 9

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с повышением требований к экологической чистоте производств все больше внимания уделяется развитию химических методов очистки отходящих газовых потоков. Эти методы сами по себе или в совокупности с основанными на других принципах технологии обеспечивают эффективную очистку выбрасываемых в атмосферу газообразных продуктов, надежность всего производства, снижение энергозатрат и себестоимости.

В данной главе подробно рассматриваются методы очистки газовых потоков от NO_x и SO_x из стационарных сжигающих устройств.

Устранение нежелательных компонентов в газах с использованием химических методов означает, что в основе процесса лежит химическая реакция и ее роль является преобладающей по сравне-

нию с процессами адсорбции, абсорбции, конденсации или сжигания. В большинстве случаев, однако, технология сочетает в себе несколько операций и достаточно сложно классифицировать метод очистки в соответствии с перечисленными выше физико-химическими методами. Например, метод очистки газа от SO_2 с использованием извести или известкового молока не приводится здесь в качестве химического, поскольку определяющей операцией является абсорбция на стадии скруббирования. Из этого примера видно, что определение, данное «химическому» методу очистки, неоднозначно и вводится для удобства изложения и необходимости классификации.

В настоящей главе конкретно обсуждаются методы очистки и перспективы их развития применительно к отходящим газам стационарных сжигающих устройств. Вследствие разнообразия топок, котельных и других аналогичных устройств сфера приложения описываемых методов контроля чистоты выбросов очень широка. Специалист в данной области имеет возможность выбрать наиболее оптимальный вариант или найти способы улучшения уже функционирующих конструкций. Общий интерес представляет применимость отдельных методов к конкретным типам загрязняющих выбросов, их универсальность, экономичность, перспектива усовершенствования, увеличение производительности и возможные недостатки.

2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Методы очистки газов от NO_x являются наиболее удачным примером применения химических методов для обеспечения экологической чистоты промышленных выбросов. Особо отмечены два метода: некаталитическое гомогенное восстановление NO_x добавками аммиака и селективный гетерогенно-каталитический процесс восстановления оксидов азота в присутствии NH_3.

2.1. Введение аммиака (некаталитический) процесс

Метод основан на восстановлении NO до N_2 и H_2O в присутствии кислорода и вводимого восстановителя — аммиака (NH_3) и предназначен для очистки отходящих газов систем сжигания от оксидов азота. Процесс описывается следующими брутто-уравнениями [1, 2]:

$$NO + NH_3 + {}^1/_4O_2 \rightarrow N_2 + {}^3/_2H_2O; \quad (1)$$

$$NH_3 + {}^5/_4O_2 \rightarrow NO + {}^3/_2H_2O. \quad (2)$$

Детально механизм восстановления обсуждается в работе [3]. Первая реакция преобладает при температуре газового потока в интервале 880—1000 °С. Начиная с 1100 °С вклад реакции становится существенным и наблюдается нежелательное образо-

вание NO [4]. Таким образом, процесс восстановления очень чувствителен к температуре и наиболее эффективен в достаточно узком температурном интервале 970 ± 50 °С. Данные рис. 1 наглядно демонстрируют связь селективности процесса с изменением температуры [5]. Добавка водорода снижает нижний температурный предел, и таким образом значительно расширяется допустимый температурный интервал. При мольном отношении $H_2 : NH_3 = 2 : 1$ восста-

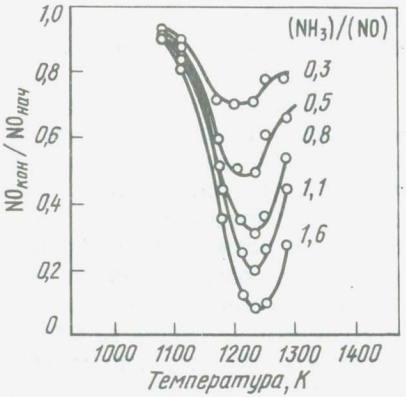


Рис. 1. Влияние температуры на степень восстановления NO при добавках аммиака [5]. Избыток кислорода 1 %; исходное содержание NO : 300 млн⁻¹

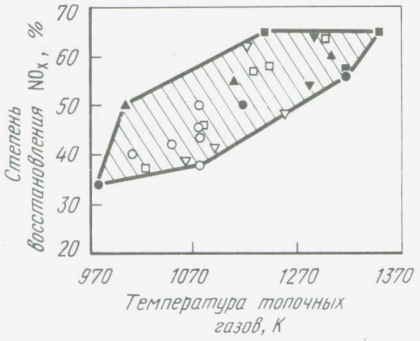


Рис. 2. Характеристики процесса восстановления аммиаком для различных топок

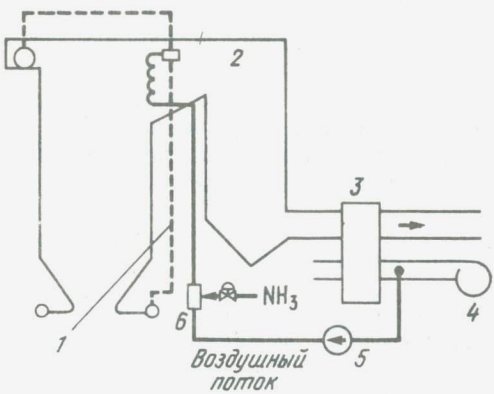


Рис. 3. Схема процесса восстановления оксидов азота аммиаком:

1 — циркуляционная вода для охлаждения сопла; *2* — сопло для ввода аммиака; *3* — воздушный теплообменник; *4* — вентилятор принудительной тяги; *5* — вспомогательный вентилятор для повышения давления; *6* — камера смешения

новление оксидов азота происходит достаточно быстро при температуре около 700 °С.

Очистку газов от оксидов азота описываемым способом можно применять в широком масштабе в различных стационарных сжигающих устройствах [4], например в городских и промышленных котельных и при очистке газов металлургических производств (доменные печи, вагранки). Метод прошел успешную проверку на ряде котельных и промышленных топок в Японии и при очистке газов парогенераторов в США, предназначенных

для повышения нефтеотдачи пластов [6]. На рис. 2 приведена диаграмма, устанавливающая связь температурного режима и степень восстановления оксидов азота в интервале 40—60 % для устройств этого типа [4, 7]. На рис. 3 дана схема процесса очистки топочного газа котельных путем введения аммиака; в данной конструкции сопло для ввода NH_3 расположено в области конвекционного движения потока [8]. В Калифорнии на ряде устройств подтверждена эффективность очистки отходящих газов с точки зрения допустимой чистоты выброса в соответствии с экологическими требованиями. До настоящего времени метод, однако, не опробован для очистки дымов топок, работающих на угле [6].

Степень восстановления оксидов азота определяется следующими факторами:

1. Тип топки, характеристики топлива.
2. Время пребывания газовой смеси в области оптимальной температуры в процессе движения потока.
3. Распределение температуры в топке.
4. Отношение NH_3/NO_x и концентрация NO_x.
5. Перемешивание в потоке.

С практической точки зрения наиболее важно установить место ввода аммиака в газовый поток, чтобы обеспечить максимально быстрое смешивание аммиака (и в случае необходимости H_2) в оптимальном температурном интервале, совпадающем со стационарным режимом топки. Для этого необходимо иметь профиль распределения температуры по потоку при различных мощностях загрузки топлива. Обычно при правильном выборе температурной области для протекания реакции достаточно 0,2—0,3; при содержании оксидов азота в количестве не выше 200 млн$^{-1}$ используется отношение $NH_3 : NO_x = 1{,}5$. При дальнейшем увеличении количества NO_x это отношение уменьшается до 1,0 [4]. Эффективность восстановления возрастает с уменьшением количества кислорода в газовом потоке, однако лишь до определенного уровня в соответствии с уравнением брутто-реакции (1). Следует отметить, что это согласуется с практикой, когда для уменьшения образования оксидов поддерживают небольшой избыток воздуха.

Поскольку данный метод очистки топочных газов находится в стадии развития, необходимо отметить ряд недостатков, нерешенных вопросов и факторов, позволяющих в будущем его усовершенствовать.

1. Необходимо очень точно устанавливать место ввода аммиака в топочный газ, поскольку процесс восстановления NO аммиаком эффективно протекает в узком температурном интервале.
2. Строгие требования к процессу восстановления и зависимость температуры потока от загрузки топлива и его калорийности могут ограничивать мощность сжигающего устройства.
3. Выброс в атмосферу аммиака (обычно не выше 50 млн$^{-1}$) и других побочных продуктов.

4. При сжигании высокосернистых нефтей или углей теплообменник котла может забиваться бисульфатом аммония.

5. Стоимость очистки может превысить затраты на усовершенствование сжигающего устройства.

Большинство указанных недостатков, как было показано экспериментально, может быть устранено путем многофорсуночного ввода аммиака при повышении загрузки топки топливом, путем промывки дымоходов водой и отдува сажи воздухом для предотвращения закупорки газовых магистралей. Главное достоинство метода — возможность снижать концентрацию оксидов азота в топочном дыме на 40—60 % и совместимость с техническими решениями по улучшению режимов сгорания с целью снижения в топочном газе содержания NO_x. Для более глубокой очистки дыма следует устанавливать дополнительное оборудование.

2.2. Метод селективного каталитического восстановления (СКВ)

В мировой практике проблеме очистки топочных газов уделяется большое внимание и разрабатывается несколько направлений. Однако наиболее перспективен «сухой» (без стадии промывки) способ, так как он прост и отличается более низкой стоимостью. Введение стадии абсорбции оксидов растворами резко усложняет технологию вследствие необходимости очистки сточных вод [9, 10]. Успехи в этой области обсуждались на симпозиуме [11—19].

Селективное каталитическое восстановление основано на реакции восстановления оксидов азота аммиаком на поверхности гетерогенного катализатора в присутствии кислорода. Термин «селективный» в данном случае отражает предпочтительное протекание каталитической реакции аммиака с оксидами азота по сравнению с кислородом. В то же время кислород является реагентом в каталитической реакции. Метод СКВ применим в первую очередь к топочным газам в условиях полного сгорания — содержание кислорода в них более 1 % и отходящий газ подвергается химической реакции в окислительных условиях. Ранее описанный процесс некаталитического восстановления (НКВ) применим к топочным газам с высоким процентным содержанием исходного топлива, т. е. когда обеспечиваются восстанавливающие свойства газового потока. Процесс СКВ может быть представлен следующими брутто-уравнениями [9]:

$$2NH_3 + 2NO + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O; \quad (3)$$

$$2NH_3 + NO_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow {}^3/_2N_2 + 3H_2O. \quad (4)$$

Реакция (3) является основной, так как оксид азота NO составляет обычно около 95 % в сумме оксидов азота. В соответствии с этими уравнениями с теоретической точки зрения достаточно

стехиометрического количества аммиака относительно оксидов азота для перевода их в экономически чистые продукты — молекулярный азот (N_2) и H_2O. При мольном отношении $NH_3 : NO_x = 1 : 1$ восстанавливается 80—90 % оксидов азота, и в отходящем газе содержание аммиака не превышает 20 млн$^{-1}$. Метод СКВ используется в широком масштабе для очистки газов городских и промышленных котельных, работающих на газе и нефти [9, 20]. В США и Канаде разновидность метода селективного каталитического восстановления широко используется для очистки хвостовых газов заводов по производству азотной кислоты и других химических производств [21]. В настоящее время в США разрабатывается ряд процессов, призванных наглядно продемонстрировать эффективность метода СКВ для очистки топочных газов при использовании всех типов топлива — газ, уголь, нефть [9, 11, 13].

Эффективность метода СКВ определяется параметрами:

1) система сжигания — вид топлива;
2) состав катализатора;
3) активность катализатора, его селективность и время действия;
4) форма катализатора, конфигурация каталитического реактора;
5) отношение $NH_3 : NO_x$ и концентрация NO_x;
6) температура каталитического реактора;
7) скорость газового потока.

Метод СКВ предусматривает наличие катализатора, каталитического реактора, емкости для хранения аммиака и систему его подачи в газовый поток. Большое сопротивление каталитического реактора приводит к падению давления потока; для его компенсации предусматривается система вентиляторов.

Наиболее эффективно каталитическое восстановление происходит в области 300—450 °С. Для обеспечения именно такой температуры газового потока каталитический реактор располагают между экономайзером котла и теплообменником для подогрева входящего воздуха. Общепринятая схема приведена на рис. 4. От конструкции реактора и типа катализатора зависит качество всего процесса восстановления, что требует детального обсуждения.

Большинство катализаторов формируется на основе диоксида титана (TiO_2) и пентоксида ванадия (V_2O_5). Диоксид титана — удобный носитель и не отравляется SO_3. Пентоксид ванадия промотирует реакцию взаимодействия аммиака и оксидов азота и мало чувствителен к действию SO_x. Композиция катализатора и соотношение составных частей защищены в большинстве случаев патентами [9, 21].

Тип реактора и структура катализатора могут изменяться в широких пределах, однако основным фактором при конструировании является содержание мелкодисперсных частиц в топоч-

ном газе. Для котельных на газе катализатор используют в виде сферических шариков, колец или цилиндров, расположенных слоем на сетчатом поддоне. Для котельных, использующих в качестве топлива нефть или уголь, характерно большое содержание

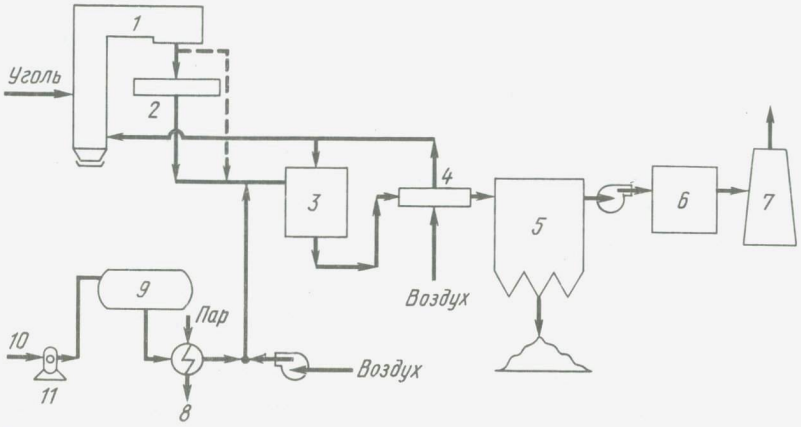


Рис. 4. Схема процесса селективного каталитического восстановления:
1 — топка котла; *2* — экономайзер; *3* — реактор; *4* — теплообменник для нагрева воздуха; *5* — электрофильтр; *6* — блок обессеривания топочного газа; *7* — дымовая труба; *8* — испаритель аммиака; *9* — емкость для хранения аммиака; *10* — выгрузка аммиака с железной дороги или автотранспорта; *11* — компрессор

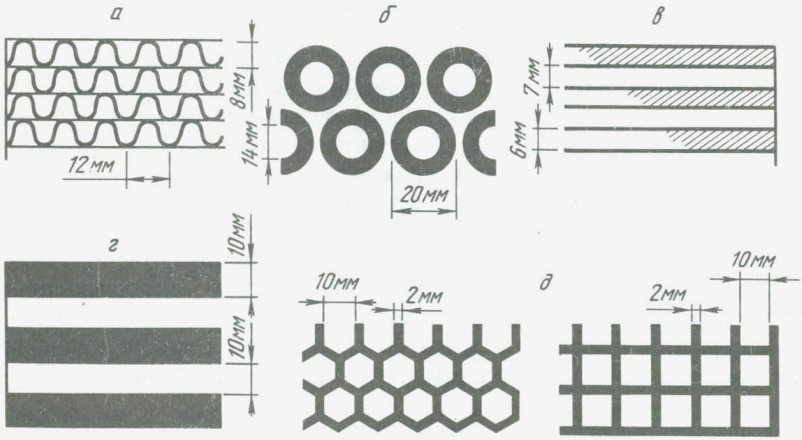


Рис. 5. Типы каталитических ячеек реактора с параллельными каналами для процесса СКВ [20]:
а — металлические сотовые ячейки; *б* — трубчатые; *в* — параллельные каналы; *г* — параллельные пластины; *д* — керамические сотовые ячейки

золы в потоке топочного газа. В этом случае предпочтительны системы с параллельным газовым потоком в каталитической зоне. В этих устройствах топочный дым проходит по открытым каналам, стенки которых параллельны поверхности катализатора. Мелкие частицы остаются в турбулентном потоке, в то время как оксиды

азота вступают в каталитическую реакцию с поверхностью катализатора в результате турбулентности и диффузии. Разновидностью данного типа являются устройства, в которых катализатор удерживается в стенках каналов с помощью специальных сеток или экранов. Типы каталитических ячеек для реакторов с параллельными каналами приведены на рис. 5. Катализатор может

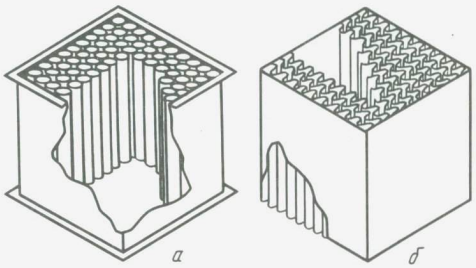


Рис. 6. Конструкция сменных блоков реактора СКВ [20]:
1 — трубчатая конфигурация; *2* — сотовая, с использованием офрированных металлических пластин

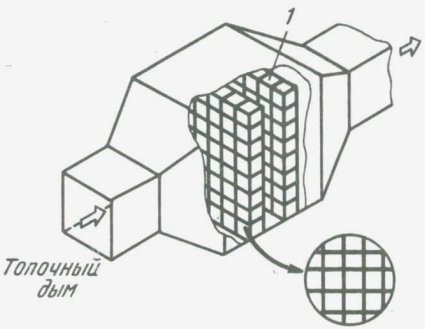


Рис. 7. Реактор СКВ с параллельными потоками газа:
1 — послойное расположение сменных блоков

быть порошкообразным материалом различной дисперсности или закрепляться на поверхности металлических или керамических носителей. Для удобства изготавливают блоки объемом 1 м^3 (рис. 6), которые послойно соединяют в реакторе (рис. 7).

Несмотря на большую работу по совершенствованию реактора и типа катализаторов, некоторые вопросы требуют дальнейшей доработки. Не во всех случаях можно предотвратить отравление катализатора ядами, присутствующими в топочном газе, и предотвратить осаждение крупных частиц золы и сажи на каталитической поверхности. Мелкие частицы размером <1 мкм могут закрывать каталитические центры на поверхности носителя. Особенно важно продлить время работы катализатора и сохранность реактора без закупорки каналов при использовании в качестве топлива угля. Необходимо увеличить продолжительность работы катализатора с 1 до 2 лет при наличии в топочном дыме оксидов серы и сажи.

В методе СКВ эффективность восстановления определяется скоростью потока, мольным отношением аммиак : оксиды азота

и температурой при мольном отношении, равном 1; обычно восстанавливается более 90 % оксидов, содержащихся в исходном дыме. В случае большого отношения степень восстановления увеличивается при одновременном нежелательном увеличении выброса в атмосферу аммиака.

Основной недостаток метода СКВ — образование и осаждение на стенках технологического оборудования твердого сульфата аммония и расплава бисульфата аммония при выходе из каталитического реактора. Эти соединения — $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HSO_4 образуются по реакции вводимого аммиака с SO_3, который получается при сгорании высокосернистых топлив. Особенно трудно избежать осаждения солей в воздушном теплообменнике. Наиболее острой эта проблема является для технологических линий с использованием устройств электростатической очистки топочного газа перед его подачей в каталитический реактор и далее в воздушный теплообменник, когда в качестве топлива применяются нефть и уголь с высоким содержанием серы [9]. Вероятно, частицы золы в турбулентном газовом потоке способствуют механической очистке стенок от солей или аммонийные соли конденсируются на мелкодисперсных частицах и в таком виде выносятся с потоком из теплообменника. Тем не менее в большинстве случаев необходимо предусматривать способы очистки от копоти горячих и холодных внутренних поверхностей оборудования и промывку теплообменника водой для растворения солей. Воду после промывки, как и сточные воды из блока десульфуризации газового потока (ДГП), необходимо очищать от аммиака перед сбросом. В настоящее время разработаны специальные конструкции теплообменников, не допускающие конденсации солей, однако они не введены в практику.

Другими проблемами являются: выбросы в атмосферу аммиака и его соединений, а также иных нежелательных продуктов, например SO_3, необходимость использования дополнительных устройств для очистки потока — блок обессеривания и др., отсутствие надежной аппаратуры для определения количества аммиака в отходящем газе, чувствительность каталитического процесса к температурному режиму и связанные с этим ограничения в загрузке топлива, замена и дезактивация катализатора удобными с точки зрения охраны окружающей среды методами, надежность устройств очистки и их экономическая целесообразность.

Несмотря на это, метод СКВ успешно используют для очистки газов котельных, работающих на нефти и газе; в стадии проектирования находится ряд сжигающих устройств на угле. При необходимости восстановить 80 % или более оксидов азота в топочном газе метод СКВ является единственно возможным. Кроме того, метод предполагает совершенствование; его можно успешно сочетать с методами совершенствования системы сжигания для снижения количества оксидов азота.

2.3. Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ)

В данном методе восстанавливающий агент — аммиак — заменяется другими восстановителями (H_2,CO, углеводороды). Эти восстановители действуют неселективно, поскольку взаимодействуют с кислородом и SO_x газового потока; это взаимодействие идет параллельно с целевой реакцией восстановления оксидов азота, что требует значительного избытка восстановителей [21]. Чтобы обеспечить неселективное каталитическое восстановление, целесообразно проводить сжигание таким образом, чтобы образующийся топочный газ обладал восстанавливающими свойствами [23]. Практически это означает подачу в камеру сжигания топлива и кислорода в количествах, близких к стехиометрическому отношению (так называемая обедненная горючим смесь). В этих условиях CO и непрореагировавшие углеводороды вступают в реакцию каталитического восстановления NO_x и отпадает необходимость в дополнительном введении восстановителя в газовый поток. Такому процессу сжигания аналогичен процесс регулирования степени сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания автомобилей [22, 24]. Перенос технических решений автомобильной промышленности на стационарные сжигающие устройства находятся в стадии начальной разработки [25, 26] и не обсуждается более подробно.

2.4. Облучение потоком электронов

Другой перспективный метод очистки отходящих газов от оксидов азота — стимулирование химических реакций с помощью

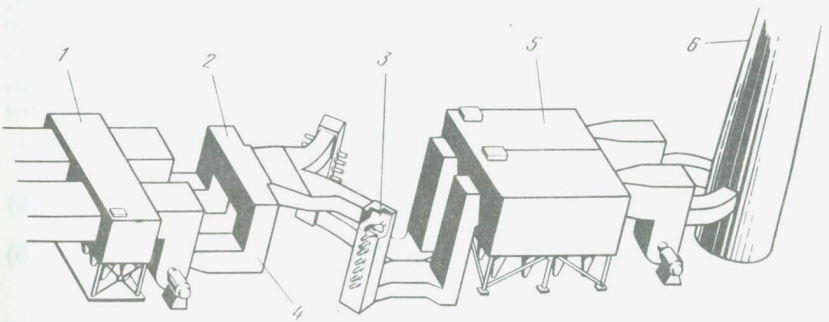


Рис. 8. Схема очистки топочного дыма электронным пучком [23]:
1 — удаление золы; *2* — устройство ввода аммиака; *3* — реактор для восстановления оксидов азота и серы; *4* — устройство температурного контроля потока; *5* — удаление сухих сыпучих продуктов реакции; *6* — газоход для выброса чистого газа

электронного пучка. Метод обеспечивает восстановление NO_x и SO_x в реакции с аммиаком в отсутствие катализатора под действием стимулирующего излучения [27, 28]. Возможность ис-

пользования указанного способа очистки применительно к крупной тепловой станции показана на рис. 8. Первоначально поток топочных газов очищается от золы, затем подается аммиак и газовая смесь облучается в реакторе. В результате аммиак и оксиды превращаются в сухой порошок неорганических солей: $(NH_4)_2\,SO_4$ и $(NH_4)_2\,SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$. В настоящее время нет точного описания химического механизма. После отделения солей горячий топочный газ выбрасывается через дымоход. Пилотная установка, работающая на этом принципе, обеспечивает восстановление 85 % оксидов азота и 95 % оксидов серы в сильно загрязненных топочных газах котельных, использующих нефть в качестве топлива. Метод находится в стадии развития, однако имеет перспективы благодаря высокой эффективности одновременного удаления оксидов азота и серы, а также возможности получения в сухом виде ценного полупродукта для производства удобрений. Экономическую сторону такого способа очистки следует оценить в условиях длительной эксплуатации.

3. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ SO_x

В настоящее время существует несколько методов очистки топочных дымов от оксидов серы с использованием химических превращений. Все методы предполагают предварительную стадию адсобрции SO_2, тем не менее обсуждаются в данной главе, поскольку их основу составляет химическое превращение оксидов серы в новое химическое соединение, выделяемое из газового потока.

3.1. Процесс с использованием $CuO/CuSO_4$

Метод обеспечивает одновременную очистку газов от NO_x и SO_x в присутствии катализатора — оксида меди (CuO), нанесенного на оксид алюминия. Топочный газ подается в реактор с параллельным расположением каналов для прохождения газового потока, заполненных катализатором. Процесс с учетом последовательности операций может быть представлен брутто-уравнениями.

Поглощение оксидов:

$$CuO + {}^1/_2O_2 + SO_2 \rightarrow CuSO_4; \qquad (5)$$

$$2NO + 2NH_4 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{CuSO_4} 2N_2 + 3H_2O. \qquad (6)$$

Регенерация:

$$CuSO_4 + 2H_2 \rightarrow Cu + SO_2 + 2H_2O; \qquad (7)$$

$$Cu + {}^1/_2O_2 \rightarrow CuO. \qquad (8)$$

Топочный газ при 390 °С подается в один из реакторов, где оксид серы взаимодействует с CuO с образованием сульфата меди ($CuSO_4$). Сульфат меди и в меньшей степени оксид меди служат катализаторами процесса восстановления оксидов азота аммиаком. После насыщения реактора $CuSO_4$ топочный газ переключается

на новый реактор, в то время как отработанный подвергается регенерации. В соответствии с уравнением (7) молекулярный водород (H_2) восстанавливает сульфат меди до меди, при этом выходящий из реактора поток содержит достаточное количество SO_2 для получения серной или сернистой кислоты. После окисления меди в оксид меди (CuO) реактор снова готов к поглощению оксидов из потока. В промежутке между стадиями поглощения и регенерации реактор продувается паром до полной отдувки топочного газа или водорода во избежание взрыва. Установка может использоваться также только для выделения оксидов азота (при этом опускается стадия регенерации) или предназначаться для выделения SO_x (при этом в газовый поток не вводится аммиак). В настоящее время в США создается проект городской котельной с одновременным 90 %-ным удалением оксидов азота и серы указанным способом [9].

3.2. Угольное топливо с добавками извести

В связи с необходимостью перевода топочных устройств на угольное топливо возникла потребность в разработке новых методов сжигания, обеспечивающих чистоту выбросов в атмосферу в соответствии с экологическими требованиями [29]. Для уменьшения содержания SO_2 разработаны два способа с применением извести: приготовление гранул из угольной крошки с добавкой извести для использования в колосниковых топках и добавление порошкообразной извести к угольной пыли для использования в топках с форсуночным распылением топлива. Проблема уменьшения количества оксидов серы в топочных газах должна решаться параллельно со снижением в них содержания NO_x. Лабораторные опыты показывают, что меры по снижению концентрации оксидов азота в отходящем дыме (повышенное время пребывания топочного дыма в зоне сгорания и снижение максимальной температуры пламени) также приводят к снижению концентрации SO_2 при введении извести [30]. Реакция связывания SO_2 описывается брутто-уравнением

$$CaCO_3 + {}^1/_2O_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2. \qquad (9)$$

Возможный механизм детально обсуждается в работе [31].

Использование гранул с добавкой извести при отношении Ca : S = 3 : 5 уменьшает концентрацию оксидов серы на 70 % в лабораторных опытах и на 50 % при сжигании в колосниковых топках небольшой мощности [32]. Эти показатели несколько ниже, чем для традиционной очистки газов от SO_2 методом промывки, однако если учесть простоту и широкое распространение угольных топок, то этот метод имеет значительные перспективы. Дальнейшее развитие метода предполагает усовершенствование процесса приготовления гранул, повышение их механической прочности, а также детальное изучение процесса их сгорания.

Хорошие результаты получены при добавках извести к угольной пыли в топках форсуночного типа [33]. Данные, полученные на пилотной установке, показали снижение на 80 % содержания оксидов серы в топочном дыме при отношении Ca : S = 3 : 1 [34]. Высокий эффект обусловлен повышенной подачей топлива по отношению к воздуху и снижением максимальной температуры пламени, что одновременно обеспечило хороший показатель по содержанию оксидов азота в отходящем потоке.

Для двух приведенных методов введения в топку извести требуется получение более полной информации в следующих областях: эффективность связывания оксидов серы в зависимости от типа угля, типа известковой добавки и ее количества; конструкция топки и условия эксплуатации; вопросы шлакообразования; засорение топки и забивка дымоходов, сбор твердых отходов и их утилизация. Перспективность этого метода во многом определяется его эффективностью при большей простоте и меньших капиталовложениях по сравнению с традиционной промывкой топочного газа в скрубберах.

3.3. Введение сухого сорбента

Сухой сорбент вводят методом, аналогичным изложенному в предыдущем разделе, при этом концентрацию SO_2 в топочном газе можно снизить на 50 %. Сухой щелочной агент вдувается под дав-

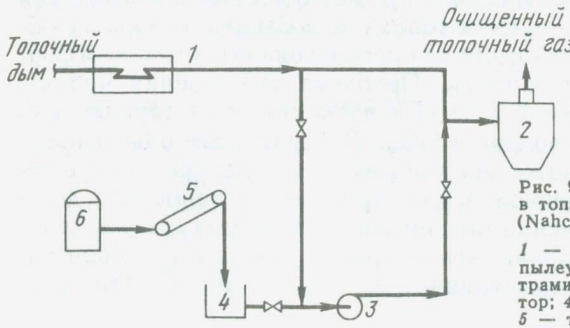


Рис. 9. Схема процесса с введением в топочные газы твердого сорбента (Nahcolite) [34]:

1 — теплообменник; *2* — камера пылеуловителя с тканевыми фильтрами; *3* — нагнетающий вентилятор; *4* — накопительный резервуар; *5* — транспортер; *6* — емкость для хранения сорбента

лением в магистраль отходящего топочного дыма и прореагировавшие твердые продукты отделяются от потока (рис. 9). Для отделения используют тканевые фильтры. Подбором сорбентов установлено, что натриевые соли гораздо эффективнее кальциевых соединений. Реакция с оксидами серы описывается брутто-уравнениями:

$$2NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + 2CO_2 + H_2O; \quad (10)$$

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2. \quad (11)$$

В качестве сорбента удобно использовать нахколит — природный минерал $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, который доступен, недорог

и отличается хорошей реакционной способностью. Реакция протекает с достаточной скоростью при температурах 110—150 °С; повышение температуры приводит к увеличению степени использования сорбента и снижает содержание SO_2 в газовом потоке [34].

Потенциально метод можно использовать во многих сжигающих устройствах, но в данное время опыт накоплен применительно к котельным небольшой мощности. Преимущества метода:

1) возможность практического использования;

2) низкие капиталовложения по сравнению с устройствами для обессеривания отходящих газов путем промывки;

3) более высокая производительность;

4) простота удаления отходов.

Основные недостатки:

1) более низкая степень удаления SO_2 из газового потока по сравнению с методом промывки в скрубберах;

2) нет данных об эффективности при использовании в топках высокой мощности;

3) твердые отходы вместе с золой растворимы в воде и при хранении представляют опасность с точки зрения загрязнения грунтовых вод.

Еще один метод удаления SO_2 основан на реакции SO_2 с известью/карбонатом натрия, однако здесь этот метод не рассматривается, поскольку, как и при промывании раствором извести или известняка, основным процессом является абсорбция, а не химическая реакция.

Глава 10

УЛАВЛИВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ МОКРЫМИ СКРУББЕРАМИ

1. ВВЕДЕНИЕ

В справочнике по скрубберам [1] мокрым скруббером называют любой прибор, в котором используется жидкость для отделения дисперсной или газообразной примеси от газа. Это определение носит очень общий характер. Имеется очень много типов скрубберов, поскольку существует много способов осуществления контакта между газом и жидкостью. Изготовители скрубберов предлагают широкий набор аппаратов, различающихся по конструктивному решению, размерам, техническим характеристикам, стоимости изделия и его функционированию.

1.1. Мокрые скрубберы

Мокрые скрубберы — это устройство, где используется жидкость для газоочистки. В этой главе рассматриваются лишь вопросы улавливания частиц. Улавливание газообразных загрязнений с помощью орошения рассмотрено в главе 7.

В некоторых скрубберах первичный захват происходит на водной поверхности, в других — водой смывают частицы, осажденные на твердой поверхности. В последнем случае для первичного улавливания частиц используют один из типов сухих коллекторов, например, фильтр или циклонный сепаратор, которые рассматриваются в других главах и в данной. Читатель может обратиться к соответствующей главе в случае необходимости.

1.2. Описание системы

Мокрый скруббер представляет лишь один из компонентов целой системы, которая забирает газовый поток в источнике и направляет его в атмосферу. Из схемы обобщенной скрубберной системы

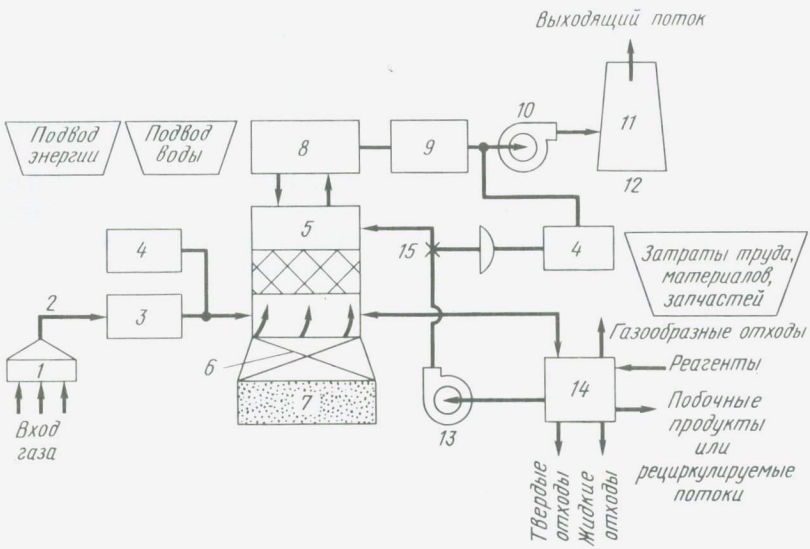


Рис. 1. Скрубберная система:
1 — всасывающий колпак; *2* — газоходы; *3* — система предварительной обработки; *4* — анализаторы; *5* — скруббер; *6* — поддерживающая конструкция; *7* — фундамент; *8* — сепаратор уноса; *9* — теплообменник; *10* — насос; *11* — подогреватель; *12* — труба; *13* — насос; *14* — устройство для подготовки жидкости; *14* — управляющий клапан

(рис. 1) видно, что некоторые компоненты этой системы являются общими для всех систем улавливания, а другие специфичны для систем скрубберного орошения. Поскольку свойства частиц весьма изменчивы, чрезвычайно важна судьба газового потока до его поступления в зону улавливания.

В мокрых скрубберах реализуется тесный, бурный контакт газа и жидкости, сопровождающийся генерацией жидких капель. Захват капель газом может привести к уносу жидкости из скруббера в перегреватель, канал, вентилятор, дымовую трубу, а затем в атмосферу. Если не принять мер к отделению захваченной пото-

ком жидкости, то это может вызвать коррозию, эрозию, забивание, повреждение вентиляторов и выбросы загрязнителя.

Загрязнитель, накапливающийся в жидкости, используемой для орошения скрубберов, следует удалять из системы. В зависимости от конкретной ситуации для отделения твердой фазы от жидкости можно использовать различные методы, которые не рассматриваются в этой главе. Изменения жидкости, в том числе вследствие суспензирования твердых частиц, могут приводить к накоплению осадка, эрозии, коррозии и другим серьезным проблемам в эксплуатации скруббера. Поэтому вопросам обработки жидкости и захоронению отходов необходимо уделять серьезное внимание.

1.3. Поведение частиц

В скрубберах любого типа частицы удаляют по одному или нескольким основным механизмам. Существенные для орошения механизмы удаления детально рассмотрены в главе 6, а здесь описаны лишь кратко.

1. *Гравитационная седиментация.* Этот механизм не имеет большого значения применительно к скрубберам.

2. *Центробежное осаждение.* Частицы могут быть выброшены из газового потока центробежной силой, обусловленной изменением направления течения. Крупномасштабные изменения направления течения, какие наблюдаются в циклонах, малоэффективны для удаления частиц диаметром менее 5 мкм.

3. *Инерционный захват и касание.* При обтекании малого объекта газовым потоком инерция вынуждает частицы продолжать перемещаться по направлению к объекту, причем некоторые из них осаждаются на нем. Фактически это то же самое, что центробежное осаждение, и различие в определениях дается по традиции. Инерционный захват обусловлен изменениями направления течения в малом масштабе.

Поскольку инерционное осаждение эффективно для улавливания частиц диаметром порядка всего десятых микрометра, это наиболее важный механизм захвата частиц в обычных скрубберах. Все основные свойства частицы могут быть сведены к одному параметру — аэродинамическому диаметру, определяемому как

$$d_{pa} = d_p (\rho_p C')^{1/2}, \qquad (1)$$

где d_{pa} — аэродинамический диаметр частиц, мкм; d_p — физический диаметр частицы, мкм; C' — безразмерная поправка Кеннингема.

Большинство методов измерения размера частиц, например с помощью каскадного импактора, позволяют определять именно аэродинамический диаметр. Поскольку это наиболее важный параметр, характеризующий инерционное осаждение частиц, нет необходимости знать истинный физический размер или плотность частицы ρ_p.

4. *Броуновская диффузия.* Когда частицы достаточно малы, например, имеют диаметр менее 0,1 мкм, они смещаются под ударами газовых молекул подобно самим молекулам. Поэтому эти частицы диффундируют случайным образом через газ вследствие броуновского движения. В общем инерционное осаждение и броуновская диффузия являются главными механизмами улавливания частиц скрубберами. Для частиц диаметром свыше 0,3 мкм более важно инерционное осаждение, его эффективность растет с увеличением размера частиц. При диаметре частиц, меньшем 0,3 мкм, начинает преобладать диффузия, эффективность которой растет с уменьшением размера.

5. *Термофорез.* При наличии теплопередачи от газа к жидкости должен существовать соответствующий градиент температуры, тогда частицы смещаются к холодной поверхности из-за разности интенсивности бомбардировки газовыми молекулами с разных направлений. Этот эффект редко имеет большое значение в скрубберах.

6. *Диффузиофорез.* Массоперенос в скруббере, который может заключаться в конденсации водяного пара на холодной поверхности воды, приводит к появлению силы, под действием которой частицы осаждаются на поверхности. Такое осаждение может быть значительным, а доля удаленных частиц примерно равной доле конденсата.

7. *Электростатическое осаждение.* Если частицы несут электростатический заряд, то они могут быть осаждены из газового потока под действием градиента заряда. Этот механизм обеспечивает высокую эффективность улавливания частиц всех размеров.

8. *Конденсация на частицах.* Хотя этот процесс сам по себе не является механизмом улавливания, увеличение массы частиц вследствие пленочной конденсации водяного пара на них повышает эффективность инерционного осаждения. Это явление может происходить одновременно с диффузиофорезом и термофорезом при конденсации в скрубберах. Комбинацию этих механизмов обозначают как градиентно-силовое/конденсационное (ГСК) улавливание.

9. *Коагуляция.* Частицы могут слипаться при столкновениях вследствие броуновского движения или турбулентности. Коагуляция или агломерация может приводить к увеличению размера частиц и повышению эффективности осаждения, но не по диффузионному механизму.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ

Приводимая здесь классификация подразделяет скрубберы на группы по общим признакам, в основном по главным механизмам улавливания частиц. Чтобы определить, к какой группе относится конкретный скруббер, необходимо исходить из собственной точки зрения на конструкцию и принцип действия устройства.

2.1. Тарелочные скрубберы

Тарелочный скруббер представляет собой колонну с одной или более тарелками внутри. Газ поступает в нижнюю часть колонны и должен пройти через перфорацию, клапаны, щели или другие отверстия в каждой тарелке, прежде чем покинуть колонну. Жидкость обычно вводится на верхнюю тарелку и проливается последовательно через каждую тарелку в процессе движения вниз к сливу на дне. При прохождении через отверстия газ перемешивается с жидкостью, текущей по каждой тарелке. При контактах

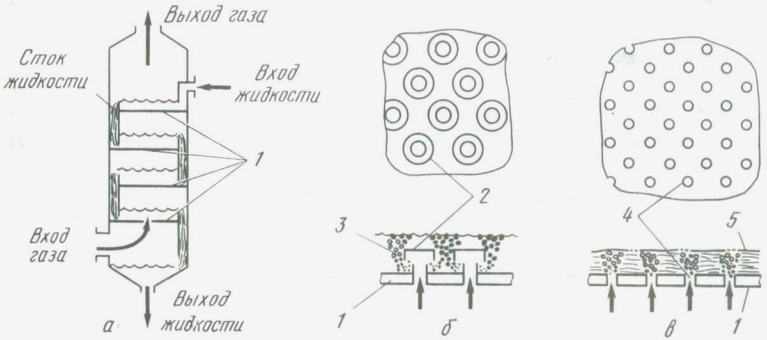


Рис. 2. Тарелки:
а — тарельчатая колонна; *б* — тарелка с барботажными колпачками; *в* — ситовая тарелка; *1* — тарелки; *2* — барботажные колпачки; *3* — жидкость; *4* — перфорационные отверстия; *5* — пена

газа с жидкостью происходит массоперенос, т. е. удаление частиц из газа, для которого и предназначен скруббер.

На рис. 2 представлены колонна и тарелки нескольких типов. Тарелочные скрубберы различают по типу используемых тарелок (например, скрубберы с ситовыми тарелками).

На небольшом расстоянии от каждого перфорационного отверстия в ситовой тарелке могут быть помещены барботажные колпачки. Такую тарелку называют колпачковой. Колпачки на тарелке находятся ниже уровня жидкости. Осажденные частицы непрерывно смываются с этой тарелки. Осаждение частиц происходит главным образом вследствие ударов газовых струек о поверхности жидкости или твердых тел. Возможно, что улавливанию способствует диспергирование жидкости под действием газовых струй, прорывающихся через тарелку.

Эффективность улавливания возрастает с уменьшением диаметра перфорации и может обеспечить отсекание улавливания при аэродинамическом диаметре около 1 мкм и диаметре отверстий в тарелке, равном 3,2 мкм. Под диаметром отсекания понимают размер частиц, улавливаемых с эффективностью 50 %.

Эффективность улавливания неодинакова для частиц различных размеров и резко падает, когда их диаметр близок к диаметру

отсекания. Когда частицы больших размеров удалены из газа, установка дополнительных тарелок мало увеличивает эффективность. Это характерно для скрубберов и об этом надо помнить, прежде чем поддаться искушению поставить два скруббера последовательно с целью повышения эффективности улавливания.

Емкость тарелок скруббера, унос, перепад давления, параметры стабильности даны в главе 7, а также в литературе по химическому машиностроению [2] и каталогах предприятий-изготовителей [3]. Надо соблюдать осторожность при выборе типов тарелок для систем, в которых возможны образование осадков на стенках и прилипание частиц, что ведет к забиванию перфорации.

2.2. Массивные насадки

Насадочные скрубберы обычно используют в качестве абсорберов и для разделения газовых смесей (см. главу 7), но их можно

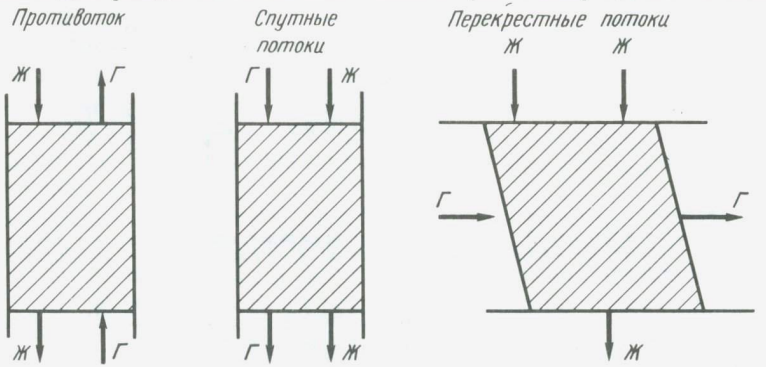


Рис. 3. Контактирование в насадке:
1 — противоток; *2* — спутные потоки; *3* — перекрестные потоки

также применять для улавливания частиц. Такие скрубберы можно заполнять различными промышленно производимыми элементами (различные кольцевые и седлообразные насадки). Контакт газа и жидкости может реализоваться при попутном потоке, или при противотоке (рис. 3), или при перекрестном течении. Улавливание туманов насадками с последующим дренажом возможно и без дополнительного потока жидкости.

Осаждение в насадках происходит в основном под действием центробежных сил при криволинейном течении газа в пространстве пор и при обтекании углов элементов насадки. Происходит также инерционное осаждение при соударениях газовых струй с поверхностями. Если частицы достаточно малы, то хорошие характеристики массопереноса в насадке в отношении улавливания частиц могут обеспечиваться диффузионным осаждением.

Эффективность улавливания в инерционном диапазоне размеров частиц, т. е. при диаметре $> 0{,}3$ мкм, растет с уменьшением

размера элементов насадки, В колоннах, наполненных седлами Берля или кольцами Рашига размером 2,5 см, диаметр отсекания составляет ~ 1,5 мкм. Насадки меньшего размера, например 1,25 см, могут обеспечить значение диаметра отсекания, равное 0,7 мкм, при скоростях потока 9,2 м/с и спутном течении жидкости.

Насадки подвержены забиванию, но могут удаляться для очистки. При использовании пластиковых насадок существенны температурные ограничения; металлические насадки могут корродировать. Как и для тарелочных колонн, данные о емкости и сопротивлении, а также другие характеристики приведены в главе 7, литературе по химическому машиностроению [2] и проспектах предприятий-изготовителей.

2.3. Волокнистые насадки

Слои волокон можно использовать в виде различных статических или динамических систем с непрерывным или периодическим орошением (рис. 4). Волокна изготовляют из таких материалов, как полимеры, стекло или сталь. Волокнистые насадки обычно имеют очень высокую долю свободного объема, находящуюся в пределах 97—99 %. Для обеспечения высокой эффективности волокна должны иметь малый диаметр, но быть достаточно прочными, чтобы осаждение частиц или капель не сопровождалось перепутыванием волокон. С этой целью используют смеси грубых и тонких волокон. Как и в случае объемных насадок, для смывания осадков могут применяться встречные, спутные и поперечные потоки жидкости.

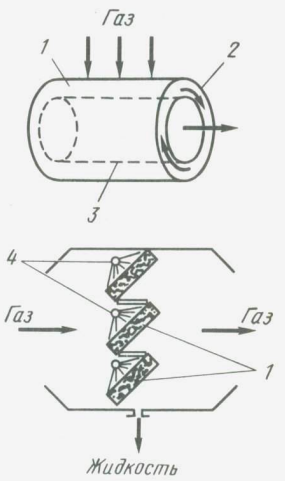


Рис. 4. Волокнистая насадка: *1* — слой волокон; *2* — полый вращающийся цилиндр; *3* — слой жидкости; *4* — спрей

Если осаждение протекает по диффузионному механизму при обтекании волокон газовым потоком, то эффективность растет с уменьшением диаметра волокон и увеличением скорости течения. Диффузионное осаждение может быть очень эффективным для очень мелких частиц, и его эффективность возрастает с уменьшением скорости течения газа. Диаметр отсекания при инерционном осаждении лежит в пределах 1,0—2,0 мкм для переплетенных проволочных сеток с диаметром проволоки 0,28 мм и может достигать ~ 0,5 мкм для очень тонких проволок или большей скорости газа.

Волокнистые насадки весьма подвержены забиванию и могут оказаться непрактичными для систем с выраженной тенденцией к налипанию и в условиях, способствующих осаждению твердой фазы из суспензии. Очевидно, что такие насадки должны быть

очень чувствительны к химическим, механическим и термическим воздействиям. Волокнистые насадки успешно используют во многих случаях. Их характеристики можно найти в тех же источниках, что для тарелок и насадок.

2.4. Предварительное распыление жидкости

Скрубберы с предварительным распылением жидкости собирают частицы на поверхности капель, полученных распылением в форсунках. В случае распылителей, предназначенных для какой-либо одной жидкости, свойства капель определяются конструкцией форсунки, свойствами жидкости и давлением на форсунке. Для двухфазных распылителей существенны скорости течения и давления обеих фаз (воздуха и воды или пара и воды). Капли из сопла направляются в камеру, конфигурация которой обеспечивает прохождение газа через систему распыленных капелек. Поток газа может быть горизонтальным или вертикальным, а распыл может вводиться спутным, противоточным или поперечным образом (рис. 5).

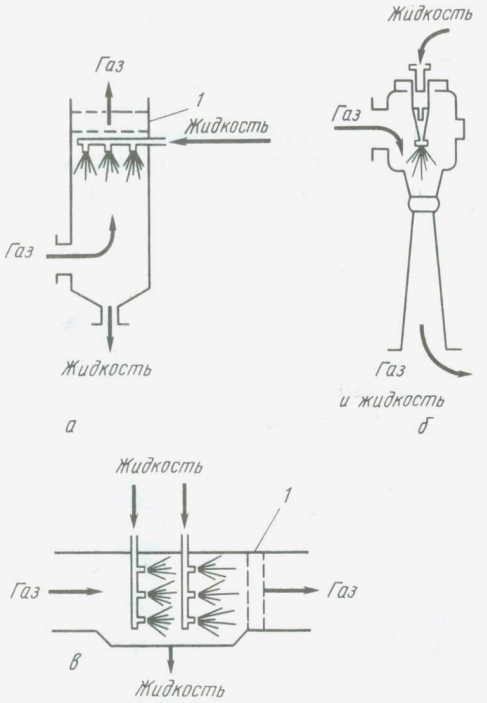


Рис. 5. Скруббер с предварительным распылением:
а — противоточный; *б* — эжектор Вентури; *в* — распыление в спутном потоке; *1* — сепаратор уноса

Улавливание частиц в этих устройствах происходит по инерционному механизму. Эффективность представляет сложную функцию размера капелек, скорости газа, отношения расходов жидкости и газа, формы траекторий капелек. Часто существует оптимальный размер капелек, который зависит от параметров потока. Если капельки падают в стационарном режиме, то оптимальный размер их для сбора мелких частиц составляет 100—500 мкм. Для капелек, двигающихся с высокой скоростью на близком расстоянии от форсунки, оптимальный размер меньше.

Распылительные скрубберы, в которых используются преимущества улавливания при седиментации капель, могут обеспечить

диаметр отсекания 2,0 мкм при умеренных отношениях расхода жидкости и газа. Большая скорость капель обеспечивает достижение значения диаметра отсекания до 0,7 мкм. Эффективность улавливания повышается с ростом давления на форсунках и увеличением отношения расходов жидкости и газа.

Распылительные скрубберы не имеют проблем, связанных с забиванием канала для течения газа, но вопросы забивания представляют большие сложности в случае систем распыления жидкости. Требуемый расход жидкости высок и обычно находится в пределах 4—13 кг·м$^{-3}$ в зависимости от требуемой эффективности улавливания.

При рециркуляции жидкости в скруббере может наблюдаться эрозия и коррозия форсунок, насосов и трубопроводов. Частицы осадка и агломераты частиц могут забивать форсунки. По самой своей природе распыление связано с уносом жидкости и требует улавливания уносимой фракции. Перепад давления газового потока мал или может быть положительным, т. е. скруббер может подсасывать газ.

2.5. Распыление жидкости потоком очищаемого газа

Эти устройства используют поток газа сначала для того, чтобы распылить жидкость на капельки, а затем их ускорить. Типичными примерами таких устройств являются скруббер Вентури и сопло-

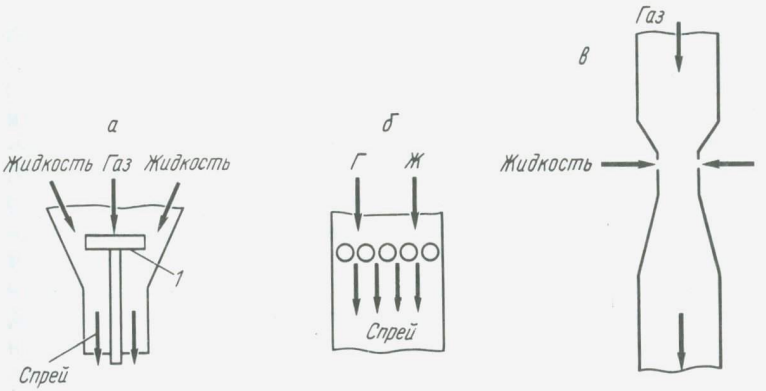


Рис. 6. Скрубберы с распылением жидкости потоком газа:
а — кольцевая насадка; *б* — система стержней; *в* — скруббер Вентури; *1* — подвижный диск

вые скрубберы. Высокая скорость газа обеспечивает большую разность скоростей газа и капелек и способствует улавливанию частиц. Используется диапазон скоростей 60—120 м·с$^{-1}$. Различные конструкции скрубберов представлены на рис. 6. В скруббере Калверта со встречными струями (рис. 7) увеличение относительной скорости и степени диспергации жидкости обеспечивается

встречным направлением двух потоков капель, распыленных газом.

Жидкость может вводиться в различных местах и разными способами, что существенно не влияет на эффективность улавливания, если только обеспечивается однородное распределение капель. Обычно жидкость вводится на входе в сопло через несколько прямоточных насадок, направленных радиально внутрь. В других устройствах жидкость вводится в виде пленки на стенки канала выше сопла по течению потока.

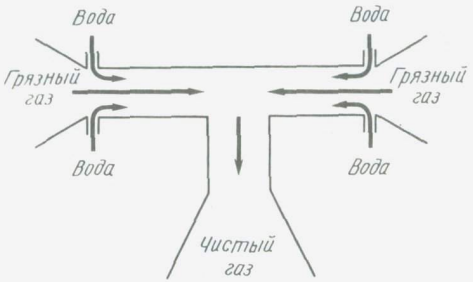


Рис. 7. Скруббер Калверта на сталкивающихся струях

Скрубберы с распылением жидкости потоком газа наиболее просты по конструкции и компактны по сравнению с другими скрубберами. Они не подвержены забиванию, но высокая скорость потока в сужениях ведет к эрозии. Существуют скрубберы с переменным сечением сопла, позволяющие варьировать перепад давления и эффективность улавливания.

2.6. Центробежные скрубберы

Центробежные скрубберы сообщают вращательное движение газу, проходящему через них. Вращение может создаваться за счет тангенциального ввода газов в скруббер или благодаря направлению газового потока на искривленные неподвижные лопасти. В сухом центробежном осадителе — циклоне — можно прибегать к смачиванию стенок для уменьшения сдува частиц и смывания осадка. Для улавливания частиц по инерционному механизму и за счет эффекта касания через вращающийся газовый поток можно пропустить поток капель. Этот поток может быть направлен наружу от центрального разветвления или внутрь от коллектора, расположенного на стенках. Сопла, направленные внутрь со стены, проще обслуживать, поскольку к ним облегчен доступ снаружи скруббера.

Одним из механизмов улавливания частиц является центробежное осаждение, обусловленное вращением газового потока. В отсутствие капель эффективность скруббера будет такой же, как и сухого осадителя. В этом случае можно достичь значений диаметра отсекания, равного 4,0 или 5,0 мкм. При введении капель происходит осаждение за счет инерции и касания на каплях, причем эффективность примерно такая же, как для скрубберов с предварительным распылением.

Центробежные скрубберы просты по форме и не имеют узких проходов. Они не очень подвержены забиванию, хотя на частях

стенок, не подвергаемых достаточной промывке, может накапливаться осадок. При правильном конструировании центробежные устройства сами по себе обеспечивают улавливание уносимой жидкости. Тангенциальная скорость не должна превышать 30 м·с$^{-1}$, а конфигурация стенок должна предотвращать течение жидкости по стенке к выходному отверстию.

2.7. Экранные скрубберы и скрубберы со вторичным потоком

В экранных скрубберах направление потока газа изменяется под воздействием твердых поверхностей. Может быть либо изменено главное направление потока, либо наложено вторичное поле течения (рис. 8). Примерами поверхностей, изменяющих главное направление потока, являются жалюзи, зигзагообразные, дисковые и тороидальные экраны. Если улавливаемое вещество — жидкость, то она стекает по экрану в коллекторный сток. Твердые частицы можно смывать с поверхности экранов периодически.

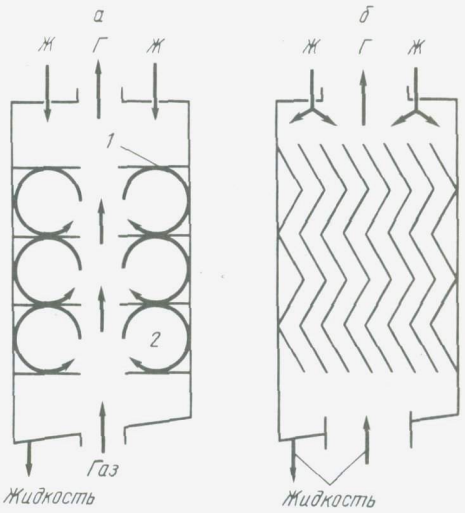


Рис. 8. Экраны и вторичные течения:
а — система с вторичными течениями; *б* — зигзагообразные экраны; *1* — экран; *2* — вихрь

Улавливание частиц происходит за счет центробежного осаждения, обусловленного изменением главного направления потока, или вследствие вращения вторичного потока. Для конфигураций типа сплошных или прерывистых зигзагов диаметр отсекания может составлять от 5,0 до 10,0 мкм.

Экраны используют для предварительной очистки и для улавливания уноса. Тяжелые и глинистые частицы могут скапливаться в виде осадков, вызывая забивание и коррозию.

2.8. Брызгальные скрубберы

Брызгальные скрубберы, самогенерирующие капли, вынуждают поток газа соударяться с поверхностью жидкости в процессе движения к выходу (рис. 9). Выход газа обычно устроен таким образом, чтобы изменить направление потока и уменьшить унос капель.

Улавливание частиц происходит обычно за счет инерции и касания при соударениях с поверхностью жидкости и капель.

Размер капель и соотношение потоков жидкости и газа зависят от геометрии скруббера, но не поддаются управлению и измерению.

В общем эффективность скрубберов типа «удар — унос» сопоставима с эффективностью скрубберов, использующих газовый поток для распыления, при том же перепаде давлений газового потока. Диаметр отсекания изменяется в диапазоне от нескольких микрометров для низкоскоростных устройств до десятых долей микрометра для таких высокоскоростных аппаратов, как скруббер Дойла.

Течение жидкости в скрубберах этого типа происходит вследствие действия газового потока, поэтому жидкостные насосы требуются только для системы очистки и рециркуляции. Возможно накопление твердого осадка на дне скруббера и плохо омываемых участках стенок. Скруббер требует хорошей системы улавливания уноса вследствие генерации больших количеств распыла.

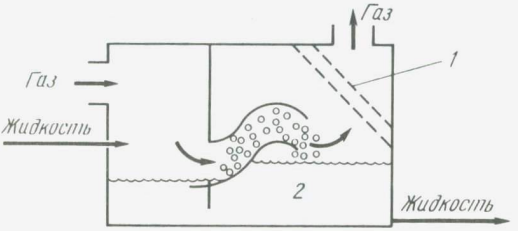


Рис. 9. Система «удар—унос»
1 — сепаратор уноса; *2* — слой жидкости

2.9. Скрубберы с механическими побудителями

В скрубберах этого типа имеется лопастный вентилятор с приводом от двигателя, который побуждает газ к движению и на лопастях которого осаждаются частицы. Поток жидкости, вводимый в области ступицы вентилятора, частично распыляется, частично стекает по лопастям, омывая их. Капли жидкости улавливаются кожухом вентилятора, удаляются через сток и поступают на рециркуляцию.

Дезынтеграторные скрубберы снабжены погруженной в жидкость крыльчаткой с механическим приводом, распыляющей жидкость на мелкие капли. Капли срываются с крыльчатки, и, пересекая газовый поток, улавливают частицы.

Механизмами улавливания, перечисленными в вероятном порядке их важности, в данном случае являются: инерционный захват и касание на каплях жидкости, на крыльчатке, а также центробежное осаждение на стенках кожуха. В скрубберах с низкоскоростными вентиляторами при достаточно тонком распыле жидкости достигаются значения диаметра отсекания до 2,0 мкм. Дезынтеграторные скрубберы обеспечивают диаметр отсекания даже до 1,0 мкм.

В общем скрубберы с механическими побудителями не дают энергетического выигрыша по сравнению с устройствами других

типов. При сопоставимой эффективности дезынтеграторы требуют большего расхода энергии, чем скрубберы, использующие для распыления поток газа. Далее, удары брызг жидкости и суспензии о части этих скрубберов приводят к сильной эрозии и коррозии. Вращающиеся части подвержены усталости, вызванной вибрацией вследствие накопления твердых осадков, а также износу, ведущему к разбалансу.

2.10. Скрубберы с подвижным слоем

В этих скрубберах имеется зона подвижной насадки, обычно из полимерных или стеклянных сфер, в которой осуществляется тесный контакт жидкости и газа. К корпусу устройства крепится опорная сетка, на которую помещают подвижную насадку. Как показано на рис. 10, газ проходит через насадку снизу вверх, в то время как жидкость распыляется в нижней части устройства в направлении вверх и (или) орошает насадку сверху. Скорость газа достаточна для того, чтобы вызвать местные перемещения насадки в процессе работы устройства. Эти перемещения способствуют турбулизации слоя и очистке элементов насадки. Если используются сферы с полостями или изготовленные из материалов малой плотности, то слой может ожижаться и его толщина возрастает вдвое по сравнению с состоянием покоя.

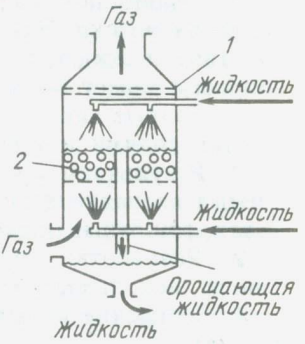


Рис. 10. Скруббер с подвижным слоем:
1 — сепаратор уноса; *2* — ожиженный слой полых сфер

Улавливание происходит за счет инерции и касания капель жидкости и элементов насадки. При использовании насадки типа «шарики для пинг-понга» и наличии трех слоев насадки в колонне достигается диаметр отсекания 1,0 мкм. Действие менее интенсивно перемешиваемой насадки типа «мрамора» напоминает поведение неподвижных объемных насадок, если скорость газа не настолько велика, чтобы вызвать ожижение слоя.

Скруббирование горячего влажного газа относительно холодной жидкостью представляется привлекательным с точки зрения экономики, если температура газа достаточно велика. Такой скруббер при умеренном перепаде давлений может обеспечить такую же эффективность, как высокоэнергетический скруббер Вентури, если конденсация протекает достаточно интенсивно. Конструкция и экономическая эффективность скруббера должны прорабатываться применительно к каждому конкретному случаю.

При удачной конструкции и соответствующем выборе рабочих параметров весьма эффективными могут быть скрубберы с электростатическим оборудованием. Их достоинством является возмож-

ность улавливания частиц размером менее 1 мкм. Доступные разновидности этих приборов включают мокрые электростатические осадители, скрубберы типа «заряженная пыль — заземленная жидкость»; скрубберы с зарядкой капель и устройства «заряженная пыль — заряженная жидкость». Предсказать эффективность этих устройств трудно, поэтому они требуют опробования. Серьезными проблемами при использовании этого класса скрубберов являются электрическая изоляция и коррозия.

3. АНАЛИЗ РАБОТЫ

Наиболее важная характеристика работы скрубберов — эффективность улавливания в функции размера частиц, часто называемая фракционной эффективностью, и потребление энергии. Для конкретного скруббера эффективность зависит от скорости потоков газа и жидкости и других факторов. Информация по этим вопросам может быть найдена в следующих источниках:

1. Данные заводских испытаний, полученные предприятиями-изготовителями и имеющиеся в проспектах и публикациях.

2. Результаты оригинальных научных исследований, выполняемых по правительственным контрактам и публикуемые в журналах, книгах и правительственных отчетах.

2. Разработки теоретических моделей работы устройств на основе использования фундаментальных научных принципов.

4. Заводские испытания на реальных или модельных газовых потоках.

3.1. Общий подход

Для большинства скрубберов количество надежной экспериментально полученной информации о рабочих характеристиках недостаточно и оно должно дополняться технологическим анализом. Результаты испытаний, полученные предприятиями-изготовителями, обычно не вполне определенны и ограничены. Академические же исследования обычно проводятся на маленьких аппаратах и непредставительны для крупномасштабного оборудования.

Некоторое количество рабочих испытаний полномасштабных скрубберов в различных отраслях промышленности было выполнено по правительственным контрактам, но в большинстве случаев эти испытания проводили для одного сочетания рабочих условий. На практике размер частиц в зоне улавливания может подвергаться влиянию многих факторов. Поэтому необходимо пытаться учесть их влияние при оценке истинной эффективности скруббера. Существует также и противоположная ситуация — при предсказании эффективности в конкретных условиях необходимо учитывать возможные изменения размера частиц.

Приведенная здесь информация о рабочих характеристиках базируется на сочетании технологического анализа с лучшими из

доступных экспериментальных данных. Для правильной разработки и удовлетворительной работы скруббера важно знание фундаментальных принципов и умение их применять. Поэтому в следующих разделах будет дан очерк модельных концепций.

Будут также даны методы быстрой разработки или выбора, которые позволяют читателю проводить быструю первичную оценку и будут полезными для сравнения с другими методами предсказания рабочих характеристик.

3.2. Механизмы процессов, протекающих в скрубберах

Технологический анализ, ведущий к разработке моделей функционирования устройств, в большой степени базируется на представлениях о механизмах процессов [1]. Механизмы процессов — это основные варианты контактов газ — жидкость, при которых происходит удаление частиц из газа. Это наименьшие элементы представлений о работе скруббера; понять их — значит, понять скруббер.

Распознавание механизмов процессов позволяет создать рациональный метод анализа и предсказать рабочие характеристики скруббера. Можно изучить скруббер и привести результаты к ряду из одного или нескольких механизмов, определяющих эффективность улавливания частиц.

Существуют следующие механизмы процессов:

1) улавливание каплями жидкости, двигающимися через газ;

2) улавливание цилиндрами (обычно твердыми, типа проволок);

3) улавливание пленками жидкости (обычно текущими по твердым поверхностям);

4) улавливание в пузырях газа (обычно поднимающихся в жидкости);

5) улавливание при ударе газовых струй о жидкие или твердые поверхности.

При каждом аппаратном механизме частицы отделяются от газа благодаря одному или нескольким механизмам улавливания: гравитационной седиментации, центробежному осаждению, инерции и касанию, броуновской диффузии, термофорезу, диффузиофорезу, электростатическому осаждению. Скорость осаждения может быть увеличена благодаря укрупнению частиц вследствие агломерации и конденсационного роста.

В следующем разделе приведены примеры математических моделей, развитых на основе концентрации аппаратных механизмов. В моделях соотносятся эффективность улавливания с размером частиц и другими их свойствами.

Общая эффективность улавливания может быть получена интегрированием соотношения между эффективностью улавливания и размером частиц для конкретных условий работы по функции распределения частиц по размерам [см. уравнение (2)].

В качестве альтернативы можно использовать обобщенный и несколько идеализированный метод предсказания рабочих характеристик скруббера, описанный ниже.

3.3. Метод диаметра отсекания

Использование метода диаметра отсекания для предсказания рабочих характеристик скруббера основано на представлении о том, что единственным и наиболее важным параметром, определяющим и трудность удаления частиц из газа и рабочие характеристики скруббера, является диаметр частиц, эффективность улавливания которых составляет 50 %, т. е. диаметр отсекания d_{pc}. При анализе диапазона размеров общая эффективность улавливания устройства зависит от доли каждой фракции и от эффективности улавливания частиц каждого размера. Математическое выражение для общего проскока Pt пыли с любым распределением по размерам через любое устройство имеет вид:

$$\overline{Pt} = \int_0^w (Pt_d/w)\, dw, \tag{2}$$

где Pt — доля проскакивающих частиц; Pt_d — доля проскакивающих частиц фракции размером d_{pa}; w — общее количество пыли, кг.

Правая часть этого выражения представляет собой интеграл от проведения массовой доли фракции на величину проскока для фракции.

Проскок для устройств многих типов, улавливание в которых происходит по инерционному механизму, может быть выражен так:

$$Pt_d = \exp\left(-A_e d_{pa}^{B_e}\right) = 1 - E, \tag{3}$$

где A_e — константа; B_e — константа; E — эффективность, доля.

В некоторых случаях, когда рассматриваются частицы крупнее 1 мкм по диаметру или когда распределение является логарифмически нормальным по физическому, а не аэродинамическому диаметру, может оказаться удобным выражение, связывающее проскок с физическим диаметром:

$$Pt_d = \exp\left(-A_p\, d_p^{B_e}\right), \tag{4}$$

где A_p — константа.

Для колонн с насадкой, центробежных скрубберов и колонн с ситовыми тарелками справедливо первое соотношение. В случае колонн с насадкой и ситовыми тарелками $B_e = 2$, в случае центробежных скрубберов $B_e = 0{,}67$. Для скрубберов Вентури также справедливо первое соотношение, и $B_e \approx 2$, если параметр сужения сопла лежит в пределах 1—10.

Были получены решения уравнений для набора логарифмически нормальных распределений [1]. Результаты представлены графически на рис. 11 и 12.

Предположим, что диаметр отсекания для скруббера, найденный из графика отсекания — требуемая мощность (см. следующий раздел) составляет 0,63 мкм, а частицы в источнике выбросов имеют распределение с параметрами $d_{pg} = 10$ мкм и $\sigma_g = 3{,}0$. Тогда $d_{pc}/d_{pg} = 0{,}63$. Из рис. 12 находим, что общий проскок,

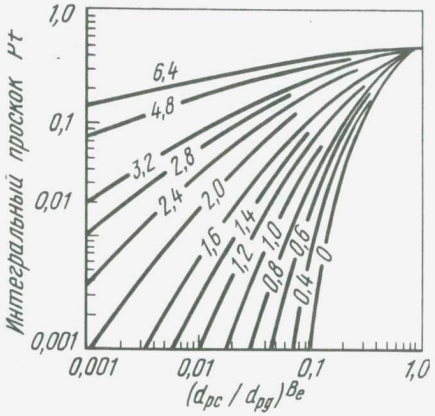


Рис. 11. Диаграмма для нахождения интегрального проскока $Pt_d = \exp\left(-A_e \times \right.$ $\left. \times d_{pa}^{B_e}\right)$. Цифры у кривых — значения произведения $B_e \ln \sigma_g$

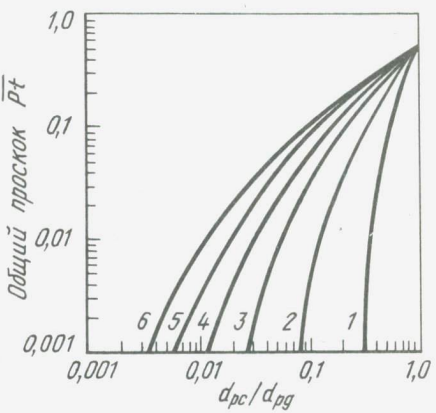


Рис. 12. Значения общего проскока для частного случая. $Pt_d = \exp\left(-A_e d_{pa}\right)^2$. Цифры у кривых — значения σ_g

соответствующий этому значению и параметрам распределения равен 0,01. Поскольку проскок равен 100 % минус эффективность в процентах, общая эффективность устройства составляет 99 %.

3.4. Соотношение между отсеканием и потребной мощностью

Из закона потребной мощности для скруббера [4, 5] вытекает, что проскок зависит только от затрат мощности [6, 7], но не учитывает влияния размера частиц. Однако показано [1], что диаметр отсекания может быть соотнесен с величиной перепада давлений в газовой фазе или потребляемой скруббером мощностью. Это и есть соотношение отсекание — потребная мощность.

Последовательные рабочие испытания различных скрубберов в промышленных условиях привели к уточнению этого соотношения (рис. 13). Кривые характеризуют диаметр отсекания в функции перепада давления газового потока для ряда типичных устройств: колонны с ситовыми тарелками, имеющими отверстия диаметром 3,2 мм; насадочной колонны с кольцами или седлами

диаметром 25 мм; скруббера Вентури и скруббера с подвижной насадкой.

Соотношение отсекание — потребная мощность позволяет точно и просто выбирать конструкцию и предсказывать рабочие характеристики.

Этот график можно использовать для предсказания рабочих характеристик, если известен перепад давлений. Например, рассмотрим скруббер Вентури с перепадом давлений 3300 Па. Из рис. 13 находим значение диаметра отсекания, равное 0,63 мкм. Полагая параметры распределения по размерам $d_{pg} = 10$ мкм и $\sigma_g = 3{,}0$, по рис. 12 определяем значение общего проскока 0,01.

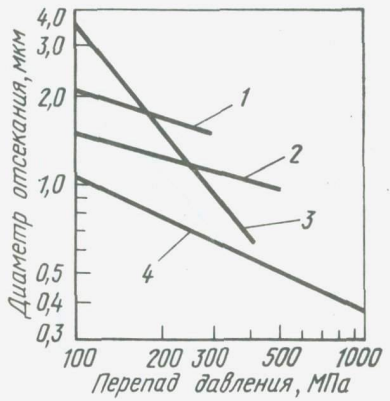


Рис. 13. График «диаметр отсекания — потребная мощность»:
1 — насадочная колонна; *2* — ситовые тарелки; *3* — подвижный слой; *4* — скруббер Вентури

3.5. Обобщенная скорость осаждения

Улавливание частиц по всем механизмам в устройствах всех типов можно описать любым из двух общих соотношений, если выполняются некоторые условия. Смысл заключается в том, что скорость, с которой частица движется к поверхности, — скорость осаждения, можно рассчитать, если известны все силы, действующие на частицу. Отсюда можно определить скорость осаждения для данной концентрации c_p, площади, на которой происходит осаждение A_d и скорости течения газа Q_G.

Предполагается, что u_{pd} постоянная по всей поверхности осаждения, а c_p можно найти для двух следующих упрощенных случаев:

1) смешение частиц в плоскости, перпендикулярной направлению газового потока, отсутствует;

2) перемешивание является идеальным, как в высокотурбулентном потоке, так что концентрация постоянная в любом сечении, перпендикулярном направлению потока.

В случае *отсутствия перемешивания*:

$$E = 1 - c_{pe}/c_{pi} = u_{pd}A_d/Q_G. \qquad (5)$$

Для *идеального перемешивания*:

$$Pt = c_{pe}/c_{pi} = \exp(-u_{pd}A_d/Q_G). \qquad (6)$$

Скорости осаждения, происходящего по различным механизмам, могут быть рассчитаны с помощью уравнений, приведенных в табл. 1. Пока частицы еще малы, чтобы действовал закон Стокса,

ТАБЛИЦА 1

СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ

Механизм осаждения	Уравнение для скорости осаждения
Гравитационный	$u_g = \frac{C' d_p^2 (\rho_p - \rho_G) g}{18 \mu_G}$
Центробежный	$u_G = \frac{C' d_p (\rho_p - \rho_G) u_t^2}{18 \mu_G R}$
Броуновская диффузия	$u_{BD} = 1{,}13 (D_p/\theta)^{0{,}5}$
Термофорез	$u_T = -\left(\frac{3C'\mu_G}{2\rho_G T}\right)\left(\frac{k_G}{2k_G + k_p}\right)\nabla T$
Диффузиофорез	$u_D = \left(\frac{\mu_v^{0,5}}{p_v M_v^{0,5} + p_G M_G^{0,5}}\right)\frac{P D_{vG}}{p_G}\nabla p_v$
Миграция в электрическом поле	$u_e = \left(\frac{E_p}{E_p + 2}\right)\left(\frac{C' E_o E_c E_p d_p}{4\pi\mu_G}\right)$
Магнитный	$u_M = \frac{C'\mu_0 H q_p \mu_G}{3\pi\mu_G d_p}$

т. е. пока гидродинамическое сопротивление линейно возрастает со скоростью частицы, скорости осаждения под действием различных механизмов аддитивны.

Эти соотношения для скорости осаждения позволяют быстро оценивать возможную эффективность предполагаемых систем или определять влияние масштаба. Отметим, что при использовании уравнения (6) можно получить значения эффективности, превышающие 1,0. Это означает, что устройство обладает 100 %-ной эффективностью и концентрация снижена до нуля.

4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Оценка эффективности методом диаметра отсекания приблизительна, поскольку распределение по размерам может не подчиняться логарифмически нормальному закону, а уравнение (3) справедливо лишь для насадочных и аналогичных им устройств и является лишь приближенным в других случаях. Для точного предсказания общей эффективности необходимо интегрировать уравнение (2) с истинным распределением по размерам и функцией фракционного проскока. В следующих разделах будут приведены функции фракционного проскока для скрубберов нескольких типов.

Расход энергии на улавливание частиц обусловлен в основном потерями давления газа. Скрубберы с предварительным диспергированием и механическими приводами требуют значительного

подвода энергии к насосам и другим устройствам. В следующих разделах даны уравнения для расчета потери напора газового потока для некоторых скрубберов. Дополнительная информация имеется в цитируемой литературе.

4.1. Тарелки

Улавливание частиц на ситовых, перфорированных и отбойных тарелках может быть определено математически, если начать с механизмов процессов улавливания частиц в пузырях, на каплях и при ударе струй о поверхность.

Экспериментальные данные по улавливанию гидрофильных частиц водой на ситовых тарелках, полученные на лабораторных макетах, описываются выражениями:

$$Pt = \exp(-40FK_p); \tag{7}$$

$$K_p = u_h d_{pa}^2/0{,}9\mu_G d_h,$$

где K_p — безразмерный параметр инерционного захвата; F — плотность пены, кг/м³; u_h — скорость газа в отверстии тарелки, м/с; μ_G — вязкость газа, Па·с; d_h — диаметр отверстия тарелки, м.

Плотность пены обычно лежит в пределах 0,38—0,65 и может быть оценена с помощью выражения:

$$-\ln F = 18{,}4u_{Gs}(\rho_G)^{1/3} + 0{,}45, \tag{9}$$

где u_{Gs} — избыточная скорость газа, найденная для площади тарелки, м/с.

Подставляя в уравнение (7) значение $Pt = 0{,}5$, получаем следующее выражение для диаметра отсекания на ситовой тарелке:

$$d_{pc} = (\mu_G d_h/u_h F)^{1/2}. \tag{10}$$

Перепад давления на колонне с ситовыми тарелками в обычных условиях лежит в пределах 250—1000 Па.

Для отбойных тарелок нет надежных экспериментальных данных, поэтому эффективность рассчитывают на основе данных для струй, ударяющихся о плоскую поверхность. Такой подход дает более низкое значение эффективности, чем указывает предприятие-изготовитель. Для диаметра отсекания имеем:

$$d_{pc} = (10^6 \mu_G n_h d_h^3/Q_G)^{1/2}. \tag{11}$$

Общий перепад давления на тарелке складывается из трех компонентов: сопротивления сухой тарелки, сопротивления мокрой тарелки и потерь на трение в скруббере. Сопротивление мокрой тарелки можно рассчитать по глубине слоя жидкости на ней. Потери на трение определяются экспериментально.

Сопротивление сухой тарелки в основном обусловлено кинетическими потерями при выходе струи и может быть аппроксимировано следующим выражением:

$$\Delta p_j = 58\,800\,(d_h/d_{pc}^2)^2, \tag{12}$$

где Δp_j — сопротивление сухой тарелки.

4.2. Объемные насадки

Улавливание частиц в объемных насадках можно описать на основе представлений о течении газа в искривленных каналах. Лабораторные экспериментальные данные коррелируют с размером элемента насадки:

$$Pt_d = \exp(-7{,}0ZK_p/d_c), \tag{13}$$

где Z — высота слоя насадки, м; K_p — безразмерный параметр инерционного улавливания; f_v — объемная доля пустот; d_c — номинальный размер элемента насадки, м.

Параметр K_p определяется из уравнения (8), но для скорости принимают значение, равное избыточной скорости по общему сечению насадки, а в качестве линейного размера берут d_c. Аэродинамический диаметр отсекания:

$$d_{pc} = (100 f_v d_c^2 \mu_G / u_{Gs})^{1/2}. \tag{14}$$

Перепад давления в насадочной колонне определяют обычными методами, принятыми в химическом машиностроении [2]. Скорость газового потока обычно ограничивают 50 % скорости, соответствующей захлебыванию. При работе насадочных колонн избыточная скорость газа, если давление близко к атмосферному, составляет около 12 м/с. Перепад давления в режиме захлебывания для насадок большинства типов составляет 1200—3500 Па на 1 м высоты насадки. Для грубой оценки можно использовать среднее значение 1500 Па/м.

4.3. Волокнистые насадки

Эффективность улавливания частиц данного размера чистой волокнистой насадкой:

$$Pt = \exp(-\eta_s S); \tag{15}$$

$$S = 4zf_s/\pi d_f, \tag{16}$$

где η_s — эффективность улавливания одиночным волокном; z — длина слоя насадки в направлении потока, м; f_s — объемная доля волокон в слое; d_f — диаметр волокна, м; S — фактор плотности упаковки.

Приближенные значения η для инерции и касания и диффузии с касанием могут быть рассчитаны по уравнениям (17) и (18). Суммарный эффект инерции, касания и диффузии можно оценить с помощью уравнения (19).

$$\eta_p = [K_p/(K_p + 0{,}85)]^{2{,}2}; \tag{17}$$

$$\eta_{DI} = [6\mathrm{Sc}^{-2/3}\mathrm{Re}_f^{-1/2}] + [3K_I\mathrm{Re}_f^{1/2}]; \tag{18}$$

$$1 - \eta_{pDI} = (1 - \eta_p)(1 - \eta_{DI}), \tag{19}$$

где η_p — эффективность осаждения за счет инерции и касания; η_{DI} — эффективность осаждения за счет диффузии и касания;

η_{pDI} — эффективность осаждения за счет инерции, касания и диффузии; $Sc = \mu_G/\rho_G D_p$ — число Шмидта; D_p — коэффициент диффузии частиц, м^2/с; $Re_f = d_f u_G \rho_G/\mu_G$ — число Рейнольдса, рассчитанное для диаметра волокна; $K_I = d_p/d_f$ — параметр касания.

С помощью этих уравнений можно рассчитать рабочие характеристики для большинства условий использования скрубберов. Накопление твердых и (или) жидких частиц в слое может влиять и на эффективность, и на сопротивление. Предсказать величину сопротивления смоченных насадок затруднительно, и лучше пользоваться экспериментальными данными.

4.4. Предварительное распыление жидкости

Предварительное распыление можно использовать в различных сочетаниях относительного движения капель и газа, поэтому не существует универсального соотношения для расчета эффективности для всех случаев. Здесь рассмотрены три упрощенных случая: вертикальный противоток, перекрестное течение и спутный поток.

В каждом случае капли считаются монодисперсными, движущимися с самого начала со стационарной скоростью, и равномерно распределенными по сечению потока. Коагуляция не учитывается. При необходимости приводятся поправки, учитывающие отклонения от принятых допущений, а также осаждение на стенках и другие факторы.

Для *вертикального противотока* (газ движется вверх, капли вниз) проскок частиц при улавливании за счет инерционного осаждения и касания можно рассчитать по уравнению (20):

$$Pt_d = \exp\left[\frac{3\cdot 10^6 Q_L u_L Z \eta_d}{4 Q_G r_d (u_t - u_G)}\right] = \exp\left[-2{,}5\cdot 10^5 \left(\frac{A_d u_t \eta}{Q_G}\right)\right], \qquad (20)$$

где $A_d = 3Q_L Z/r_d\ (u_t - u_G)$ — общая поверхность всех капель в скруббере, рассчитанная без учета потерь капель на стенках; Q_L — объемная скорость течения жидкости, м^3/с; u_G — скорость газа в канале, м/с; u_t — стационарная скорость седиментации капель, м/с; η_d — эффективность осаждения на одиночной капле; r_d — радиус капли, м.

Эффективность осаждения на одиночной капле зависит от числа Рейнольдса для капли и рассчитывается путем интерполяции между значениями эффективности, полученными для вязкого и потенциального обтекания капли. Эта величина может быть аппроксимирована уравнением

$$\eta = [K_p/(K_p + 0{,}7)]^2. \qquad (21)$$

Лишь небольшая часть капель остается во взвешенном состоянии и всего 20 % капель могут оказаться эффективными. Перепад давления на противоточном скруббере очень мал и составляет около 100—200 Па/м на единицу высоты колонны при скорости

газа 0,15—0,45 м/с. Величина потока жидкости лежит в пределах 20 000—80 000 кг/(ч·м²) и не оказывает влияния на величину сопротивления.

При перекрестном течении вода распыляется в верхней части камеры, а газ движется горизонтально. Эффективность улавливания по инерционному механизму характеризуется выражением:

$$Pt_d = \exp\left(\frac{3\cdot 10^6 Q_L Z \eta_d}{4 Q_G r_d}\right) = \exp\left(-2{,}5\cdot 10^5 \frac{A_d u_r \eta_d}{Q_G}\right), \qquad (22)$$

где u_r — скорость падения капель в газе, м/с.

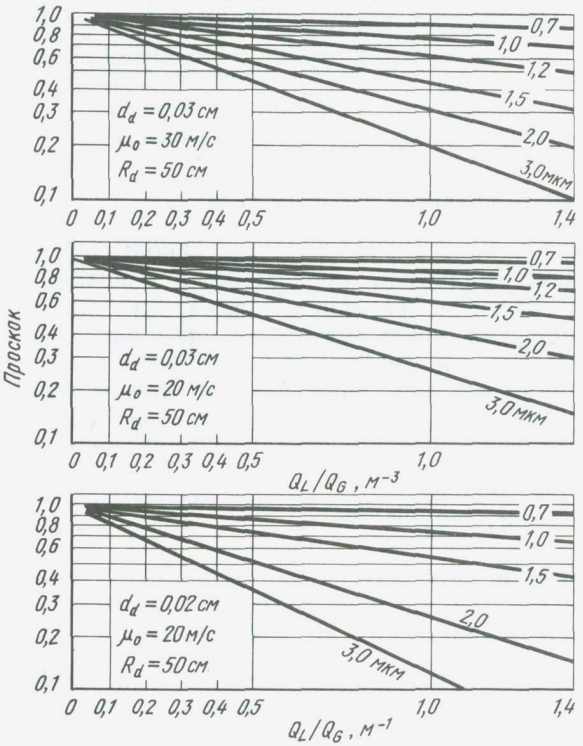


Рис. 14. Проскок в функции отношения жидкость/газ

Перепад давлений для перекрестного и спутного течений можно оценить по изменению количества движения жидкости при ее ускорении от нуля до скорости газа.

$$\Delta p = 10^7 Q_L u_G^2 / Q_G. \qquad (23)$$

В скрубберах на спутных потоках каплям часто сообщается скорость, значительно превышающая u_t. Для этого случая получено уравнение (24), при выводе которого было принято, что частоты осаждаются только на участке трактории, равном R_d [11].

Усредненная по траектории капли эффективность инерционного осаждения E_a зависит от начальной скорости капли, ее диаметра, аэродинамического диаметра частицы и свойства газа. Для расчета E_a необходимо учесть динамику капли и соотношение между эффективностью осаждения и такими параметрами, как скорость капли

$$Pt = \exp(-3 \cdot 10^6 R_d Q_L E_a / 2 d_d Q_G). \quad (24)$$

На рис. 14 приведена зависимость проскока частиц от отношения расходов жидкости и газа для частиц с различными аэродинамическими параметрами и для различных наборов значений R_d, d_d и начальной скорости капель u_{G0}. Для расчета этих соотношений были использованы экспериментально найденные [12] значения эффективности осаждения на отдельных каплях. Для больших R_d или u_{G0} получатся меньшие значения проскока, но они также зависят от геометрии устройства, характеристик распылительной форсунки и давления распыла.

4.5. Распыление жидкости потоком газа

Улавливание частиц в скрубберах, где используется поток газа для распыления жидкости, происходит в основном вследствие инерционного захвата и касания на каплях. Для частиц диаметром $< 0{,}1$ мкм диффузия может иметь значение в зависимости от размера капли и интенсивности межфазного контакта.

Действие приборов этого типа основано на использовании спутного потока; эффективность улавливания в них может быть описана уравнением:

$$-\frac{dc}{c} = 1500 \frac{|u_p - u_d|}{u_d d_d} \frac{Q_L}{Q_G} \eta_d \, dz, \quad (25)$$

где u_p — скорость частицы, м/с; u_d — скорость капли, м/с.

4.5.1. Упрощенное решение

На основе некоторых предположений и использования эмпирического множителя f получено простое и полезное решение уравнения (25):

$$Pt = \exp\left[\frac{Q_L u_G \rho_L d_d}{550 Q_G \mu_G} F(K_{po}, f) \cdot 10^6\right], \quad (26)$$

где K_{po} — параметр инерционного захвата для скорости в сужении сопла и

$$F(K_{po}, f) = \left[-0{,}7 - K_{po}f + 1{,}4 \ln\left(\frac{K_{po}f + 0{,}7}{0{,}7}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{0{,}49}{0{,}7 + K_{po}f}\right] \frac{i}{K_{po}}. \quad (27)$$

Установлено, что характеристики разнообразных крупномасштабных скрубберов Вентури могут быть аппроксимированы уравнениями (26) и (27) с использованием значения $f = 0{,}5$.

Большое влияние на улавливание крупных частиц оказывает величина отношения расходов жидкости и газа. Если поток жидкости слишком мал, то ее не хватит, чтобы обеспечить контакт со всем газом и, даже если эффективность каждой капли составит 100 %, то эффективность скруббера будет меньше 100 %. Для иллюстрации используем типичное значение скорости воздушного потока в скруббере Вентури, равное 61 м/с, и проследим влияние отношения Q_L/Q_G на эффективность улавливания частиц размером > 4 мкм. Параметр инерционного захвата в этих условиях составит около 50, а $F(K_{po}, f) = -0{,}413$ при $f = 0{,}5$. Диаметр капель оценим по уравнению (32) для различных Q_L/Q_G. Получаем следующий результат:

Q_L/Q_G, кг/м³	7,5	10	15
Pt_d для $d_{pa} > 4$ мкм, %	5,64	1,46	0,026

Как видно из примера, существует асимптотический предел значений Pt_d для наиболее крупных частиц при заданном Q_L/Q_G. Можно показать, что эффективность улавливания субмикрометровых частиц несколько растет с уменьшением Q_L/Q_G. Таким образом, существует противоречие между требованиями к эффективности улавливания крупных и мелких частиц. Обычно это противоречие разрешается путем увеличения расхода жидкости для улавливания крупных частиц и путем увеличения перепада давления для улавливания мелких.

4.5.2. Альтернативный вариант решения

В ином решении [13] уравнения (25) используют стандартное выражение для коэффициента сопротивления, а не упрощенное, как это было сделано при выводе уравнения (26). В случае прямого сопла получают уравнение (28), не содержащее никаких эмпирических констант

$$\ln Pt_d = \frac{10^6 B_v}{K_{po}(1-u_{dl}^*)+0{,}7}\left[4K_{po}(1-u_{dl}^*)^{1{,}5} + 4{,}2(1-u_{dl}^*)^{0{,}5} - \right.$$

$$\left. - 5{,}02K_{po}^{0{,}5}(1-u_{dl}^*+0{,}7)\operatorname{ctg}\left[\frac{(1-u_{dl}^*)K_{po}}{0{,}7}\right]^{0{,}5} - \frac{10^6 B_v}{K_{po}+0{,}7}\right]\left[4K_{po} + \right.$$

$$\left. + 4{,}2 - 5{,}02K_{po}^{0{,}5}\left(1+\frac{0{,}7}{K_{po}}\right)\operatorname{ctg}\left(\frac{K_{po}}{0{,}7}\right)^{0{,}5}\right], \qquad (28)$$

где $B_v = Q_L\rho_L/Q_G\rho_G C_{Do}$; C_{Do} — безразмерный коэффициент сопротивления на входе в сопло; u_{dl}^* — перепад скорости на выходе из сопла, безразмерный;

$$K_{po} = d_{pa}^2(u_{po} - u_{do})/90\mu_G d_d, \qquad (29)$$

где u_{po} — скорость частиц на входе в сопло, м/с; u_{do} — перепад скорости на входе в сопло, м/с.

Скорость частиц принимают равной скорости газа. Коэффициент сопротивления на входе в сопло C_{Do} находят из стандартной кривой с использованием числа Рейнольдса, рассчитанного с учетом относительной скорости для входа в сопло. Перепад скорости на выходе рассчитывают по уравнению:

$$u_{dl}^{*} = 2\left[1 - x^2 + (x^4 - x^2)^{0,5}\right]; \tag{30}$$

$$x = (3l_t C_{Do}\rho_G / 16\, d_d \rho_L) + 1, \tag{31}$$

где l_t — длина сопловой части скруббера, м.

Частицы улавливаются только каплями распыленной жидкости. Используется значение среднего диаметра Сотера, рассчитанное по эмпирическому соотношению Нукиямы и Танасавы [15]:

$$d_d = \frac{0,0585}{u_G}\left(10^3 \frac{\sigma}{\rho_L}\right)^{0,5} + 1884\left(\frac{\mu_L}{(10^3\sigma\rho_L)^{0,5}}\right)^{0,45}\left(10^6 \frac{Q_L}{Q_G}\right)^{1,5}, \tag{32}$$

где d_d — средний диаметр Сотера, м; σ — поверхностное натяжение, Н/м.

Хотя фактически существует распределение капель по размерам, использование среднего эффективного значения размера упрощает расчеты и дает разумные результаты.

4.5.3. Сравнение с экспериментом

Сравнение данных, полученных по уравнениям (26) и (28), с экспериментальными показывает, что, хотя существует расхождение между предсказаниями этих уравнений, разброс экспериментальных данных слишком велик, чтобы можно было отдать предпочтение какому-либо из этих уравнений. С уравнением (26) проще работать и при $f = 0,5$ оно дает результаты, близкие к результатам полной модели Юнга и др. [13], в которой учитываются и сопло, и диффузор.

Уравнение (29) полезно для демонстрации влияния длины сопла на рабочие характеристики. С увеличением l_t растет u_{dl}^{*} и падает Pt_d. Однако, как будет показано позже, с ростом u_{dl}^{*} растет и перепад давления. Суммарный эффект выражается в том, что несмотря на изменения Pt_d и ΔP с длиной сопла соотношение между Pt_d и ΔP остается примерно постоянным.

Определение размера капель по уравнению (32) корректно не для всех рабочих условий [16], однако при использовании любых альтернативных соотношений получаются не лучшие значения размера капель, которые можно ввести в уравнение (26) или (28) для расчета эффективности улавливания частиц. Однако несмотря на все допущения и приближения, эти уравнения являются все же наилучшими моделями для предсказания рабочих характери-

стик. Уравнение (29) оптимально при выборе пропорций скруббера с распылением жидкости потоком газа.

4.5.4. Перепад давления

Потеря напора газа, используемого для распыления жидкости, при течении его через скруббер обусловлена потерями на трение о стенки и на ускорение капель. Потери на трение определяются в основном геометрией скруббера. Затраты на ускорение, которые в основном определяют перепад давления на скруббере Вентури, практически не зависят от геометрии и в большинстве случаев могут быть рассчитаны теоретически.

Имеется несколько корреляционных соотношений, теоретических и экспериментальных, позволяющих определять перепад давления для скруббера Вентури [16, 17]. Уравнение Калверта пренебрегает потерями на трение и повышением давления газа в диффузорной секции. Это упрощение приемлемо, поскольку оба эффекта до некоторой степени компенсируют друг друга. Потери давления в скруббере Вентури равны затратам на ускорение жидкости и характеризуются выражением [14]:

$$\Delta P = -\left(\frac{2\rho_L u_G^2 Q_L}{g_c Q_G} 10^6\right)[1 - x^2 + (x^4 - x^2)^{0,5}]. \qquad (33)$$

Для иллюстрации можно оценить u_{dl}^* для типичных условий работы скруббера Вентури $u_G = 59$ м/с и $Q_L/Q_G = 1{,}33$ кг/м^3. Используя стандартные параметры воздуха и воды, находим $d_d = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ м; $\mathrm{Re}_0 = 500$; $C_{Do} = 0{,}55$. Отметим, что Re_0 обычно лежит в пределах 500—600, а значение $C_{Do} = 0{,}55$ типично для эксплуатации скруббера в обычных условиях.

Если $l_t = 0{,}3$ м, то $u_{dl}^* = 0{,}77$, а если $l_t = 0{,}6$ м, то $u_{dl}^* = 0{,}87$. Это значит, что капли достигают 77 % скорости газа на конце сопла длиной 0,3 м и 87 % скорости газа на конце сопла длиной 0,6 м. Для стандартных свойств воздуха и воды уравнение (33) может быть сведено к виду

$$\Delta P = 800\,(Q_L/Q_G)\,u_G^2. \qquad (34)$$

4.5.4.1. Оптимизация. В связи с широким использованием скрубберов Вентури и их аналогов значительное внимание уделяется определению их характеристик и оптимизации конструкции. В результате исследований по оптимизации выработано три основных подхода:

1) подбирать наилучшее сочетание u_{G_0} и Q_L/Q_G для улавливания частиц данного размера;

2) генерировать капли оптимального размера и вводить их в сопло;

3) устанавливать последовательно два скруббера или более с различной геометрией сопла.

Анализ на основе уравнения (26) [7] позволяет сделать вывод, что оптимальным условиям отвечает $K_{po}f = 1{,}1$. При использовании значения $f = 0{,}5$ оптимум получается при $K_{po}f = 2{,}2$. Поскольку параметр инерционного захвата является функцией размера частиц, остается проблематичным определение оптимума для улавливания полидисперсных частиц.

Для целей практики проще всего использовать соотношение диаметр отсекания — необходимая мощность и концепцию диаметра отсекания, чтобы найти ориентировочный перепад давления, а затем подобрать оптимальную комбинацию u_{Go} и Q_L/Q_G для конкретного случая. Лучший результат получается интегрированием фракционной функции проскока с функцией распределения по размерам.

Предварительное распыление жидкости, как оказывается, не дает преимуществ, особенно если учесть дополнительные энергетические затраты и сложность конструкции. Многоступенчатые системы могут иметь преимущества при улавливании полидисперсных частиц. Это объясняется тем, что малые капли лучше улавливают субмикрометровые частицы, а крупные капли более эффективны для улавливания крупных частиц. Как следует из уравнения (32), более мелкие капли образуются при увеличении u_G и уменьшении Q_L/Q_G. Таким образом, можно подобрать сечения сопел и (или) расход жидкости для нескольких скрубберов с тем, чтобы в одном получались более крупные капли, а в другом более мелкие.

Скруббер Калверта на сталкивающихся струях представляет собой, по сути дела, двухступенчатый скруббер, на одной из ступеней которого используются крупные капли, а на другой мелкие. С учетом разности расхода жидкости и потерь малые капли образуют более развитую поверхность, что способствует диффузионному улавливанию частиц и абсорбции газов.

5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ

5.1. Градиентные силы и конденсация

Когда горячий насыщенный газ находится в контакте с холодной водяной и твердой поверхностью, происходит конденсация. Часть пара конденсируется на частицах, которые служат ядрами конденсации. Масса частиц возрастает благодаря обводнению, и они лучше улавливаются по инерционному механизму. В процессе конденсации одновременно с инерционным должно происходить диффузионно- и термофорезное осаждение на поверхности. Укрупнение частиц конденсацией в процессе диффузио- и термофореза называется градиантносиловым/конденсационным (ГСК) улавливанием.

Газ, покидающий источник, имеет высокую температуру и влагосодержание, зависящее от характера протекающего в источ-

нике процесса. Первый этап — насыщение газа путем охлаждения его водой. При этом конденсация протекает только на растворимых частицах. На частицы действует диффузиофорезная сила, направленная от жидкой поверхности.

Конденсация необходима для обеспечения диффузиофорезного осаждения, любого укрупнения нерастворимых частиц и существенного роста растворимых. Чтобы вызвать конденсацию, используют контакт с холодной водой или холодной поверхностью.

Последующее пропускание газа через скруббер сопровождается более полным улавливанием частиц вследствие инерционного осаждения. Эффективность повышается при увеличении инерции частиц. В скруббере в зависимости от температур воды и газа может происходить дополнительная конденсация; ее роль также может быть учтена.

Эту схему ГСК-улавливания можно использовать в скрубберах различных типов. Конденсатор может быть отдельным аппаратом или частью скруббера.

Поскольку ГСК-улавливание связано с одновременным действием нескольких механизмов, математическая модель сложна и громоздка. В последующих разделах кратко излагается упрощенный метод расчета рабочих характеристик, основанный на предположении, что влияние градиентных сил и конденсации можно рассматривать раздельно [18].

5.1.1. Диффузиофоретическое осаждение

Осаждение частиц под действием диффузиофореза описывается следующим выражением:

$$u_D = \frac{(M_1)^{1/2} D_G}{[y (M_1)^{1/2} + (1-y) M_2](1-y)} \frac{dy}{dr} \tag{35}$$

или

$$u_D = C_1 D_G \frac{1}{(1-y)} \frac{dy}{dr}, \tag{36}$$

где D_G — коэффициент диффузии воды через газ-носитель, м^2/с; M_1 — молекулярная масса воды, кг/моль; M_2 — молекулярная масса газа-носителя, кг/моль; y — мольная доля водяного пара; r — расстояние в направлении диффузии, м; u_D — скорость диффузиофоретического осаждения, м/с.

Молекулярная масса и функция состава C_1 учитывают влияние градиента молекулярной массы смеси на скорость осаждения, соответствующую чистому вкладу в движение газа за счет диффузии (скорость увеличения частиц паром). Для диапазона изменения мольной доли воды в воздухе 0,1—0,5 величина C_1 меняется в пределах 0,8—0,88; можно использовать среднее значение 0,85 для грубых оценок u_D и соответствующей эффективности улавливания частиц интегрированием по длительности периода конденсации.

Уитмор [19] пришел к выводу, что доля осажденных частиц равна или массовой или мольной доле конденсата в зависимости от того, какая теория используется для расчета скорости осаждения. Иными словами, нет необходимости прослеживать детальный ход конденсации, определяя мгновенные значения скорости осаждения, и, интегрируя их по времени, определять долю осажденных частиц. Достаточно просто фиксировать превращение части пара в конденсат, при этом захватывается соответствующая доля взвешенных частиц.

5.1.2. Рост частиц

Рост частиц конкурирует с конденсацией пара на поверхности. В конденсаторной секции ГСК-скруббера одновременно протекает несколько процессов переноса.

1. Теплоперенос:
а) от газа к холодной поверхности;
б) от частиц к газу;
2. Массоперенос:
а) от газа к холодной поверхности;
б) от газа к частицам.

Математическая модель, учитывающая эти процессы переноса и осаждение частиц, была решена для ситовых тарелок. Решение предсказывает общую долю конденсата, которая дает долю осажденных частиц, обозначаемую f_p. Установлено, что величина f_p сильно зависит от счетной концентрации частиц n_p, температуры жидкости и коэффициента теплопередачи в жидкой фазе [18]. Она резко падает, когда n_p становится существенно меньше 10^{12} м$^{-3}$, но мало меняется, когда $n_p > 10^{13}$ м$^{-3}$.

Расчетные значения f_p лежат в пределах 0,1—0,4 и среднее значение 0,25 согласуется с экспериментальными данными для скруббера с ситовыми тарелками. Следует отметить, что имеется существенная неопределенность в измерениях этой величины, и ее надо определять для конкретного типа скруббера в конкретных условиях.

5.1.3. Расчет рабочих характеристик

Метод расчета эффективности улавливания для ГСК-скрубберов зависит от того, происходит ли конденсация на частицах в самом скруббере или до него. Ниже приведена последовательность стадий расчета для ситуации «конденсация до скруббера».

1. Определяем начальное распределение частиц по размерам на входе в скруббер.

2. Рассчитываем долю конденсата для условий работы скруббера.

3. Рассчитываем диффузиофоретический проскок по приведенному ниже уравнению. Осаждением за счет других механизмов пренебрегаем.

$$Pt_D = 1 - 0{,}85f_v = 1 - 0{,}85q'/(H_1 + 18/29)], \qquad (37)$$

где Pt_D — диффузиофоретический проскок, доля; f_v — объемная доля конденсирующегося компонента; q' — отношение конденсации, кг конденсата/кг сухого газа; H — начальная относительная влажность, %.

4. Рассчитываем распределение по размерам после обводнения на выходе из конденсатора, считая, что на каждой частице конденсируется одинаковое количество пара.

5. Рассчитываем фракционный и общий проскок через скруббер для распределения по размерам обводненных частиц.

6. Находим общий фракционный проскок через скрубберную ГСК-систему как произведение проскоков, полученных на этапах 3 и 5.

5.2. Электростатический метод

В последние годы внедрено несколько типов скрубберов, оснащенных электростатическими устройствами. Для этих устройств известны лишь данные, приводимые производителями, и расчет рабочих характеристик довольно труден.

Ниже рассмотрены теоретические основы расчета эффективности улавливания частиц скрубберами с электростатическим оборудованием. Теория полезна для интерпретации полученных характеристик и для оценки степени повышения эффективности, однако часто обнаруживаются расхождения между расчетными и измеренными характеристиками.

Электростатические заряды, если они присутствуют на частицах, оказывают влияние на эффективность инерционного осаждения:

1) через кулоновское взаимодействие между заряженной частицей и заряженным коллектором;

2) благодаря зеркальным силам между заряженной частицей и нейтральным коллектором;

3) благодаря зеркальной силе между нейтральной частицей и заряженным коллектором;

4) путем воздействия внешнего однородного электрического поля, параллельного направлению движения потока, на заряженную частицу при наличии нейтрального коллектора;

5) через дипольное взаимодействие между нейтральной частицей и нейтральным коллектором, поляризованными внешним однородным электрическим полем, направленным параллельно потоку.

Безразмерные параметры электрических сил, характеризующие захват частиц каплями, для этих пяти случаев имеют вид:

$$K_c = Q_d Q_p C' / (3\pi^2 E_G \mu_G u_0 d_d^2 d_p); \tag{38}$$

$$K_{ic} = \frac{Q_p^2 C'}{3\pi^2 \rho_0 \mu_G u_0 d_d^3 d_p} \left(\frac{E_d - E_G}{E_p + 2E_G} \right); \tag{39}$$

$$K_{ip} = \frac{2Q_d^2 d_p^2 C'}{3\pi^2 E_G d_d^5 \mu_G u_0} \left(\frac{E_d - E_G}{E_p + 2E_G} \right); \tag{40}$$

$$K_{ex} = Q_p E_0 C'/(3\pi\mu_g u_0 d_p); \tag{41}$$

$$K_{icp} = \left(\frac{E_p - E_G}{E_p + 2E_G} \right) \left(\frac{E_d - E_G}{E_d + 2E_G} \right) \left(\frac{E_G d_p^2 E_0^2 C'}{d_d \mu_G u_0} \right), \tag{42}$$

где K_c — безразмерный параметр кулоновского взаимодействия; K_{ic} — безразмерный параметр зеркальной силы для частицы; K_{ip} — безразмерный параметр зеркальной силы для коллектора; K_{ex} — безразмерный параметр воздействия внешнего электрического поля; K_{icp} — безразмерный параметр взаимодействия между электрическими диполями; Q_d — заряд капли—коллектора; Кл; Q_p — заряд частицы, Кл; C' — Каннингхемовская поправка на скольжение; d_d — диаметр капли, м; d_p — диаметр частицы, м; u_0— скорость газа по отношению к телу — коллектору, м/с; E_0 — напряженность внешнего однородного электрического поля, В/см; E_d — диэлектрическая постоянная капли, Ф/см; E_p — диэлектрическая постоянная частицы, Ф/см; E_G — диэлектрическая постоянная газа, Ф/см; μ_G — вязкость газа, Па·с.

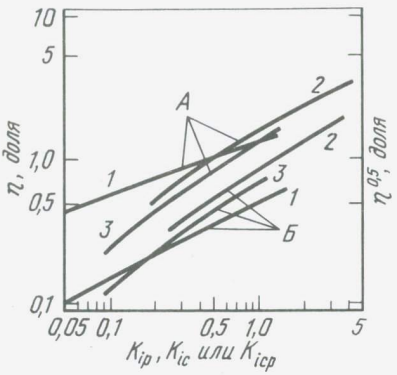


Рис. 15. Эффективности электростатического захвата:
А — потенциальное обтекание; *Б* — вязкое обтекание; *1* — ЗЧ/НК; *2* — НЧ/ЗК; *3* — дипольное взаимодействие

Эффективность осаждения на одиночной капле в присутствии электрического поля можно найти из анализа равновесия сил. Кремер и Джонсон [20] численно решили уравнение движения и получили приближенное выражение для эффективности захвата при потенциальном и вязком обтекании коллектора без учета инерции частиц. Для осаждения заряженного аэрозоля на заряженном коллекторе с учетом только кулоновского взаимодействия:

$$\eta = -4K_c. \tag{43}$$

Для осаждения незаряженных частиц на заряженном сферическом коллекторе с учетом только наведенного заряда эффективность захвата равна

$$\sigma = \left(\frac{15}{8} \pi K_{ip} \right)^{0,4}. \tag{44}$$

Численно решено [21] уравнение движения для осаждения безынерционных частиц на сферах под действием внешнего элек-

трического поля. Эффективность осаждения одна и та же и для потенциального и для вязкого обтекания и равна:

$$\eta = \left(1 + 2\frac{E_d - E_0}{E_d + 2E_0}\right)\left(\frac{K_{ex}}{1 + K_{ex}}\right). \qquad (45)$$

Поле течения не влияет на эффективность захвата и при действии зеркальных сил. Результат показан на рис. 15.

5.2.1. Модель для заряженных капель

Нильсен [21] привел результаты численных расчетов эффективности захвата частиц одиночной каплей для следующих случаев:

1) инерционный захват нейтральной частицы нейтральной каплей (НЧ/НК);

2) кулоновское притяжение и инерция (ЗЧ/ЗК);

3) осаждение заряженной частицы под действием зеркальных сил и инерции (ЗЧ/НК).

4. Осаждение на заряженном коллекторе с учетом инерции (НЧ/ЗК).

Полученные Нильсеном графики эффективности захвата в функции параметра инерционного захвата и введенных им [21] параметров электростатического осаждения могут быть использованы для расчета эффективности капель в различных точках их траектории. Графики показывают, что кулоновский захват — единственный механизм, который может обусловить значительное увеличение эффективности улавливания в скрубберах с электростатическим оборудованием.

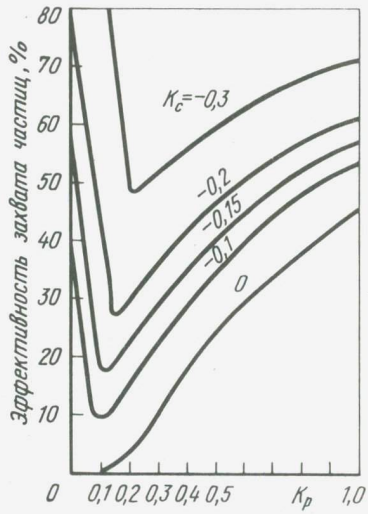


Рис. 16. Эффективность захвата при совместном действии электростатических сил и инерции

Зависимости эффективности улавливания частиц от K_c и K_p иллюстрируются рис. 16. Отметим, что значения K_c отрицательны, и это отражает противоположность зарядов частицы и капель. Наибольшее влияние кулоновское притяжение оказывает, когда K_p мал, что отвечает низкой относительной скорости u_0. Так как K_c обратно пропорционально u_0, оно возрастает с уменьшением K_p, усиливая таким образом предсказанное влияние кулоновского притяжения.

5.2.2. Средняя эффективность захвата частиц каплями

Значения эффективности, указанные на рис. 16, являются мгновенными, а модель улавливания орошением требует учета захвата частиц вдоль всей траектории капель. Эти траектории могут быть

рассчитаны по начальной скорости, размеру капель и свойствам газа, т. е. может быть найдена зависимость скорости от пройденного расстояния. Капля диаметром 100 мкм, выброшенная в воздух со скоростью 30 м/с, пролетает до торможения 0,3 м, а капля диаметром 200 мкм 0,9 м.

Зная скорость в каждой точке траектории и мгновенные значения эффективности, приведенные на рис. 16, можно рассчитать эффективность захвата в каждой точке. На рис. 17 приведен расчетный график эффективности захвата частиц, имеющих аэродинамический диаметр 0,6 мкм, в функции длины полета заряженных капель (ЗЧ/ЗК), а также эффективности захвата нейтральных частиц и капель (НЧ/НК). Две серии кривых приведены для капель диаметром 100 и 250 мкм.

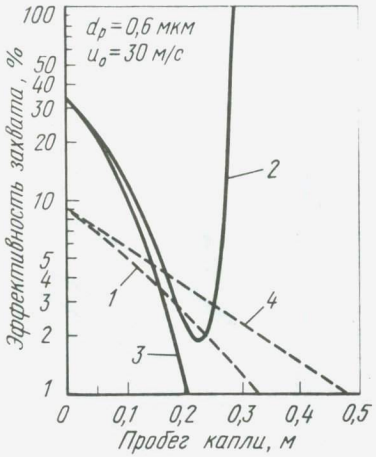


Рис. 17. Эффективность захвата заряженным спреем:
1 — d_d = 250 мкм, НЧ/НК; *2* — d_d = 100 мкм, ЗЧ/ЗК; *3* — d_d = 100 мкм, НЧ/НК; *4* — d_d = 250 мкм, ЗЧ/ЗК

Заряд капель диаметром 200—500 мкм был рассчитан на основе экспериментальных данных, что привело с учетом наведенного заряда к значениям $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг. Для капель диаметром 250 мкм это значение составляет около 15 % релеевского предела, а диаметром 100 мкм — только 3,7 % этого предела. Уровни заряда рассчитывали для коронирующего электрода с напряженностью поля $4 \cdot 10^5$ В/м.

Из рис. 17 видно, что наибольший эффект наблюдается после столь сильного торможения частиц, когда инерция становится несущественной. Поскольку среднюю эффективность получают интегрированием по всему пути капли, она сильно зависит от рассматриваемого пробега. Для скрубберов многих конструкций длина пути капель составляет всего 0,5 м. Это тот путь, который капля проходит от точки распыла до стенки скруббера или до столкновения с другими каплями.

Пробег длиной 0,5 м не накладывает ограничений для капель размером 100 мкм, длина торможения которых составляет всего 0,3 м при начальной скорости 30 м/с. Однако в случае заряженных капель диаметром 250 мкм полуметровый пробег обесценивает наиболее эффективную часть траектории. Это важное обстоятельство для конструирования скрубберов с электростатическим оборудованием.

В табл. 2 приведены средние значения эффективности захвата для капель диаметром 100 и 250 мкм, полученные интегрированием по траекториям. В качестве длины траекторий R_d исполь-

ТАБЛИЦА 2

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАХВАТА И ПРОСКОКА КАПЕЛЬ

d_{pa}, мкм	d_d, мкм	R_d, мм	u_0, м/с	η, %, НЧ/НК	η, %, ЗЧ/ЗК	d_{pa}, мкм	d_d, мкм	R_d, мм	u_0, м/с	η, %, НЧ/НК	η, %, ЗЧ/ЗК
1,0	250	500	20	12,4	15,0	0,6	250	500	30	2,8	3,4
0,6	250	500	20	1,4	1,8	1,0	100	300	30	28,0	33,0
1,0	250	500	30	22,2	24,0	0,6	100	300	30	8,6	11,5

зовано наименьшее из двух значений: путь капли в скруббере или путь торможения. Так, $R_d = 0{,}3$ м при $d_d = 100$ мкм и $R_d = 0{,}5$ м ограничено геометрией скруббера при $d_d = 250$ мкм.

5.2.3. Обсуждение

Хотя теоретическая модель не предсказывает значительного эффекта от зарядки капель диаметром 250 мкм, эксперименты [11] свидетельствуют о значительном увеличении эффективности улавливания мелких частиц. Расхождение отчасти может быть обусловлено влиянием длины пробега капель и диаметра капель. Если капля пролетает более 0,5 м до столкновения со стенкой, а эффективный средний диаметр менее 250 мкм, то расчетная эффективность оказывается завышенной. Влияние размера капель отчетливо выражено. Несмотря на меньший путь торможения, капли диаметром 100 мкм намного эффективнее, чем диаметром 250 мкм.

Более высокий заряд дает лучший результат. Например, если бы заряд 100-микрометровых капель составлял 10 % релеевского предела, то средняя эффективность захвата частиц диаметром 0,6 мкм возросла бы для случаев НЧ/НК и ЗЧ/ЗК до 30 и 47 % соответственно. Сопоставляя эти величины с приведенными в табл. 2, можно оценить эффект увеличения заряда.

Электрическая зарядка капель существенно повышает эффективность улавливания мелких частиц в скрубберах, а зарядка частиц — даже еще больше. Желательно использовать мелкие капли и высокий уровень заряда. Для частиц диаметром более нескольких микрометров зарядка дает небольшой эффект.

Математические модели улавливания частиц заряженными каплями пока не в состоянии предсказать степень повышения эффективности вследствие зарядки. Для усовершенствования модели необходим более тщательный учет роли размера частиц, длины пробега и уровня заряда.

5.3. Поверхностно-активные вещества

Попытки использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) для повышения эффективности скрубберов предпринимались неоднократно, однако с переменным успехом. Некоторыми экспериментальными исследованиями показано, что эффективность при

улучшении смачивания увеличивается, другие исследования и крупномасштабные испытания выявили лишь малое влияние величины межфазного натяжения.

Причины кажущегося противоречия становятся ясны при анализе экспериментальных результатов. Выводы сводятся к следующему:

1. В случае положительного эффекта отмечалось, что несмачиваемые частицы образуют слой на поверхности жидкости. Было высказано предположение, что при ударе о твердую поверхность частицы с большей вероятностью должны отскакивать, чем удерживаться жидкостью. Смачиваемые частицы имеют тенденцию тонуть в жидкости, в результате чего поверхность жидкости освобождается для контакта с осаждающимися частицами.

2. Перемешивание жидкости или обновление ее поверхности дает тот же эффект, что и увеличение смачиваемости. Поверхностный осадок или размешивается в жидкости или замещается свежей жидкой поверхностью.

3. Изучение поведения чистой жидкой поверхности привело к выводу, что межфазное натяжение не может играть серьезной роли. Однако с первого взгляда ясно, что такие исследования не имели прямого отношения к рассматриваемой проблеме.

4. ПАВ могут оказывать влияние на свойства поверхности, если время позволяет накопить достаточные поверхностные концентрации. Однако во многих скрубберах свежая поверхность жидкости образуется слишком быстро и ПАВ не успевает диффундировать к поверхности. Поэтому добавки ПАВ к жидкости не улучшали распыление, хотя чистая жидкость с меньшим поверхностным напряжением образовала бы при распыле меньшие капли.

5. Роль смачивания наиболее очевидна для скрубберов, в которых используется стабильная пена и образуется развитая поверхность, а улавливание частиц происходит за счет диффузии в ячейках пены с относительно малоподвижными пленками жидкости.

6. УЛАВЛИВАНИЕ УНОСА

Неприятное следствие интенсивности контакта между жидкостью и газом в скруббере — распыление и унос части жидкости очищаемым газом. В общем случае унос или туман содержит и суспензированное, и растворенное твердое вещество.

Во многих случаях избыточный унос ограничивает производительность скруббера. Если скруббер сам по себе может очищать большой поток газов, то скорость, при которой унос становится избыточным, ограничивает производительность.

6.1. Принципы сепарации

Капли, унесенные из контактной зоны скруббера, могут быть отделены от газа с использованием тех же механизмов, которые

были описаны для частиц. Поскольку капли крупнее частиц, основными механизмами являются гравитационное осаждение, инерционное и центробежное осаждение.

6.2. Типы оборудования

Устройства, используемые для улавливания уноса, могут быть разделены на категории по принципу действия следующим образом:

1. *Гравитационное осаждение.* Седиментация всегда существенна и важна внутри скруббера и в выходном канале. Однако сепараторы, основанные на этом принципе, редко устанавливают на выходе скруббера.

2. *Центробежное осаждение.* Циклонные сепараторы различных типов используются широко. Для сообщения газу вращательного движения внутри корпуса скруббера устанавливают радиальные экраны и направляющие перегородки. Зигзагообразные, шевронные, рифленые перегородки и аналогичные приспособления могут вызвать однократное или множественные изменения направления потока. Капли осаждаются на экранах и пленка уловленной жидкости либо стекает вниз по экрану, если экран вертикальный, или падает каплями, если экран горизонтальный. Изменения направления потока в канале также могут вызвать осаждение крупных капель.

3. *Инерционное осаждение.* Для этого горизонтальный или вертикальный поток пропускают через слои насадок из массивных элементов, таких как кольца, седла и т. п. Можно также использовать для этой цели слои проволочных сеток, экранов, стекловолокон. В других инерционных устройствах используются системы круглых труб, подкосов, распорок и других предметов, ориентированных горизонтально или вертикально. В специальных случаях применяют тарелки (перфорированные, с клапанами, отбойниками и др.). Поскольку эти устройства сами по себе являются скрубберами, они генерируют унос. Поэтому следует тщательно оценивать возможность их использования после скрубберов других типов.

6.3. Первичная эффективность

Первичная эффективность определяется как массовая доля капель, содержащихся в первичном уносе, задержанная устройством благодаря всем механизмам захвата. Повторный унос уловленных капель или последующее улавливание вторичного уноса не учитывается при определении первичной эффективности, даже если эти процессы влияют на общую эффективность удавливания уноса.

Методы расчета первичной эффективности улавливания для сепараторов различных типов известны [23]. Первичная эффек-

тивность сепараторов различных типов может быть оценена с помощью того же соотношения диаметр отсекания — потребная мощность (рис. 18), что используется для характеристики улавливания в самих скрубберах.

Графические зависимости, показанные на рис. 18, основаны на уравнениях процессов улавливания и эмпирических соотношениях. Приведены кривые для экранов с двумя значениями

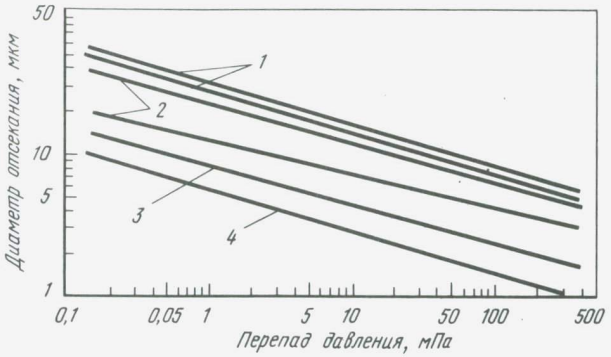


Рис. 18. Соотношение «диаметр отсекания — потребная мощность» для сепараторов уноса: *1* — шесть рядов экранов с углом атаки к потоку 30 и 45°; *2* — шесть рядов трубок с зазорами в ряду 1,0 и 0,3 мм; *3* — насадка с 25-мм элементами; *4* — сетка из проволоки диаметром 0,29 мм

угла атаки, систем труб с двумя значениями зазора между трубами, насадки из элементов одного размера и проволочной сетки с известным диаметром проволоки.

6.4. Вторичный унос

Общая эффективность улавливания уноса сепаратором равна отношению массы жидкости, задержанной сепаратором, к массе жидкости на входе. Она также может быть выражена через разность между первичным улавливанием и вторичным уносом.

Вторичный унос из сепаратора может протекать по одному из следующих механизмов:

1) дробление капель жидкости при ударе;

2) пленочное течение жидкости по твердой поверхности и срыв пленки в поток газа на выходе из сепаратора;

3) разрыв пузырей на поверхности раздела жидкость—газ с последующим образованием капелек;

4) унос из сепарированного потока под действием высокоскоростного потока газа.

Первые три механизма вторичного уноса зависят от конструкции сепаратора. Последний механизм определяет предельные условия его работы.

Скорость вторичного уноса зависит от геометрии сепаратора, скорости газа, потока жидкости и ориентации сепаратора. Условия для стекания жидкости являются оптимальными, когда поток газа горизонтален, а улавливающие поверхности почти вертикальны. В случае такой конфигурации вторичный унос начинается при более высокой скорости, чем в случае горизонтальной ориентации экранов.

Ниже приведены некоторые приближенные значения избыточной скорости газа (м/с), соответствующие началу вторичного уноса; они иллюстрируют диапазон возможных условий работы хорошо сконструированных устройств при умеренном расходе жидкости [23]:

Зигзагообразные горизонтальные экраны и восходящий поток газа	3,7—4,6
Зигзагообразные вертикальные экраны и горизонтальный поток газа	4,6—6,1
Циклон (скорость входящего газа)	30,0—40,0
Проволочная сетка и вертикальный поток газа	3,0—4,6
Проволочная сетка и горизонтальный поток газа	4,6—7,0
Система труб и вертикальный поток газа	3,7—4,9
Система труб и горизонтальный поток газа	5,5—7,0

6.5. Осаждение твердых частиц

Накопленный в промышленности опыт, касающийся забивания и обрастания конструкций сепараторов, а также результаты экспериментов с суспензиями позволили выработать качественные рекомендации по рациональному конструированию [24]. Вертикальные поверхности осаждения остаются более чистыми, чем горизонтальные, благодаря лучшим условиям стекания. Успешно применяются периодические промывки распыленной водой, но процедуру промывки и детали промывочной системы необходимо подбирать применительно к конкретным условиям. Влияние масштаба системы на образование осадка следует контролировать воздействием на химию системы.

7. ИСТОЧНИКИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Читатель, нуждающийся в дополнительной информации, может найти ее в значительных количествах в нескольких специализированных источниках. Государственные ведомства постоянно выпускают новую полезную информацию по вопросам, представляющим для них интерес.

В табл. 3 перечислены вопросы и номера соответствующих ссылок на источники. Приведены также ссылки на другие главы этой книги, однако читателю полезно поискать информацию также и в литературных источниках к другим главам.

ТАБЛИЦА 3

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

	Номер ссылки	Глава справочника
Рабочие характеристики	1, 3, 8, 9, 25, 26, 27, 28, 32	
Математические модели	1, 6, 13, 25, 26	6
Методы испытаний	8, 9, 32	6, 21
Конструирование	1, 2, 3, 23, 24, 29, 30	
Эксплуатация	29,31	
Патентованные скрубберы	29, 32	
Применения	1, 2, 3, 29, 32	15—28
Запасные части	1, 2, 29, 32	
Стоимость		14
Литературный поиск		38

Обозначения

A_d — площадь осаждения, м^2;
A_p — постоянная уравнения (4);
B_v — безразмерный параметр отношения жидкость/газ;
c — концентрация, кг/м^3;
c_p — концентрация частиц, кг/м^3 (c_{pi} — на входе, c_{pe} — на выходе);
C_{D0} — безразмерный коэффициент сопротивления в сужении сопла;
C' — безразмерная поправка Каннигхема на скольжение;
ЗК/ЗЧ — заряженная капля и заряженная частица;
ЗК/НЧ — заряженная капля и нейтральная частица;
d_c — номинальный диаметр элемента насадки, мм;
d_f — диаметр волокна, мм;
d_h — диаметр отверстия в ситовой тарелке, мм;
d_j — диаметр струи, мм;
d_p — физический диаметр частицы, мкм;
d_{pa} — аэродинамический диаметр частицы, мкм;
d_{pg} — средний геометрический диаметр частиц, мкм;
d_s — средний диаметр Сотера, мм;
d_{Rc} — рабочий диаметр отсекания, мкм;
d_{pc} — требуемый диаметр отсекания, мкм;
D_p — коэффициент диффузии частиц, м^2/с;
E — эффективность захвата, эффективность улавливания;
E_a — эффективность захвата для данной фракции капель;
E_d — диэлектрическая проницаемость капли, Ф/см;
E_G — диэлектрическая проницаемость газа, Ф/см;
E_0 — емкость свободного пространства, равная $8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/см;
E_p — диэлектрическая проницаемость частицы, Ф/см;
f — эмпирический множитель;
f_s — объемная доля твердой фазы;
f_v — объемная доля полостей;
F — плотность пены, кг/м^3;
ГСК — улавливание действием градиентных сил и конденсации;
k_G — теплопроводность газа, Дж/(м^2·с·К);
k_p — теплопроводность частицы, Дж/(м^2·с·К);
K — безразмерная относительная диэлектрическая постоянная частицы;
K_c — безразмерный параметр кулоновского взаимодействия;
K_{ex} — безразмерный параметр напряженности внешнего электрического поля;
K_I — параметр касания;

K_{ic} — безразмерный параметр зеркальной силы заряженной частицы;
K_{icp} — безразмерный параметр зеркальной силы для заряженного коллектора;
K_p — безразмерный параметр инерционного захвата;
K_{p0} — безразмерный параметр инерционного захвата на входе в сопло скруббера Вентури;
l_t — длина сопловой части скруббера Вентури;
L — массовый расход жидкости, кг/(м²·ч);
n_h — число отверстий;
Re — число Рейнольдса;
Re_f — число Рейнольдса для волокна;
ΔP — перепад давления, Н/м²;
ΔP_j — перепад давления на сухой тарелке, Н/м²;
НК/ЗЧ — нейтральная капля, заряженная частица;
НК/НЧ — нейтральная капля, нейтральная частица;
Pt — проскок, доля;
Pt_d — фракционный проскок;
$\bar{P}t$ — общий проскок;
Q_d — заряд капли, Кл;
Q_p — заряд частицы, Кл;
Q_G — объемный расход газа, м³/с;
Q_L — объемный расход жидкости, м³/с;
R_d — пробег капли, м;
S — безразмерная плотность упаковки;
t — время, с;
T — абсолютная температура, К;
u_d — скорость капель, м/с;
u_{d0} — скорость капли на входе в сопло скруббера Вентури, м/с;
u_a — скорость газа относительно канала, м/с;
u_{Gs} — избыточная скорость газа, м/с;
u_h — скорость газа в отверстии ситовой тарелки, м/с;
u_0 — скорость газа относительно коллектора, м/с;
u_p — скорость частицы, м/с;
u_{p0} — скорость частицы на входе в сопло скруббера Вентури, м/с;
u_{pd} — скорость осаждения частицы, см/с;
u_j — скорость струи, м/с;
u_r — скорость капли относительно газа, м/с;
u_{dt} — безразмерная скорость капли на выходе из сопла;
u_{BD} — скорость осаждения частицы за счет броуновской диффузии, м/с;
u_C — центробежная скорость осаждения, м/с;
u_D — скорость диффузиофоретического осаждения, м/с;
u_m — скорость магнитного осаждения, м/с;
u_s — скорость гравитационного осаждения, м/с;
z — длина слоя волокна, мм;
Z — высота насадки, м;
η — эффективность улавливания, доля;
η_d — эффективность захвата для одиночной капли;
η_p — эффективность инерционного захвата или улавливания;
η_s — эффективность захвата для одиночного волокна;
η_{PI} — эффективность диффузии и касания;
η_{pDI} — эффективность инерции, диффузии и касания;
μ_0 — магнитная проницаемость, $4\pi \cdot 10^7$ В·с/(А·м);
μ_a — вязкость газа, Па·с;
μ_L — вязкость жидкости, Па·с;
ρ_L — плотность жидкости, кг/м;

ρ_p — плотность частицы, кг/м^3;
σ — поверхностное натяжение, Н/м;
σ_g — стандартное геометрическое отклонение размера частиц.

Безразмерные критерии:

$Sc = \mu_G/\rho_G D_G$ — число Шмидта;
$Re = \rho du/\mu$ — число Рейнольдса;
$K_p = C'\rho_p d_p^2 u_p/9\mu_G d_c$ — параметр инерции для коллекторов сложной формы;
$K_p = C'\rho_p d_p^2 u_j/9\mu_G d_j$ — параметр инерционного осаждения для струй.

Глава 11

УЛАВЛИВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ФИЛЬТРАМИ

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ

1.1. Введение

Фильтрация — один из старейших и наиболее широко используемых методов удаления частиц из запыленных газовых потоков. В современном виде фильтрация обеспечивает улавливание самых разнообразных частиц размером от видимого до околомолекулярного. Фильтрация вне конкуренции, когда речь идет об обеспечении исключительно высокой эффективности улавливания очень мелких частиц ценой умеренных затрат.

Основные сведения о поведении частиц и механизмах улавливания приведены в главе 6. В настоящей главе рассматриваются использование, конструкции, эксплуатация и вопросы стоимости промышленно выпускаемых фильтров, в первую очередь тканевых и в меньшей степени гранулированных и волокнистых.

Тканевые фильтры изготовляют из тканых или валяных набивных материалов, которые служат подложкой для слоя пыли. В большинстве случаев именно слой пыли обеспечивает высокую интенсивность захвата частиц, после того как образуется однородный слой на поверхности фильтра. Ткань периодически очищается от накопившихся частиц.

Очистка газов может быть осуществлена с помощью гранулированных фильтров, в которых газ пропускается через один или множество слоев гранул, имеющих размер, много больший размера улавливаемых частиц. Гранулированные фильтры также периодически очищают от накопившихся частиц.

Хотя волокнистые фильтры во многих отношениях напоминают тканевые, они обладают высокой эффективностью и до накопления слоя пыли. В зависимости от плотности и (или) толщины слоя волокон можно достичь относительно высокой эффективности

улавливания ~90 % в отсутствие накопленного пылевого слоя. Такие фильтры заменяют, а не очищают, за исключением проволочных экранов большой емкости.

1.1.1. Область применения фильтров

Тканевые фильтры используют там, где необходимо достичь высокой эффективности и где условия позволяют использовать фильтр без его повреждения или нанесения ущерба процессу. Применение фильтров ограничено температурами, превышающими 500—600 К, при которых разрушается ткань или укорачивается срок ее службы до экономически невыгодного, а также составом газа или частиц, которые могут разрушать ткань или не поддаются удалению из фильтра. Например, не удаляются клейкие частицы, поскольку невозможно заранее покрыть волокна абсорбирующим, но не клейким материалом. Часто отмечают, что фильтры непригодны для улавливания жидкостей, тем не менее при правильном выборе фильтра можно задерживать и жидкие капельки. С помощью фильтров улавливаются и малые частицы размерами вплоть до молекулярных, оседающие благодаря высоким коэффициентам диффузии. Многие технологические трудности могут быть решены изменением условий работы фильтра, например, охлаждением газового потока до температуры, безвредной для фильтра.

Для первичной фильтрации при температурах, превышающих 500—600 К, используют гравийные фильтры. Эти фильтры громоздки и тяжелы. Высокая эффективность улавливания обеспечивается при правильном выборе конструкции и режима эксплуатации.

Волокнистые фильтры обычно не очищают. Их используют, когда концентрация частиц низка (<2 г/м^3) и фильтр может прослужить достаточно долго, не требуя замены.

Если необходима высокая эффективность улавливания, то вместо фильтров можно использовать электрофильтры и мокрые скрубберы. Механические сепараторы играют второстепенную роль и применяются для предварительной очистки. Электрофильтры могут конкурировать с тканевыми фильтрами, если электрическое сопротивление частиц лежит в пределах 10^{13}—10^{14} Ом·м; требуемая эффективность удавливания менее 99,5 %, поток газа не превышает $\sim 10^5$ м$^3 \cdot$ч$^{-1}$, а доля субмикрометровых частиц относительно мала. Скрубберы конкурентоспособны, когда необходимо обрабатывать большой поток газа с помощью малогабаритного оборудования, нет проблем, связанных с отводом жидкости и шлама, а требования по улавливанию мелких частиц невысоки. Механические сепараторы используются для улавливания крупных частиц с относительно небольшими затратами, когда не требуется высокая эффективность улавливания частиц диаметром менее 5—10 мкм.

1.2. Теоретические аспекты

1.2.1. Механизмы улавливания и их относительное значение

При приближении частицы к волокну действует несколько механизмов, которые могут привести к ее улавливанию:

1) касание;
2) инерционный захват;
3) диффузия;
4) электростатическое осаждение;
5) термофорез;
6) гравитационное осаждение;
7) ситовой эффект.

Данные рис. 1—3 иллюстрируют действие наиболее важных из этих механизмов. В каждом случае предполагается, что частица

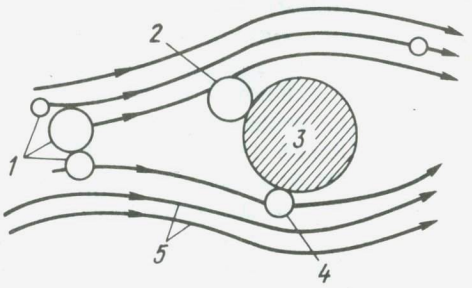


Рис. 1. Механизмы захвата частиц — касание и инерция:
1 — частицы; *2* — инерционный захват; *3* — нить или волокно; *4* — касание; *5* — линии тока

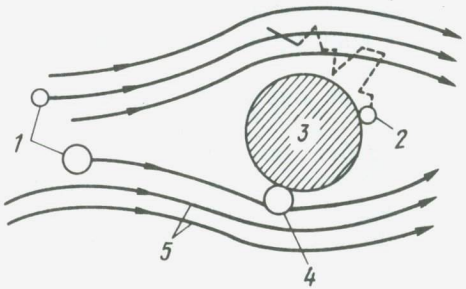


Рис. 2. Механизмы захвата частиц — диффузия и электрическая сила:
1 — частицы; *2* — диффузия; *3* — нить или волокно; *4* — электрическая сила; *5* — линии тока

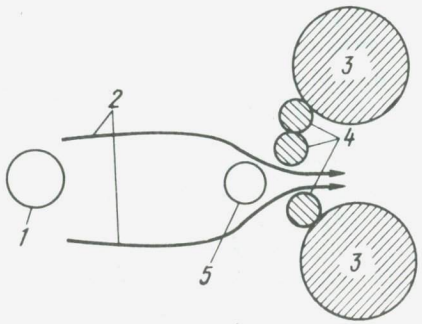


Рис. 3. Механизмы захвата частиц — ситовый эффект:
1 — частица; *2* — линии тока; *3* — нить или волокно; *4* — ранее захваченные частицы; *5* — частица, размер которой больше отверстия

захватывается, если касается волокна, нити или ранее осажденной частицы.

Касание. Частица переносится вдоль линии тока газа к нити или волокну (препятствию). Если частица движется мимо препятствия на расстоянии меньше своего радиуса, то она касается препятствия и захватывается.

Инерция. Частица находится на линии тока, следуя которой она прошла бы мимо препятствия, не касаясь его, но под действием инерции частица сходит с первоначальной линии тока. В результате она сталкивается с препятствием. Чем больше частица, тем больше ее инерция, лучше условия для захвата. При обычных скоростях течения в фильтрах этот механизм мало эффективен для частиц диаметром менее микрометра.

Диффузия. Частица настолько мала, что ее траектория становится хаотичной из-за броуновского движения. Захват может произойти, если случайное отклонение приводит частицу к волокну. Этот механизм становится наиболее важным, когда размер частиц меньше 0,1 мкм.

Электростатическое осаждение. Частица и препятствие имеют заряды противоположных знаков, вследствие чего частица притягивается к препятствию.

Термофорез. Частица смещается к препятствию под действием градиента температуры.

Гравитационное осаждение. Частица смещается с линии тока, проходящей мимо препятствия к самому препятствию под действием притяжения между частицей и волокном или под действием земного тяготения. Этот эффект очень мал.

Ситовой эффект. Частица задерживается из-за того, что слишком велика, чтобы пройти через данную пору или канал.

При осаждении одиночной частицы на изолированном волокне касание, инерция и диффузия, вероятно, являются наиболее важными механизмами. Гравитация и термофорез обычно несущественны, электрические силы могут играть и незначительную роль и очень важную. Ситовой эффект не используется. В случае тканевых фильтров значительная часть процесса улавливания протекает в слое осадка частиц на лобовой поверхности фильтра. Деннис с сотр. [3] утверждают, что обычные механизмы — касание, инерция и диффузия — действуют лишь в течение небольшой части всего цикла фильтрации. Как только после очистки фильтра образуется новой слой осадка, доминирующим механизмом становится ситовой эффект.

1.2.2. Сопротивление

Прохождение газа через фильтр требует расхода энергии. Обычной мерой расхода энергии служит перепад давления на фильтре или производная давления по толщине ткани. Перепад давления в работающих системах измеряют с помощью манометра, соеди-

ненного со входом и выходом фильтрующего устройства или его отдельного отсека. Перепад давления зависит от скорости газа. Сочетание этих двух величин образует параметр, называемый сопротивлением:

$$S = P/V, \qquad (1)$$

где S — сопротивление фильтра; P — перепад давления на фильтре; V — скорость на поверхности фильтра (линейная скорость на лобовой поверхности).

Уильямс, Хэтч и Гринберг [4] использовали понятие сопротивления для вывода соотношения для суммарного перепада давления на системе ткань—осадок пыли. В модифицированной форме:

$$\Delta P = S_E V + K_2 C_i V^2 t, \qquad (2)$$

где S_E — эффективное остаточное сопротивление ткани; K_2 — коэффициент удельного сопротивления пыли; C_i — концентрация пыли в потоке газа; t — время фильтрации.

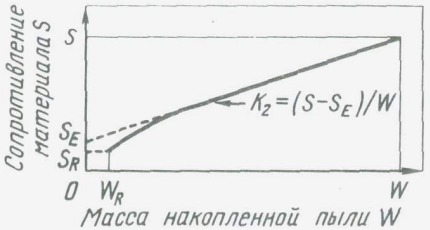


Рис. 4. Сопротивление фильтрующего материала в функции количества осажденной пыли

Величина S_E является мерой сопротивления чистого тканевого фильтра, в котором имеется остаточная пыль, глубоко проникшая в толщу и с трудом поддающаяся удалению. На рис. 4 показана зависимость S_E от массы пыли, удерживаемой фильтром. Коэффициент удельного сопротивления представляет первичную характеристику пыли и подлежит измерению. В табл. 1 приведены значения K_2 по данным различных исследователей. Точность этих данных, взятых из множества различных источников, также различается. При отсутствии экспериментальных данных используется оценочное значение для 298 К и пылевой нагрузки 50 мг/м², равное 21 кН·с/м³.

ТАБЛИЦА 1

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕГО СЛОЯ ПЫЛИ

Улавливаемый материал	Фильтрующий материал	Способ очистки	Скорость фильтрации, см/с	K_2, Н·с/(г·м)
1	2	3	4	5
Абразивы	Полиэфирное волокно	Т	1,5	0,0055
Оксид алюминия	То же	Т	1,0	0,0055

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Алюминий	Хлопок, нейлон	Т	0,011	0,0055
Гидрат алюминия	Полиэфирное волокно	П	0,005	0,0055
Оксид алюминия	Хлопок	Т	0,01	
Пыль осушки асфальтового производства	Стекло, Nomex, хлопок, шерсть	П, Р, С	0,012—0,37	0,0047
Асбест	Хлопок, шерсть	Т	0,014	0,00607
Боксит	Хлопок		0,0125	
Бериллиевая окалина	Полипропилен, полиакрилат	П, Т	0,0305—0,102	
Висмут и кадмий	Хлопок		0,0305—0,0407	0,0075
Бронзовый порошок	Хлопок, полиэфирное волокно	Р, С	0,01	
Пыль полирования	То же		0,0165—0,0176	0,05—0,055
Кальцит	»		0,013	
Сульфат кальция	Полиэфирное волокно		0,038	0,0011
Углерод	Полиакрилат		0,012	
Сажа	Стекло, номекс, фторопласт, полиакрилат	Р, С	0,0057—0,0081	0,061—0,156
Цемент	Хлопок, стекло, полиакрилат, полиэфирное волокно	Р, С	0,0007—0,017	0,033—0,194
Цемент	Хлопок	Р	0,0125	0,97
Керамика	»	Т	0,0125	
Древесный уголь	»	Т	0,0115	
Шоколад	»	Т	0,0115	
Хромовая руда	»	Т	0,0125	
Соли хрома	Шерсть		0,012	0,042
Глина	Хлопок	Т	0,011	
Какао	»	Т	0,0115	
Кокс	»	Т	0,0115	
Медь	Стекло, полиакрилат	Т	0,003—0,0137	0,042—0,181
Зерно	»	Т		0,002—0,025
Косметические вещества	»	Т	0,0152	
Хлопок	»	Т	0,0178	
Доломит	Полиэфирное волокно	Р	0,0167	1,87
Дым электропечей	Стекло, полиакрилат	Р, С	0,077—0,0203	0,125—2,0
Полевой шпат	То же	Т	0,0125	0,175—0,76
Удобрения	»	Т	0,011—0,012	
Флинтглас	»	Т	0,0125	
Флюорит	Хлопок	Т	0,0125	0,012
Угольная зола	Стекло, фторопласт	П, Р, Т	0,01—0,03	0,02—0,042
Нефтяная зола	Стекло	Р	0,033—0,039	0,0133

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Нефтяная зола	Стекло	Р	0,036	0,352
Дым мусоросжигателей	Стекло, тефлон	П, Р, Т	0,01—0,031	
То же	Стекло	Р	0,0125	0,5
Выбросы литейного процесса	Стекло, полиэфирное волокно, нейлон, полипропилен	Т	0,0107	0,0016—0,33
Стекло	Полиэфирное волокно	Т	0,0125	
Зерно	Хлопок	Т	0,0165	
Гранит	»	Т	0,0102	
Графит	»	Т	0,0102	
Пыль дробилок	»	Т	0,01015	
Гипс	Хлопок, полиакрилат	Т	0,0125	0,0175—0,052
Гипохлорит	Полиакрилат	П	0,017	0,042
Железная руда	»	Т	0,0101	
Оксид железа	»	Т	0,0107	0,34
» »	Номекс	П	0,0107	
» »	Полиакрилат, полиэфир	Р, Т	0,00701—0,017	0,0083—2,0
» »	Стекло	П	0,01	0,183
Оксид цинка	Полиэфир	Т	0,0125	0,64
Ламповая сажа	»	Т	0,0102	0,13
Дым свинцовой плавки	»	Р, Т	0,005	0,159
Свинцовая пыль	Полиакрилат		0,012—0,178	
Оксид свинца	»	Т	0,0115	
» »	Полиэфир	Р, Т	0,005	0,158
Кожевенная пыль	»	Т	0,0178	
Пыль обжига известняка	Стекло	Р	0,0107	0,025
Известняк	»	Т	0,014	
Трисиликат магния	»		0,0025	
Мрамор	»	Т	0,0153	
Марганец	»	Т	0,0115	
Слюда	Хлопок	Т	0,0115	
Молочный порошок	»			0,0125
Молибден	Шерсть			
Овес	»			0,0043—0,037
Устричные раковины	»	Т	0,0153	
Бумага	»	Т	0,0178	
Перлит	Полиэфир, стекло	Т	0,0153	
Пигменты	Хлопок	Т	0,0102	0,0063—0,008
Поливинилакрилат	Шерсть	Р	0,0501	0,07
Поливинилхлорид	Шерсть, полиэфир			
Пластики	» »	Т	0,0125	
Кварц	» »	Т	0,014	
Смола	Хлопок	Т	0,0137	0,0017—0,07

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Скальная пыль	»	Т	0,0165	
Песок	»		0,025	0,0083
»	»	Т	0,0165	
Диоксид кремния	Nomex	Т	0,014	
Окалина	Стекло	Р	0,0117	0,0347
Мыло	Полиэфир, полиакрилат	Т	0,0115	0,0045—0,019
Сапонин	То же	Т	0,0115	
Крахмал	Хлопок, шерсть	Т	0,0115	
Штукатурка	Хлопок, полиэфир	Р, Т	0,0273	0,025
Сахар	» »	Т	0,0115	
Тальк	» »	Т	0,0115	
Диоксид титана	Хлопок, полиакрилат			0,26—0,57
Табак	Хлопок, полиэфир	Т	0,0178	0,1017
Древесина	Хлопок	Т	0,0178	0,0078—0,018
Цинк	Полиакрилат, хлопок, Nomex	Р, Т	0,0092—0,0153	0,0195—0,14
Оксид цинка	То же			0,044
» »	Стекло	Р, Т	0,003	0,111
Оксид цинка с хлоридом свинца	»	Р	0,006	0,0501

Примечание. Таблица составлена по различным литературным источникам. Для данных целей можно использовать другие материалы, методы, линейную скорость фильтрации. Фильтры применяются для улавливания других материалов. Во многих случаях хлопок заменяют полиэфирным волокном. Обозначения видов очистки: Т — очистка встряхиванием; Р — реверсированием потока, П — импульсным потоком.

1.2.3. Проскок

Деннис и Клемм [5] получили ряд уравнений для расчета концентрации на выходе из фильтра и проскока через фильтр:

$$C_0 = [Pn_s + (0{,}1 - Pn_s)\exp(-aW)]\,C_i + C_R; \quad (3)$$

$$Pn_s = 1{,}5 \cdot 10^{-7} \exp[12{,}7\,(1 - e^{60{,}18V})]; \quad (4)$$

$$a = 4{,}66 \cdot 10^4 V^{-4} + 0{,}094, \quad (5)$$

где C_0 — концентрация на выходе, г/м³; Pn_s — безразмерная постоянная; V — локальная лобовая скорость, м/с; C_i — концентрация пыли на входе, г/м; C_R — концентрация уносимых с фильтра частиц (постоянная), г/м³; W — количество пыли на фильтре, г/м².

Эти уравнения были получены методом последовательного приближения для улавливания летучей золы фильтром из стеклоткани. Точность экстраполяции на другие системы неизвестна. Деннис и Клемм использовали значение $C_R = 0{,}5$ мг/м³.

Деннис и Клемм также установили, что проскок через стеклотканевые фильтры определяется в основном течением через открытые сквозные поры. Распределение частиц, проходящих через эти поры, практически такое же, как перед фильтром. Кажущееся уменьшение среднего медианного размера частиц при прохождении через тканевый фильтр исследователи объяснили потерями крупных частиц на участке между расположенным до фильтра пробоотборником и фильтром.

1.2.4. Ограничения

Как и в случае многих других технологических процессов, выбор условий фильтрации не оптимален из-за недостаточного понимания всех сложных взаимодействий, которые имеют место при конкретном использовании промышленных фильтров.

Промышленные фильтры традиционно конструируют, основываясь на накопленном опыте и без использования уравнений, характеризующих процесс. Многие предложенные уравнения носят эмпирический характер; строго теоретический подход к созданию тканевых фильтров или к оценке ключевых переменных отсутствует. Необходимо использовать измеренные значения K_2 и S_E, так как уравнение (2) дает погрешность при использовании величин, полученных лишь теоретически.

1.3. Механические аспекты

Основные различия между устройствами для фильтрации с применением тканевых фильтров обусловлены фильтруемой средой, методами очистки и геометрией оборудования. Эти различия ведут к различиям в условиях эксплуатации и обслуживании.

1.3.1. Фильтруемая среда

Основой тканевого фильтра является гибкая пористая паутина текстильного материала. Это элемент, используемый для отделения твердого дисперсного материала от газового потока. Материалы, применяемые для изготовления фильтров, разнообразны и выбирают их таким образом, чтобы они имели минимальную стоимость и допускали использование при данных температуре, pH и других химических и физических условиях, характеризующих и газовый поток, и дисперсный материал. Кроме того, фильтрующее устройство должно соответствовать геометрии тканевого фильтра, методу очистки и обеспечивать требуемую эффективность. Для изготовления фильтров используют и натуральные, и синтетические волокна. В настоящее время преобладает использование синтетических волокон, поскольку их можно применять в более широком диапазоне температур и pH. При выборе материала фильтра можно пользоваться данными табл. 2 для нату-

ТАБЛИЦА 2

КАРТА ДЛЯ ВЫБОРА МАТЕРИАЛА

Название или торговая марка	Природа материала	Свойства волокон					Рабочая температура при эксплуатации, К		Удлинение при разрыве, %
		прочность	сопротивление износу	стойкость к кислотам	стойкость к щелочам	горючесть	длительной	кратковременной	
Хлопок	Натуральное целлюлозное волокно	Хорошая	Средняя	Плохая	Отличная	+	341	366	
Полипропилен	Полиолефин	Отличная	Хорошее	Отличная	»	+	346	346	
Стекло	Стекло	»	Плохое	Хорошая	Плохая	—	519	548	3—4
Нейлон	Полиамид	»	Отличное	Плохая	Отличная	+	351	379	
Дакрон	Полиэфир	»	»	Хорошая	Очень хорошая	+	393	422	
Орлон	Полиакрилат	Средняя	Среднее	Очень хорошая	То же	+	373	385	
Микртайн	»	»	»	То же	Плохая	+	385	392	
Шерсть	Натуральное белковое волокно	Плохая	»	»	»	—	351	379	
Тефлон	Фторуглерод	Средняя	Ниже среднего	Отличная	Отличная	—	491	519	15—32
PBI	Полибензимиазол	Отличная	Отличная	Хорошая	Очень хорошая	—	799	907	16—18
Номекс	Ароматический полиамид	Очень хорошая	Очень хорошее	»	То же	—	464	479	
Ритон	Полифенилен сульфид	Средняя	Хорошее	»	Хорошая	—	430		25—35
Дралон Т	Полиакрильный гомополимер	Хорошая	»	»	Отличная	—	399		
Хайглас	Валяное стекловолокно	Отличная	Среднее	»	Плохая	—	589	616	
Горетекс	Пленка политетрафторэтилена на войлоке или ткани	Средняя	Ниже среднего	Отличная	Отличная	—	589	616	
Бекипор	Коррозионностойкая сталь, тканая и валяная	Отличная	Отличная	Хорошая	Хорошая	—	713	799	

ральных и синтетических волокон; в нее включены также рекомендуемые диапазоны рабочих температур и сведения о стойкости к кислотам и щелочам. При выборе волокон надо учитывать и среднюю рабочую температуру, и допустимые ее отклонения. Воздействие чрезмерных температур или pH на фильтр может привести к утрате фильтрующих свойств в течение часа или даже за более короткое время. Параметры фильтруемой системы необходимо доводить до приемлемых значений, чтобы обеспечить возможность работы фильтра. Например, если температура очищаемого потока выше 600 К (предел для современных промышленно выпускаемых и экономически доступных фильтров), то поток должен быть предварительно охлажден. Хотя при этом необходимы затраты на теплообмен, могут быть снижены стоимость фильтра и объем газа.

Когда материал волокна выбран, необходимо осуществить выбор типа фильтра, его массы, плотности и толщины, например, определить, применить набивной или тканый материал. Под набивным фильтром понимают хаотичную систему волокон, скрепленную прошиванием; тканый материал — это симметричная система переплетенных нитей, т. е. скрученных прядей волокон. Выбор фильтрующего материала в большой мере зависит от характера устройства, в которое помещают фильтрующий элемент, и доступного метода очистки. Эти взаимосвязи более подробно изложены в разделе о методах очистки.

1.3.2. Методы очистки

Существует три основных метода очистки, старейшим из которых является встряхивание фильтрующей среды для удаления пыли. Два других метода основаны на выдувании фильтра или обратным потоком низкого давления или импульсом сжатого воздуха. Кроме того, используют и ряд других методов, которые по техническим или экономическим причинам до сих пор не получили широкого распространения. Иногда прибегают к комбинации двух методов, например, к сочетанию обратного потока со встряхиванием в тех случаях, когда удаление осадка затруднено.

1.3.3. Очистка встряхиванием

Очистка встряхиванием, естественно, заключается в удалении пыли под действием быстрых движений, передаваемых фильтрующей среде, при встряхивании конструкции, удерживающей фильтрующий материал. Чтобы обеспечить эффективную очистку, можно варьировать основные параметры процесса, которыми являются частота и амплитуда встряхивания, а также натяжение фильтрующего материала.

Продолжительность и интенсивность встряхивания не должны превышать необходимых для удаления пыли, поскольку этот процесс укорачивает срок службы материала.

Как видно из рис. 5, встряхивание обычно производят при фильтре, открытом снизу и закрытом сверху. Запыленный поток подается снизу, и при его прохождении через фильтрующую среду пыль осаждается на внутренней поверхности, в то время как очищенный газ поступает через коллектор к вентилятору и на выброс. Во время фильтрации поток газа поддерживает рукава фильтра в раздутом виде. При очистке поток газа прекращается, рукава обмякают, а их форма определяется силой внешнего натяжения. Чтобы не препятствовать процессу встряхивания, избегают использовать распорки в виде клеток или колец.

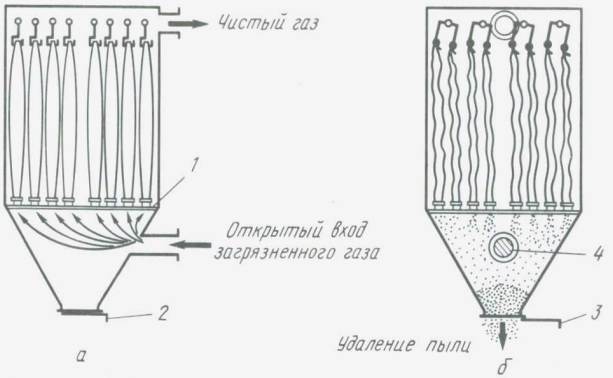


Рис. 5. Фильтр с очисткой встряхиванием:
а — пылеулавливание; *б* — очистка рукавов; *1* — пластина с трубчатыми насадками; *2* — закрытая заслонка; *3* — заслонка, открытая для удаления пыли; *4* — закрытый вход грязного газа

В США для очистки тканых материалов используют исключительно встряхивание. При очистке встряхиванием тканых материалов отношение количества газа к количеству материала относительно мало, не более 0,02 м/с. В Европе встряхивание используют для очистки войлочных фильтров при несколько большем значении этого отношения.

Встряхивание часто используют, когда уровень запыленности потока и характер технологического цикла позволяют держать коллектор под потоком в течение нескольких часов. Это может составлять полный цикл улавливания между операциями очистки. Если встряхивание необходимо использовать в непрерывном технологическом процессе, то конструкция фильтра должна предусматривать разделение его внутреннего пространства на изолируемые отсеки. Это даст возможность изымать отдельные отсеки из процесса фильтрации для очистки. В этом случае конструкция должна допускать регулирование линейной скорости фильтрации.

Большинство устройств для встряхивания снабжены эксцентрическим приводом от электродвигателя, однако в случае малых фильтров, требующих редкой промежуточной очистки, используют ручное встряхивание. Применяют также встряхивание ру-

кавов под действием воздушного потока при высокочастотном перемешивании с помощью акустических или ультразвуковых средств. Следует отметить, однако, что использование электродвигателя с эксцентриком остается до сих пор наиболее экономичным методом.

1.3.4. Очистка обратным потоком

Этот способ заключается в остановке газового потока и последующем изменении его направления на обратное, при этом фильтрующие рукава натягиваются в противоположном направлении.

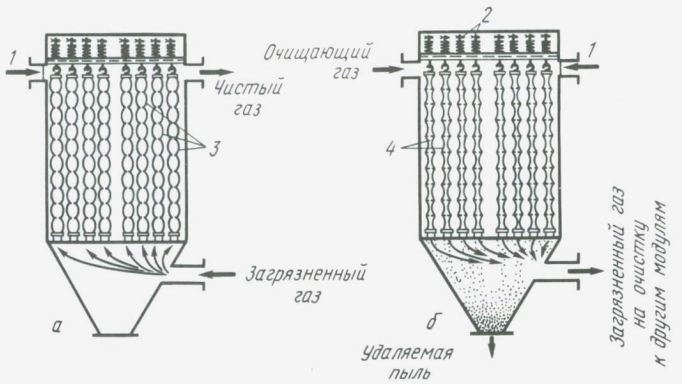


Рис. 6. Фильтр с очисткой обратным потоком;
а — пылеулавливание; *б* — удаление пыли; *1* — закрытый клапан; *2* — натяжные устройства; *3* — рукава, раздутые потоком; *4* — рукава, стянутые на кольцах

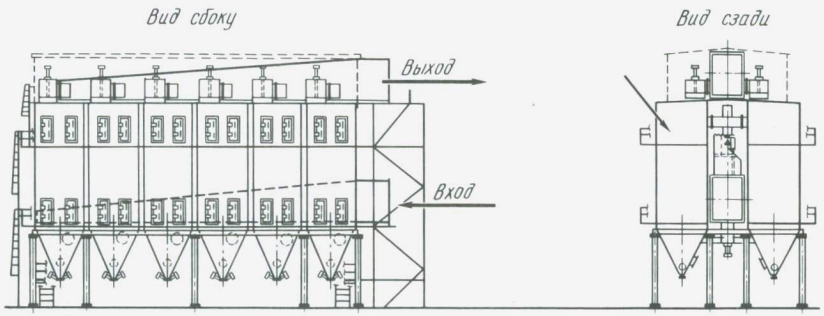


Рис. 7. Фильтры с очисткой обратным потоком — модульная конструкция (с разрешения компании Enviro-Systems a. Research)

Обычно варьируемыми параметрами процесса являются частота и длительность, однако до некоторой степени можно изменять давление газа и скорость потока.

Как видно из рис. 6, очистку обратным потоком применяют тогда, когда рукава открыты снизу и закрыты сверху. В отличие от систем, очищаемых встряхиванием, в данном случае рукава

имеют металлические колпаки, закрепляемые вверху на устройствах для регулирования натяжения. Как и в случае встряхивающих систем, газ входит в рукава снизу через пластину, в отверстиях которой расположены наконечники для присоединения рукавов, и через фильтрующую среду поступает на чистую половину. Газ выходит с наружной поверхности рукавов, а пыль собирается на внутренней. Во время очистки нормальный ток газа прекращен, а обратный включен. При этом рукава схлопываются, но полное схлопывание невозможно, так как имеются внутренние кольца-распорки. Удаляемая пыль ссыпается по внутренней полости рукавов на откидное дно.

Обратным потоком обычно очищают тканевые фильтры. Перепад давления порядка килопаскалей достаточен для схлопывания валяных рукавов. Как и при очистке встряхиванием типичны значения линейной скорости фильтрации, составляющие около 0,02 м/с.

В непрерывных процессах используют очищаемые противотоком системы большой емкости, построенные по модульной схеме (рис. 7). Правильная организация системы трубопроводов и вентилей обеспечивает возможность увеличения линейной скорости фильтрации в процессе очистки. Схема применяется для очистки газа, причем часть очищенного потока используется для очистки отключенной секции. Поток, запыленный в процессе очистки, рециркулируется через включенные секции перед выбросом в атмосферу.

В большинстве систем с оборотным потоком используется специальный вентилятор для его реверсирования, однако возможна схема с применением одного и того же вентилятора для прямого и обратного потоков.

1.3.5. Очистка пульсирующим потоком

Импульсная очистка также предусматривает обратное схлопывание фильтрующего материала. При использовании этого метода достигается тщательная очистка, поскольку для схлопывания применяется воздух высокого давления — обычно 0,4—0,6 МПа. Короткий импульс сжатого воздуха создает ударную волну, которая бежит вниз по рукаву, удаляя пыль с валяной ткани. При использовании этого метода можно удалить слишком много пыли, что приведет к повышению допустимого уровня выбросов. Чтобы избежать этого, уменьшают давление в импульсе или длительность импульса. Варьируемыми параметрами процесса являются давление в импульсе, частота и последовательность очисток, а также до некоторой степени длительность процесса.

Как показано на рис. 8, импульсная очистка применяется для рукавов, открытых сверху и закрытых снизу. Иногда, как показано на рис. 9, используют скруббер Вентури, чтобы получить порцию воздуха для обратной продувки сразу же после импульса сжатого воздуха. Оказывается, что пыль удаляется в основном

при изгибе ткани в начальный момент. В отличие от систем со встряхиванием и обратным потоком в данном случае пыль осаждается на внешней поверхности рукавов, а очищаемый газ движется внутрь и вверх и выходит в верхней части рукава через пластину с трубчатыми насадками в рабочую зону Вентури. Необходимо помещать распорки в виде клеток внутрь рукавов, чтобы предупредить их схлопывание. Этот метод позволяет очищать рукава импульсами сжатого воздуха тогда, когда фильтр остается включенным на очищаемый поток. Это объясняется тем, что импульс мгновенно останавливает поток в нормальном направлении. Поэтому

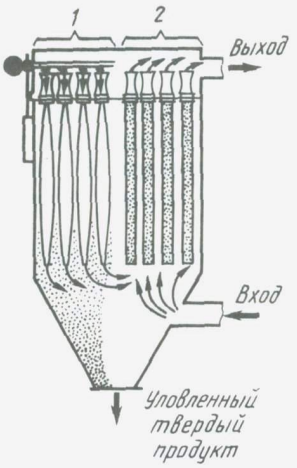


Рис. 8. Фильтр с очисткой пульсирующим потоком:
1 — очистка; *2* — пылеулавливание

Рис. 9. Рукав в сочетании со скруббером Вентури (с разрешения компании Enviro-Systems a. Research, 1980 г.)

системы с импульсной очисткой не требуют обычного разделения на отсеки и один ряд рукавов или несколько их рядов могут очищаться, в то время как соседние рукава продолжают собирать пыль. В сложных случаях прибегают к разделению на отсеки, чтобы предотвратить повторный унос (рис. 10).

Импульсы обычно используют для очистки валяных фильтров, причем допустимы значения линейной скорости фильтрации, равные 0,0305 м/с, поскольку при больших значениях легче удалять частицы.

Хотя этот метод очистки наиболее новый из описанных здесь, его используют уже более 30 лет. Широко применяют его в уста-

новках малой и средней производительности (<47 м/с); недавно он был использован и в установках очень большой производительности.

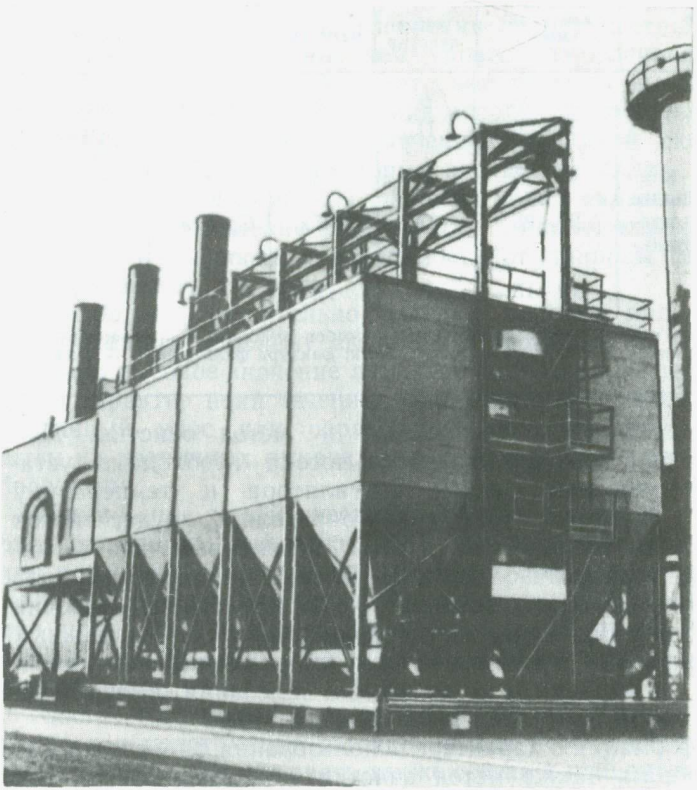


Рис. 10. Фильтры с импульсной очисткой — модульная конструкция

2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ВЫБОР КОНСТРУКЦИИ

2.1. Постановка задачи

Для выбора или конструирования фильтра необходим тщательный анализ очищаемого выброса, для чего требуется определенная информация. Одна часть ее является абсолютно необходимой, без которой невозможен выбор или конструирование фильтра. Другая часть, которую следует получить, если есть возможность, должна позволить уменьшить риск столкнуться с трудностями при эксплуатации.

В абсолютно необходимую информацию входят значение потока, температура и характер применения фильтра. На основании этих данных можно оценить размер аппарата, выбрать

ТАБЛИЦА 3

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ВЫБОРА ПРИМЕНЕНИЯ

Применение	Скорость фильтрации, мм/с	Фильтр		Пыль	
		метод очистки	материал	размер	плотность
Зерно	50—70	Р	В	Крупная	Низкая
Известняк	30—40	П	В	»	Средняя
Оксид свинца	7,5—10	Т	Тк	Тонкая	Высокая
Угольная зола, коммунальные котельные	10—15	Р	Тк	»	Средняя
Угольная зола, промышленные котельные	20—25	П	В/Тк	Средняя	»
Цемент	10—15	Р	Тк	»	»

Примечание. Условные обозначения способов очистки: Р — реверсируемый поток; Т — встряхивание; П — пульсирующий поток; фактура фильтров: В — валяный; Тк — тканый.

фильтрующую среду, а, возможно, и метод очистки. При определении величины фильтруемого потока необходимо установить геометрический расход вентилятора и температуру фильтрации. Требуется тщательно определить, будет поток постоянным или переменным, а если переменным, то в каких пределах. Аналогично при определении температуры надо знать не только среднюю температуру и нормальный рабочий диапазон, но и амплитуду и продолжительность возможных выбросов. Колебания величины потока определяют выбор линейной скорости фильтрации, в то время как колебания температуры влияют и на выбор материала и на конструкцию.

Общая информация о характере использования фильтра иногда позволяет выбрать также метод очистки и конструкцию. Так бывает, когда имеется опыт успешного использования фильтров для той же цели на других заводах. В таких случаях эмпирическая информация, приведенная в табл. 3, позволяет быстро выбрать конструкцию и линейную скорость. Таким образом часто поступают при выборе аппаратов малой производительности, когда неоправданы затраты на тщательное изучение вопроса. На практике этот подход часто успешен, хотя всегда есть риск ошибки. Стоимость необходимых последующих исправлений может превзойти экономию, полученную за счет исключения расходов на исследования в целях правильного выбора конструкции.

Другие факторы, знание которых полезно, но имеет меньшее значение, — это уровень запыленности, химические и физические характеристики пыли, состав газа, перепад давления и допустимое давление, габариты, доступные средства, параметры технологического цикла.

Содержание пыли на выходе фильтра относительно мало зависит от запыленности исходного потока по сравнению с другими

системами пылеулавливания. Несмотря на это, знание уровня запыленности на входе весьма желательно, поскольку он сильно влияет на выбор системы удаления и транспортировки пыли. Кроме того, этот уровень определяет рабочий перепад давления на фильтре. В некотором отношении размер частиц и их плотность более существенны, чем уровень запыленности. Вообще трудно улавливать субмикрометровые частицы высокой плотности. Поэтому для их улавливания используют тканевые фильтры, работающие при меньших значениях линейной скорости, чем в случае улавливания некоторых оксидов металлов. При выборе слишком высокой линейной скорости может оказаться чрезмерно большим сопротивление фильтра или слишком высоким содержание пыли в выбросах в зависимости от природы фильтрующей среды и метода очистки.

Напротив, относительно большие частицы малой плотности могут вызвать проблему высокого сопротивления, если выбрано слишком высокое значение линейной скорости или неудовлетворителен характер поля течения газа. Результатом может оказаться вторичный унос или образование мостиков между осадками пыли на различных рукавах и в конечном итоге избыточный выброс пыли.

Химические и физические свойства пыли могут оказаться определяющими успешную работу фильтра. Так, если пыль липкая или гигроскопичная, то это может привести к недостаточной очистке и иногда, как следствие, к залипанию рукавов. Абразивная пыль может вызывать сокращение срока службы рукавов или чрезмерный износ их при неправильной системе удаления уловленной пыли.

Состав газа может быть определяющим для выбора материала рукавов и конструкции с точки зрения необходимости изоляции системы. Очень важно знать также состав и концентрацию кислых газов или конденсирующихся углеводородов на стадии выбора системы и материала.

Аналогично необходимо устанавливать ограничения на перепад давления, поскольку он влияет на выбор линейной скорости. Малое значение этой скорости обусловливает меньший перепад ΔP. Точно так же на ранней стадии должны быть определены ограничения по допустимому давлению — от этого зависит выбор конструкции и метода очистки. Так, импульсная очистка работающего фильтра вызывает мгновенное повышение давления в системе, поэтому может оказаться целесообразным применить очистку с отключением от линии, чтобы избежать возникновения противодавления.

Ограничения по габаритам предопределяют обеспечение доступа к верхней части аппарата, а в некоторых случаях побуждают использовать системы с высокой линейной скоростью.

Подробный перечень вопросов, на которые возможно более полно надо ответить на стадии формулировки проблемы, приведен

ТАБЛИЦА 4

ВОПРОСНЫЙ ЛИСТ ПОТРЕБИТЕЛЯ

Название фирмы _____ Телефон _____

Улица _____ Телекс _____

Город _____ Кому _____

Страна _____ Звание _____

Основная информация (необходимая)

1. Область применения
2. Объем газа на входе
3. Температура газа на входе
4. Характеристика пыли

Вспомогательная информация (желательная)

1. Характеристика пространства для размещения оборудования (график или рисунок).
2. Желаемые вспомогательные узлы
3. Дисперсное загрязнение: Тип пыли_____ Размер частиц _____
   Абразивное действие? _____Взрывчатость?_____Воспламеняемость? _____
   Слипаемость?_____Влагосодержание по массе _____Плотность в массе_____
   Плотность_____Концентрация на входе_____ г/м^3 или кг/с Допустимая концентрация на выходе _____ г/м^3 или кг/с
4. Газообразные загрязнения: тип и концентрация _____
5. Дополнительные сведения (расположение объекта)
6. Тип работы: периодический_____непрерывный _____
7. Рабочее давление _____Па
8. Подача энергии и сжатого воздуха _____

в табл. 4. Если дело касается больших капиталовложений, то рекомендуется получить достаточно надежные данные о характере источника выбросов во избежание неправильного выбора.

В случае относительно малых капиталовложений оправданы значительные затраты на уточнение задачи, если выход фильтра из строя может привести даже к кратковременному прекращению производственного процесса.

2.2. Оценки линейной скорости фильтрации

Если известны величины K_2 и S_E, то можно использовать уравнение (6), решая его методом проб и ошибок. Следует выбрать длительность процесса фильтрации; концентрация на входе предполагается известной. Величины K_2 и S_E обычно неизвестны, и их значения необходимо оценить, в противном случае линейную скорость фильтрации придется определять каким-то иным образом. Можно использовать данные табл. 1 для выбора скорости

или значения K_2, однако они ненадежны из-за недостатка детальной информации о системе.

Если перепад давления в системе известен, то потребление энергии вентилятором можно оценить из уравнения

$$P = 0{,}00184Q\Delta Pt, \tag{6}$$

где P — мощность вентилятора, кВт; Q — объемная скорость потока, м³/с; ΔP — перепад давления, Па; t — время эксплуатации, ч/год.

Потеря давления в системе складывается из потерь на рукавах, в трубопроводах и в коллекторной части. Потери напора в трубопроводах можно оценить методами, описанными в работе [6]. Перепад давления в фильтрующей системе зависит от конструкции и габаритов и лежит в пределах 100—400 Па. Перепад давления на системе в целом может составлять 0,4—0,5 кПа, а в необычных случаях доходить до 4 кПа. Типичными являются значения 1,0—1,2 кПа. Энергия очистки для систем с обратным потоком газа зависит от числа одновременно очищаемых отсеков и линейной скорости фильтрации для обратного потока. Эта скорость меняется от значений, типичных для прямого потока, до вдвое больших. Импульсная очистка требует сжатого воздуха при давлении 0,4—0,6 МПа, подаваемого в количестве 2 м³ на 1000 м³ отфильтрованного газа. Механическая очистка встряхиванием осуществляется с помощью одного двигателя на один—два отсека мощностью 1 кВт на 250 м² фильтрующего материала. Расход энергии определяется по формуле

$$E = 0{,}57A, \tag{7}$$

где E — расход энергии, кВт·ч/год; A — общая поверхность материала, м².

2.3. Выбор фильтрующего материала

Исторически первыми материалами для тканевых фильтров были натуральные волокна — шерсть и хлопок. Внедрение синтетических волокон в 1940 г. увеличило диапазон применения тканевых фильтров по температуре и в отношении химически агрессивных аэрозолей. Расширение возможностей тканевых фильтров путем использования различных новых волокон продолжается и в наше время.

Как указывалось в разделе 2.1, выбор фильтрующего материала возможен, если известны рабочая температура и условия использования. Это вполне справедливо, поскольку информация об условиях применения включает и сведения о том, какие материалы ранее уже успешно применялись для этой цели. Крайне желательно иметь детальную информацию о составе газа, поскольку химическая природа материала, который предполагается использовать, определяется прежде всего температурой, а также кислот-

ностью или щелочностью газа. В табл. 2 приведен перечень фильтрующих материалов с указанием ограничений по температуре и химическому составу.

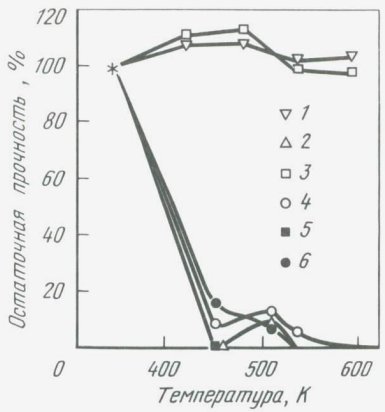


Рис. 11. Сохранение прочности материала (в процентах) при повторных воздействиях серной кислоты при повышенной температуре по отношению к прочности при температуре окружающей среды (с разрешения фирмы «Huyck Felt»):

1 — фильтрующий материал HUYGLAS^{TM}; *2* — войлок Nomex фирмы Дюпон; *3* — фторопластовый войлок фирмы Дюпон; *4* — стеклоткань с фторопластовым покрытием фирмы Дюпон; *5* — полиэфирный войлок; *6* — стеклоткань с силиконово-графитным покрытием

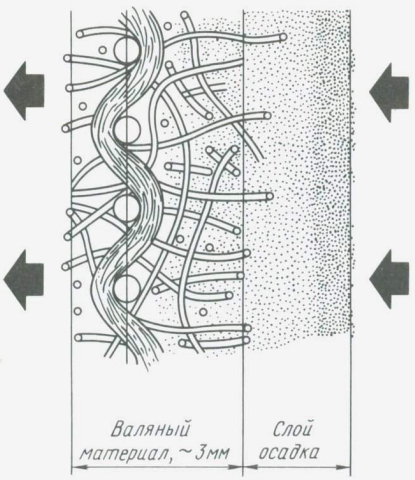


Рис. 12. Распределение пыли в валяном фильтрующем материале

Рабочие температуры коммерчески доступных фильтрующих материалов ограничиваются примерно 550 К, однако ряд фирм разрабатывает высокотемпературные материалы. В настоящее время верхний температурный предел промышленного применения стекловолокнистых фильтров составляет около 550 К, а фторопластовых около 520 К. Фторопласт более устойчив к химическим воздействиям, но и более дорог. До недавнего времени стекло было доступно только в тканевой форме. Разработка валяных стекловолокнистых фильтров дала промышленности материал с большим ресурсом использования (рис. 11). Фторопласт применяют как в тканом, так и в валяном виде. Другая новая высокотемпературная разработка — нанесение микропористой политрифторэфирной пленки на тканевые и валяные материалы. С этих материалов хорошо удаляется слой накопленной пыли. Для увеличения срока службы рукавов чаще всего применяют валяные подкладки.

Если температура газового потока превышает 550 К, а тканевый фильтр оказывается предочтительным средством улавливания, необходимо предварительное охлаждение потока. Способ охлаждения — радиационное охлаждение, теплообменник, разбавление воздухом, спрейное охлаждение — следует выбирать на основе экономических оценок. Спрейное охлаждение представляет потен-

циальную опасность, поскольку оно связано с возможностью увлажнения рукавов и конденсации кислоты на элементах конструкции или в рукавах.

В общем чем выше температурная стойкость материала, тем больше стоимость фильтра. Поэтому обычно выбирают материал, точно отвечающий требованиям к температуре. Температурные ограничения и данные о стоимости для ряда материалов приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

СРАВНЕНИЕ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Относительная цена	Температура, К
Полиэфир	6	392
Номекс	14	463
Фторопласт	45	490
Стеклоткань	25	519
Хайглас	30	519

Примечание: Скорость фильтрации для всех материалов предполагалась равной 0,0254 м/с за исключением стеклоткани, для которой принято значение 0,01016 м/с.

Физическую природу и (или) конструкцию фильтрующего элемента выбирают во взаимосвязи с методом очистки. Обычно тканевые материалы используют в сочетании с очисткой встряхиванием или обратным потоком. В то же время валяные рукава используют с системой импульсной очистки. Последний выбор неизбежен, поскольку тканые материалы менее стойки по отношению к повторяющимся высокоэнергетическим импульсам, а структура каналов в них допускает избыточное проникновение частиц после импульсной очистки (рис. 12).

2.4. Проскок

2.4.1. Нормативы

Большинство существующих нормативов по выбросам определяет общую концентрацию загрязнителей в отходящих газах и их мутность. Лишь в немногих нормативах оговаривается размер частиц. В будущем можно ожидать увеличения числа нормативов, основанных на размерах частиц.

Федеральные нормативы, определяющие допустимый уровень загрязнения воздуха дисперсными продуктами, основаны на возможностях средств пылеулавливания. Для тканевых фильтров измеренные значения проскока зависят от отрасли промышленности, в которой фильтры используются. Нормы выбросов, установленные на основе этих измерений, основаны на применении традиционных конструкций, низких значений линейной скорости фильтрации, умеренных перепадов давления и высококачественных материалов. Представительные данные о величинах проскока или концентрации после фильтра для нескольких отраслей промышленности приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТКАНЕВЫХ ФИЛЬТРОВ, РАБОТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ *1

Область применения	Концентрация, г/м³		Тип фильтра *2 и скорость фильтрации, см/с	Количество пыли мельче 5 мкм
	на входе	на выходе		
1	2	3	4	5
Переработка алюминиевой руды:				
склад измельченной руды		0,003	П/4,064	
Переработка медной руды:				
погрузка транспорта	0,698	0,013		30
разгрузка транспорта . . .	0,133	0,018	Т/1,47	67
измельчение	2,37	0,006	Т/1,47	2
Электроплавильная печь *3 . .	0,06—0,15	0,002	Т/1,63	40—65
Дробление полевого шпата . .	6,05	0,005	Р/1,524	
Приготовление опок:				
водяная мельница	1,04	0,003	Р/2,55	92
мельница Раймонда	5,24	0,002	Р/3,048	
Стеклоплавильная печь *4:				
сода с известняком	0,039	0,011	Р/0,33	
сода — свинец — боросиликат	0,173	0,009	Р или Т/0,305	
Переработка золотой руды:				
регенерация на складах . .	0,17	0,007	П/4,6	12—21
Производство стекловолокна:				
боросиликатного		0,015	Т/или Р/0,43	
содоизвестковоборосиликатного		0,059	Р/или Т/0,254	
Промышленные котельные . .	0,54	0,037	Р/2,54	
Переработка железной руды:				
разгрузка вагонеток		0,003		
вторичное и третичное дробление		0,003		
транспортировка тонкоизмельченной руды	1,31	0,004		
Каолин:				
мельница Раймонда	4,53	0,016		70
валковая мельница	1,76	0,007		70
Известняк:				
первичное измельчение . .	0,006	0,006	П/2,79	
сита первичного измельчения		0,002	П/3,55	
транспортировка первично измельченного известняка		0,002	П/3,55	
обдирка продукта первичного измельчения и молотковая мельница	1,24	0,002	Т/1,17	
вторичное измельчение . . .		0,004	Т/1,07	
сита вторичного измельчения		0,001	П/2,65	
перенос через калибровочное сито		0,002	Т/1,016	
Муниципальный мусоросжигатель	0,5	0,0007	Р/1,524	20—65

1	2	3	4	5
Трапп:				
вторичное и третичное измельчение и сита		0,009	Т/1,43	
финишные сита		0,013	П/3,8	
транспортные точки		0,003	Т/1,43	
Коммунальные котельные *5				
распыленное топливо . . .	2,5	0,002	Р/0,97	23—65
механическая топка	2,0	0,004	Р или Т/1,43	5—60

*1 Данные получены методом № 5 Агентства по охране окружающей среды.
*2 П — очистка пульсирующим потоком: Р — реверсирование потока; Т — встряхивание.
*3 Новое значение предельно допустимых выбросов 12 мг/м³.
*4 Новое значение предельно допустимых выбросов 0,13—0,65 г/кг произведенного стекла.
*5 Новое значение предельно допустимых выбросов 13 мг/Дж.

2.4.2. Линейная скорость фильтрации

Проскок обычно растет с увеличением линейной скорости (рис. 13 и 14), однако в необычных условиях может уменьшаться (рис. 15). Уравнения (3)—(5) характеризуют неблагоприятное влияние увеличения скорости (см. раздел 2.4).

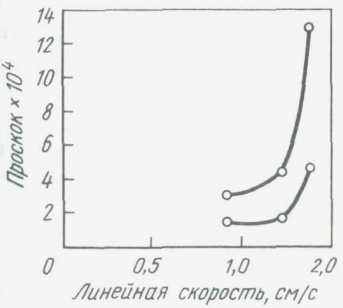


Рис. 13. Зависимость проскока от линейной скорости для опытного фильтра промышленной котельной

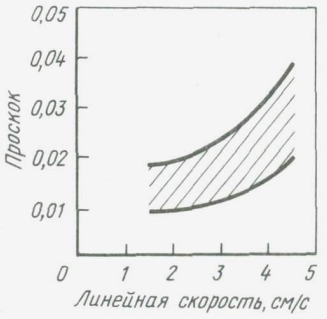


Рис. 14. Зависимость проскока от линейной скорости для фильтра небольшой коммунальной котельной

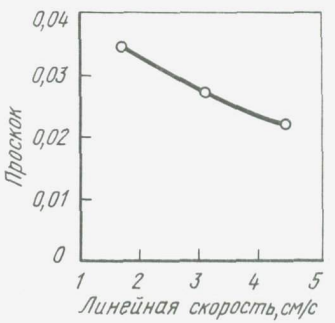


Рис. 15. Зависимость проскока от линейной скорости для опытного фильтра с рукавами из полиакрильного волокна; фильтр установлен в промышленной котельной

2.4.3. Материалы

По здравому смыслу можно предсказать бóльшие значения проскока для более рыхлых материалов. В действительности это не обязательно так. Образование слоя пыли на материале из-за осаждения отдельных частиц на нитях или волокнах приводит к возникновению мостиков через поры, разделяющие волокна. Томайдес [7] указал случаи, когда частицы могли образовывать мостики через поры, ширина которых в 10 раз больше диаметра частицы. После образования мостиков, осадок представляет собой проницаемую массу. Поскольку средний диаметр пор осадка обычно меньше, чем в ткани-подложке, проскок через слой осадка много меньше, чем через материал до образования осадка. На рис 16 показана зависимость проскока от времени для одного цикла фильтрации. Выбор материала, обеспечивающего минимальные пик проскока и общий проскок, — дело искусства. Существуют следующие общие правила: моноволокнистые материалы дают больший проскок, чем материалы из скрученных волокон; ворсистые материалы дают меньший проскок, чем неворсистые; материалы из пряжи с более высоким номером обеспечивают меньший проскок по сравнению с материалами, изготовленными из пряжи с низким номером; электростатическое взаимодействие между частицами и волокнами может «перевесить» все остальные факторы, но лучшим учителем является опыт. Фильтрующие ткани часто продаются с указанием проницаемости (по тесту Американского общества по испытанию материалов D-737 или проницаемость по Фрациеру). Эти данные подтверждают тип фильтра, но их редко можно использовать для определения конечного сопротивления и (или) проскока.

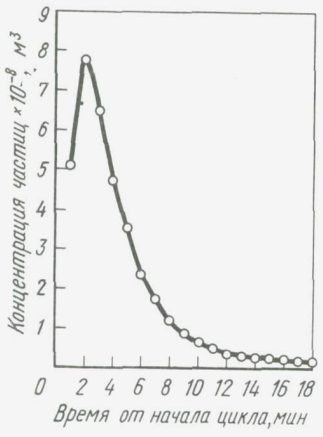


Рис. 16. Изменение концентрации частиц на выходе в течение цикла фильтрации. Стрелкой указано окончание фильтрации с отключением отсека для очистки

2.4.4. Зависимость проскока от времени жизни рукава

Проскок прямо или косвенно связан со сроком службы. С увеличением линейной скорости фильтрации проскок возрастает, а срок службы имеет тенденцию к уменьшению. Предполагается, что уменьшение срока службы может быть результатом одновременного действия нескольких факторов, например, бóльшего натяжения материала при бóльшем перепаде давлений, более частой очистки фильтра или повышенного абразивного воздействия при увеличении числа частиц, проходящих через фильтр и воздействующих на волокна.

2.5. Вспомогательные компоненты

Фильтр является главным компонентом системы, однако в ней присутствуют и вспомогательные элементы, нормальная работа которых существенна для работы всей системы. Вероятно, из вспомогательных наиболее важны вентилятор и двигатель, которые можно рассматривать как сердце системы, поскольку именно насос побуждает к движению газовый поток. Главная задача при конструировании — выбор расположения вентилятора относительно пылеулавливающего устройства. Хотя в принципе вентилятор можно помещать и до и после фильтра; в обычной практике вентилятор располагают после фильтра, чтобы уменьшить абразивное воздействие пыли и разбаланс вращающихся частей. Второй главный момент — определение расхода газа и напора, который должен обеспечить вентилятор. Поскольку всегда имеется некоторая неопределенность при установлении сопротивления фильтра, а также временами возникает необходимость работать с перегрузкой, экономически целесообразно выбирать вентилятор с запасом по параметрам. Поскольку вентилятор представляет собой одну из немногих движущихся частей системы, ему должен быть отдан приоритет в затратах на обслуживание.

Корпуса устройств системы и местоположение выбросов должны быть выполнены в соответствии с инженерной практикой, изложенной в книге «Промышленная вентиляция» [8]. Основой подхода к конструированию должен быть анализ взаимосвязи между всеми узловыми точками системы, а не раздельное определение подходящей входной скорости для каждого отдельного элемента. Не менее важно рассмотреть разницу в значениях температуры и влажности в различных аппаратах, а также возможность достижения точки росы при смешении потоков.

Сечение трубопровода определяется по наименьшему значению скорости в системе, обеспечивающему транспортировку пыли, и наибольшему возможному значению, ограниченному абразивным действием пыли или стоимостью вентилятора. Особое внимание необходимо обратить на конструкцию входа в фильтр. Скорость газа и расположение входа должны исключать образование неравномерной структуры течения и абразивное воздействие на материал.

Выбор общей заслонки к фильтрующей системе определяется требованиями поставщика фильтра. Однако заслонки в трубопроводе системы должны соответствовать характеру их использования. Например, заслонки типа «бабочки» удобны для регулирования потоков, однако для отсечки фильтрующих модулей могут потребоваться заслонки гильотинного типа.

Клапаны для вывода пыли и системы улавливания пыли из корпуса фильтра выбирают, исходя из характера пыли и максимального ожидаемого ее количества, подлежащего удалению. Так, если роторные воздушные затворы и шнековые транспортеры

обычны для удаления пыли каменоломен, то для летучей золы используют двойные откидывающиеся клапаны и пневмотранспортеры. При выборе конструкции системы удаления пыли важно решить, накапливать или не накапливать пыль на откидывающемся днище фильтра. Хотя в некоторых случаях первый вариант допустим, в принципе не рекомендуется накапливать пыль в бункере фильтра. Доводами являются пожароопасность, забивание бункера, трудность удаления пыли после слеживания и возможность вторичного уноса пыли, приводящего к чрезмерному сопротивлению фильтра, если оказывается накопленным слишком много пыли.

Установка форсунок для распыления воды, клапанов для аварийных сбросов давления при взрывах, электрическое заземление рукавов не получили широкого распространения в промышленности за исключением мукомольной и деревообрабатывающей.

Нагрев и охлаждение предусматривают в системах, работающих при высоких температурах. Как уже указывалось в разделе 2.3, если необходимо использовать фильтр для очистки потока, температура которого превышает 550 К, то газ необходимо предварительно охлаждать. Можно выбрать один из трех методов: охлаждение в испарителе, подмешивание окружающего воздуха или теплообмен. Метод охлаждения выбирают, исходя из экономических соображений, учитывая объем потока и температуру. Наиболее сложно обеспечить испарительное охлаждение, особенно если параметры процесса являются переменными. В высокотемпературных системах можно использовать дополнительный теплообменник, включающийся в периоды пуска и выключения системы во избежание перегрева фильтра и для облегчения очистки после выключения. В этом случае до минимума уменьшается конденсация, что особенно важно, когда присутствуют кислые газы.

Приборы для непрерывного контроля параметров все чаще используют в системах фильтрации, особенно высокотемпературных. Контроль и запись основных параметров (температура, давление, расход), а также сигнализация и автоматическое отключение могут предотвратить разрушение дорогих рукавов или излишние затраты труда на очистку и замену рукавов и фильтра. Целесообразно выделять главные параметры и контролировать только их.

2.6. Выбор конструкции системы пылеулавливания

Выбор или конструирование фильтра, а также его эксплуатация должны осуществляться на основе полного анализа процесса образования пыли. Характеристики источника пылевых выбросов влияют не только на выбор конструкции фильтра, но и на всю структуру системы. Система может быть очень простой и содержать, например, один раструб для забора пыли, небольшой тру-

бопровод между раструбом и фильтром, вентилятор и трубу для выброса. Система может быть очень сложной, например, работающая на угле котельная, и включать байпасные линии, дополнительные теплообменники, многочисленные заслонки, изоляцию, аварийную сигнализацию по температуре, давлению, параметрам процесса системы автоматического отключения и включения байпаса, дополнительные модули для обеспечения возможности очистки с выключением фильтра из линии. Очевидно, что уже на стадии формулировки проблемы улавливания необходимо анализировать параметры технологического процесса, продукты которого необходимо улавливать. При уточнении таких параметров, как температура, концентрация пыли, объем газа, следует определять не только средние значения, но весь рабочий диапазон, а также возможные аварийные условия.

На этой стадии необходимо рассматривать:

1. *Объективные показатели системы.* Эффективность, рабочий и максимальный перепады давления, максимальный и перспективный объемы производства, текущий и ожидаемый в будущем состав отходящих продуктов.

2. *Ограничения.* На расположение по высоте; связанные с необходимостью иметь свободные проходы; по габаритам; по величине противодавления.

3. *Рабочий режим системы.* Непрерывный или периодический; если непрерывный, то это предполагает очистку без отключения, поэтому желателен модульный принцип конструкции.

При пуске системы требуется определять, соответствует ли формулировка проблемы, использованная на стадии конструирования, реальным условиям работы. После этого все оборудование системы должно быть проверено с точки зрения удовлетворительной работы и правильного расположения. Следует избегать запуска системы в условиях, выходящих за пределы нормального диапазона рабочих параметров. Например, слишком большая скорость может вызвать забивание или колебания температуры, ведущие к достижению точки росы. Существенно также решить, как вводить в действие системы — с включенным или выключенным фильтром.

Когда система уже работает и ожидается изменение технологического процесса или условий работы источника пыли, следует заново оценить возможности фильтрующей системы и фильтрующего материала. Ключевыми параметрами для такой переоценки являются:

1. *Объем газа.* При слишком высокой скорости фильтрации возможно забивание рукавов, а при слишком малой — осаждение пыли в трубопроводах.

2. *Температура.* При слишком высокой температуре могут разрушиться рукава и (или) прокладка, при слишком низкой может достигаться точка росы.

3. *Концентрация пыли.* При слишком высокой концентрации может быть превышена возможность аппарата по удалению пыли из корпуса фильтра, при слишком низкой может образоваться большое количество пыли в выбросах в течение части цикла, следующей за очисткой рукавов.

4. *Размер частиц.* При слишком малых частицах возможно забивание рукавов или превышение допустимого уровня концентрации пыли в выбросах.

Если ранее надежно работавший фильтр начинает требовать повышенных затрат на обслуживание или становится неработоспособным, то прежде всего следует оценить процесс, в результате которого образуется пыль, чтобы выявить изменения параметров процесса, которые могут повлиять на работу фильтра. Если таким образом не удается выявить причину неполадок, то необходимо выполнить систематическое обследование фильтра и выяснить соответствие условий работы фильтра его назначению. Технологический процесс и работа фильтра взаимосвязаны, неполадки в работе фильтра могут вызвать снижение уровня производства продукции, а изменения параметров процесса — нарушения в работе фильтра.

3. ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ

3.1. Перепад давления

Деннис и Клемм [5] использовали модифицированное уравнение (2) при создании вычислительной модели, позволяющей предсказывать рабочие характеристики фильтра. В исходной форме это уравнение было использовано Деннисом и др. [9]. Ранний вариант уравнения был проверен экспериментально на двух полномасштабных установках. Расчетные значения минимального, максимального и среднего перепадов давления отличались от измеренных в пределах от —7,46 до +15,3 %. Исходные данные для расчетов не вполне точно соответствовали условиям измерений, поскольку данные, имеющиеся для реальных установок, использовались в расчетах косвенным образом; однако возможное несоответствие невелико. Более существенной была необходимость точного знания S_E и K_2 для реальных установок. При снижении точности определения S_E и K_2 падает и точность расчета перепада давления. Установки, созданные предприятиями-изготовителями с хорошей репутацией, имели перепад давления, который вдвое—втрое мог превышать расчетное значение. Редко удается выяснить, чем обусловлено такое расхождение — плохим расчетом конструктора или отклонением рабочих условий от выбранных при конструировании.

3.2. Проскок

Расчет проскока осуществить труднее, чем расчет перепада давления. Значения проскока, полученные Деннисом для двух полномасштабных установок, отличались от измеренных на величину от +233 до —9,51 % [9]. Завышение расчетного значения проскока может быть связано со сроком службы фильтра. Рукава, проработавшие два года, обладают проскоком, составляющим только 40 % от проскока через рукава, проработавшие 1,5 дня, для которых расчетное значение занижено на 33 %. Это согласуется с результатами, полученными Донованом, Дэниэлом и Тернером [10], из которых следует, что проскок может уменьшаться с увеличением срока эксплуатации в течение длительного времени (тысячи циклов), прежде чем начнет возрастать вследствие износа рукава.

Нет ничего необычного в том, что заводские установки имеют проскок, вдвое меньший указанного предприятием-изготовителем. Это свидетельствует о низком современном уровне эксплуатации тканевых фильтров.

4. УЛУЧШЕНИЕ ОЦЕНОК ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ

4.1. Вычислительные модели

Деннис с сотр. [5, 9, 11,12] развил метод численного моделирования работы фильтра с многими отсеками. Модель основана на данных, полученных в натурных условиях для фильтрации летучей золы стеклотканями, но, вероятно, пригодна для фильтрации многих пылей с частицами, форма которых близка к сферической, различными ткаными материалами. Модель выдает графический и (или) цифровой материал по проскоку и сопротивлению фильтров. Можно получить средние и максимальные значения для одного цикла, а также более детальную информацию, включающую изменения во времени сопротивления, потока, количества осадка в различных отсеках.

Чтобы воспользоваться этой моделью, необходимо иметь следующие сведения:

1) число секций;
2) время очистки отсека (минуты на очистку одного отсека);
3) длительность цикла очистки (минуты на очистку всех отсеков);
4) время между циклами очистки;
5) предельный перепад давления;
6) скорость течения обратного потока;
7) частота встряхивания;
8) амплитуда встряхивания;
9) среднее значение линейной скорости;
10) температура газа;

11) концентрация пыли на входе;
12) коэффициент удельного сопротивления (K_2 на рис. 4);
13) температура, при которой измерена концентрация пыли;
14) температура, при которой измерен коэффициент K_2;
15) линейная скорость фильтрации, при которой измерен K_2;
16) эффективное остаточное сопротивление (S_E на рис. 4);
17) температура, при которой измерено S_E;
18) остаточное количество пыли в материале (W_R на рис. 4).

Модель выдаст неверное значение, если отсутствует информация по пп. 2, 6, 12, 14—18. В очень больших системах один отсек может фильтровать до 28 м³/с. Производительность меньших систем для действующих предприятий может составлять 7 м³/с на отсек, в то время как малые компактные фильтры имеют производительность 1 м³/с.

Время очистки отсека составляет 2—4 мин для большинства фильтров, сооружаемых на действующих предприятиях. Время между циклами очистки — это интервал, в течение которого работают все отсеки, прежде чем начинается их последовательная очистка.

Предельный перепад давления определяется ограничениями на систему или может быть выбран разработчиком. Типичны значения 1250—5000 Па.

Скорость обратного потока обычно лежит в пределах от значения скорости фильтрации до вдвое большего. Типичными значениями частоты и амплитуды встряхивания являются 4 Гц и 50 мм, но в некоторых случаях могут быть двое больше или вдвое меньше.

В работе [5] приведена программа расчета на Фортране, пригодная для расчетов на машине IBM 370 с графопостроителем «Калкомп».

4.2. Оценка значений K_2

Деннис и Клемм [5] предупреждают, что точность расчетов на основе вышеупомянутой модели падает, если неточна оценка K_2. Наилучшие результаты дают правильно организованные измерения; менее точная оценка может быть получена, если известны распределение частиц пыли по размерам, плотность вещества в массе и насыпная плотность. Деннис и Клемм [5] используют следующее уравнение для оценки K_2:

$$K_2 = \frac{\mu S_0 10^{-2}}{60 \rho_p C_c} \frac{3 + 2\beta^{5/3}}{3 - 4{,}5\beta^{1/3} + 4{,}5\beta^{5/3} - 3\beta^2}, \qquad (8)$$

где μ — вязкость газа, Па·с; S_0 — параметр удельной поверхности $S_0 = 60 \cdot 10^{1{,}15 \lg^2 \sigma_g}$ /MMD; MMD — массовый медианный диаметр частиц, мм; σ_g — стандартное геометрическое отклонение размера частиц; ρ_p — плотность частиц, кг/м³; C_c — поправка

Каннингхема (~ 1 при MMD > 5); $\beta = \bar{\rho}/\rho_p$; $\bar{\rho}$ — насыпная плотность слоя пыли, кг/м^3.

Это уравнение дает значения K_2, втрое большие тех, которые получаются на основе часто теоретических представлений.

Чтобы получить K_2 для данных условий, если K_2 известно для других условий, Деннис и Клемм [5] предлагают выражение

$$(K_2)_2 = (K_2)_1 S_{02}^2/S_{01}^2. \quad (9)$$

Оценка зависимости K_2 от скорости дается выражением

$$K_2 = 1{,}8V^{1/2}. \quad (10)$$

Уравнение (10), которое было получено для частиц летучей золы с MMD = 9 мкм, $\sigma_g = 3$ и при температуре 298 К иллюстрирует зависимость K_2 от скорости фильтрации. Величина показателя степени может зависеть от природы и свойств пыли.

5. КОНСТРУИРОВАНИЕ

Цель данного раздела — осветить подход к конструированию в целом и дать перечень вопросов, подлежащих рассмотрению. Последовательность шагов при разработке или выборе конструкции фильтра рекомендована автором. Именно этой последовательности надо придерживаться, чтобы осуществить разработку должным образом.

Формулировка проблемы

Определяем:

Свойства пыли

Тип
Распределение по размерам
Диапазон концентраций
Плотность, в массе и насыпная
K_2
Слипаемость или другие характеристики

Свойства газа

Диапазон температуры
Диапазон влажности
Диапазон скорости течения
Химический состав

Требования к выбросам

Концентрация
Мутность
Допустимый перепад давлений

Конструкция

Выбираем фильтрующий материал
Совместимость с температурой и другими свойствами газа и пыли — используем карту выбора материала из раздела 2.3
Выбираем метод очистки
Совместимость с материалом — как описано в разделе 1.3.1 и далее.
Рассчитываем линейную скорость фильтрации.
Уравнение (2), разделы 2.2 и 4, табл. 1
Рассчитываем проскок
Уравнения (3)—(5), если применимы для избранной системы.

Рассчитываем необходимую площадь поверхности материала и число отсеков.

Дополнительная площадь необходима для обеспечения отключения отсеков на очистку и обслуживание.

Переходим к определению требований к вентилятору и трубопроводам.

6. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Имеются две главные группы методов испытаний: первые относятся к разработке фильтра, а вторые — к рукавам или образцам фильтрующего материала.

6.1. Испытания фильтрующего устройства

Первая группа включает методы измерения проскоков, размера частиц, перепада давлений, герметичности и мутности. Проскок обычно измеряют методом № 5 Агенства по охране окружающей среды [13]: обычно используют методику, предназначенную для испытаний на пригодность. При испытаниях на пригодность измеряют только концентрацию на выходе. Тракт, используемый в методе № 5, включает сухой фильтрующий коллектор, за которым следует ряд конденсаторов. Способные к конденсации углеводороды и другие загрязнители, собранные в конденсаторном тракте, исключаются из расчета выбросов. Альтернативой методу № 5 является тест Американского общества инженеров-механиков — код 27, методика 27. Хотя этот метод проще, он дает результаты, которые могут отличаться от результатов, полученных методом № 5, если присутствуют высокодисперсные частицы или возможна конденсация. Используются также модификация обоих методов. Следует тщательно убедиться в приемлемости метода испытаний при выборе его как для испытаний на пригодность, так и для гарантии соблюдения рабочих характеристик. Эти характеристики могут быть сформулированы как требования по допустимым выбросам и (или) по проценту улавливания. Часто необходимы одновременные измерения на входе и на выходе, чтобы обеспечить гарантированные рабочие характеристики. В общем длительность измерений на выходе может быть много большей вследствие гораздо более низкого уровня концентраций. Могут оказаться необходимыми многократные измерения на входе в течение периода измерения на выходе, если возможны существенные флуктуации и концентрации в поступающем потоке.

Исторически размер частиц измеряли путем отбора пыли из потока газа с последующим лабораторным анализом. Международный союз инженеров-химиков одобрил в качестве средства измерения дисперсного состава анализатор Бахко [15]. Этот метод и все другие многочисленные лабораторные методики не могут ответить на вопрос, что произошло в процессе осаждения — агломерация или диспергирование частиц.

Попыткой разрешить эту проблему было применение каскадных импакторов [16] для измерения размера частиц на месте путем инерционной классификации в газовом потоке. Хотя этот метод использовался с известным успехом, генерация ложных сигналов может в ряде случаев привести к неверным выводам. Вследствие разницы уровней концентрации на входе и на выходе ее часто измеряют в различных точках с помощью импакторов различных конструкций, например, импактора Бринка на входе и импактора Андерсена на выходе.

Хотя перепад давления можно измерить просто с помощью U-образного манометра или манометра с геликоидальной трубкой, следует проявлять осторожность при выборе точек измерений. Обычно можно рекомендовать измерять перепады в трех точках: общий перепад в системе, необходимый для выбора вентилятора, перепад на фильтре, измеряемый между входным и выходным фланцами, перепад на рукавах в каждом отсеке или модуле. Такой подход к измерениям перепада давления очень полезен для установления причин внезапного увеличения сопротивления. Непрерывный контроль и запись перепада на фильтрующем устройстве, а также сопоставление этих данных с данными об основном технологическом процессе могут выявить детали или нарушения процесса, которые ведут к увеличению перепада давления. Исключение таких нарушений обеспечит меньший перепад давления и, как следствие, снизит затраты на работу системы.

Чтобы установить утечки пыли в системе через дырки в рукавах, можно использовать несколько методов. Утечки могут происходить через неплотный сварной шов и в местах крепления рукавов. В случае системы, содержащей сотни рукавов, множество секций или отсеков, сужение круга возможных утечек стоит затрат. Если пыль визуально обнаруживается в выбросах, то установить дефектную секцию можно при отключении секций на очистку: при отключении поврежденной секции исчезает пыль в выбросе. Первичный осмотр такой секции следует начинать с чистой стороны для поиска пылевого следа. Если рукав порван или плохо надет, то выше или вокруг него с чистой стороны должна обнаруживаться пыль. Если этот способ не дает результата, то необходимо подать на вход флюоресцентную пыль и обследовать чистую сторону с помощью ультрафиолетового освещения.

Оценка видимых выбросов или мутности для определения пригодности фильтра может быть основана на результатах визуальных наблюдений, которые осуществляет тренированный наблюдатель. При неисправностях обнаруживается пятнистость выбросов. В некоторых случаях успешно используют непрерывное измерение мутности с помощью встроенных в канал нефелометров. Аэрозоль на выходе из исправно работающего фильтра должен иметь мутность не более 10 %.

6.2. Испытания рукавов

Во вторую группу испытаний, т. е. испытаний, выполняемых на рукавах, входят определение проницаемости, испытание на гибкость методом Массачузетского технологического института, испытание на разрыв по Мюллену, испытания на удлинение, а также микроскопический анализ.

При определении проницаемости измеряют поток воздуха через кусок фильтрующего материала при данном перепаде давления. Сравнивая проницаемость рукава, подвергшегося эксплуатации, и чистого рукава, можно определить, забит ли рукав и открыты ли его поры. Точно так же сопоставление данных испытаний на разрыв по Мюллену и на удлинение для новых и использованных рукавов позволяет оценить степень утраты прочности. Испытания на удлинение, которые дают сведения о натяжении, удлинении, разрыве, можно применять для раздельного определения прочности основы и уточных нитей в тканых образцах. Тест на разрыв по Мюллену позволяет оценить общую способность материала выдерживать резкие импульсы или давление. Третий тест на прочность по методике Массачузетского технологического института может быть использован для оценки утраты гибкости. В одной из разновидностей этого теста кусок материала выдерживают в кислой атмосфере перед сгибанием, однако делают это только тогда, когда рукава должны работать в атмосфере, где может достигаться точка росы для паров кислоты.

Микроскопический анализ полезен для оценки износа рукавов. Использование перечисленных выше методов для определения срока службы рукавов является искусством, и необходима осторожность при интерпретации данных. Эти методы испытаний позволяют проводить отличный контроль качества новых рукавов и полезны при обследовании «нештатно» работающих фильтров, когда возникают проблемы срока службы, качества выбросов, перепада давления.

7. РАБОТА ФИЛЬТРА

7.1. Оптимизация

Оптимизация перепада давления, срока службы рукава, типа рукава или других параметров может оказаться важной в зависимости от конкретных условий. Все параметры лучше всего рассматривать в совокупности с точки зрения их влияния на стоимость установки оборудования или минимальной стоимости длительной эксплуатации. Ниже приведены данные о капитальных затратах и расходах на эксплуатацию согласно Биллингсу и Уайлдеру [17]:

Капитальные затраты (%) *на установку тканевых фильтров* [12]

Фильтр	33,6
Трубопроводы	27,3
Фундамент и установка	11,8
Вентилятор и двигатель	10,5
Дополнительное оборудование	4,2
Пуск и наладка	4,2
Приборы	2,1
Транспортировка	2,1
	100,0

Затраты на эксплуатацию фильтра за год (%):

Энергия	15,6
Зарплата	39,0
Накладные расходы	32,5
Фильтрующий материал	13,0
	100,1

Эти данные применимы к фильтрам, содержащим от 100 до 10 000 м² материала. Они не учитывают возможности перераспределения расходов по различным статьям. В случае больших фильтров относительная стоимость корпуса меньше, а трубопроводов и вспомогательного оборудования больше. Возможно, что расходы на энергию за год составят больший процент, чем это следует из таблицы. Стоимость материала также будет больше, если использовать дорогие материалы, срок службы которых невелик.

Вклад конструкции фильтра и трубопроводов составляет более 50 % установочной цены. Поэтому есть искушение увеличить скорость фильтрации, чтобы уменьшить размеры устройства. Однако существуют отрицательные моменты, к которым приводит увеличение скорости фильтрации. Это сокращение срока службы рукавов из-за более частых очисток и большого абразивного воздействия частиц при высокой скорости течения, увеличение перепада давления и рост вероятности забивания, так как K_2 растет с увеличением скорости, а также больший проскок.

На рис. 17 приведена зависимость общей стоимости от частоты очисток, а также указаны вклады в общую стоимость перепада давления, срока службы рукавов и расхода энергии на очистку. Имеются публикации, в которых приводятся кривые, связывающие срок службы со скоростью фильтрации или с перепадом давления в случае улавливания летучей золы в топках нескольких типов. Однако из этих кривых можно сделать неверный вывод, поскольку время жизни рукавов зависит не только от скорости фильтрации, но и от других факторов.

Рабочие характеристики и срок службы рукавов для фильтров с очисткой встряхиванием приведены на рис. 18 и 19 [10]. Эти данные получены для однорукавного опытного фильтра с использованием вторично диспергированной летучей золы, и их редко

положительно оценивают. Для промышленного фильтра срок службы, выраженный числом встряхиваний, может быть намного меньше, возможно, порядка 5—10 млн.

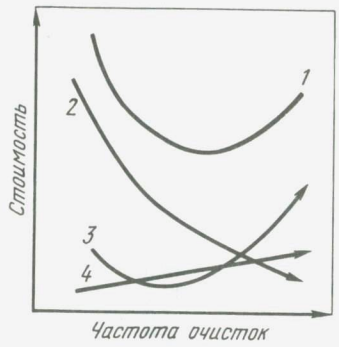


Рис. 17. Зависимость общей стоимости от степени улавливания:
1 — общая стоимость; *2* — ΔP; *3* — время жизни фильтрующего рукава; *4* — энергия, затрачиваемая на очистку

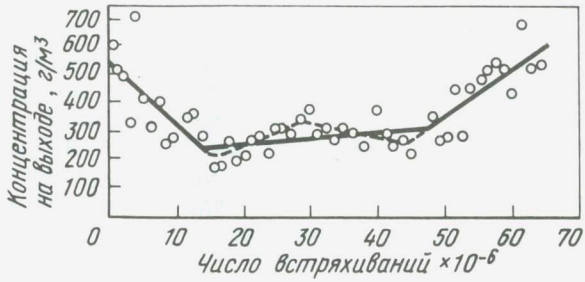


Рис. 18. Рабочие характеристики при испытаниях на ускоренное старение: концентрация на выходе

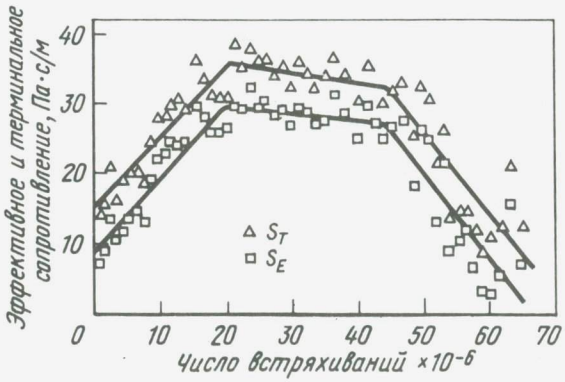


Рис. 19. Рабочие характеристики при испытаниях на ускоренное старение: сопротивление

Изменение перепада давления в зависимости от увеличения расхода энергии на очистку иллюстрируется рис. 20 [10]. Эти данные, полученные для конкретной изолированной системы,

следует использовать с осторожностью. Вклад перепада давления в стоимость можно оценить по уравнению [6].

Стоимость эксплуатации оборудования в течение длительного периода определяется правильностью эксплуатации. Предпосылкой нормальной работы оборудования служат хорошие записи данных о его эксплуатации. Такие записи необходимы для анализа возникающих неполадок, для оценки режимов работы оборудования и отдельных его элементов, которые могут быть заменены в целях снижения расходов. Когда фильтр введен в эксплуатацию, выбор оптимальных режимов работы является в основном обязанностью оператора.

7.2. Выявление неполадок

Проблемы, которые появляются после введения устройства в эксплуатацию, можно подразделить на два класса. Одни из них связаны с неправильным выбором конструкции или неправильным применением фильтра, другие — с неожиданным изменением параметров основного процесса, которые выходят за рамки возможностей конструкции фильтра и за пределы диапазона рабочих характеристик.

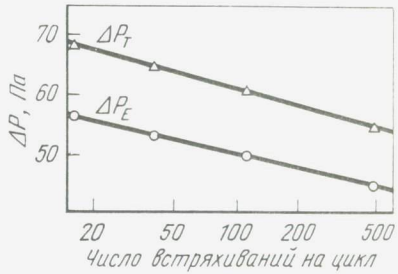


Рис. 20. Соотношение между перепадом давления и длительностью стряхивания

При поиске неполадок прежде всего необходимо тщательно рассмотреть схему системы и спецификации на отдельные узлы, а затем провести подробный анализ аппаратуры, чтобы установить соответствие режима работы назначению фильтра. Так, например, в результате изучения системы следует убедиться, что все заслонки находятся в правильном положении, все рукава сухие, не повреждены и надежно закреплены, все приборы работают, и их показания правильны. Эти меры очевидны. Нередко можно обнаружить, что или главная заслонка находится не в том положении, в каком требуется, или отсутствует несколько рукавов или они не соединены с трубчатой насадкой. Отсутствие одного—двух рукавов из тысячи может быть причиной интенсивных выбросов. Вслед за ознакомлением со спецификациями на узлы и физическим обследованием системы необходимо четко сформулировать задачу. Этому помогает идентификация симптомов «нештатной» работы. Например, возможно быстрое повышение перепада давления без появления выбросов или, наоборот, появление видимых выбросов при перепаде в допустимых пределах. После составления списка симптомов следует составить список возможных причин появления каждого из них. В табл. 7 дан перечень обычных симптомов и причин их возникновения.

ТАБЛИЦА 7

СХЕМА ОБНАРУЖЕНИЯ НЕПОЛАДОК

Симптом	Возможная величина	Способ устранения
1	2	3
Высокий перепад давления	Неправильная работа системы очистки рукавов	Проверить все узлы системы очистки
	Вторичный унос пыли в фильтр из-за низкой плотности вещества или просачивание при выгрузке	Проверить клапаны системы удаления. Снизить линейную скорость
	Увлажнение рукавов	Следить за переходами через точку росы. Высушить рукава чистым воздухом. Очистить рукава вакуумированием или промывкой
	Слишком большая линейная скорость вследствие увеличения потока или ошибок, допущенных при конструировании	Проверить объемную скорость газа, если возможно. Уменьшить входной поток, если возможно. Обсудить с конструктором
	Изменение концентрации или распределения по размерам на входе	Проверить. Обсудить с конструктором.
Слишком малый перепад давления	Забит подход к манометру	Продуть линию. Защитить точки замера от пыли и влаги. Ввести систему автоматической очистки в измерительную линию
	Подвод к манометру поврежден или отсоединен	Проверить, поправить
	Переочистка рукавов	Снизить интенсивность очистки или длительность ее
Избыточный выброс	Порван рукав	Заменить, зашить, завязать
	Возросла проницаемость рукавов	Испытать рукава. Проверить интенсивность и длительность очистки, если возможно, уменьшить
	Изменились входные параметры	Проверить
	Утечка из чистого контура в грязный	Проверить и заменить
Пульсации потока	Слишком большой перепад давления на фильтре	См. выше
	Малые обороты вентилятора	Проверить напорную систему. Увеличить обороты
	Неправильная регулировка трубопроводов	Отрегулировать
	Забиты трубопроводы	Прочистить
	Плохая конструкция всасывающего раструба	Проверить и привести в соответствие
Малое количество удаляемой пыли	Утечка в точках удаления	Проверить и исправить швы или клапаны
	Плохая работа клапана для удаления, системы транспортировки	Проверить и исправить

Продолжение табл. 7

1	2	3
	Вторичный унос в фильтре	Уменьшить линейную скорость фильтрации
	Унос пыли в рукавах	Улучшить очистку
Громкий или необычный шум	Вибрации: стук движущихся частей визг приводных ремней	
Коррозия	Неудовлетворительное качество окраски или несоответствие назначению фильтра	
	Плохая изоляция	
	Выбросы из другого оборудования	
	Переходы через точку росы	
	Неправильное выключение	

Для быстрого определения причины нарушения работы целесообразно провести сопоставление параметров, заложенных в конструкцию, и текущих значений рабочих параметров. Нарушение работы может быть обусловлено большим различием между двумя этими параметрами. Например, может увеличиться поток газа из-за увеличения выбросов или интенсификации производственного процесса. В результате повышенный перепад давления будет связан с увеличением скорости фильтрации. Другой пример — изменение дисперсного состава пыли в поступающем потоке, из-за чего высокодисперсные частицы начинают забивать фильтр при том же объеме потока. Очень часто фильтр не реагирует на изменения, например, объемной скорости, концентрации пыли, размера частиц, температуры и т. д., только в пределах, не превышающих 10—20 % от расчетных значений. При больших изменениях параметров часто возникают серьезные сбои в работе.

Если на основе одного из двух описанных выше подходов не удается быстро установить, в чем дело, то требуется более глубокий анализ с привлечением специалистов. И в этом случае прежде всего необходимо устанавливать соответствие параметров входного потока назначению фильтра. Предпочтительно с этой целью определять скорость течения, температуру, химический состав, массовую концентрацию пыли и профиль скорости газа. Распределение частиц по размерам можно установить на месте с помощью каскадных импакторов или путем лабораторного анализа проб, взятых из потока. Последний метод, однако, часто дает неверные результаты. Дополнительную информацию можно получить из последующих лабораторных анализов химического состава пыли, исследований физических и химических изменений фильтрующего

материала. Перечень обычных испытаний рукавов материала приведен ниже:

Масса
Толщина
Номер пряжи
Проницаемость
Прочность на разрыв
Разрыв по Мюллену
Изгиб по методу Массачузетского технологического института
Содержание органических веществ
Водоотталкивание
Масса нити
Изгиб нити

После того как проблема сформулирована, обычно нетрудно выбрать возможные решения; многие из них приведены в табл. 7. Оптимальный выбор неизбежно связан с экономическими мотивами. Например, если чрезмерна объемная скорость потока, возможны следующие варианты решения:

1. Если возможно, изменить параметры технологического процесса — источника выбросов.

2. Увеличить производительность фильтра, установив дополнительный фильтр или модули, если система является модульной.

3. Увеличить производительность фильтра, используя двухслойные рукава, или изменить тип фильтра.

4. При высокотемпературной фильтрации рассмотреть возможность охлаждения потока для уменьшения его объема.

Каждый из этих вариантов связан со своими определенными затратами, поэтому необходима экономическая оценка на этапе принятия решения.

Предприятия-изготовители больших систем обычно гарантируют рабочие характеристики. Если можно установить, что рабочий режим соответствует назначению фильтра, то решение проблемы требует на этой стадии участия представителей этих предприятий.

Следовательно, поиск неполадков в работе фильтра должен включать следующие стадии:

1) анализ конструкторских спецификаций;

2) тщательное обследование системы и фильтра;

3) сопоставление фактических параметров входного потока и параметров, заложенных в конструкцию фильтра;

4) идентификация симптомов нарушения нормальной работы;

5) составление перечня возможных причин появления этих симптомов;

6) окончательная формулировка проблемы;

7) составление перечня возможных решений и их экономическая оценка;

8) выбор наиболее приемлемого решения и средств его реализации.

Словарь

Сопротивление. Нормализованное значение перепада давления, полученное делением перепада давления на скорость газа.

Концентрация пыли. Килограммы пыли на кубический метр воздуха.

Фильтрующий материал. Собирательный термин, не зависящий от технологии получения материала и природы волокна. В более общеупотребительном смысле — тканый материал.

Войлок. Материал, полученный перепутыванием волокон без применения прядения, ткачества или вязки.

Фильтрация. Процесс, в котором частицы отделяются от потока, проходя через проницаемую перегородку.

Линейная скорость фильтрации — объемная скорость газа/площадь материала.

Напряжение захвата. Сила напряжения в ньютонах на метр образца ткани размером 101,6×152,4 мм, разрываемого на две части двумя челюстными захватами шириной 25,4 мм каждый, расположенный и на расстоянии 76,2 мм друг от друга и тянущими с определенной постоянной скоростью.

Разрыв по Мюллену. Давление, необходимое для разрыва закрепленного образца ткани.

Проколотый войлок. Войлок, получаемый с использованием зазубренных иголок, двигающихся вверх и вниз, протягивающих волокна через тканую основу и связывая их друг с другом.

Проницаемость. Мера пористости. Может характеризоваться значением скорости потока, проходящего через единицу площади материала при данном значении перепада давления.

Предварительное покрытие. Материал, диспергируемый в воздушном потоке на начальном этапе работы фильтра после его включения с целью создания слоя фильтрующего осадка на фильтрующем материале.

Перепад давления. Сопротивление фильтра с осадком пыли воздушному потоку, разность значений давления до и после образования осадка.

Фильтры с импульсным потоком. Название фильтров, в которых для очистки рукавов используются импульсы давления.

Фильтры с реверсированием потока. Название фильтров, в которых для очистки используют изменение направления потока.

Кольцевые распорки. Металлические кольца, помещенные внутрь рукавов для предупреждения полного схлопывания их при очистке.

Встряхиваемый фильтр. Фильтр, для очистки которого используется встряхивание.

Коэффициент удельного сопротивления фильтрующего слоя пыли. Величина, характеризующая нарастание сопротивления в процессе фильтрации.

Фильтрующий слой пыли (кек). Осадок пыли на наружной поверхности рукава.

Прочность на разрыв. Мера способности нити или волокна сопротивляться разрыву при прямом натяжении.

Тканые материалы. Фильтровальные материалы, полученные ткачеством или переплетением нитей под более или менее прямыми углами с образованием правильной структуры.

Пряжа. Термин для обозначения перекрученной системы волокон, образующих прядь, которая ткачеством или иным способом может быть превращена в текстильный материал.

Глава 12

УЛАВЛИВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРАМИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Практическое развитие электростатического осаждения как эффективного метода улавливания выбросов дисперсных загрязнений на металлургических и цементных заводах, а также в других отраслях тяжелой промышленности берет свое начало с работ Ф. Коттреля в начале нашего века. Фундаментальным отличием процесса электростатического осаждения от механических методов сепарации частиц является то, что в этом случае осаждающая сила действует непосредственно на частицы, а не создается косвенно воздействием на поток газа в целом. Это прямое и чрезвычайно эффективное использование силового воздействия и объясняет такие характерные черты электростатического метода, как умеренное потребление энергии и малое сопротивление потоку газа. Даже мельчайшие частицы субмикрометрового диапазона улавливаются эффективно, поскольку и на эти частицы действует достаточно большая сила. Принципиальных ограничений степени очистки нет, поскольку эффективность может быть повышена путем увеличения продолжительности пребывания частиц в электрофильтре.

В современных условиях электрофильтры обычно обеспечивают эффективность, составляющую 99,5 % и более, многие из них работают с эффективностью, превышающей 99,9 %. Сочетание высокой эффективности, умеренного расхода энергии, способности очищать большие потоки газа при высоких температурах и работать в агрессивной среде объясняют широкое использование и разнообразие областей применения электрофильтров.

Использование процесса электростатического осаждения на практике требует знания многих научных дисциплин и технологий — физики, химии, механической, электротехнической, химической, бытовой и аэрозольной технологии, а также электроники. Кроме того, важно знать технологические процессы и предприятия, для которых предназначены электрофильтры. Без этого невозможно обеспечить технически и экономически оправданные решения.

Со времени создания процесса электростатического осаждения в начале века в него было внесено много фундаментальных и практических усовершенствований, однако до сих пор сохраняется широкое поле для дальнейших разработок применительно к улавливанию частиц с высоким электрическим сопротивлением. Это может привести к уменьшению размеров установок и снижению их стоимости, а также к снижению расхода энергии и т. п. В настоящее время исследования по усовершенствованию процесса

фильтрации и конструкций электрофильтров в целях расширения сферы применения и обеспечения более высоких рабочих характеристик ведутся в международном масштабе.

1.1. Принцип действия

Электрофильтр — это аппарат или установка, в которых используются электрические силы для отделения взвешенных частиц от газов. На практике применяют электрофильтры многих типов и конфигураций. Наиболее распространены в промышленности установки круглого и прямоугольного сечений. При очистке воздуха, а также в отраслях легкой промышленности используют главным образом двухступенчатые системы. Независимо от типа все электрофильтры основаны на одних и тех же основных принципах: процесс имеет три основные стадии — зарядку взвешенных частиц, осаждение заряженных частиц в электрическом поле и удаление осажденного материала во внешний приемник.

Натурные эксперименты показали, что в большинстве случаев в промышленных условиях частицы заряжаются уже в процессе образования вследствие ионизации в пламени, трения, измельчения, однако степень зарядки обычно умеренна. Эти естественные заряды слишком малы для эффективного осаждения. Наиболее эффективным средством зарядки, используемым при электростатическом осаждении, является коронный разряд постоянного тока. Корона формируется между активным высоковольтным электродом типа тонкой проволоки и заземленным пассивным электродом, имеющим форму трубы или пластины. Зарядка происходит в газовом пространстве между электродами, содержащем ионы в высокой концентрации, обычно отрицательные. Переносимые газовым потоком пылевые частицы приобретают заряд в результате бомбардировки газовыми ионами за сотые доли секунды или менее того. Уровень зарядки зависит от размера частиц, однако в типичных случаях имеется примерно 300 элементарных зарядов на частице размером 1 мкм или 30 000 при размере ее 10 мкм.

Осаждение частиц обусловлено или последующим воздействием на них поля короны, или прохождением их в чисто электростатическом поле между гладкими некоронирующими электродами. Электрофильтры первого типа известны под названием одноступенчатых, или осадителей Коттреля, вторые называются двухступенчатыми, поскольку в них зарядка и осаждение протекают в различных ступенях. Схемы устройств этих двух типов представлены на рис. 1. Общая идея метода использования коронного разряда для осаждения частиц в одноступенчатом осадителе проиллюстрирована рис. 2.

Частицы сильно заряжаются на первых 100—200 мм пути и смещаются к заземленным осадительным электродам под воздействием интенсивного поля короны. Процесс в целом протекает

очень быстро, на полное осаждение частиц требуется всего несколько секунд.

Слой осажденных частиц на заземленных электродах удаляется встряхиванием и падает в бункер, откуда частицы направляют на

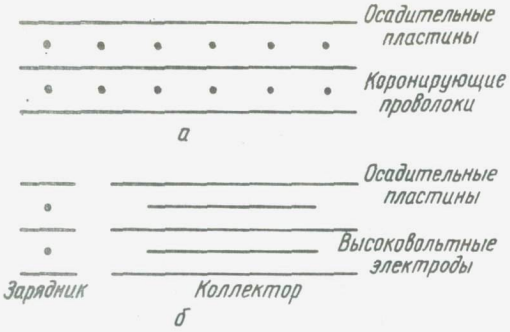


Рис. 1. Схема одноступенчатого (*а*) и двухступенчатого (*б*) электрофильтров:
1 — осадительные пластины; *2* — коронирующие проволоки; *3* — зарядник; *4* — высоковольтные электроды; *5* — осадитель

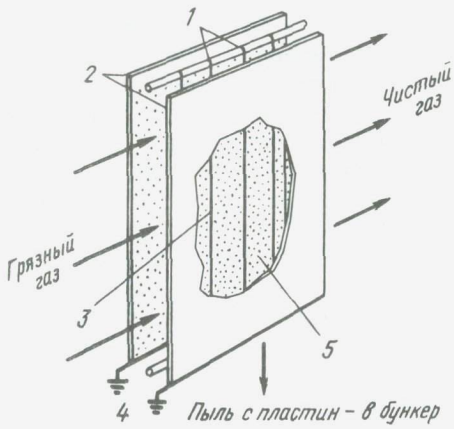


Рис. 2. Схема одноступенчатого электрофильтра:
1 — высоковольтные проволоки для коронного разряда; *2* — осадительные пластины; *3* — коронный разряд вдоль проволоки; *4* — заземление; *5* — пыль, собранная на пластинах

хранение. Если частицы жидкие, например, при улавливании серной кислоты или дегтя, то они сливаются и стекают по каплям в сборные резервуары под электродами.

1.2. Области применения

Применение электрофильтров со времен пионерской работы Коттреля [1] началось на металлургических и цементных заводах. На первых порах расширение области применения этих аппаратов происходило путем внедрения их в других отраслях промышленности, а позже было связано с появлением новых видов технологии. Еще одним фактором, способствовавшим распространению электрофильтров, явилось ужесточение законодательства в области контроля за загрязнением воздушного бассейна, то потребовало более высокого качества улавливания.

ТАБЛИЦА 1

ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ В ОСНОВНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ США

Отрасль	Применение
Электростанции и промышленные котельные	Улавливание летучей золы из топок, в которых используется угольная пыль
Плавка цветных металлов: меди, свинца и цинка	Улавливание частиц при плавках; очистка газов при производстве серной кислоты
Производство первичного алюминия	Очистка газов, поступающих в электролизную ванну, и выбросов анодной печи
Производство железа и стали	Печи с открытым горном; печи с кислородным дутьем; фабрики спекания; кирковочные машины; вагранки для серого чугуна
Производство цемента	Вращающиеся печи для обжига; охлаждение клинкера
Производство гипса	Гипсовые чаны
Бумажные фабрики	Печи регенерации щелока; обжиг известкового шлама
Химическая промышленность	Серная кислота; горячий фосфор; фосфорная кислота; многие другие производства
Городские мусоросжигатели	Очистка отходящих газов
Нефтепереработка	Улавливание ожиженного катализатора при производстве высокооктанового бензина
Синтетический и спутный газ	Очистка газа от дегтя
Лес и древесина	Очистка газогенераторного газа, получаемого из коры и щепы
Производство стекла	Очистка выбросов из стекловаренных печей

Примерами передовых технологий, появление которых вызвало необходимость использования электрофильтров, могут служить сжигание пылевидного угля на тепловых электростанциях, катализ в псевдоожиженном слое с целью получения бензина при нефтепереработке, внедрение кислородного дутья в сталеплавильной промышленности. Важную роль сыграла также необходимость улавливания ценных продуктов, в частности, улавливание щелочной пыли в крафт-бумажном производстве.

Области применения электрофильтров приведены в табл. 1. В США 75 % объема газовых потоков, пропускаемых через электрофильтры, составляют отходящие золусодержащие газы тепловых электростанций. Вклад металлургической, цементной и бумажной отраслей промышленности лежит в пределах 5—10 % для каждой отрасли, хотя применение электрофильтров в этих отраслях имеет большое значение и непрерывно растет. Сведения об объеме сбыта электрофильтров опубликованы в различных источниках, но об общей тенденции можно судить по рис. 3. Следует отметить, что эти данные характеризуют стоимость собственно электрофильтра. С учетом стоимости фундамента, установки, трубопроводов, систем удаления осажденной пыли стоимость возрастает в несколько раз.

Скорость расширения рынка сбыта электрофильтров в США весьма значительна, поскольку одновременно возросли требования и к объему очищаемых газовых потоков, и к эффективности очистки. На рис. 4 отражена тенденция изменения требований к степени улавливания летучей золы. Средняя эффективность возросла с 94 % в 1950 г. до 99 % в 1970 г. и 99,8 % в 1980 г. Максимальная эффективность улавливания летучей золы, которая требовалась в 1980 г., превысила 99,95 %. Поскольку для обеспечения более высокой эффективности требуется существенное увеличение размеров осадителей, влияние требований, касающихся эффективности, на объем сбыта очень велико.

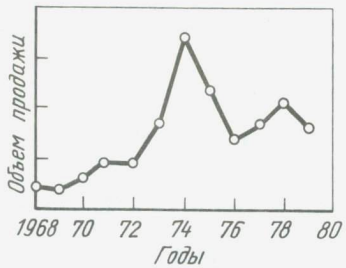


Рис. 3. Характеристика продажи электрофильтров в США. Составлено Институтом промышленной газоочистки с использованием данных, включающих только стоимость металлоконструкций

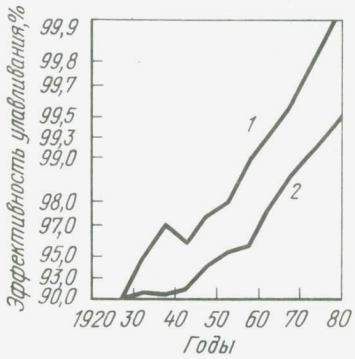


Рис. 4. Тенденция к повышению эффективности улавливания летучей золы электрофильтрами в США в последние годы

Ожидается дальнейшее существенное расширение использования электрофильтров, так как они обладают многими достоинствами и могут применяться как в отделах промышленности, ставших традиционными для их использования, так и в новых — таких как получение газа из сланцевого дегтя и угля. Возможность обеспечивать путем электростатического осаждения очень высокую эффективность улавливания при умеренном потреблении энергии особо важно, если учесть повышение цен на энергию. Несмотря на то, что на применение электрофильтров влияет развитие других методов газоочистки, большая гибкость электроосаждения, большой опыт использования электрофильтров в сложных и разнообразных условиях в тяжелой промышленности, а также дальнейшее совершенствование электрофильтров позволяют считать их весьма перспективными.

2. ОСНОВЫ МЕТОДА

Для рационального конструирования и правильной эксплуатации электрофильтров существенно понимание фундаментальных процессов, на которых основано электростатическое осаждение.

Хотя ранние конструкции электрофильтров разрабатывались на основе практического опыта, а не теории, такой подход ограничен в отношении возможностей совершенствования конструкции. В 1930-х годах начались интенсивные исследования фундаментальных процессов и к 1960 г. они достигли зрелого состояния. Хотя до сих пор опыт работы натурных установок имеет наибольшее значение, научные методы оказывают преобладающее влияние на развитие техники электрофильтрации, являются основой для интерпретации практического опыта и его использования. В конечном итоге углубленное понимание фундаментальных процессов привело к появлению более совершенных конструкций электрофильтров, повышению эффективности улавливания и удобств использования этих аппаратов,к более высоким экономическим и энергетическим показателям.

2.1. Коронный разряд

Коронный разряд, используемый при электрофильтрации, происходит либо между тонкими проволоками и стенками канала (рис. 5), либо между проволоками и пластинами (см. рис. 1). Механизм коронного разряда можно объяснить с помощью схематической диаграммы, приведенной на рис. 5.

Согласно этой диаграмме, электроны испускаются поверхностью проволоки или образуются вблизи нее в электрическом поле высокой напряженности в зоне коронного свечения, где создают огромное количество дополнительных электронов при ударной ионизации газовых молекул. Образованные таким образом электроны притягиваются к внешнему цилиндру положительной полярности, а также захватываются газовыми молекулами в пассивной области между зоной свечения и стенками. Захват электронов обусловлен тем, что напряженность поля в пассивной области относительно низка. В таких условиях предпочтителен этот процесс, а не ударная ионизация. В пассивной зоне типичные значения плотности ионов составляют 10^7—10^8 $см^{-3}$.

Соударения электронов в зоне свечения дают один положительный ион на каждый образованный электрон. Эти положительные ионы движутся к проволоке, рождая новые свободные электроны при соударениях с поверхностью проволоки или в результате фотоэлектронной эмиссии в газе или на поверхности проволоки. Регенерирующее действие положительных ионов в отношении генерации новых электронов обеспечивает самоподдерживающийся характер коронного разряда.

Для симметричной системы электродов в чистом газе, например, в воздухе, может быть выведена система теоретических уравнений. Однако эти уравнения слишком сложны и полезны главным образом для исследовательских целей. Кроме того, теоретические уравнения базируются на допущении, что поверхность проволоки является круглой и гладкой, а также на других

идеализациях. Поэтому фактические характеристики короны в преципитаторах определяются экспериментально, в том числе в натурных условиях. Знание характеристик короны зачастую существенно для оценки качества работы электрофильтров, поэтому можно рекомендовать их оснащение киловольтметрами и миллиамперметрами постоянного тока.

Общий характер вольтамперных характеристик отрицательной и положительных корон иллюстрируется рис. 6. Перенос

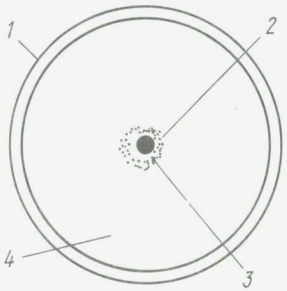


Рис. 5. Схема коронного разряда:
1 — труба; *2* — разрядная проволока; *3* — свечение короны, содержащей положительные ионы и свободные электроны; *4* — область отрицательного ионного объемного заряда

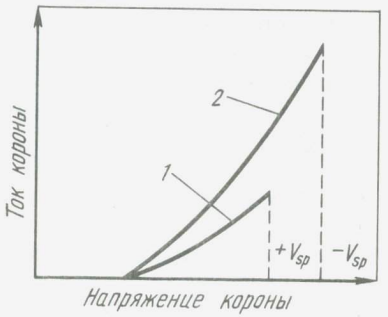


Рис. 6. Вольтамперные характеристики положительной (*1*) и отрицательной (*2*) корон в воздухе

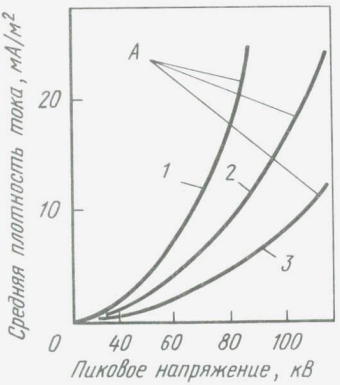


Рис. 7. Влияние формы напряжения питания на характеристики короны в воздухе:
1 — постоянный ток; *2* — двухполупериодное питание; *3* — однополупериодное питание; *A* — начало испарения

заряда начинается при некотором критическом напряжении V_0, называемом напряжением зажигания короны. При дальнейшем росте напряжения ток растет по квадратичному закону вплоть до наступления искрового пробоя, причем дальнейшее увеличение напряжения становится невозможным. Заметим, что напряжение пробоя намного выше отрицательной короны, как это было впервые обнаружено Коттрелем.

Характеристики короны зависят от многих факторов, включая конфигурацию электродов и расстояние между ними, состава

газа, давления, температуры, концентрации пыли и размера частиц, наличия осадка пыли на коронирующем и осадительном электродах, от электропроводности осажденной пыли.

Большое значение имеет характер электропитания (рис. 7). На практике обычно используют однополупериодный и двухполупериодный выпрямленный ток; постоянный ток применяют только в лабораторных исследованиях и некоторых специальных случаях.

Типичные значения напряжения короны в максимуме при расстоянии между электродами 10—15 см составляют 40—60 кВ. Соответствующие значения плотности тока короны в зависимости от природы пыли и состава газа лежат в пределах 0,1—1 мкА/м^2.

2.2. Зарядка частиц

Зарядка частиц — первый основной шаг процесса электростатического осаждения. Большинство частиц, с которыми приходится иметь дело при промышленной газоочистке, сами по себе несут некоторый заряд, приобретенный в процессе их образования, однако эти заряды слишком малы, чтобы обеспечить эффективное осаждение. На практике зарядка частиц достигается пропусканием частиц через корону постоянного тока электродами электрофильтра. Можно использовать и положительную и отрицательную корону, но для промышленной газоочистки предпочтительнее отрицательная корона из-за большей стабильности и возможности применения бóльших рабочих значений напряжения и тока. При очистке воздуха используют только положительную корону, так как она дает меньше озона.

В поле короны фильтра реализуются два различных механизма зарядки частиц. Наиболее важна зарядка ионами, которые движутся к частицам под действием внешнего электрического поля. Вторичный процесс зарядки обусловлен диффузией ионов, скорость которой зависит от энергии теплового движения ионов, но не от электрического поля. Зарядка в поле преобладает для частиц диаметром более 0,5 мкм, а диффузионная — для частиц мельче 0,2 мкм; в промежуточном диапазоне (0,2—0,5 мкм) важны оба механизма.

Теоретические и экспериментальные исследования зарядки частиц начались в 1920—1930-х годах. Понимание основных процессов пришло в 1950-х годах. В последние годы исследования интенсифицировались вследствие чрезвычайной важности этого фактора для совершенствования конструкций и режимов работы электрофильтров.

Полевая зарядка частиц в условиях, существующих в униполярной короне, хорошо понята, и предсказания теории достаточно подтверждены экспериментом [3]. Теория построена для отдельной сферической частицы в однородном электрическом поле при однородной плотности ионов. Эти условия выполняются

в униполярной короне для частиц в микрометровом диапазоне размеров и для встречающихся на практике концентраций.

Рассмотрим первоначально незаряженную частицу, внезапно помещенную в поле короны. Зарядка частиц начинается немедленно в результате соударений газовых ионов с поверхностью частицы и продолжается до тех пор, пока силы отталкивания ионов, обусловленные накоплением заряда на частице, не начинают достаточно интенсивно препятствовать достижению поверхности ионами. Проблема определения скорости зарядки и величины заряда решена методами электростатики. Здесь приводятся только результаты расчетов.

Заряд частицы, достигаемый за время t, определяется следующим уравнением:

$$q = 12\pi\varepsilon_0 E_0 r_p^2 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon+2}\right)\left[\frac{t}{t+(4\varepsilon_0/N_0 eK)}\right], \qquad (1)$$

где ε — относительная диэлектрическая постоянная частицы по отношению к диэлектрической постоянной вакуума: ε_0 — проницаемость вакуума, равная $8{,}55\cdot10^{-12}$ Ф/м; E_0 — напряженность электрического поля; r_p — радиус частицы; K — подвижность газовых ионов; e — заряд электрона; N_0 — ионная плотность; t — время.

Уравнение (1) может быть переписано в более краткой форме, если учесть, что заряд достигает предельного значения q_s, определяемого как

$$q_s = 12\pi\varepsilon_0 E_0 r_p^2 (\varepsilon/(\varepsilon+2)], \qquad (2)$$

и что величина $4\varepsilon_0/N_0 eK$ имеет размерность времени. Эта величина называется временной постоянной зарядки и обозначается символом t_0. Подставляя в (1) q_s и t_0, получаем упрощенное выражение:

$$q = q_s\,[t/(t+t_0)]. \qquad (3)$$

Обратим внимание, что 90 % заряда частица получает через отрезок времени, равный $10t_0$.

Порядок величины параметров зарядки лучше всего иллюстрируется численным примером. Пусть проводящая частица диаметром 1 мкм помещена в корону со следующими характеристиками:

$E_0 = 6\cdot10^5$ В/м; $N_0 = 5\cdot10^{14}$ м$^{-3}$; $K = 2{,}2\cdot10^{-4}$ м/(с·В·м).

Из уравнения (2) находим предельный заряд

$q_s = 12\pi\varepsilon_0 E_0 r_p^2 = 5{,}0\cdot10^{-17}$ Кл = 313 зарядов электрона.

Временная постоянная зарядки для нашего примера (в секундах):

$$t_0 = \frac{4\varepsilon_0}{N_0 eK} = \frac{4\cdot8{,}85\cdot10^{-12}}{5\cdot10^{14}\cdot1{,}60\cdot10^{-19}\cdot2\cdot10^{-9}} = 0{,}002.$$

Для полевой зарядки большое значение имеют параметры частицы (радиус r_p и диэлектрическая постоянная ε), параметры короны — напряженность поля E_0 и ионная плотность N_0. Отметим, что заряд частицы растет прямо пропорционально напряженности поля E_0 и пропорционально квадрату радиуса частицы r_p. На практике напряженность поля обычно лежит в пределах 300—600 кВ/м, но может превышать 1000 кВ/м в специальных системах. Ионная плотность имеет порядок 10^{13}—10^{14} м$^{-3}$, но аналогично в специальных случаях может быть значительно выше. Диэлектрическая постоянная непроводящих веществ минерального происхождения обычно лежит в пределах 2—10, однако в промышленных производствах очень многие дисперсные материалы минерального происхождения ведут себя как проводники при процессах зарядки.

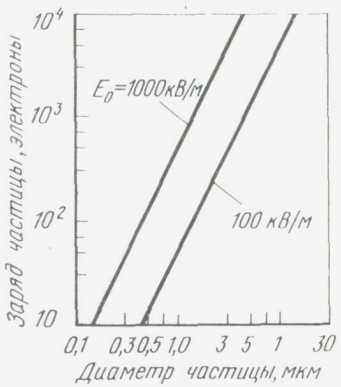


Рис. 8. Теоретическое значение заряда насыщения в функции диаметра частиц для полевой зарядки. Рассчитано для проводящих частиц и напряженности поля зарядки 100 и 1000 кВ/м

Подвижность ионов несколько зависит от природы газа, но обычно несильно. Существует разница для положительной и отрицательной корон, но также небольшая. Согласно экспериментальным данным, подвижность ионов атмосферного воздуха на уровне моря составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ м/(с·В·м).

Ориентировочные значения предельных зарядов частиц приведены на рис. 8, дополнительные данные — в табл. 2. Можно видеть, что значения n_s при напряженности поля 500 кВ/м находятся в пределах от 26 элементарных зарядов для частицы диаметром 1 мкм до 26000 для частицы размером 10 мкм. Увеличение напряженности поля вдвое увеличивает эти

ТАБЛИЦА 2

ЗАРЯД НАСЫЩЕНИЯ И ПОСТОЯННАЯ ВРЕМЕНИ ЗАРЯДКИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛЕВОЙ ЗАРЯДКИ

Диаметр частиц, мкм	Напряженность поля зарядки, В/м	Ионная плотность, м$^{-3}$	Постоянная времени зарядки, с$^{-1}$	Заряд насыщения n_s
0,2	$5 \cdot 10^5$	10^{13}	0,11	10
0,5	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{13}$	0,02	65
1,0	$5 \cdot 10^5$	10^{14}	0,01	260
5,0	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{14}$	0,002	6 500
10,0	$5 \cdot 10^5$	10^{15}	0,001	26 000
1,0	10^6	$5 \cdot 10^{13}$	0,02	520
5,0	10^6	10^{14}	0,01	13 000
10,0	10^6	10^{15}	0,001	260 000

цифры также в два раза. Временная постоянная зарядки t_0 составляет 0,11 с при относительно малой ионной плотности 10^{13} м$^{-3}$ и уменьшается до 0,001 с при высоком значении плотности 10^{15} м$^{-3}$. Если принять время $10t_0$ для практически полного завершения зарядки, то при умеренной плотности ионов 10^{14} м$^{-3}$ время зарядки составит 0,1 с. Это время соответствует длине пути газа в осадителе, равной 0,1—0,2 м, так что зарядка протекает на незначительном расстоянии от входа в электрофильтр.

2.2.1. Процесс диффузионной зарядки

Ионы, присутствующие в газе, обмениваются с газовыми молекулами тепловой энергией, и их поведение находится в соответствии с законами кинетической теории. Вследствие теплового движения ионы диффундируют через газ и сталкиваются с присутствующими частицами. Ионы захватываются частицами под действием зеркальных сил притяжения, интенсивность которых возрастает, когда ион оказывается вблизи частицы. Очевидно, что механизм диффузионной зарядки частиц не зависит от напряженности внешнего поля. Это поле способствует зарядке частиц, но не является необходимым при диффузионной зарядке.

ТАБЛИЦА 3

ЗАРЯДЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИОННОЙ ЗАРЯДКИ

Диаметр, мкм	Время, с			
	10^{-2}	10^{-1}	1	10
0,1	2	3	6	8
0,2	4	8	12	16
0,4	11	19	27	35
1,0	34	55	76	96

Накопление заряда на частицах ведет к появлению сил отталкивания, которые мешают ионам достигать поверхности частиц. Однако в отличие от полевой зарядки здесь нет предельного заряда, поскольку согласно кинетической теории нет предельной тепловой энергии ионов. Заряд в этих условиях зависит от тепловой энергии ионов, размера частиц и времени.

Теоретическое уравнение диффузионной или тепловой зарядки может быть выведено на основе принципов кинетической теории. Полученное уравнение связывает заряд частицы в числе элементарных зарядов [4]:

$$n = \frac{4\pi\varepsilon_0 kTr_p}{e^2} \ln\left(1 + \frac{e^2\bar{\nu}r_p N_0 t}{4\varepsilon_0 kT}\right), \qquad (4)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; $\bar{\nu}$ — средняя скорость газовых ионов. Для иллюстрации численным примером примем $N_0 = 5 \cdot 10^{14}$ м$^{-3}$; $T = 373$ К. Для воздуха при обычном давлении $\bar{\nu} = 467$ м/с. Подставляя значение ν в уравнение (4), получаем:

$$n = 1{,}80 \cdot 10^7 r_p \ln(1 + 4{,}08 \cdot 10^{10} r_p t).$$

Далее, положим $r_p = 1 \cdot 10^{-6}$ м и $t = 1$ с. Тогда $n = 18 \ln (1 + 4{,}08 \cdot 10^4) = 191$ заряд электрона.

Расчетные значения диффузионных зарядов для типичных наборов параметров приведены в табл. 3.

2.2.2. Сочетание полевой и диффузионной зарядки

При нормальных условиях работы осадителя полевая зарядка обычно преобладает для частиц диаметром более 1 мкм, а диффузионная — для частиц, размер которых меньше немногих десятых микрометра. Для промежуточного интервала размеров следует учитывать и полевую, и диффузионную зарядку. Объединение этих двух механизмов приводит к дифференциальным уравнениям, которые не могут быть решены аналитически. Поэтому приходится прибегать к приближенным и численным методам. В литературе по электростатическому осаждению можно найти много приближенных решений для одновременного протекания полевой и диффузионной зарядки, однако наиболее удовлетворительное решение было найдено Смитом и Макдональдом [5]. На рис. 9 приведены графические зависимости заряда частиц в представительных условиях для полевой и диффузионной зарядки и для их сочетания. Отметим преобладание диффузионного механизма для частиц мельче ~0,4 мкм и преобладание полевой зарядки для частиц крупнее ~0,8 мкм.

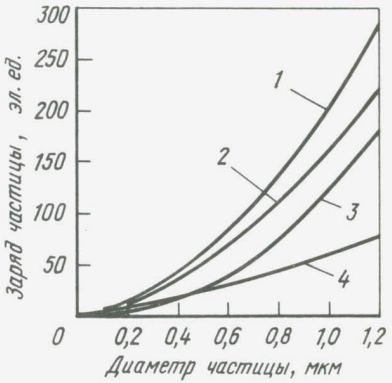


Рис. 9. Заряд частиц, рассчитанный по теориям полевой зарядки, диффузионной зарядки и их сочетания для типичных условий (эл. ед. — элементарные единицы):
1 — теория комбинированной зарядки; *2* — экспериментальные данные Хьюитта; *3* — теория полевой зарядки; *4* — диффузионная теория

В течение многих лет наиболее точной экспериментальной работой по зарядке частиц осталась статья Хьюитта [6], опубликованная в 1957 г. Данные Хьюитта для $E_0 = 360$ кВ/м и $N_0 = 10^{13}$ м$^{-3}$ также приведены на рис. 9. Как видно, существует разумное согласие между результатами, полученными Хьюиттом, и теоретической кривой для совместного действия диффузионного и полевого механизмов. Недавно работа Хьюитта была проверена Смитом и др. [7], которые также получили результаты для более широкого диапазона условий. Новые данные также получены Макдональдом и др. [8], которые использовали метод

масляных капелек Милликена для измерения заряда отдельных частиц. Пример соответствия данных измерений, выполненных Макдональдом, с теоретическими приведен на рис. 10.

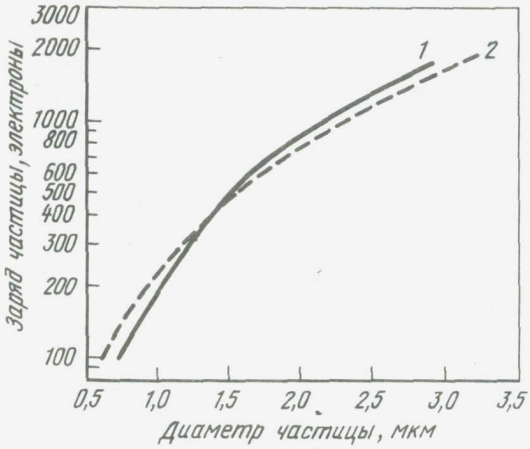


Рис. 10. Измеренный заряд частиц в сопоставлении с теорией комбинированной полевой и диффузионной зарядки. Поле зарядки 3500 кВ/м, плотность зарядного тока 0,22 мА/м²: *1* — эксперимент; *2* — теория

2.2.3. Зарядка посредством захвата электронов

Хотя теория зарядки частиц в основной части короны путем захвата электронов еще не разработана, из ряда экспериментальных работ известно, что такая зарядка происходит в отрицательной короне при высокой напряженности поля. Например, в одном недавнем экспериментальном исследовании [8], в котором заряд индивидуальных частиц определялся с помощью аппарата Милликена, средний измеренный отрицательный заряд частиц оказался на 30—90 % выше предсказанного теорией зарядки при одновременном действии полевого и диффузионного механизмов. Эти измерения были выполнены при температурах воздуха 503—613 К с помощью лабораторного электрофильтра, имеющего диаметр 0,254 м и работающего при отрицательном напряжении 27 кВ.

Очевидно, что свободные электроны движутся через корону с очень высокой скоростью и имеют тенденцию сталкиваться на своем пути с пылевыми частицами с пренебрежимо малой долей отражений. Таким образом, электронная зарядка должна зависеть от концентрации и распределения электронов, а также от вероятности столкновений со взвешенными пылевыми частицами. Однако важность зарядки свободными электронами для электрофильтрации количественно не установлена, поэтому теория осаждения базируется на ионных механизмах зарядки.

2.2.4. Аномальные условия зарядки частиц

Существует несколько причин, по которым зарядка может протекать аномальным образом. Из них наиболее важны следующие.

1. Осадок частиц с высоким сопротивлением разрушает корону вследствие искрового пробоя, происходящего при необычно низких напряжениях, или вследствие образования обратной короны на осадительном электроде. Критическое значение удельного сопротивления составляет около $2 \cdot 10^8$ Ом·м; при его превышении наблюдается искровой пробой и образование обратной короны.

2. При очень высокой концентрации высокодисперсных частиц (обычно субмикрометрового диапазона) наступает подавление тока короны объемным электрическим зарядом. Это приводит к тому, что концентрация ионов становится слишком низкой, чтобы обеспечить достаточную зарядку частиц.

3. При слабом течении газа, слишком большой скорости газа или плохих условиях удержания может происходить унос осажденных частиц. Частицы, унесенные с осадительного электрода, в случае отрицательной короны приобретут положительный заряд вследствие эмиссии. Эти частицы могут не подвергаться перезарядке или перезарядиться только частично. В любом случае частицы будут вынесены из электрофильтра, что существенно снизит эффективность улавливания.

2.3. Улавливание частиц

Осаждение частиц в электрофильтрах происходит под действием кулоновских или электрических сил на частицы. Эти силы заставляют частицы двигаться к осадительным электродам со скоростью, определяемой равенством электрической силы и силы гидродинамического сопротивления. Скорость осаждения возрастает вместе со скоростью миграции частиц, поэтому последняя должна иметь максимальное значение.

Модели улавливания зависят от характера течения газа в осадителе. В простейшем случае частицы переносятся ламинарным потоком. В этом случае скорость движения частиц к осадительному электроду можно рассчитать, используя законы классической механики и электростатики: $F_e = qE_p$ — закон Кулона электростатического взаимодействия; $E_d = 6\pi\mu r_p w/[1 + A(\lambda/r_p)]$ — закон сопротивления Стокса—Канингхема.

Записывая $F_e = F_d$ и решая уравнение, получаем для скорости миграции

$$w = \frac{qE_p}{6\pi\mu r_p}[1 + A(\lambda/r_p)], \qquad (5)$$

где q — заряд частицы; E_p — осаждающее поле; μ — вязкость газа; λ — средняя длина пробега молекул окружающего газа; A — безразмерный параметр, величина которого для атмосферного воздуха составляет $\sim$0,86. Рис. 11 характеризует зависимость w от размера частиц и напряженности поля для типичных условий. Полное улавливание происходит тогда, когда самая

медленная частица имеет достаточно времени для того, чтобы пройти путь от коронирующего электрода до осадительного. Условия идеального ламинарного течения никогда не реализуются на практике, хотя к ним можно приблизиться в некоторых типах двухступенчатых осадителей.

В одноступенчатых фильтрах, обычно используемых в промышленности, течение газа носит сложный турбулентный характер. На поле течения налагается действие электрического ветра короны, а при высоких концентрациях пыли — перенос момента, обусловленный движением массы пылевых частиц. Очевидно, что траектории частиц в электрофильтре чрезвычайно сложны и не могут быть предметом расчетов. Никакие две частицы не будут перемещаться по одной и той же траектории. У малых частиц, представляющих наибольший интерес для электрофильтрации, скорость миграции много меньше скорости газа в осадителе. Движение частиц в этих условиях определяется в первую очередь полем турбулентного течения и лишь во вторую очередь — электрическими силами. Частицы осаждаются тогда, когда они приближаются к осадительному электроду и заносятся в ламинарный пограничный слой, где электрические силы вынуждают их двигаться к осадительной поверхности.

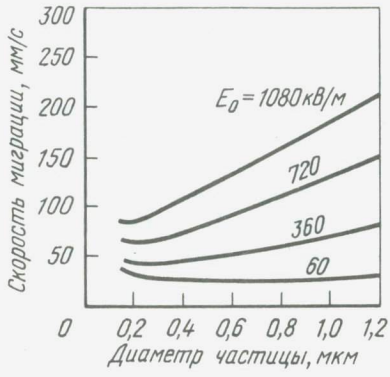


Рис. 11. Зависимость скорости миграции от диаметра частиц и электрических параметров в атмосферном воздухе (данные Хьюитта [6])

Осаждение частиц в условиях турбулентного потока можно рассмотреть на основе вероятностного подхода, который ведет к экспоненциальной формуле для вероятности захвата частицы, двигающейся в поле электрофильтра [9]. Формула для эффективности улавливания η имеет вид:

$$\eta = 1 - \exp(-A_p w/V), \qquad (6)$$

где A_p — осадительная поверхность фильтра; V — скорость течения газа; w — скорость миграции частиц.

Важно отметить, что это уравнение теоретически применимо только к монодисперсным частицам, скорости миграции которых не превышают 10—20 % скорости течения газа. Эта теория была проверена экспериментально в лабораторных условиях для частиц размером ~1 мкм [10]. Применение экспериментального уравнения осаждения к натурным условиям ограничено различными обстоятельствами, такими, как полидисперсность частиц, неравномерная скорость течения газа, унос частиц и т. д. Тем не менее эксперимент показывает, что уравнение, в котором ис-

пользуются модифицированные значения параметра ω, может быть успешно применено в натурных условиях.

Исторически экспоненциальное соотношение для эффективности осаждения было установлено в эмпирической форме Э. Андерсоном в 1919 г. на основе анализа данных натурных экспериментов на цементном заводе около Санта-Круз, штат Калифорния. Это фундаментальное открытие не было своевременно опубликовано, но сохранилось во внутренних отчетах Western Precipitation Co. Теоретически экспоненциальное уравнение осаждения было впервые выведено Дейчем в 1922 г. [11]. Оба указанных уравнения математически эквивалентны. Вследствие двойного происхождения экспоненциальное уравнение осаждения получило название уравнения Дейча—Андерсона.

В случае полидисперсных частиц можно прибегнуть к интегрированию с использованием известной или гипотетической функции распределения частиц по размерам для расчета эффективности электрофильтра. Пусть $\gamma(x)$ будет функцией распределения по размерам, т. е. $\gamma(x)\,dx$ — доля частиц, имеющих размер от $\gamma(x)$ до $x + dx$. Тогда эффективность определяется уравнением

$$\eta = 1 - \int_0^\infty \gamma(x) \exp[-A_p w(x)/V]\,dx, \qquad (7)$$

которое можно решить аналитически для ряда случаев, представляющих практический интерес. Наиболее важный случай — логарифмически нормальное распределение в условиях, когда преобладает полевая зарядка.

2.4. Удаление осажденных частиц

При обсуждении процесса электрофильтрации вопросы удаления осажденных частиц из фильтра часто обходят или считают незначащими. Однако это неверно, так как удаление частиц настолько же важно, как зарядка и осаждение. Жидкие частицы обычно стекают под действием тяжести, а в более общем случае твердых частиц для удаления требуется стряхивание постукиванием или вибрацией.

Толщина осадков частиц на осадительном и коронирующем электродах лежит в пределах от нескольких миллиметров до десятков миллиметров. Осадки на коронирующих электродах могут влиять на величину и равномерность распределения тока короны. Проблема заключается лишь в том, чтобы коронирующие электроды были достаточно чистыми. Наиболее эффективное средство — постукивание по поддерживающей коронирующей электрод конструкции, которая должна быть достаточно жесткой.

Главной проблемой при удалении частиц с осадительных электродов является предотвращение уноса, который может происходить при прямом эрозионном воздействии газового потока на оса-

дительный электрод, при отряхивании пыли с электрода и при удалении ее из бункера. Потери всех трех типов определяются характером и полем течения газа в электрофильтре. Неравномерное распределение газа и турбулентность течения могут привести к сильному увеличению потерь пыли и плохой работе. Технические средства, позволяющие избежать этих неприятностей, хорошо известны. Модельные исследования течения газа, предупреждение течения газа за электродами, применение эффективных методов очистки бункеров находятся в числе средств, которые могут быть использованы.

3. КОНСТРУИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРА

На начальной стадии развития электрофильтрации электрофильтры конструировали по аналогии с ранее созданными системами, оказавшимися удачными, используя некоторые практические навыки. Хотя этот подход был неизбежен в условиях того времени, возможностей для усовершенствований и улучшений он давал мало, поскольку позволял действовать только методом проб и ошибок. Кроме того, многие конструкции оказывались неудачными и часто требовали значительных переделок для обеспечения требуемых характеристик. С конца 1940-х г. появилась возможность во все большей степени опираться на фундаментальные знания и в настоящее время электрофильтры конструируют главным образом на научной основе.

Однако эмпирическая информация также необходима, поскольку в большинстве случаев значения наиболее важных параметров (распределение частиц по размерам, их сопротивление и др.) известны с недостаточной точностью или вообще не могут быть получены. Эти параметры могут быть измерены на действующих заводах. В случае необходимости другая существенная информация может быть получена с помощью опытных электрофильтров.

В течение последнего десятилетия вопросы конструирования электрофильтров приобрели особую важность и изменился характер проектирования, что связано с необходимостью обеспечения более высоких рабочих характеристик и учетом экономических факторов в связи с ужесточением федерального законодательства по охране воздушного бассейна. Используя старые методы и случайные решения, нельзя обеспечить высокую эффективность очистки промышленных газов и необходимую надежность оборудования. Значительное ужесточение норм на чистоту воздуха и законодательных мер может потребовать сокращения объема или даже полного свертывания отдельных производств. В этом смысле проектирование электрофильтров и практика их эксплуатации по значению не уступают созданию основного производственного оборудования.

3.1. Методы проектирования

Главная проблема при проектировании электрофильтров — это определение параметров, которые позволяют оценить габариты, выбрать конфигурацию электродов, оценить потребность в энергии для обеспечения заданного уровня рабочих характеристик. Необходимо также рассмотреть вспомогательные факторы, такие, как системы встряхивания, методы контроля равномерности газового потока, системы удаления пыли, средства контроля рабочих характеристик. На практике применяют различные методы проектирования электрофильтров и различные подходы, которые включают и довольно грубые методы конструирования по действующим аналогам и теоретические и фундаментальные представления.

Разработки по аналогии можно успешно использовать в таких случаях, как улавливание тумана серной кислоты, когда условия мало меняются от одной установки к другой, но нельзя применять для такой области, как улавливание летучей золы, когда свойства частиц и газа сильно изменяются в зависимости от сорта угля, типа топочного устройства и режима работы.

Как в случае действующих заводов, так и при разработке новых процессов часто прибегают к использованию опытных электрофильтров для определения требуемых параметров. Главной проблемой является определение влияния масштабного фактора для перехода от опытной установки к полномасштабной. Этот фактор сказывается на уровне достигаемой электризации и качестве потока газа — и то, и другое оказывается лучше в опытных установках. Потери при встряхивании и уносе также могут оказаться существенно различными в опытных и полномасштабных установках.

Другой подход к конструированию основан на использовании чисто статистических данных для оценки варьируемых параметров. Эти данные подставляют в формулу для оценки эффективности электрофильтра. Значения параметров, которые обычно не имеют физического смысла, получают с помощью регрессионного анализа. Это лучше, чем простое усреднение, но такому подходу не достает научной целостности схем, построенных на фундаментальных принципах.

В принципе электрофильтр можно конструировать на основе чисто теоретического анализа, при условии, что известны все существенные переменные. Однако это условие выполняется редко и некоторые основные параметры конструкции необходимо определять экспериментально. Для известных распределений частиц по размерам и известной электрической проводимости математические модели электрофильтров запрограммированы, что позволяет использовать ЭВМ [12]. Для учета уноса частиц и подсоса газа введены полуэмпирические параметры, полученные путем измерений на натурных установках, в основном, для летучей золы. Этот подход доведен до уровня, который даст возможность исполь-

зовать его для разработки опытных установок и интерпретации результатов, полученных на натурных и опытных установках [13].

На практике методы проектирования электрофильтров зависят от выбора предприятия-изготовителя. Многие из них считают свои методы разработки электрофильтров удовлетворительными, причем характер этих методов может быть и чисто эмпирическим, и научно обоснованным. Многие потребители, особенно связанные с улавливанием летучей золы, выдвигают технические требования, касающиеся не только параметров рабочих режимов, но и параметров конструкции, позволяющих убедиться, что она может обеспечить достижение требуемых рабочих характеристик.

3.2. Проектирование электрофильтра и определение параметров конструкции

Перечень основных параметров конструкции электрофильтра приведен ниже:

Ширина канала s, м	0,23—0,38
Скорость осаждения w, м/с	0,03—0,18
Удельная поверхность осаждения A_p/V, м²/(м³·с)	19,45—156
Скорость газа v, м/с	1—2
Геометрический параметр канала L/H	0,5—1,5
Удельная мощность короны P_c/V, Вт/(м³·с)	105—1050
Плотность тока короны на 1 м² пластины I_c/A, мА/м²	0,05—1,0
Число высоковольтных секций по ходу газового потока N_s	2—8
Степень секционирования N/V, на 100 м³/с	0,85—8,5
Площадь пластин на один блок питания A_s, м²	500—8000

Там же указан диапазон значений этих параметров, используемых при улавливании летучей золы — наиболее важной области применения электрофильтров. Значения этих параметров для данной конструкции зависят от свойств частиц и газа, объема газового потока, требуемой эффективности улавливания. Рабочие характеристики, достижимые на практике, в большой степени обусловлены качеством изготовления механической и электрической частей электрофильтра. Опыт показывает, что такие дефекты качества, как плохая установка и коробление электродов, утечка воздуха, плохое распределение газового потока, неправильный подбор или нестабильная работа выпрямителя встречаются часто и необходимо принимать меры предосторожности. В некоторых случаях следует предусматривать возможность отключения одной или двух секций электрофильтра и устанавливать дополнительные секции.

В дополнение к параметрам основной конструкции необходимо учитывать и параметры вспомогательных узлов, которые перечислены ниже:

1. Коронирующие электроды: тип и методы подвески.

2. Осадительные электроды: тип, размер, способ установки, механические и аэродинамические свойства.

3. Выпрямительные блоки: нагрузка, автоматическая система контроля, число, оснащение приборами.

4. Системы стряхивания для коронирующих и осадительных электродов: тип, размер, диапазоны частоты и интенсивности, число, размещение.

5. Бункеры: геометрия, размер, емкость по собранной пыли, число, расположение.

6. Бункерная система удаления пыли: тип, емкость, защиты от затекания воздуха и выдувания пыли.

7. Тепловая изоляция кожуха и бункеров, защита крышки электрофильтра от влияния погодных условий.

8. Дверцы доступа для внутреннего осмотра и ремонта электрофильтра.

9. Устройства для обеспечения равномерного низкотурбулентного потока в электрофильтре. Это обычно требует построения модели с высоким качеством течения газа. Модель строится опытными специалистами с использованием сложившейся практики и полный отчет об этих исследованиях должен быть представлен разработчикам и поставщикам фильтра.

10. Качество электрического поля электрофильтра, правильность и жесткость установки электродов.

11. Гарантии: гарантии рабочих характеристик, процедуры оплаты, обеспечение достаточной длительности испытаний на работоспособность, пени за неработоспособность.

12. Изоляторы конструкции, поддерживающей высоковольтные электроды: тип, количество, надежность. Воздушный обдув, если необходимо.

13. Входные и выходные каналы.

14. Требования к структуре и фундаменту.

Этот перечень не является исчерпывающим, но может быть использован для справок по важным практическим аспектам, существенным для создания хорошо спроектированного и надежного электрофильтра.

В число параметров, определяющих конструкцию электрофильтра, входят удельная поверхность осаждения, скорость осаждения, скорость газа и геометрический параметр канала.

3.2.1. Удельная поверхность осаждения (УПО)

Это наиболее важная величина, используемая для определения размеров и стоимости электрофильтра. В США эту величину выражают числом квадратных футов поверхности на 1000 кубических футов воздуха в минуту. Величина потребной УПО для данной установки обусловливает общую поверхность осаждения и, следовательно, размер электрофильтра.

Существует несколько подходов для определения УПО для данной электрофильтрующей установки. Многие из них сводятся к оценке параметра Дейча w и решению уравнения Дейча—Андерсона относительно A_p/W, что дает:

$$\frac{A_p}{W} = \frac{1}{w} \ln \frac{1}{1-n} = -w^{-1} \ln Q,$$

или в метрах в секунду:

$$\text{УПО} = A_p/V = 1{,}076 w^{-1} \ln (1/Q), \qquad (8)$$

где w — параметр Дейча, м/с; $Q = 1 - \eta$ — проскок.

3.2.2. Параметры скорости осаждения

Теоретически скорость осаждения в формуле Дейча—Андерсона должна быть равна скорости миграции w для монодисперсных частиц при тех же значениях скорости газа и напряжения электрического поля. Однако на практике однородность параметров обеспечить нельзя, хотя неоднородности до некоторой степени можно учесть с помощью модификаций теории. Вместе с тем теория не может учесть унос, просачивание газа вокруг зон осаждения и другие подобные факторы. Кроме того, при переходе к новым фильтрам необходима оценка размера частиц, электропроводности и свойств газа.

Вследствие этих неопределенностей в большинстве случаев проектирование электрофильтров основано на использовании параметра эффективной скорости осаждения w_e, определяемого не теоретически, а из опыта использования полномасштабных фильтров. Этот параметр следует рассматривать не как скорость миграции, а как полуэмпирическую величину, которую можно подставить в уравнение (8) для определения УПО для заданных скорости газового потока и эффективности улавливания. Подходящие для конкретных условий применения значения w_e найдены на основе опыта, накопленного разработчиками и поставщиками электрофильтров. Интерпретация этих данных требует оценки их качества, хороших инженерных знаний, умения выносить инженерные суждения.

Хотя можно рассчитать значения УПО для данных w_e с помощью уравнения (8), принято пользоваться графическими зависимостями, приведенными на рис. 12. Диапазон значений w_e на это графике (15—18 мм/с) охватывает большинство условий работы электрофильтров. Потребная для данной установки УПО может быть непосредственно найдена из этого графика. Предположим, например, что электрофильтр должен обеспечивать эффективность 99,5 % и применяться в условиях, где приемлемо значение $w_e = 0{,}0601$ м/с. Тогда находим из графика значение потребной УПО, равное 8,05 м² на 1 м³/с потока.

Заслуживает внимания параметр скорости осаждения, введенный Маттсом и Онфельдом в 1963 г. [14]. В отличие от параметра Дейча этот параметр обозначается w_R. Этот параметр был получен следующим образом. Понимая, что применимость уравнения Дейча ограничена монодисперсными частицами, исследователи пытались оценить интеграл в уравнении (7) для различных распределений частиц по размерам. Легко, например, вычислить этот интеграл для нормального распределения, однако оно имеет не-

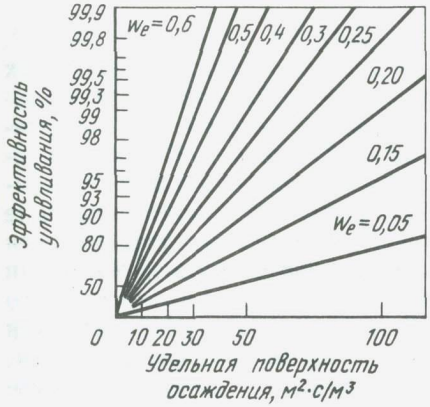


Рис. 12. Эффективность электрофильтра в зависимости от удельной поверхности осаждения и скорости осаждения w_e

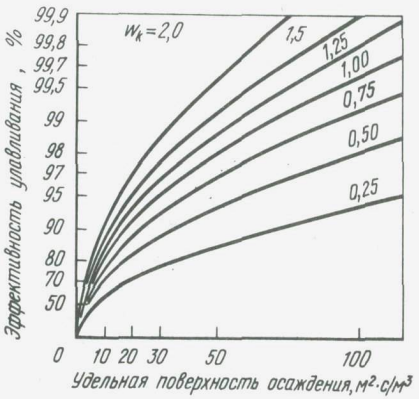


Рис. 13. Эффективность электрофильтра в зависимости от удельной поверхности осаждения и скорости осаждения w_k

большое практическое значение. В то же время широко используется логарифмически нормальное распределение, поскольку оно достаточно хорошо выполняется для многих дисперсных систем. Успешное интегрирование для логарифмически нормального распределения было выполнено Алландером и Маттсом в 1957 г. [15]. Маттс и Онфельд привели разумные доводы в пользу того, что влияние и статистической изменчивости других параметров и условий работы электрофильтров, а не только изменение размера частиц, может быть учтено на основе обобщения концепции стандартного отклонения, введенной в формулу Алландера и Маттса.

Они также показали, что можно заменить довольно сложную интегральную функцию соотношением

$$\eta = 1 - \exp\{-[(A_p/V)\, w_k]^k\}. \qquad (9)$$

Показатель k в этом выражении является параметром, имеющим значение около $^1/_2$. Принимая для наших целей это значение, запишем:

$$\eta = 1 - \exp\{-[(A_p/V)\, w_k]^k\}. \qquad (10)$$

Из-за отсутствия прочной теоретической основы можно рекомендовать рассматривать уравнение (10) как чисто эмпирическое, но отражающее некоторые фундаментальные моменты.

Легко показать, что w_k соотносится с параметром Дейча w следующим образом:

$$w_k = (V/A_p)\ln^2(1/Q) = w\ln(1/Q). \qquad (11)$$

Главное практическое преимущество использования w_k вместо w_e заключается в том, что в этом случае эффективность гораздо меньше зависит от УПО, чем при использовании w_e. На рис. 13 графически представлены зависимости эффективности электрофильтра в функции УПО и w_k.

3.2.3. Скорость газа

Хотя значения локальной скорости газа в осадительных зонах электрофильтра могут колебаться в широких пределах, при проектировании полезно пользоваться средним значением, найденным из площади сечения и объемной скорости газа. Сечение определяется как открытая площадь между осадительными пластинами и не включает отбойные перегородки. Первичное значение скорость газа имеет во взаимосвязи с потерями при стряхивании и уносе. Эти потери начинают быстро возрастать при превышении некоторого критического значения скорости. Для пыли данного типа критическая скорость зависит от характера и равномерности течения газа, конфигурации пластин, параметров электризации, размера электрофильтра и других факторов. В достаточно хороших условиях критическая скорость газа для пыли типа летучей золы может находиться в пределах 1,5—2,0 м/с, а в отдельных случаях может быть и больше. Высокие современные требования относительно эффективности вынуждают выбирать значение скорости газа, близкие к нижнему пределу указанного диапазона.

3.2.4. Геометрический параметр канала

Этот параметр определяется как отношение эффективной длины канала к его высоте. Важность указанного параметра для конструирования электрофильтра вытекает из его взаимосвязи с уносом пыли при стряхивании. Если длина канала мала по сравнению с его высотой, то часть падающей пыли будет вынесена из электрофильтра, прежде чем достигнет бункера, вследствие чего значительно увеличатся потери пыли. Например, для падения отряхнутой пыли из верхней части канала высотой 12 м требуется несколько секунд. За это время значительная часть пыли будет вынесена за пределы осадительных зон, если только длина канала не больше 10—12 м. Ориентировочное значение геометрического параметра канала, необходимое для обеспечения эффективности 99 %, составляет 1,0—1,5.

Можно вывести и использовать комбинированный параметр, учитывающий и геометрический параметр канала и скорость газа. Этот параметр будет более однозначно связан со временем падения частиц. Для большинства целей достаточно одного геометрического параметра.

3.3. Параметры электризации

Электрические параметры в равной мере с параметрами конструкции определяют работу электрофильтра. Важными электрическими величинами, определяющими работу электрофильтра, являются плотность тока коронного разряда, напряжение и полезная мощность короны.

3.3.1. Плотность тока коронного разряда

Чтобы обеспечить максимальную скорость осаждения частиц, плотность тока короны следует поддерживать на возможно более высоком уровне. На практике рабочая плотность тока ограничена следующими факторами:

1) составом, температурой и давлением газа;
2) влиянием объемного заряда взвешенных частиц;
3) сопротивлением слоя осажденных частиц;
4) точностью и геометрией установки электродов;
5) площадью осаждения на один источник питания;
6) типом и конструкцией высоковольтных систем, контрольными средствами высоковольтных систем;
7) эффективностью системы стряхивания в отношении поддержания чистоты электродов.

В большинстве случаев использования электрофильтров плотность тока короны лежит в пределах $j = 0{,}05 \div 1{,}0$ мА/м².

3.3.2. Мощность короны

Скорость миграции частиц в электрофильтре возрастает с напряженностью электрического поля, действию которого они подвергаются. Напряженность поля в свою очередь зависит от напряжения и тока и тесно взаимосвязана с мощностью коронного разряда. С хорошей точностью мощность коронного разряда дается выражением:

$$P_c = (V_p + V_m)\, I_c/2, \qquad (12)$$

где P_c — мощность коронного разряда; V_p — напряжение в максимуме; V_m — минимальное напряжение; I_c — ток короны в данной секции. На практике напряжение можно измерять с помощью осциллографа или заменить член $(V_p + V_m)/2$ средним напряжением, измеренным омическим киловольтметром с потенциометром. Для многосекционных электрофильтров величину P_c находят как сумму мощностей короны для отдельных секций.

Отметим, что при искровом разряде в электрофильтре энергия тратится впустую и не должна включаться в полезную мощность короны P_c. Тем не менее небольшое искрение даже желательно при работе электрофильтра, поскольку оно свидетельствует об использовании максимально возможного напряжения. Это дости-

гается с помощью подходящей автоматической системы, в которой оптимальная интенсивность искрения является одним из контролируемых параметров. Обратная корона, возникающая на слое осажденной пыли, если он имеет высокое сопротивление, также ведет к бесполезному расходу энергии и серьезно нарушает работу электрофильтра. Существуют технические средства обнаружения и предупреждения загорания обратной короны. В некоторых случаях может оказаться целесообразным использование этих средств.

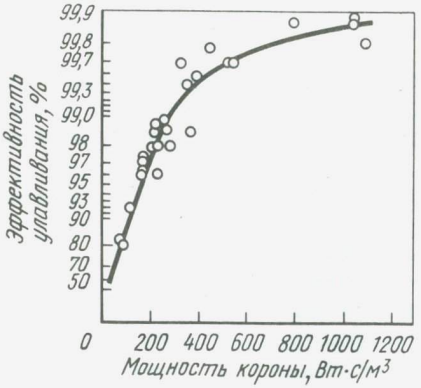


Рис. 14. Увеличение эффективности с ростом мощности короны по натурным данным для электрофильтров, улавливающих летучую золу

Удельная мощность короны определяется как мощность, отнесенная к единице объема газа. На практике она лежит в пределах 18—100 Вт/м³. Теоретически и на практике показано, что эффективность электрофильтра существенно возрастает с ростом полезной мощности короны. На рис. 14 дано соотношение между удельной мощностью короны и эффективностью улавливания, полученное на основании опыта работы полномасштабных электрофильтров высокого качества, устанавливаемых для улавливания летучей золы. Заметим, что для обеспечения эффективности улавливания 99,5 % достаточна мощность короны всего ~7 Вт/м³.

3.4. Сравнение европейских и американских конструкций

В течение 1970-х гг. обнаружились существенные различия между европейскими и традиционными американскими конструкциями электрофильтров. Эти различия обусловлены разницей в законодательствах, устанавливающих нормы загрязнения воздуха. В США до введения федерального законодательства о чистоте воздуха в 1970 г. контроль загрязнения атмосферы во многих штатах не был жестким. В связи с этим многие электрофильтры строили и покупали, ориентируясь на максимальную дешевизну. Это приводило к завышению размеров электрофильтров, посредственным механическим конструкциям, а нередко и к плохому качеству электрического поля. В конечном итоге рабочие характеристики были низки, а электрофильтры не отличались достаточной надежностью. В то же время европейские разработчики создали прочные конструкции умеренных размеров, спроектированные для конкретных условий и отвечающие запросам европейского рынка. Эти разработчики оказались в лучшем положении, когда

возникла необходимость удовлетворять новые повышенные требования американского законодательства.

Главные особенности европейских систем могут быть обобщены следующим образом:

1) умеренные габариты электрофильтров;

2) жесткая механическая конструкция;

3) жесткое крепление коронирующих электродов на несущей конструкции вместо свободного подвешивания с грузилами;

4) интенсивное обстукивание осадительных и коронирующих электродов, обычно с помощью вращающихся молотков прямого удара;

5) ориентация на работу при малой интенсивности искрения.

Коронирующие электроды с грузилами все еще применяются в электрофильтрах трубного типа, используемых для улавливания туманов или дегтя, а также в электрофильтрах с водяным смывом. Такие электроды также устанавливают в электрофильтрах для улавливания сухих продуктов при малых объемах потоков или при очень высокой температуре газа. Европейские конструкции плохо приспособлены для этих целей.

3.5. Примеры конструкций

Применяемые на практике методы проектирования обсуждены в разделе 3.1. В любом конкретном случае использованный метод инженерного проектирования скорее всего окажется сочетанием нескольких доступных методов. Независимо от того, какой подход используется, очевидно, что большую роль должен играть практический опыт, как и в любой области техники. Поэтому более полезно иллюстрировать процесс конструирования, рассмотрев несколько действующих электрофильтров.

Приводимые примеры заимствованы из области улавливания летучей золы. Первый пример относится к золе с низким сопротивлением, образующейся из углей запада США, содержащих мало серы и много натрия. Хотя вследствие малого содержания серы в этих углях, зола должна обладать высоким сопротивлением, высокое содержание натрия обеспечивает достаточно высокую электрическую проводимость. В конкретном рассматриваемом случае зола содержит 5 % Na в виде Na_2O. Этого количества достаточно, чтобы понизить сопротивление до $3 \cdot 10^8$ Ом·мм. Второй пример касается золы с высоким сопротивлением из низкосернистых углей запада США.

Схемы конструкции двух электрофильтров, а также параметры конструкций и рабочие характеристики приведены на рис. 15 и 16.

Конструкционные параметры для обоих фильтров были выведены на основе эксплуатации пилотных установок, а рабочие параметры определены в результате экспериментальных исследований по обширным программам на каждом из электрофильтров. Это

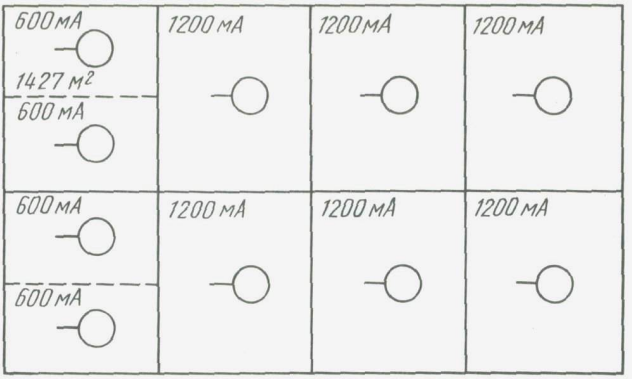


Рис. 15. Схема электрофильтра. Пример 1 — летучая зола с низким сопротивлением. Электрофильтр состоит из 80 каналов высотой 10 м, длиной 14,3 м и шириной 0,25 м каждый. Общая осадительная поверхность 22 880 м².

Позиция	Проектный параметр	Рабочий параметр
Объем газа, м³/с	316	327
Температура газа, К	428	418
Эффективность улавливания, %	99,35	99,87
Скорость газа, м/с	1,61	1,68
Удельная поверхность осаждения, м²·с/м³	71,2	67,8
Скорость осаждения w_e, м/с	0,07	0,096
Скорость осаждения w_k, м/с	0,353	0,64
Удельная мощность короны, мА/м²	0,36	0,38
Сопротивление золы, 10^{-8} Ом·мм	3	3
Запыленность на входе, г/м³	18	8
Запыленность на выходе, г/м³	0,12	0,01
Выброс через трубу, нг/Дж	—	2,65

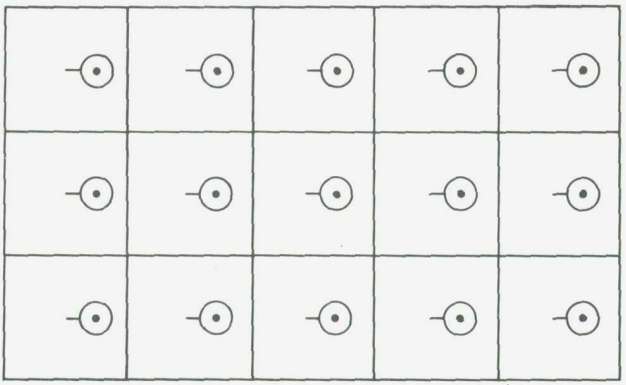


Рис. 16. Схема электрофильтра. Пример 2 — летучая зола высокого сопротивления. Электрофильтр содержит 30 секций, имеет 264 канала высотой 12,5 м, длиной 15 м, шириной 0,25 м каждый. Общая осадительная поверхность 105 600 м². Значения проектных и рабочих параметров:

Позиция	Проектный параметр	Рабочий параметр
Объемная скорость газа, м³/с	1100	897
Эффективность улавливания, %	99,33	99,85
Скорость газа, м/с	1,35	1,10
Удельная поверхность осаждения, м²·с/м³	95	116
Скорость осаждения w_e, м/с	0,0522	0,0552
Скорость осаждения w_k, м/с	0,261	0,36
Удельная мощность короны, Вт/(м³·с)	—	782
Плотность тока короны, мА/м²	—	0,18
Сопротивление золы, 10^{-10} Ом·мм	—	5
Температура газа, К	—	379
Запыленность на входе, г/м³	—	9,3
Запыленность на выходе, г/м³	—	0,021
Выброс через трубу, нг/Дж	—	5,3

современные электрофильтры высокого качества, с жесткими конструкциями, умеренными габаритами и энергопотреблением. В них используется интенсивное стряхивание, а также последовательный ряд коронирующих полей, минимизирующий потери при стряхивании и обеспечивающий необходимую безопасность при отключении секций. Эффективность улавливания обоих электрофильтров более 99,8 %.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ

Чтобы обеспечить выполнение требований, обусловленных свойствами пыли и газа, внешними условиями, необходимой эффективностью, ограничениями по габаритам и стоимости, приходится использовать электрофильтры самых разнообразных конструкций. Цель этого раздела — дать общее представление о типах используемых электрофильтров, а не детальный обзор всех существующих вариаций электрофильтров. Детально информацию можно получить у предприятий-изготовителей и в специальной литературе.

4.1. Типы осадителей

Электрофильтры делятся на одно- и двухступенчатые (см. рис. 1). Двухступенчатые используют для очистки вентиляционного воздуха, а также в некоторых отраслях легкой промышленности. Они компактны, поддаются массовому производству и удовлетворяют потребностям рынка сбыта. Однако в данном справочнике основное внимание будет уделено одноступенчатым системам, применяемым в тяжелой промышленности. Два основных типа этих электрофильтров — трубные и с каналами прямоугольного сечения. Наиболее широко применяются электрофильтры с прямоугольными каналами. Их используют для газовых потоков объемом 25—30 м³/с. На рис. 17 дан разрез типичной конструкции электрофильтра с прямоугольными каналами, применяемого для улавливания летучей золы.

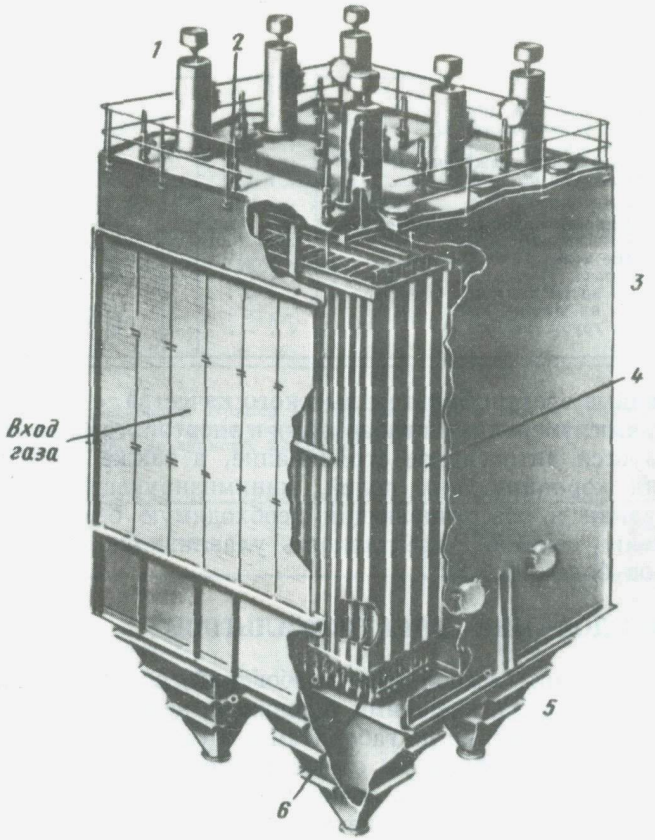


Рис. 17. Электрофильтр канального типа:
1 — высоковольтные вибраторы и поддерживающие конструкции; *2* — отряхиватели пластин; *3* — кожух; *4* — осадительные пластины; *5* — бункеры; *6* — грузила для натяжения коронирующих электродов

4.2. Коронирующие электроды

В США в качестве коронирующих электродов чаще всего используют проволоки круглого сечения диаметром ~2,5 мм, удерживаемые в натянутом состоянии грузами массой 5—10 кг (рис. 18). Ограниченное применение находят также колючая проволока, скрученная проволока квадратного сечения, ленты и различные специальные электроды. Европейские конструкторы предпочитают жесткие поддерживающие рамы с проволочными спиралями, ленты гармошкой, иглы на поддерживающих конструкциях и другие подобные коронирующие электроды. На рис. 19 и 20 приведены примеры электродов двух наиболее обычных типов.

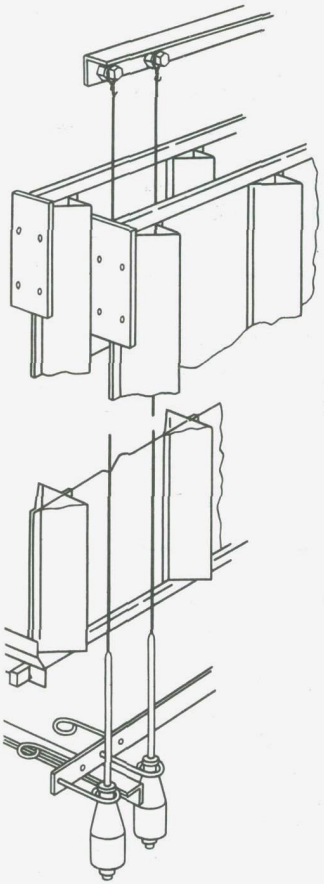


Рис. 18. Схема коронирующих электродов «проволока с грузилом»

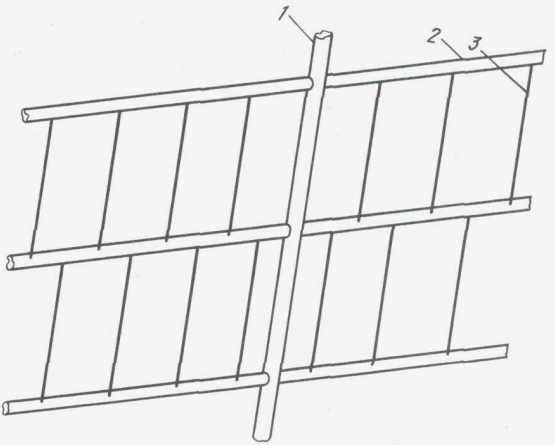


Рис. 19.

Рис. 19. Жесткая конструкция коронирующих электродов мачтового типа:
1 — главная поддерживающая мачта; *2* — поддерживающие трубы; *3* — проволоки

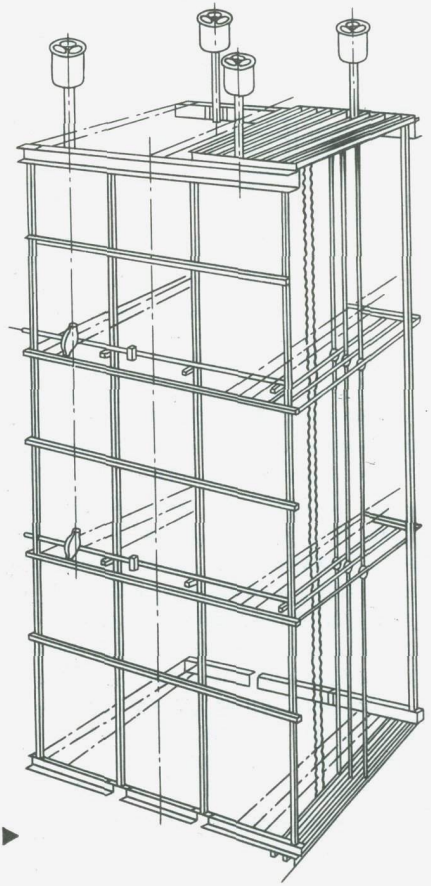


Рис. 20. Жесткая поддерживающая конструкция, используемая со спирально закрученными проволочными коронирующими электродами ▶

4.3. Осадительные электроды

Для трубных электрофильтров используют трубы диаметром от 0,15 до ~0,4 м и длиной от 3 до 6 м в случае малых и больших установок соответственно. Число труб в одном электрофильтре колеблется от нескольких до 100 и более в зависимости от области применения и объема потока. В канальных электрофильтрах используют вертикально установленные осадительные пластины, рас-

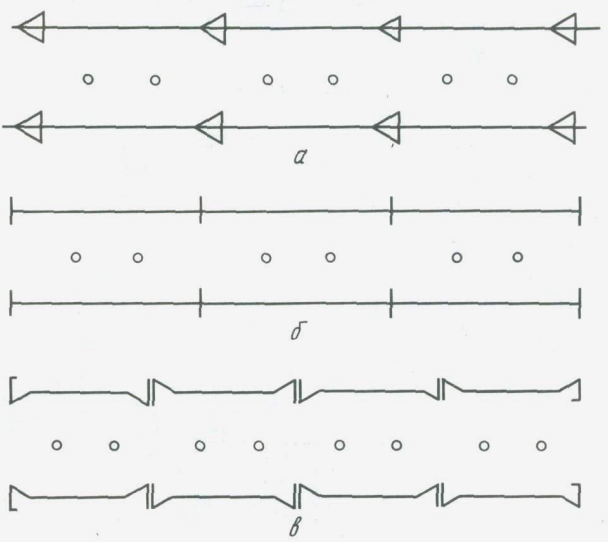


Рис. 21. Схема употребительных систем размещения электродов в каналах:
а — пластины Опцеля; *б* — отражательные перегородки; *в* — типичная структура с отражательными пластинами

положенные параллельными рядами с промежутками. Коронирующие электроды помещают между соседними пластинами. Обычные размеры каналов: длина 10—20 м; высота 10—15 м; ширина 0,2—0,4 м. Пластины обычно имеют ширину 1—3 м и высоту 10—15 м. Чтобы обеспечить эффективость, равную 99,5 %, в больших осадителях, перерабатывающих потоки 1000—1500 м³/с, например, размещают несколько сотен каналов. Большие электрофильтры разделены на секции, расположенные последовательно по потоку, и камеры, расположенные поперек потока. Питание отдельных секций может осуществляться от отдельных источников.

Осадительные пластины обычно изготовляют из листовой стали № 16—20. На рис. 21 показано несколько обычно используемых вариантов расположения канальных электродов. Заметим, что пластины снабжены лопастями или отбойными перегородками для сообщения необходимой жесткости и предотвращения прямого удара газового потока об осадительные поверхности.

Интерес представляет вариант электрофильтров с широкими прямоугольными каналами. Несмотря на европейское происхождение [16], такие электрофильтры приобрели в последнее время популярность в Японии. Показано, что в некоторых случаях можно увеличить ширину канала на 50—100 % без потери эффективности. Это приводит к существенному уменьшению стоимости электродов и конструкции, хотя возрастают расходы на энергию, так как более широкие каналы требуют более высокого напряжения. Однако во многих случаях в итоге достигается экономия.

4.4. Высоковольтное оборудование

Высоковольтное оборудование обеспечивает высокую интенсивность электрического поля и тока короны, что необходимо для зарядки и улавливания частиц. Чтобы обеспечить требования

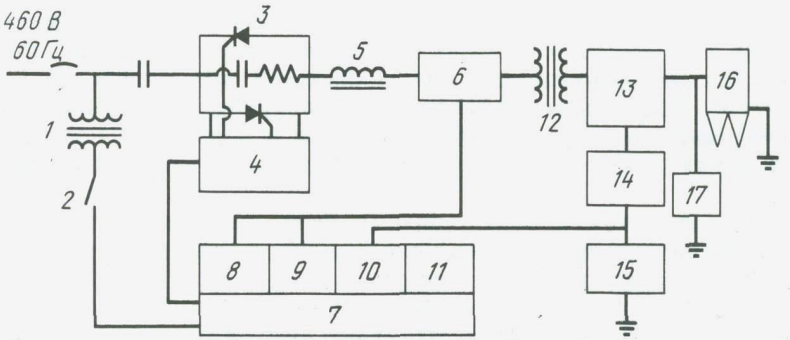


Рис. 22. Схема современного выпрямительного блока:
1 — управляющий трансформатор; *2* — рубильник; *3* — управляющий блок; *4* — искровой блок; *5* — линейный дроссель; *6* — система обратного питания; *7* — модуль автоматического контроля с системой медленного включения; *8* — ограничитель тока; *9* — ограничитель напряжения; *10* — регистратор интенсивности искрения; *11* — ограничитель по нестационарности; *12* — высоковольтный трансформатор; *13* — высоковольтный кремниевый выпрямительный мостик; *14* — реле защиты; *15* — измеритель силы тока; *16* — электрофильтр; *17* — киловольтметр

обслуживания, электрические источники должны быть очень стабильны и иметь срок службы не менее 20 лет. Таким существенным требованиям отвечают выпрямители без фильтров с жесткими механическими и электрическими конструкциями, устойчивые по отношению к искрению в электрофильтре, снабженные средствами автоматического контроля. Однако установка питания должна обеспечивать пиковое напряжение 70—100 кВ и ток силой 100—2000 мА. В современных условиях наиболее подходящими являются кремниевые высоковольтные выпрямители. В зависимости от области применения используют одно- или двухполупериодную схему.

На рис. 22 приведена схема современного выпрямительного блока, предназначенного для обслуживания электрофильтра. Для

создания возможности регулирования и быстрого подавления возмущений вследствие искрения предусмотрены множественные петли обратного питания. В обеспечении хорошей формы волны тока и стабильной работы при искрении важную роль играет линейный индуктор. В каждом блоке питания должны быть предусмотрены киловольтметр, миллиамперметр, прибор для измерения интенсивности искрения.

В больших электрофильтрах, разделяемых на секции, приходится устанавливать до 50 и более блоков питания. Секционирование питания намного увеличивает эффективность улавливания. Чтобы иметь возможность отключать отдельные блоки, следует предусматривать их избыточное количество.

4.5. Системы отряхивания

Осадки сухих частиц на электродах обычно удаляют отряхиванием. Это необходимо и для освобождения фильтра от уловленных частиц и для создания оптимальных условий протекания электрических процессов. Появление сил сброса частиц обусловлено механическими импульсами или вибрацией электродов. В большинстве современных фильтров используются импульсные или молотковые системы отряхивания, хотя в некоторых установках для отряхивания коронирующих электродов применяют вибраторы.

Системы отряхивания должны быть надежными, обеспечивать интенсивные стряхивающие усилия и допускать регулирование интенсивности или частоты.

Для очистки пластин используют системы отряхивания двух основных типов, а именно: магнитные импульсные и с вращающимися молотками. Магнитные импульсные системы монтируют в верхней части или на крышке электрофильтра и с помощью соединительных стержней встряхивают несколько параллельных пластин (рис. 23). Молотковые встряхиватели устанавливают внутри корпуса фильтра, при этом каждая пластина отряхивается отдельно ударами молотка по наковальне в нижней части пластины (рис. 24).

Большинство американских конструкций снабжено импульсными системами, которые позволяют регулировать и интенсивность, и частоту отряхивания при наличии соответствующих электронных контрольных приборов.

Для европейских электрофильтров характерно использование вращающихся молотков. Особенно целесообразно применять такие молотки для улавливания пыли, имеющей высокое сопротивление, поскольку при отряхивании они могут обеспечить виброперегрузки порядка сотен g, что предупреждает обрастание пластин значительным пылевым осадком. Частотой обстукивания легко управлять, изменяя частоту вращения валов, на которых закреплены молотки.

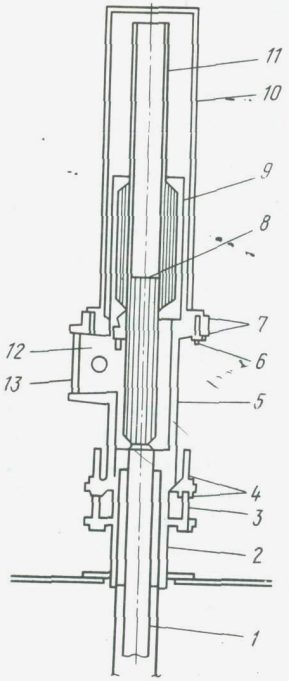
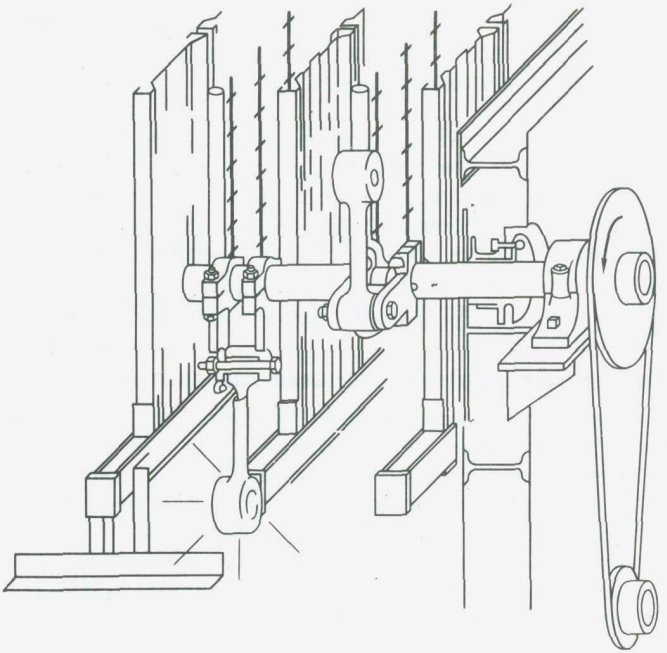


Рис. 23. Отряхиватель магнитного импульсного типа:

1 — ударный стержень; *2* — направляющая втулка; *3* — установочный болт; *4* — установочная шайба; *5* — нижний корпус; *6* — фланцевые болты и шайбы; *7* — фланцы корпуса; *8* — плунжер; *9* — крепление проволоки; *10* — обложка электрода; *11* — направляющая плунжера; *12* — коробка электропроводки; *13* — крышка и фланец

Рис. 24. Отряхиватели с вращающимися молотками



4.6. Кожухи, пылевые бункеры и детали конструкции

Кожух и конструкция электрофильтра играют двойную роль — заключают в себе электроды и обеспечивают их жесткость и стабильность. Кожух также обеспечивает герметизацию и может служить теплоизоляцией или теплоотводом при обработке горячих газов. Опоры конструкции, фундамент пылевого бункера, подводящие коммуникации должны быть сконструированы прочно, чтобы обеспечить длительную устойчивость и центровку электродов. Особо важную роль играет поддерживающая конструкция в случае электрофильтров, работающих при температурах выше 473 К, так как большие температурные удлинения могут привести к боковому разрыву соединений и сварных швов кожуха и пылевого бункера.

В соответствии с общепринятой практикой осадительные и коронирующие электроды закрепляют вверху, чтобы они располагались вертикально под действием тяжести и могли удлиняться или сокращаться под влиянием изменений температуры, не подвергаясь деформациям. Небольшие электрофильтры или электрофильтры, работающие в мягких условиях, можно строить по модульному принципу, однако в этом случае возникает проблема центровки электродов и ее сохранения в условиях работы при меняющейся температуре.

Размер и число пылевых бункеров должны обеспечивать удержание пыли, собранной в течение 8—12 ч. Системы удаления пыли должны позволять осуществлять непрерывное опорожнение пылевых бункеров. Во многих случаях необходима теплоизоляция пылевых бункеров во избежание слеживания и спекания собранной пыли. Спекание наиболее вероятно при выключении электрофильтров.

Необходимо избегать подсосов воздуха в пылевые бункеры, чтобы предупредить унос пыли. Следует устанавливать надежные указатели уровня пыли в бункере. Существует несколько типов таких приборов. Переполнение бункеров — обычный источник неприятностей. Оно не только сильно увеличивает унос пыли, но и вызывает серьезные повреждения коронирующих и осадительных электродов, вынуждает выключать электрофильтры и проводить аварийный ремонт.

4.7. Обеспечение высокого качества газового потока

Высокая эффективность работы электрофильтра определяется качеством течения газа через аппарат, для чего необходимо принимать специальные меры. О них необходимо заботиться на начальной стадии проектирования. Длительная практика показала, что системы течения газа в электрофильтрах редко удается удачно сконструировать чисто интуитивно. Асимметричная, неправильная форма каналов исключает использование математических и гидродинамических методов. Единственным надежным и наиболее

практичным подходом является лабораторное масштабное моделирование течения. Методики моделирования подробно описаны, а хорошее соответствие между результатами модельных исследований и данными, полученными на натурных установках, продемонстрировано на многих примерах [17].

Методы управления полем течения газа включают установку направляющих лопаток, насадок-переходников различных размеров и форм, а также диффузионных экранов для ослабления турбулентности [18].

Минимальные нормы качества течения газа были установлены Институтом промышленной газоочистки. Они занижены и устарели. В общем полезно использовать как критерий качества течения газа величину среднего отклонения корня из значений скорости газа на входе в электрофильтр. Нулевое отклонение соответствует идеально однородной скорости. На практике отклонение в 10—15 % можно рассматривать как хорошее. Отклонения, превышающие 20—25 %, неприемлемы.

5. ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРАЦИИ

Опыт показал, что эксплуатация значительного количества электрофильтров связана с различными проблемами, которые можно разделить на три основные группы: фундаментальные, механические и эксплуатационные.

1. *Фундаментальные проблемы*

Высокое сопротивление частиц.
Унос собранных частиц.
Плохое поле течения газа.
Недостаточно мощный или нестабильный выпрямитель.
Недостаточное число коронирующих секций.
Неверно выбранный способ отряхивания.
Слишком высокая скорость газа.
Слишком малый геометрический параметр канала.
Слишком малый размер электрофильтра.

2. *Механические проблемы*

Плохая юстировка электродов.
Деформированные, искривленные осадительные пластины.
Дрожание или качание коронирующих проводов.
Избыточные осадки пыли на коронирующих и (или) осадительных электродах. Иногда цементация осадка.
Засорение газонаправляющих лопастей или экранов пылью.
Затекание воздуха в бункеры, кожухи, газоводные каналы.
Обтекание газом осадительных зон или течение через бункера.
Образование скоплений пыли во входных и выходных каналах.

3. *Эксплуатационные проблемы*

Переполнение бункеров.
Закорачивание коронирующих секций (обрыв проводов и т. д.).
Плохая регулировка выпрямителей.

Перегрузка электрофильтра избыточным потоком газа.
Перегрузка электрофильтра по концентрации пыли.
Нарушения основного процесса (плохие сгорание, утечка пара и т. д.).

Иногда возникают комплексные проблемы, и тогда затрудняется распознавание причин трудностей и их устранение. К решению проблем необходимо подходить последовательно и рационально. Опыт показывает, что попытки действовать наугад приносят одновременно и пользу, и вред, ведут к излишним затратам времени и увеличению расходов.

5.1. Фундаментальные проблемы

Фундаментальные проблемы: высокое сопротивление пыли, унос частиц, плохое качество течения газа, плохое отряхивание, неудовлетворительно сконструированная система электродов, недостаточная мощность блока питания, а в некоторых случаях слишком малый размер электрофильтра. Существуют научные подходы для выявления и определения этих недостатков. Например, высокое сопротивление можно обнаружить и измерить с помощью натурального пробоотборника, описанного в разделе 6. Унос можно выявить визуально в отходящем потоке при интенсивном освещении или на основе дисперсного анализа частиц на выходе.

5.2. Проблемы механики

Механические проблемы в основном заключаются в плохой центровке электродов, изгибе или деформации пластин, вибрации проволок или раскачивание высоковольтных рамок в случае систем типа «проволока с грузилом», избыточное скопление пыли на коронирующих или осадительных электродах, переполнение пылевых бункеров, скопление кучек пыли в каналах и на поворотных лопастях. Способы исправления этих дефектов, после того как они обнаружены, очевидны. И в этом случае наиболее эффективными при решении этих проблем являются научные методы, основанные на анализе симптомов, результатов измерений и наблюдениях.

5.3. Эксплуатационные проблемы

Эти проблемы прежде всего связаны с работой пластин, их установкой и уходом за ними. Так, переполнение бункеров можно предупредить путем установления правильного режима опрожнения бункера. Большинство эксплуатационных проблем можно разрешить, соблюдая инструкцию по эксплуатации, представленную изготовителем. Эксплуатации электрофильтров и уходу за ними уделено внимание в ряде относительно недавних научных публикаций [19, 20].

6. СОПРОТИВЛЕНИЕ ОСАДКА [21]

Осадок частиц на осадительной поверхности электрофильтра должен обладать хотя бы малой электрической проводимостью, чтобы обеспечить ионный ток между короной и заземлением. Минимальная требуемая проводимость составляет около 10^{-9} $Ом^{-1} \cdot мм^{-1}$. Это очень малая проводимость по сравнению с обычными металлами, но намного превышающая проводимость хороших изоляторов, таких как кремнезем или большинство пластиков. Частицы с электрической проводимостью менее 10^{-9} $Ом^{-1} \cdot мм^{-1}$, т. е. сопротивлением более 10^{9} Ом·мм, считаются плохо проводящими.

Присутствие частиц с высоким сопротивлением проявляется в нарушении электрических процессов — избыточном искрении и некотором снижении рабочего напряжения или избыточного тока при сильно сниженном напряжении. Отрицательные явления усиливаются с увеличением сопротивления. При сопротивлении $2 \cdot 10^{9}$—10^{10} Ом·мм приходится снижать рабочий ток и напряжения во избежание интенсивного искрения. При сопротивлении выше 10^{10} Ом·мм возникает обратная корона или обратный разряд со слоя осажденной пыли, что вынуждает сильно уменьшать напряжение и ток короны. В результате снижается эффективность улавливания. На практике приходится увеличивать поверхность осаждения или принимать меры по уменьшению сопротивления. С целью преодоления отрицательного влияния высокого сопротивления были выполнены научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы.

Жидкости и твердые вещества некоторых типов по своей природе обладают малой проводимостью и причиняют трудности, связанные с высоким сопротивлением. Однако многие пыли и дымы, которые приходится улавливать промышленными электрофильтрами, состоят из силикатов, оксидов металлов и тому подобных неорганических соединений, которые в сухом состоянии являются плохими проводниками и при их улавливании можно ожидать неприятностей. Присутствие влаги и химических примесей в газах и на частицах всегда, хотя бы частично, обеспечивают требуемую электропроводность. В других случаях температура газа может быть достаточно высокой, чтобы достигалась требуемая электропроводность. Таким образом, проблема высокого сопротивления возникает только в некоторых случаях применения электрофильтров.

Перенос заряда при прохождении электрического тока в слое частиц происходит и по поверхности, и в объеме частиц. Поверхностный перенос обеспечивается влагой и хемосорбированными пленками. Эти пленки отличны по химической и физической природе от материала частиц вследствие адсорбционных явлений. Объемная проводимость или перенос заряда в массе частиц определяется температурой и составом частиц. Следует отметить, что и

поверхностная и объемная проводимость подвержены влиянию побочных факторов, таких как размер и форма частиц, толщина и сжатие слоя частиц, напряженность электрического поля.

6.1. Измерение сопротивления

Для измерения сопротивления частиц используют высоковольтные приборы, рассчитанные на работу при высоких температурах и прочих жестких условиях. Существует ряд таких приборов, но в США принята схема острие—плоскость, разработанная в 1940 г. (рис. 25). В заводской практике сопротивление измеряют, помещая прибор острие — плоскость непосредственно в газовый поток через подходящее отверстие в стенке канала. Пыль осаждается

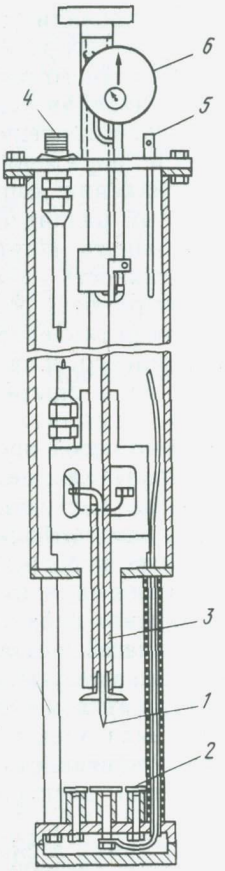


Рис. 25. Прибор для измерения сопротивления типа «острие—плоскость»:
1 — неподвижное острие; *2* — заземленное кольцо; *3* — подвижная оболочка; *4* — высоковольтная клемма; *5* — вывод на пикоамперметр; *6* — дисковый индикатор

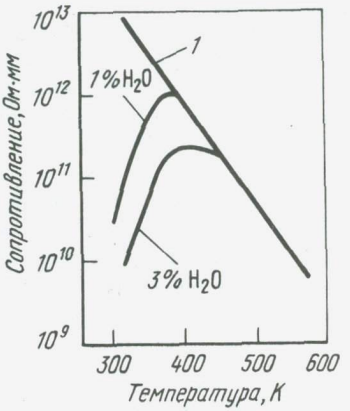


Рис. 26. Влияние влажности на снижение сопротивления типичной летучей золы:
1 — абсолютно сухая

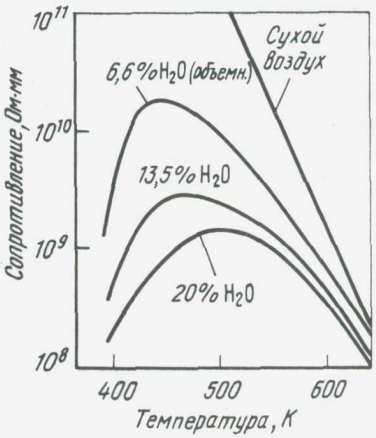


Рис. 27. Влияние влажности на свойства пыли обжига цемента

на плоскости под действием коронного разряда с острия. Затем на слой пыли помещают подвижный дисковый высоковольтный электрод и напряжение на нем увеличивают до тех пор, пока не начинается искровой пробой через слой пыли. Сопротивление рассчитывают, исходя из значений напряжения и тока в точке пробоя. Существует несколько модификаций этого метода, но важно, чтобы сопротивление определялось вблизи точки пробоя, поскольку оно обычно падает с увеличением напряженности поля.

На практике сопротивление промышленных пылей, определенное в натурных условиях, обычно составляет 10^7—10^{12} Ом·мм.

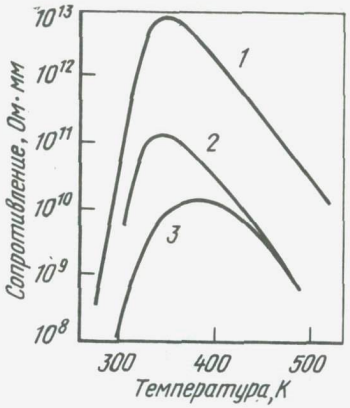


Рис. 28. Влияние параметров среды и обработки на сопротивление образцов летучей золы, отобранной на натуре и измеренной в лаборатории:
1 — промытая зола, подвергнутая охлаждению; *2* — зола после цикла охлаждения; *3* — зола после цикла нагревания

Часто такие натурные измерения называют «in situ» (на месте), чтобы отличить от лабораторных измерений на образцах собранной пыли. Нет ничего необычного, когда значения, измеренные на месте, оказываются в 100—1000 раз ниже полученных для той же пыли в лаборатории. По этой причине только результаты измерений на месте следует использовать при расчетах электрофильтров.

Следует проявлять крайнюю осторожность в отношении использования данных, полученных другими методами, которые могут оказаться непредставительными для реальных условий.

На рис. 26 показано влияние влажности на уменьшение сопротивления (лабораторные измерения) для типичной летучей золы. Следует отметить, что сопротивление в сухих условиях возрастает с уменьшением температуры по хорошо известному экспоненциальному закону. Даже небольшие добавки влаги к газу заметно снижают сопротивление при температурах ниже 423 К, причем степень его уменьшения возрастает с понижением температуры. Влияние влажности на сопротивления пыли обжига цемента показано на рис. 27. Более общие сведения о влиянии параметров окружающей среды и обработки потока на сопротивление пыли приведены на рис. 28. Сопротивление пыли в функции температуры газа было измерено в натурных условиях. Нагревание золы с последующим охлаждением увеличивает максималь-

ное сопротивление в 10 раз, а промывание золы дистиллированной водой с дальнейшим пропусканием через цикл нагрев—охлаждение — еще в 100 раз. Такое поведение типично для многих промышленных пылей и дымов.

6.2. Влияние высокого сопротивления на работу электрофильтра

Частицы, обладающие высоким сопротивлением, легко можно распознать при работе электрофильтра по возмущениям электрических параметров и снижению эффективности улавливания. Если

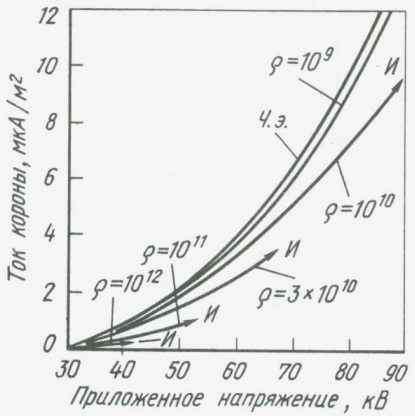


Рис. 29. Расчетный эффект слоя пыли высокого сопротивления на вольтамперную характеристику электрофильтра трубного типа диаметром 0,2 м:
И — искра; Ч. Э. — чистый электрод

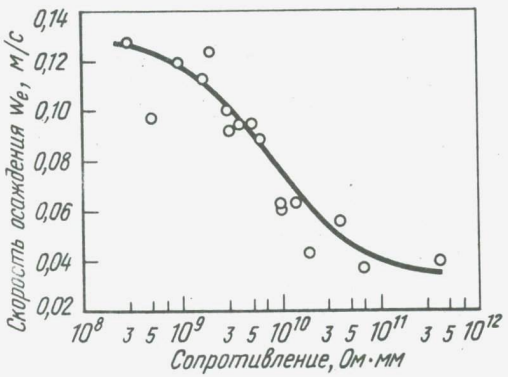


Рис. 30. Измерение скорости осаждения w_e в функции сопротивления для электрофильтров, улавливающих летучую золу. Данные получены на полномасштабной установке

электрофильтр был сконструирован с учетом возможных отрицательных явлений, то можно обеспечить его высокую эффективность и хорошую работу соответствующей регулировкой и использованием эффективной автоматической системы контроля электрических блоков.

Общепринятого метода измерения сопротивления пыли нет, однако в США и других странах широко используют метод острие—

плоскость с определением напряжения вблизи точки пробоя. Из-за различия методов измерения сопротивления в случае одной и той же пыли могут получаться результаты, различающиеся в 100 раз и более.

Метод острие—плоскость применяют в США примерно с 1940 г.

С тех пор накоплено большое количество опытных данных, установлена тесная корреляция между значениями сопротивления, измеренными в реальных условиях на натуре, и уровнем качества работы электрофильтров. Измерения, выполненные для различных областей применения электрофильтров, свидетельствуют о том, что существует критическое значение сопротивления около 10^9 Ом·мм, ниже которого сопротивление мало влияет на электрические параметры и работу электрофильтра. Сопротивление в диапазоне 10^9—10^{10} Ом·мм усиливает искрение и снижает рабочее напряжение. При сопротивлении выше 10^{10} Ом·мм возникает серьезная проблема, связанная с возможностью возникновения локализованной обратной короны, которая и ведет к перезарядке частиц и снижению эффективности их осаждения, т. е. к большой потере эффективности электрофильтра. Если сопротивление не выше 10^{10} Ом·мм, то эффект сводится к умеренному снижению рабочего напряжения и тока; при более высоком сопротивлении появляется тенденция к возникновению обратной короны и рабочий ток короны приходится сильно уменьшать. Графически эти эффекты иллюстрируются рис. 29. На рис. 30 показано влияние сопротивления на скорость осаждения w_e для летучей золы с сопротивлением в диапазоне 10^8—10^{12} Ом·мм. Эти данные получены в результате обширных натурных исследований.

6.3. Методы подавления высокого сопротивления

На практике для уменьшения сопротивления применяют следующие приемы: поддержание электродов по возможности в чистоте, обеспечение высоких электрических параметров, использование химических добавок, увлажнение и регулирование температуры. Кроме того, в ходе лобараторных и натурных исследований выдвинуто несколько новых концепций преодоления отрицательных проявлений высокого сопротивления.

В принципе поддержание электродов в свободном от пыли виде устраняет проблему высокого сопротивления. Хотя на практике полной чистоты электродов достичь невозможно, интенсивным встряхиванием можно довести толщину слоя пыли до 1 мм или меньше, что достаточно для существенного уменьшения вредного влияния ее высокого сопротивления.

Улучшенные методы электрического питания включают использование пульсирующего напряжения, увеличение числа высоковольтных секций, применение быстродействующих контуров подавления искрения, автоматических систем контроля.

Проводимость частиц можно увеличить добавкой воды в газовый поток, а также добавками некоторых химических веществ, таких как SO_3, NH_3 и Na_2CO_3. Наиболее широко используют серный ангидрид SO_3. С 1915 г. его применяют в цветной металлургии, а недавно стали использовать для улучшения золы низкосернистых углей. Начало применения соединений натрия относится примерно к 1970 г. [22]. Натрий содержится в достаточных количествах — более 0,2 % (массовая доля в пересчете на Na_2O) — в некоторых углях западных районов США. Лабораторные и натурные исследования показали, что можно добавлять небольшие количества соединений натрия к углю на тепловых электростанциях, чтобы обеспечить хорошую работу электрофильтров в холодной и горячей зонах.

Многие частицы промышленных пылей, имеющих высокое сопротивление при 423—473 К, становятся достаточно проводящими при более высоких или более низких температурах. На практике установлено, что достаточное увеличение сопротивления может быть достигнуто или охлаждением газа ниже 403 К или повышением температуры выше 623 К. Эти более низкие или более высокие уровни температур иногда могут быть обеспечены изменением основного технологического процесса или, на стадии проектирования, размещением электрофильтра в подходящем месте технологической схемы.

Очень эффективно охлаждение распыленной водой, поскольку одновременно возрастает влажность и снижается температура.

7. ЭЛЕКТРОФИЛЬТРЫ ДЛЯ ГОРЯЧЕЙ ЗОНЫ

Для улавливания пыли обжига цемента и некоторых других пылей в течение долгого времени использовали высокотемпературные электрофильтры, работающие в диапазоне 573—673 К. При этих температурах сопротивление имеет тенденцию оставаться ниже критического уровня, составляющего 10^9 Ом·мм. Эта идея была впервые использована для улавливания летучей золы в котельных, работающих на низкосернистых углях в середине 1960-х г. При этом электрофильтры устанавливали перед системами предварительного нагрева воздуха, где температура обычно превышает 573 К. Эти системы получили название высокотемпературных электрофильтров или электрофильтров горячей зоны. Их популярность росла в 1970-х гг., однако вследствие серьезных непредвиденных проблем новые установки, предназначенные для улавливания летучей золы, не были созданы [23].

Основным преимуществом высокотемпературного электрофильтра является возможность избежать высокого сопротивления золы, что часто встречается в случае использования низкосернистых углей при типичной температуре потока после предварительного нагрева воздуха, равной 423 К. Имеются также серьезные отрицательные моменты. Объемная скорость газа примерно на

50 % больше при высоких температурах. Рабочее напряжение электрофильтра существенно снижается из-за более низкой плотности газа при высокой температуре. С температурой растет вязкость газа, а следовательно, снижается скорость осаждения. В результате возможны разрушение кожуха фильтра, деформация поддерживающих конструкций, что связано с разницей температурного расширения кожуха и поддерживающей конструкции. Другая проблема — высокая стоимость длинного трубопровода, соединяющего котельную и электрофильтр. Однако главное — ухудшение работы электрофильтра, встречающееся в значительной доле случаев и выражающееся в снижении электрических параметров и эффективности улавливания. Это ухудшение происходит через несколько дней или недель или даже месяцев.

Лабораторными и натурными исследованиями выявлена причина этого ухудшения — уменьшение содержания натрия в остаточных слоях на осадительных поверхностях [24]. Такое уменьшение содержания наблюдается только в случае углей с малым содержанием натрия в золе; менее 0,5—1,0 % в пересчете на Na_2O. Добавка соединений натрия к углю перед подачей в топку оказывается достаточной для восстановления рабочих характеристик и предупреждения нарушения работы.

Представляется маловероятным, чтобы горячие электрофильтры восстановили свою популярность, поскольку возможен выбор и других решений, включающих добавки натрия, аммиака, серного ангидрида в электрофильтрах холодной зоны, размещенных за системой предварительного подогрева воздуха. Интерес может представить также использование микропроцессорных систем контроля и управления электропитанием, применение импульсного напряжения.

Глава 13

УЛАВЛИВАНИЕ ПЫЛИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ОСАДИТЕЛЯМИ

1. ПРИНЦИПЫ И ОБЪЕКТЫ МЕХАНИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ

1.1. Природа сил, используемых для улавливания

Термин «механические осадители» обычно используют для обозначения устройств, в которых частицы осаждаются под действием либо сил тяжести или инерции, либо и тех и других. В гравитационных осадителях частицы осаждаются из потока газа под действием собственного веса. В инерционных осадителях поток частиц, взвешенных в газе, внезапно подвергается изменению направления движения. Возникающие инерционные силы стре-

мятся выбросить частицы из потока. Циклоны-осадители, в которых используется инерция центробежной силы, являются важным частным случаем инерционных осадителей.

Скорость удаления частиц пропорциональна осаждающей силе. Из-за очень малого веса мелких частиц гравитационное осаждение оказывается слишком медленным и малоэффективным процессом для частиц размером менее 100 мкм. При использовании инерционного эффекта скорость улавливания резко повышается. Благодаря этому можно уменьшить размер оборудования и расширить диапазон эффективного улавливания до частиц размером около 20 мкм. Для некоторых циклонов предельный размер улавливаемых частиц составляет 5—10 мкм.

1.2. Типы оборудования

Для осаждения под действием гравитации газ обычно просто медленно пропускают через большую камеру, причем частицы имеют возможность осесть в бункер на дне. Расстояние, требуемое для осаждения частиц, можно уменьшить путем разделения пространства камеры несколькими горизонтальными параллельными поддонами.

Гравитационные камеры можно снабжать отражательными перегородками для изменения направления движения газа и привлечения сил инерции для увеличения осадительного действия. В других конструкциях для создания инерционного эффекта используют люверсы, заслонки, отбойники.

В циклонных осадителях газу сообщают вращательное или вихревое движение, чтобы подвергнуть частицы воздействию центробежной силы. Это достигается или тангенциальным вводом потока в круглую камеру, или пропусканием газа мимо лопастей, радиально ориентированных по отношению к оси потока.

Устройства всех этих типов характеризуются простотой конструкции и работы. Они относительно дешевы по сравнению с другими типами осадителей. В общем они не имеют движущихся частей, а для обеспечения рабочих условий можно использовать любой материал. Затраты энергии на работу также относительно малы, что обусловлено малым перепадом давления при течении газа через устройство.

1.3. Области применения

Осадители рассматриваемого типа используются для первичного удаления грубых частиц газового потока. В большинстве случаев защиты воздуха от загрязнения требуется улавливание гораздо более мелких частиц (размером около 1 мкм), поэтому обычно необходимо применять осадители других типов. Однако механические осадители можно использовать как предварительные, располагая их последовательно с устройствами других типов, чтобы

уменьшить нагрузку на последние. Это особенно необходимо при сильно запыленных газовых потоках. Механические осадители могут работать долгое время без обслуживания с малыми энергетическими затратами.

2. ОСАДИТЕЛЬНЫЕ КАМЕРЫ

2.1. Сила тяжести и сила сопротивления

Конструирование осадительных камер основано на подсчете сил, действующих на частицу, и скорости вертикального движения вниз под действием результирующей силы. В соответствии с законом Ньютона чистое ускорение вертикального движения частиц определяется результирующим действием силы тяжести, плавучести и сопротивления среды. В случае газов эффектом плавучести можно пренебречь. Силу сопротивления выражают через коэффициент сопротивления C_D, зависящий от числа Рейнольдса Re для движения частицы:

$$m\,(du_s/dt) = gm - C_D\,(\rho_f u_s^2/2)\,\pi r_p^2, \qquad (1)$$

где $C_D = C_D\,(\mathrm{Re}) = C_D\,(\rho_f u_s\, d_p/\mu)$.

Функциональную зависимость между C_D и Re берут из стандартных графиков или уравнений, описывающих движение индивидуальной сферической частицы. При $\mathrm{Re} < 0{,}5$ эта зависимость характеризуется законом Стокса $C_D = 24/\mathrm{Re}$. Для бóльших Re можно использовать эмпирическое уравнение Клячко [1]:

$$C_D = 24/\mathrm{Re} + 4/\mathrm{Re}^{1/3},$$

которое применимо в диапазоне $0{,}5 < \mathrm{Re} < 800$. Для маленьких частиц в выражение для силы сопротивления следует вводить поправку Канингхема на скольжение, но в этом случае гравитационное осаждение уже не играет роли.

2.1.1. Стационарная скорость осаждения

Из уравнения (1) ясно, что вертикальное ускорение частицы продолжается до тех пор, пока сила веса не станет равной силе сопротивления; после этого частица движется с постоянной скоростью. Эта скорость называется стационарной скоростью осаждения частицы. Время, которое необходимо для достижения этой скорости, очень мало. Стационарная скорость может быть найдена приравниванием левой части уравнения (1) нулю, заменой m на $(\rho_p - \rho_f)\, d_p^3/6$ и представлением в безразмерной форме

$$4g\, d_p^3 \rho_f\, (\rho_p - \rho_f)/3\mu^2 = C_D\, \mathrm{Re}^2 = 0.$$

Это выражение определяет число Галилея

$$\mathrm{Ga} = 4g\, d_p^3 \rho_f\, (\rho_p - \rho_f)/3\mu^2.$$

Это число пропорционально d_p^3 и независимо от u_s. Условием достижения стационарной скорости является $\mathrm{Ga} = C_D\mathrm{Re}^2$.

Можно определить другое безразмерное число, которое пропорционально u_p^3 и независимо от d_p:

$$\mathrm{Re}/C_D = \mathrm{Re}^2/\mathrm{Ga} = 3\rho_f^2 u_s/4g\,(\rho_p - \rho_f)\,\mu.$$

Прямое соотношение между d_p и u_s можно дать через комбинацию $(\mathrm{Re}/C_D)^{1/3}$ в функции $\mathrm{Ga}^{1/3}$. Эта зависимость хорошо выражается эмпирическим соотношением Коха [2]

$$\lg(\mathrm{Re}/C_D)^{1/3} = -1{,}387 + 2{,}153\lg\mathrm{Ga}^{1/3} + 0{,}548\lg^2\mathrm{Ga}^{1/3} + 0{,}05665\lg^3\mathrm{Ga}^{1/3}. \quad (2)$$

Таким образом, чтобы рассчитать стационарную скорость осаждения для частиц любого размера d_p сначала надо найти критерий Ga, как описано выше. Затем по уравнению (2) рассчитывают Re/C_D, а затем получают u_s, используя данное выше определение Re/C_D.

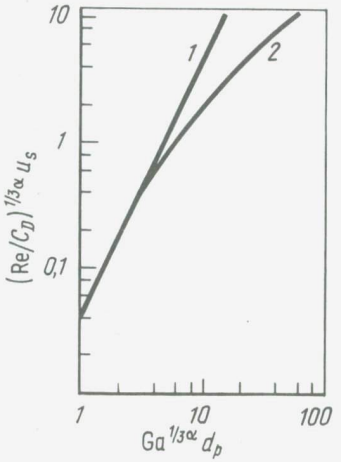


Рис. 1. Стационарная скорость седиментации в функции размера частиц:
1 — по закону Стокса; *2* — по уравнению Клячко

В диапазоне применимости закона Стокса скорость находится просто:

$$u^s = g\,(\rho_p - \rho_f)\,d_p^2/18\mu.$$

Соотношение между размером частицы и стационарной скоростью осаждения показано на рис. 1.

2.2. Конструирование камеры

2.2.1. Одиночная камера

Простая модель проектирования камеры получается на основе предположения о фронтальном характере течения газа через камеру и равномерном расположении частиц в газе. На рис. 2

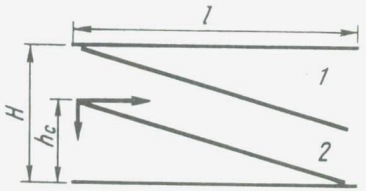


Рис. 2. Разрез седиментационной камеры:
1 — очищенная зона; *2* — предельная траектория

схематически показано сечение камеры. Частица, входящая в камеру на уровне h_c, должна следовать прямолинейной траектории. Осядет или нет данная частица, определяется из условия $u_c h_c \leqslant$

$\leqslant u_0 l$. Осажденная фракция частиц с одной и той же скоростью седиментации u_s определяется соотношением $h_c/H = u_0 l/u_s$.

Размеры камеры (H, l, B) определяются размером d_p^* наименьших частиц, которые должны быть осаждены полностью. Рассчитываем u_s^*, принимаем $h_c/H = 1$, находим $l = u_s^*/u_0$. Значение u_0 должно быть меньше скорости, при которой начинается унос частиц, или меньше 3,05 м/с, в зависимости от того, какие из этих значений меньше. Наконец, находим произведение $BH = Q/u_0$, что позволяет выбрать высоту и ширину.

2.2.2. Камеры с параллельными каналами

Эффективность улавливания частиц с помощью гравитационного осаждения можно повысить, уменьшая требуемый путь их падения. Это можно осуществить, помещая в камеру горизонтальные пластины, что превращает ее в группу небольших параллельных камер. Значение H в вышеприведенных уравнениях принимает смысл расстояния между пластинами и может быть около одной десятой общей высоты камеры. Идея представляется разумной, однако существует практическая трудность, связанная с необходимостью удаления осажденной пыли с пластин.

2.2.3. Камеры с экранами

Действие силы тяжести может быть увеличено инерционными силами, если к потолку камеры прикрепить вертикальный экран.

При обтекании газовым потоком нижней кромки экрана частицы будут увлекаться вниз инерционной силой, возникающей при искривлении линий тока газа. Способа расчета этой дополнительной силы пока не предложено.

2.3. Эффективность

Эффективность осадителя можно рассчитать с использованием соотношения фракционной эффективности, дающей зависимость эффективности улавливания от размера частиц. В сочетании с данными о распределении поступающих в осадитель частиц по размерам фракционная эффективность позволяет определить общую эффективность улавливания.

2.3.1. Расчет эффективности улавливания

Характер соотношения фракционной эффективности, полученного для простой осадительной камеры, определяется предположением о форме поля течения газа. Можно рассмотреть четыре случая:

а) фронтальное течение без перемешивания;

б) ламинарное течение с параболическим профилем скорости без перемешивания;

в) турбулентное фронтальное течение с поперечным вертикальным перемешиванием неосажденных частиц;

г) турбулентное фронтальное течение с полным перемешиванием всех неосажденных частиц.

В каждом случае фракционная эффективность может быть выражена через параметр $(u_s l/u_0 H)^{1/2}$, который для стоксовских частиц может считаться пропорциональным d_p. На рис. 3 для сравнения приведены соотношения фракционной эффективности для случаев а, в и г.

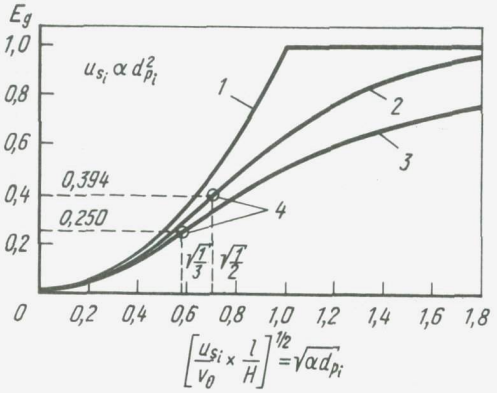


Рис. 3. Фракционная эффективность седиментационного улавливания: *1* — фронтальное течение без перемешивания; *2* — турбулентное фронтальное течение с поперечным перемешиванием; *3* — турбулентное фронтальное течение с полным перемешиванием; *4* — точки перегиба

Общая эффективность улавливания E определяется как масса осажденных частиц, отнесенная к массе частиц, поступающих в осадитель. Обе величины отнесены к единице времени. Общую эффективность улавливания можно найти интегрированием фракционной эффективности по распределению частиц по размерам:

$$E = \int_0^1 E_g \, df \approx \sum E_g \, \Delta f, \tag{3}$$

где E_g — фракционная эффективность улавливания частиц диаметром d_p; f — массовая доля частиц в потоке, имеющих размер, меньший d_p.

Методика расчета иллюстрирована ниже применительно к проектированию циклонов.

2.3.2. Работа и испытания на практике

Вряд ли когда-либо работа осадительных камер подвергалась экспериментальным исследованиям или испытаниям. В лучшем случае эти устройства обеспечивают лишь предварительное улавливание самых грубых и самых тяжелых частиц. Частицы, не уловленные в осадительной камере, осаждаются другими устройствами, устанавливаемыми последовательно с камерой. Важное значение имеет работа именно этих устройств.

3. ЦИКЛОННЫЕ ОСАДИТЕЛИ

3.1. Использование центробежной силы

Частица массой m, двигающаяся по круговой траектории радиуса r с тангенциальной скоростью u_T, подвержена действию центробежной силы mv_T^2/r. Для типичных условий $u_T = 15$ м/с, $r = 0{,}6$ м эта сила примерно в 39 раз превышает силу тяжести. Поэтому указанная сила может резко увеличить осаждение в камере. На практике система улавливания частиц создается путем придания запыленному потоку закрученного или вращательного движения, ограниченного цилиндрическими стенками. Частицы осаждаются при отбрасывании на стенки. Такое устройство называется циклоном. Фракционная эффективность улавливания его может составлять >80 % даже для частиц диаметром 10 мкм.

3.1.1. Типы циклонов

Существуют циклоны двух основных типов с тангенциальным входом и с осевым входом. На рис. 4 показана геометрия циклона обычного типа с тангенциальным входом и противотоком. Такой циклон устанавливается вертикально. Частицы, отброшенные на стенки, скапливаются, соскальзывая в бункер. В своем вихреобразном движении газ изменяет направление вращения в нижней части конуса и после очистки покидает циклон через канал D_e.

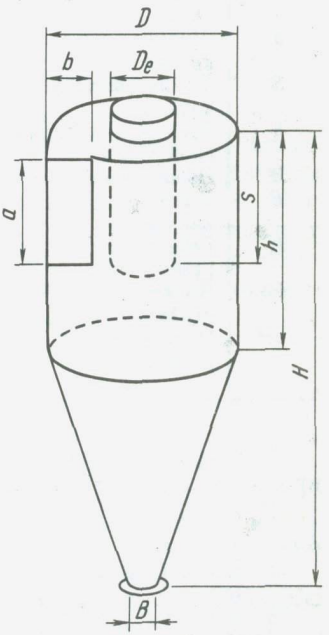


Рис. 4. Размеры и геометрия циклона

В циклонах с осевым входом газ поступает через центральный штуцер вблизи одного из оснований цилиндра. Он обтекает лопасти, которые сообщают потоку вращательное движение. Уловленные частицы выносятся периферическим потоком, а чистый газ выходит в центре противоположного основания цилиндра. Имеется ряд авторских разработок, представляющих собой вариации основной схемы.

Циклоны изготовляют из обычной углеродистой стали, однако если необходимо обеспечить работу при высоких температурах, в агрессивной атмосфере или улавливать абразивные частицы, можно использовать любой другой металл или керамический материал. Важно, чтобы внутренние поверхности были гладкими. Устройство не содержит движущихся частей, поэтому его эксплуатация проста и относительно легка в обслуживании.

3.1.2. Геометрия одиночных циклонов

Как видно из рис. 4, геометрия циклона с тангенциальным входом определяется восемью размерами. Семь относительных параметров ($K_a = a/D$, $K_b = b/D$ и т. д.) определяют конфигурацию и один параметр, в качестве которого выбирают D, определяет размер. В табл. 1 приведены варианты сочетаний параметров для ряда стандартных конструкций, оказавшихся практичными и эффективными.

ТАБЛИЦА 1

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНСТРУКЦИИ ЦИКЛОНА С ТАНГЕНЦИАЛЬНЫМИ ВХОДОМ

Обозначение	Параметр	Тип конструкции				
		«высокоэффективные»		Шеферда и Лэппла	общего назначения	
		Стайрманда	Свифта		Свифта	Петерсона и Уитби
D	Диаметр корпуса	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
a	Высота входного канала	0,5	0,44	0,5	0,5	0,583
b	Ширина входного канала	0,2	0,21	0,25	0,25	0,208
S	Длина выходного канала	0,5	0,5	0,625	0,6	0,583
h	Высота цилиндрической части	1,5	1,4	2,0	1,75	0,5
H	Общая высота	4,0	3,9	4,0	3,75	3,17
B	Диаметр выходного канала	0,375	0,4	0,25	0,4	0,5
K	Геометрический параметр	551,3	699,2	402,9	381,8	342,3
N_H	Число струй на входе	6,4	9,24	8,0	8,0	7,76
Surf	Поверхностный параметр	3,67	3,57	3,78	3,65	3,2

Конструктор может выбрать другие варианты геометрии, но при этом следует иметь в виду следующие полезные указания:

1. Необходимо выбрать $a \leqslant S$, чтобы предотвратить «короткое замыкание» входящего потока на выходную трубу.

2. Во избежание избыточного перепада давления необходимо обеспечить условие $b \leqslant (D - D_e)/2$.

3. Для удержания кончика вихря в пределах конуса необходимо $H \geqslant 3D$.

4. Для успешного соскальзывания пыли угол конуса должен составлять 7—8°.

5. Максимальная эффективность обеспечивается, когда $D_e/D \approx \approx 0{,}4 \div 0{,}5$; $H/D_e \approx 8 \div 10$ и $S/D_e \approx 1$ [3].

3.1.3. Батарейные циклоны (мультициклоны)

Два и более циклонов одних размеров и одной геометрии можно использовать параллельно, причем поток разделяется между ними. В этом случае диаметр каждого циклона D будет меньше, чем циклона, рассчитанного на весь поток. Эффективность улавливания каждого из этих циклонов одинакова и выше той, которую имел бы один большой циклон. Комбинация большого числа маленьких циклонов называется мультициклоном. Однако может быть сложно обеспечить равномерное распределение газового потока между параллельными циклонами в системе, особенно если пыль из них ссыпается в общий бункер.

Можно также располагать два-три циклона последовательно, подавая поток с выхода первого на вход второго и т. д. В этом случае размер циклонов последовательно уменьшают по потоку для повышения эффективности улавливания более мелких частиц, поступающих с вышерасположенных циклонов. Уловленный на каждой ступени продукт имеет при этом различное распределение частиц по размерам. Такая система может быть использована для разделения поступающей на улавливание пыли на две-три фракции.

3.2. Проектирование циклонов

При проектировании циклона выбирают его геометрию, затем определяют размер, фракционную эффективность, перепад давления и потребную для каждого циклона мощность. Эти расчеты основываются на заданных скорости потока газа, составе, температуре, давлении, концентрации пыли, а также на данных о дисперсном составе пыли. Эти данные необходимы, чтобы сформулировать требования к устройству для вторичного улавливания пыли, если таковое предполагается использовать.

3.2.1. Траектория частицы во вращающемся газе

Метод проектирования должен быть основан на знании пути, по которому движется частица в осадителе. Траектория частицы определяется действием центробежной силы на частицу, увлекаемую закрученным потоком газа. Тангенциальная скорость газа на линиях тока зависит от радиуса вращения по обратному степенному закону (вихревому закону): $u_T R^n = \text{const}$, где $n \leqslant 1$. Как установлено экспериментально [4], n можно найти с помощью соотношения:

$$n = 1 - [1 - 0{,}67\,(D)^{0{,}14}]\,(T/283)^{0{,}3},$$

где D — диаметр циклона, м; T — абсолютная температура газа, К.

Форма траектории обычно хорошо описывается выражением [5]:

$$t = \frac{9\mu R_1^2}{(n+1)\rho d_p^2 u_{T_1}^2}\left[\left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n+2} - 1\right], \qquad (4)$$

где t — время, которое требуется частице, первоначально находящейся на расстоянии R_1 от оси для того, чтобы достичь координаты R. Оно получается из уравнения (1) заменой gm на центробежную силу, предполагая, что радиальная составляющая силы сопротивления подчиняется закону Стокса, и, принимая, что радиальная скорость смещения постоянна, т. е. что $du_s/dt = 0$. Оба этих допущения могут привести к ошибке для слишком малых времен. Уравнение (4) рассматривает только горизонтальное движение. Вертикальное движение определяется стационарной скоростью оседания, как изложено в разделе 2.1.1.

3.2.2. Размеры циклонов

Размеры циклона определяются выбором геометрических соотношений (см. раздел 3.1.2 и табл. 1), а также значением требуемой скорости на выходе циклона. Чтобы обеспечить высокую эффективность улавливания, скорость на входе должна быть по возможности большой, но не вызывать отскока или уноса осажденных частиц и не превышать значения, при котором начинаются пульсации расхода. Это предельное значение можно оценить с помощью выражения Калена и Ценца [6]:

$$\max\ u_{T_1} = 3{,}95 \cdot 10^{-3} \frac{g\mu\rho_p\,(K_b)^{1{,}2}\,D^{0{,}201}}{\rho_f^2\,(1-K_b)}.$$

Это эмпирическое соотношение, в котором использованы единицы системы СИ. Для частиц, имеющих плотность в интервале 1—2,5 т/м^3, общепринятого диапазона скоростей в типичных циклонах 15—30 м/с и значения $K_b = 0{,}2$ это выражение дает рабочие значения u_{T_1}.

Для данной объемной скорости газа Q и выбранной скорости на входе размеры циклона определяются геометрическими отношениями $a = (QK_a/u_{T_1}K_b)^{1/2}$; $D = a/K_a b = K_b D$; $S = K_s D$ и т. д.

3.2.3. Общая и фракционная эффективность

Общая эффективность улавливания E может быть рассчитана с помощью уравнения (3), которое требует знания фракционной эффективности улавливания E в функции размера. Ее позволяет определять модель Лайтха и Лихта [7].

Эта модель использует уравнение (4) в сочетании с концепцией радиального противоточного перемешивания неосажденных ча-

стиц, а также определение времени улавливания. Результирующее уравнение имеет вид

$$E_g = 1 - \exp\left(M\, d_p^N\right), \qquad (5)$$

в котором

$$M = 2\left[\frac{KQ}{D^3}\,\frac{\rho_p^{n+1}}{18\mu}\right]^{N/2} \text{ и } N = \frac{1}{n+1}.$$

50 %-ный диаметр отсекания можно найти с помощью выражения:

$$d_{p\,50} = (0{,}6931/M)^{n+1}.$$

Это эквивалентно утверждению, что для циклона E_g зависит от числа Стокса и параметра геометрии циклона K. Геометрический параметр рассчитывается на основании только отношений размеров и не зависит от абсолютного размера циклона. Его значения для различных стандартных конструкций даны в табл. 1. Метод расчета для циклонов другой геометрии описан Лихтом [8].

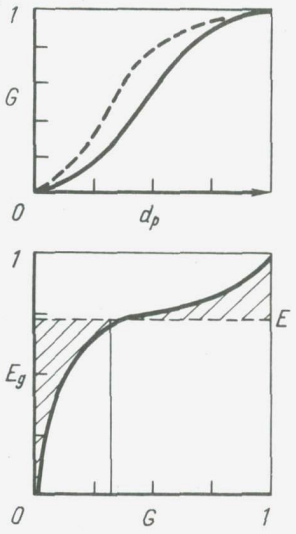


Рис. 5. Графическое определение общей эффективности и распределения частиц по размерам на выходе

Эта модель пригодна для циклонов обычных размеров, скажем, с $D > 0{,}2$ м. Модель неприменима для очень маленьких циклонов, таких как используемые для забора проб респирабельной пыли, а также при работе в условиях высоких давлений. Имеются некоторые указания, что E_g зависит и от числа Рейнольдса циклона, а не только от числа Стокса, входящего в M.

Эта модель дает осторожную оценку для рабочих характеристик, например, которые могут быть получены для сильно разбавленных систем, т. е. при низкой запыленности, скажем, менее 10 кг/м³. На основании ограниченных доступных данных можно ожидать, что эффективность улавливания возрастает с увеличением запыленности. Это улучшение можно грубо оценить по соотношению [9]:

$$(100 - E_1)/(100 - E_2) = (C_{01}/C_{02})^{0{,}182}.$$

Для заданных рабочих условий и геометрии величину E_g можно рассчитать по уравнению (5), а затем вместе с данными о функции распределения по размерам пыли на входе использовать для расчетов E по уравнению (3). Обычно это делают графически, как показано на рис. 5. Когда распределение частиц по размерам подчинается логарифмически нормальному закону,

интегрирование можно выполнить численно. Опубликованы таблицы [10], дающие значение E в функции N, d_{p50}, среднего медианного диаметра и стандартного отклонения распределения по размерам.

Количество неуловленной пыли и ее распределение по размерам можно найти с помощью соотношения материального баланса, используя значения E_g и E, полученные выше. Если выброс неприемлемо высок, то может потребоваться повторение расчетов на основе других предположений об условиях и геометрии. При использовании двух и более циклонов с параллельным или последовательным включением каждый циклон следует рассматривать отдельно.

3.2.4. Перепад давления и потребный расход энергии

Перепад давления на циклоне можно рассчитать по методу Шеферда и Лэпла [11].

$$\Delta P = 5{,}12 \cdot 10^6 \rho_g u_{T_1}^2 N_H, \qquad (6)$$

где ρ — плотность запыленного потока, г/м^3; u_{T_1} — скорость на входе, м/с; N_H — число струй на входе.

Величина N_H зависит от геометрии и может быть оценена как $N_H = 16K_aK_b/K_c^2$. Более сложные уравнения для N_H имеются в литературе [12], но они не лучше приведенного выше. Приемлемый уровень ΔP при работе циклона обычно не превышает 2 кПа.

Количество энергии, которое надо сообщить газовому потоку с помощью вентилятора, дается выражением:

$$\text{Мощность} = 9{,}81Q\,\Delta P, \qquad (7)$$

где Q — объемная скорость, м^3/с; ΔP — перепада давления, Па.

3.2.5. Оптимизация проектирования

Для оптимизации конструкции необходимо иметь критерий, который был бы пропорционален отношению доходов и расходов для циклона данной геометрии. «Доход», или осуществление улавливания, можно принять пропорциональным геометрическому параметру K, использованному в уравнении (5) и данному в табл. 1. Отметим, что он обратно пропорционален диаметру отсекания. Стоимость в основном складывается из двух статей: во-первых, начальной стоимости конструкции, которая пропорциональна суммарной площади использованных конструкционных материалов и, во-вторых, стоимости эксплуатации, которая пропорциональна расходу энергии. Расход энергии также отражает начальную стоимость системы подачи газа.

Полезный параметр оптимизации (ПО) можно поэтому определить следующим образом:

ПО $\sim$ K/общая поверхность $\times$ мощность.

Общую поверхность можно рассчитать, используя выражение (πD^2 Пов), где «Пов» является функцией только геометрии. Значения этого параметра для циклонов стандартной геометрии приведены в табл. 1, а методы его расчета для других конфигураций описаны Лихтом [13]. Мощность рассчитывают путем сочетания уравнений (6) и (7). Для данного набора рабочих параметров получаем:

$$\text{ПО} = K/(D^2\text{Пов})\,(Qu_{T_1}^2 N_H).$$

Здесь опущены постоянные множители. Произведение $D^2Qu_{T_1}^2$ можно заменить Q^3/K_aK_b. В результате получаем:

$$\text{ПО} = KK_aK_b/N_H\text{Пов}Q^3.$$

Для данной объемной скорости течения ПО зависит только от геометрических параметров K, K_a, K_b, N_H и Пов. Используя их значения, приведенные в табл. 1, получаем следующие величины ПО:

Циклон Стайрманда	2,35	Циклон Лэппла	1,66
» Свифта (высокой эффективности)	1,96	» Свифта (общий тип)	1,64
		» Петерсона—Уитби . .	1,67

3.2.6. Оценка стоимости

Установочную стоимость циклона можно оценить методом Неверила, Прайса и Энгдала [14]. Общая стоимость складывается из стоимостей корпуса циклона, бункера циклона, поддерживающей конструкции. Эти статьи оцениваются каждая в отдельности с помощью корреляции с площадью входного сечения $A = K_aK_bD^2$ с учетом стоимости конструкционных материалов.

Приведены следующие соотношения (стоимость дается в долларах):

1. Стоимость корпуса циклона при $0{,}09 < A < 1{,}25$ м²

Углеродистая сталь:	
пластина толщиной 4,75 мм . . .	$1140 + 570A$
пластина № 10	$1026 + 433A$
пластина № 14	$684 + 342A$
Коррозионностойкая сталь:	
пластина толщиной 3/16″ (4,75 мм)	$1710 + 1767A$
пластина № 10	$1482 + 1094A$
пластина № 14	$912 + 741A$

2. Стоимость пылевого бункера

Углеродистая сталь:	
пластина толщиной 3/16″	$160 + 92A$
пластина № 10	$148 + 77A$
пластина № 14	$137 + 68A$
Коррозионностойкая сталь:	
пластина толщиной 3/16″	$228 + 296A$
пластина № 10	$228 + 195A$
пластина № 14	$182 + 141A$

3. Стоимость поддерживающих конструкций

$570 + 148A$ при $0{,}09 < A < 0{,}18$ м²
$1026 + 143A$ при $0{,}18 < A < 0{,}54$ м²
$1938 + 120A$ при $0{,}54 < A < 1{,}24$ м²

Стоимость дана по курсу доллара 1977 г. Для ее перевода в современные цены надо пользоваться ценником на оборудование, публикуемым журналом Chemical Engineering.

3.3. Работа циклона

Общую эффективность работающего циклона можно легко определить путем следующих измерений:

1. Взвесить общее количество уловленной пыли за известный период времени, выразить в килограммах в секунду.
2. Измерить запыленность входного потока в килограммах на 1 м^3.
3. Определить скорость течения, в кубических метрах в секунду.

Тогда E — количество уловленной пыли/запыленность × объемная скорость.

Запыленность лучше всего определять, изокинетически отбирая взвешенные частицы на фильтр и измеряя скорость течения через фильтр. Объемную скорость течения можно определить с помощью трубки Пито, помещенной в ту же точку, что и пробоотборник. Следует принимать меры предосторожности при выборе точки отбора, которую следует располагать в прямой части канала на расстоянии 8—10 диаметров канала от любого изгиба ниже или выше по потоку во избежание возмущения поля течения.

Фракционную эффективность определять труднее. Помимо требований, перечисленных выше, необходим изокинетический отбор до и после потока циклона и определение распределений частиц по размерам. Это лучше всего осуществить прямым отбором потока на каскадный импактор, имеющий не менее шести ступеней. Оба пробоотбора следует производить по возможности одновременно. Менее желательной альтернативой является отбор проб частиц в двух точках на фильтр, перенос фильтров в лабораторию для дисперсного анализа с помощью счетчиков Колтера или Бахко. Необходимо с осторожностью выбирать точку пробоотбора за циклоном, избегая возмущающего воздействия завихренности, сохраняющейся после циклона. В случае необходимости следует устанавливать спрямляющие лопасти в выходном канале перед точкой пробоотбора.

Опыт показывает, что измеренные значения общей эффективности согласуются с полученными расчетом при проектировании циклона. Похоже, что фракционная эффективность не будет находиться в таком хорошем согласии с расчетом из-за больших сложностей пробоотбора и дисперсного анализа. Во всяком случае до начала проектирования необходимо измерить дисперсный состав пыли, подлежащей улавливанию.

Глава 14

ЗАТРАТЫ НА ОЧИСТКУ ВЫБРОСОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Хотя технические параметры, влияющие на выбор и проектирование системы пылеулавливания, могут быть специфическими для данной системы, стоимость — единственный параметр, используемый для характеристики всех систем. Это справедливо особенно в том случае, когда для обеспечения заданного предела выбросов из источника могут быть применены системы различных типов. Тогда стоимость является параметром, определяющим выбор оптимальной системы.

Стоимость играет важную роль при установлении законодательных актов. Примером последних являются Стандарты функционирования новых источников загрязнений (СФНИ), введенные в соответствии с разделом 111 Поправок к Закону о чистом воздухе 1977 г.

СФНИ должен регламентировать степень снижения выбросов, достижимую путем применения наилучшей системы непрерывного подавления выбросов, которую (с учетом затрат на достижение этой системы подавления) Администратор считает адекватной для данной категории источников.

Кроме того, стоимость оказывает влияние на доступность выполнения требований законодательства или на оценку контрольным органом степени выполнения законодательства. Например, контроль по пределу мутности может быть осуществлен путем визуальных наблюдений (методом 9 Агентства по защите окружающей среды) или с использованием оптического измерителя прозрачности. Стоимость этих методов контроля значительно различается.

Во многих случаях от стоимости зависит выбор системы защиты от загрязнений. В настоящей главе особое внимание уделяется концептуальному проектированию и экономической оценке дополнительных систем улавливания дисперсных и газообразных загрязнений. (Поскольку стоимость улавливания летучих загрязнителей, изменения характера технологического процесса, переход с одного топлива на другое сильно зависят от места расположения источника, эти методы здесь рассматриваться не будут.)

Глава состоит из пяти разделов:

1. *Методология.* Рассматриваются технологические и стоимостные параметры, которые входят в оценку системы улавливания. Дается простой метод, позволяющий связывать эти параметры со стоимостью сырья для определения установочной стоимости системы и стоимости ее годичной эксплуатации.

2. *Стоимость вспомогательного оборудования.* Приводятся методы оценки размеров и стоимости таких вспомогательных элементов, как газоотходы.

3. *Устройства для улавливания дисперсной фазы.* В разделе дается оценка размеров и стоимости наиболее широко используемых систем — электрофильтров, мокрых скрубберов, рукавных фильтров.

4. *Устройства для улавливания газообразных загрязнений.* Рассматриваются уловители первичных летучих газообразных соединений: термические и каталитические дожигатели, факелы, газовые и угольные адсорберы. Специализированные комбинации нескольких типов устройств — например, системы десульфуризации дымовых газов, не рассматриваются. Однако имеется много источников сведений о стоимости этих систем [2].

5. *Рост стоимости.* Завершает раздел прогноз роста исторически сложившихся цен с помощью табулированных показателей.

В заключение необходимо отметить следующее. Во-первых, цены в данной главе выражены с помощью уравнений, а не графических зависимостей. Это сделано по трем причинам: 1) уравнения более удобно использовать и при желании можно заложить в компьютер; 2) графики, особенно в логарифмическом масштабе, трудно читать и интерполировать; 3) в стоимостные уравнения легче внести поправки на рост цен. Во-вторых, поскольку в настоящей главе рассматривается стоимость улавливания, данные о стоимости проектирования систем ограничены расчетами критических параметров устройств и их использованием при оценке стоимости. Для получения информации по проектированию устройств для улавливания следует обратиться к соответствующим главам этого справочника или к другим источникам, например к Справочнику по химическому машиностроению Перри [3].

2. МЕТОДОЛОГИЯ

Прежде чем рассматривать параметры, влияющие на стоимость, необходимо решить, насколько точной должна быть оценка. Естественно, что время и затраты труда возрастают с увеличением необходимой точности оценки. Однако для большинства целей более чем достаточна исследовательская оценка, погрешность которой составляет ± 30 %. Исследовательские оценки представляют собой разумный компромисс между оценками по порядку (± 50 %) и твердыми определенными оценками, имеющими погрешность $\pm 5 \div 10$ %. Оценки по порядку слишком грубы для серьезного анализа, а точные требуют знания специфических параметров места установки устройств, которые недоступны инженерам по защите воздуха от загрязнений, работающим в муниципальном или правительственном аппарате.

При оценке прежде всего учитывают два вида затрат — установочные затраты (капиталовложения) и годовую стоимость эксплуатации. Капитальные вложения включают стоимость оборудования, прямые и косвенные расходы на его установку, в том числе стоимость земли, оборотный капитал и другие необесценивающиеся вклады. Полная годовая стоимость: ПГС = П + К + Р, где П — прямые затраты на эксплуатацию; К — то же, косвенные затраты; Р — отчисления на ремонт. Эти статьи расходов обсуждаются ниже. Подчеркнем лишь, что полная годовая стоимость может быть использована для сравнения различных конкурирующих систем улавливания.

Заметим также, что метод ПГС является только одним из нескольких методов оценки и сравнения стоимости систем улавливания. Существуют также метод чистой современной стоимости или дисконтированного потока средств и метод внутренней скорости оборота. Каждый из этих методов дает в равной мере пригодные результаты. Тем не менее метод ПГС предпочтителен благодаря гибкости и простоте. Его особенно целесообразно применять, когда альтернативные сравниваемые системы имеют различный срок службы, а также когда нет необходимости учитывать инфляцию и изменение налоговой политики. Двум другим методам этой гибкости недостает.

2.1. Параметры системы

Прежде чем оценивать размер и стоимость системы, необходимо тщательно изучить источник, выбросы которого подлежат улавливанию. Это означает измерение или оценку объема, температуры и состава выбрасываемого потока газов, определение емкости и скорости переработки отходов в месте расположения источника, а также уровень выбросов, который должен быть достигнут — массовая скорость, пределы концентрации и т. д. Эти и другие исходные данные должны быть положены в основу формулировки альтернативных решений, которые могут включать все, вплоть до отсутствия систем улавливания и перенесения источника в другое место.

Ниже приведены параметры объекта и возможные пути уменьшения выбросов:

Параметры объекта

Интенсивные:
статус объекта (новый или существующий, расположение);
характеристики газов (температура, давление);
концентрация и загрязнения, распределение частиц по размерам.

Экстенсивные:
производительность объекта;
темпы амортизации объекта;
срок службы объекта;
объемная скорость газов

Альтернативные решения

Подавление выбросов не требуется.
Установить дополнительные системы очистки, ввести контроль выбросов и мутности отходящих газов.
Модификация технологического процесса:
смена сырья;
смена топлива
Другие меры;
десульфуризация угля;
закрытие завода (полное или частичное).

Во многих случаях оптимальной для обеспечения улавливания является установка дополнительных систем. Независимо от числа систем, технически пригодных для улавливания выбросов, процедура определения их стоимости одинакова.

Прежде всего, должен быть установлен размер каждой системы. При этом учитывают совместно параметры доступности и факторы, связанные с использованием систем, перечисленных в табл. 1, для определения параметров системы, которые входят в стоимостные уравнения. Следует отметить, что большинство факторов, характеризующих системы, мало зависит от масштаба источника, выбросы которого надо улавливать, но в большой степени определяются его характером (например, выбор конструкционных материалов, кроме прочего, зависит от коррозионной активности газового потока). Эти характеристики также влияют на концептуальное проектирование систем улавливания, например, на выбор системы захвата выбросов — прямой или с помощью всасывающих раструбов, на способ перемещения отходящих газов через систему, на тип оборудования для предварительного охлаждения и предварительного улавливания газов до улавливающего устройства, на способы удаления, обработки или рециркуляции уловленных материалов. Кроме того, надо

ТАБЛИЦА 1

ПРИМЕРЫ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОНСТРУКЦИЕЙ СИСТЕМЫ

Общие	Основные улавливающие устройства
Конструкционный материал: коррозионностойкая сталь; изоляция Срок службы: электрофильтр и тканевый фильтр — 20 лет скруббер Вентури — 10 лет Статистическая неопределимость: отсутствует	Электрофильтр: скорость дрейфа 5,84 мм/с; перепад давления 250 Па Тканевый фильтр: линейная скорость фильтрации 0,0376 м/с; перепад давления 1,5 кПа Скруббер Вентури: перепад давления 15 кПа; регулировка горловины автоматическая

учитывать, может ли сам источник обеспечить энергией систему улавливания и т. п. или эта система должна иметь автономное обеспечение.

Все это делают до оценки размера системы. Однако независимо от характера источника каждая система должна включать, кроме самого улавливающего устройства, следующее вспомогательное оборудование:

— всасывающий раструб или другое устройство для захвата выбросов;

— газоходы, обеспечивающие подвод выбросов к системе улавливания и отвод от нее;

ТАБЛИЦА 2

ПАРАМЕТРЫ УЛАВЛИВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫБРАННЫХ УСЛОВИЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ

Процесс	Тканевые фильтры; линейная скорость фильтрации, мм/с, при очистке			Вентури; ΔP, кПа	Электрофильтры, скорость дрейфа мм/с
	обратным потоком	импульсной	встряхиванием		
Кислородный конвертер	7,5—10	39—40	12,5—15	10—15	46—76
Кирпичное производство	7,5—10	45—50	12,5—16	0,75—10,5	—
Литейные огнеупоры	7,5—10	40—50	12,5—15		
Огнеупорная глина	7,5—10	40—50	12,5—16	2,75	—
Котельные на угле	—	—	—	3,75	67—107
Производство моющих средств	6,0—0,075	25—30	10—12,5	3—4	
Дуговые электропечи	7,5—10	30—40	12,5—15	—	36—49
Подающие валки	—	50—75	18—25	—	—
Производство ферросплавов	10	45	10	10—20	—
Производство стекла	7,5	—	—	15,75	43
Выплавка чугуна	7,5—10	35—40	12,5—15	6,25—15	30,5—36,5
Агломерация	7,5—10	35—40	12,5—15		61—91
Регенерационные печи крафт-процесса				3,75—7,5	61—91
Обжиг известняка	7,5—10	40—45	12,5—15	3—10	52—76
Мусоросжигатели	—	—	—	—	61—100
Каталитический крекинг нефти	—	—	—	10	36—55
Фосфорные удобрения	9—10	40—45	15—16,75	3,75—7,5	—
Дробление фосфатов	—	25—50	15—17,5	2,5—5	107
Производство поливинилхлорида	—	35	—	—	—
Переплавка вторичного алюминия	—	30—40	10	7,5	—
Переплавка вторичной меди	—	30—40	—	—	36—43

ТАБЛИЦА 3

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ УГЛЕМ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ДАННЫХ УСЛОВИЯХ

Вещество	Средняя концентрация на входе, млн$^{-1}$	Предельное допустимая, концентрация, млн$^{-1}$	Нижний предел взрывоопасности, % (объемн.) в воздухе	Эффективность адсорбции углем, кг примеси на 100 кг угля
Ацетон	1000	—	2,15	8
Бензол	10	25	1,4	6
н-бутилацетат	150	—	1,7	8
н-бутанол	100	—	1,7	8
Тетрахлорид углерода	10	25	—	10
Циклогексан	300	—	1,31	6
Этилацетат	400	—	2,2	8
Этанол	1000	—	3,3	8
Гептан	500	—	1	6
Гексан	500	—	1,3	6
Изобутанол	100	—	1,68	8
Изопропилацетат	250	—	2,18	8
Изопропанол	400	—	2,5	8
Метилацетат	200	—	6,0	7
Метанол	200	1000	6,0	7
Метиленхлорид	500	—	—	10
Метилэтилкетон	200	—	1,81	8
Метилизобутилкетон	100	—	1,4	7
Перхлорэтилен	100	200	—	20
Толуол	200	300	1,27	7
Трихлорэтилен	100	200	—	15
Трихлортрифторэтан	1000	—	—	8
Ксилол	100	—	1,0	10

— вентиляторную систему (вентилятор, электродвигатель, стартер) для прокачивания выбросов;

— трубу для рассеяния очищенных газов в атмосфере.

Методы оценки размеров и стоимости вспомогательных устройств и устройств для улавливания приводятся в следующих разделах.

Далее необходимо рассмотреть критическую переменную устройства для улавливания. Это величина, которая вместе с объемным расходом газа, является первичной для определения размера и стоимости устройства. Типичные значения некоторых переменных приведены в табл. 2 и 3 для устройств, служащих для улавливания дисперсной фазы и газов соответственно. Отметим, например, что критический параметр для тканевых фильтров — *линейная скорость фильтрации* — зависит не только от типа источника, но и от конструкции фильтрующей системы. Отношение объемной скорости потока к линейной скорости фильтрации дает суммарную площадь рукавов, необходимую для очистки отходящего потока. Как будет показано в разделе 4.3, площадь рукавов опре-

деляет стоимость корпуса фильтрующей системы, а также изоляции, материалов и др.

Аналогично *скорость дрейфа* в электрофильтре является переменной, которая в сочетании со скоростью течения определяет требуемую поверхность осаждения электрофильтра. Стоимость электрофильтра и большая часть энергетических затрат при работе электрофильтра являются функцией поверхности осаждения.

Как будет показано в разделах 4 и 5, имеются другие переменные, которые влияют на стоимость системы, причем некоторые из них существенно, подобно конструкционным материалам. Однако особое внимание следует уделять именно критическим переменным не только вследствие их наибольшего влияния на стоимость, но и потому, что они часто коррелируют с данными по стоимости, которые могут быть найдены в литературных и других источниках.

2.2. Оценка капиталовложений в установку

Как отмечено в разделе 2.1, капиталовложения складываются из прямых и косвенных расходов. Прямые расходы — это стоимость поставки оборудования, а также дополнительные расходы, такие, как налоги и стоимость транспортировки. В эту статью также входят затраты на труд и материалы при установке, затраты на подготовку места установки, зданий и т. п. Косвенные затраты на установку включают те статьи, которые не связаны непосредственно со стоимостью системы. Это инженерное обслуживание и наладка. Наконец, иногда надо учитывать стоимость земли и оборотный капитал, однако они редко бывают большими, когда речь идет о системах защиты воздуха от загрязнений.

Существует несколько путей оценки капиталовложений. Наиболее точный результат, естественно, может быть получен, если рассчитывать отдельно стоимости оборудования каждого вида и его установки, а затем складывать их. Помимо того, что при таком подходе требуются большие затраты времени, он неосуществим при исследовательских оценках, так как детальные данные, касающиеся конкретных мест установки систем, обычно недоступны. Другой крайний подход — определение стоимости, исходя из стоимости аналогичного устройства другого размера. Это обычно делают, используя степенную функцию типа:

$$ОК_2 = ОК_1 (S_2/S_1)^n,$$

где ОК — общие капиталовложения в установку системы 1 или 2; S — размер системы, определяемый, например, объемом выбросов; n — показатель степени, величина которого лежит между 0 и 1.

При первом методе точность завышается, при втором она недостаточна. Однако при использовании метода исследовательской оценки прямые и косвенные затраты на установку подсчитывают,

умножая сумму стоимости устройства для улавливания и вспомогательного оборудования на коэффициенты, которые зависят от характера конкретного источника выбросов. Этот метод точен и прост одновременно. Его единственный недостаток — необходимость анализа множества данных, имеющихся для действующих установок, для вывода коэффициентов.

В табл. 4 приведены средние коэффициенты для оценки стоимости установки дополнительного оборудования и показано, как они используются. Следует отметить, что коэффициенты установки применяются с базовой ценой X, а не с продажными ценами на оборудование A и $Б$. В таблицах не приведены коэффициенты по графам «Подготовка места установки», «Доступное обеспечение» и «Здания», так как эти статьи расхода редко зависят от базовой цены. Однако Годфри и др. [3], а также другие авторы приводят подробные данные по этим статьям.

Ватавак и Неверил [4] также дают перечень поправок к коэффициентам, приведенным в табл. 4. Эти поправки учитывают отличие условий монтажа от «средних» и, как надеются авторы, должны дать более представительные оценки. Однако и в этом случае информация, которая позволила бы воспользоваться всеми преимуществами применения этих поправок, редко доступна при оценках.

Другое обстоятельство, влияющее на объем капиталовложений — это возможность приспособления улавливающей системы к существующим условиям, когда ее устанавливают совместно с существующим, а не новым оборудованием. Поскольку коэффициенты табл. 4 относятся к случаю установки на новом предприятии, необходимо внести поправку к некоторым из них, учитывая существующие условия. Однако, если размер и количество вспомогательного оборудования в случае его приспособления к существующим условиям такие же, как и на новом месте, то и базовая цена системы улавливания будет такой же, как при установке на новом предприятии. Вероятно, наиболее характерным примером изменения стоимости вспомогательного оборудования являются газоходы, поскольку во многих случаях приспособления к существующим условиям для сочленения системы с действующим процессом необходимы новые газоходы большой длины.

Поскольку условия совмещения с действующим процессом специфичны для каждого конкретного случая, ввести обобщенные коэффициенты нельзя. Тем не менее можно дать некоторые рекомендации относительно типа модификации системы, если ее необходимо приспособить к действующим условиям.

1. *Вспомогательное оборудование.* Наибольшее значение имеет стоимость газоходов. Помимо газоходов большей длины, в некоторых случаях необходимы дополнительные изгибы, тройники и другие дорогостоящие фитинги.

ТАБЛИЦА 4

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ СТАТЕЙ СТОИМОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

	Электрофильтр	Скруббер Вентури	Тканевый фильтр	Термические и каталитические дожигатели	Угольный адсорбер	Газовый абсорбер	Факел
Прямые затраты							
Покупное оборудование:							
в основное устройство	A						
вспомогательное оборудование	B						
приборы и средства контроля	0,1 $(A+B)$	Одно и то же для оборудования всех видов					
налоги	0,3 $(A+B)$						
перевозка	0,05 $(A+B)$						
Базовая цена	X						
Установка (монтаж)							
Фундамент и поддерживающие конструкции	0,04	0,06	0,04	0,08	0,08	0,12	0,12
Монтаж	0,50	0,4	0,5	0,14	0,14	0,4	0,4
Электропроводка	0,08	0,01	0,08	0,04	0,04	0,01	0,01
Трубопроводы	0,01	0,05	0,01	0,02	0,02	0,3	0,02
Изоляция	0,02	0,03	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01
Окраска	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Подготовка места	По потребности						
Имеющееся обеспечение и здания	По наличию						
Стоимость установки относительно стоимости оборудования	0,67	0,56	0,72	0,30	0,30	0,85	0,57
Косвенные затраты:							
Установка:							
инженерный надзор	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
конструирование	0,2	0,1	0,2	0,05	0,05	0,1	0,1
гонорар за конструирование	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
пуск	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
рабочие испытания	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
модельные исследования	0,02	—	—	—	—	—	—
Непредвиденные обстоятельства	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Косвенные затраты относительно стоимости оборудования	0,57	0,35	0,45	0,31	0,31	0,35	0,35

2. *Установка* (монтаж). Вследствие «жесткой посадки» необходимы специальные меры предосторожности при разгрузке, транспортировке и размещения оборудования.

3. *Трубопроводы, изоляция и окраска.* Эти статьи расхода могут существенно возрасти при установке оборудования в условиях уже существующего производства. Как и в случае газоходов, для привязки улавливающей системы может потребоваться большое количество труб, а чем больше длина трубопроводов, тем больше расходы на изоляцию и окраску.

4. *Подготовка места установки оборудования.* В отличие от других статей расхода эта статья может фактически снизиться, так как большая часть необходимой работы может оказаться выполненной при сооружении объекта.

5. *Энерго-, тепло- и водоснабжение и др. Здания.* Потенциально, эта статья расхода может быть наиболее высокой при установке пылеуловителей на действующем объекте. Так, если система улавливания требует большого расхода энергии, например, скрубберы Вентури, то электростанция объекта может не обеспечить ее. В этом случае объект должен или получить дополнительную энергию из внешней электросети, или расширить свою электростанцию, или построить новую. При любом из вариантов стоимость электроэнергии окажется выше, чем при установке скрубберов на новом объекте, где могло быть запланировано достаточное энергоснабжение.

6. *Инженерное обслуживание.* Система улавливания действующего завода обычно нуждается в большем инженерном обслуживании, особенно если она необычно велика, тяжела, требует значительных затрат труда. Поэтому может потребоваться дополнительный надзор при установке оборудования и после ее завершения.

7. *Потери продукции.* Если система улавливания не может быть привязана к технологической схеме в течение предусмотренных технологией остановок, то продолжительность технологического процесса придется сократить. Чистая цена (за вычетом налога) непроизведенного за это время продукта представляет собой чистый убыток при установке электрофильтра.

8. *Непредвиденные обстоятельства.* Из-за неопределенности оценок стоимости установки на действующем объекте, даже если они основаны на «надежных» данных, необходимо вводить коэффициент на неопределенность или на непредвиденные обстоятельства.

Перечисленные пункты качественно характеризуют ряд статей расхода, которые могут возрасти при установке систем улавливания на действующем объекте. Однако возможны также ситуации, при которых стоимость установки оборудования на действующем предприятии может оказаться ниже, чем на новом. Это возможно, например, тогда, когда одно улавливающее устройство, скажем, электрофильтр, заменяется другим, например тканевыми филь-

трами. Необходимые для электрофильтра газоходы, а также другое вспомогательное оборудование электрофильтра, могут подойти к новой системе. Затраты снижаются также тогда, когда объект может обеспечить систему энергией, водой, сжатым воздухом.

Однако несмотря на эти случайные обстоятельства на практике, как правило, капитальные вложения в установку оборудования на действующем объекте на 25—50 % выше, чем на вновь строящемся. Однако это следует учитывать только для грубых оценок по порядку величины. Если же одновременно в расчет принимаются более точные данные стоимости, то оценка может оказаться иной.

2.3. Оценка годичных затрат

Как указывалось ранее, полная годичная стоимость включает три составляющие — прямые и косвенные затраты на эксплуатацию и отчисления на ремонт. В отличие от статей капитальных вложений, которые обычно обусловлены базовой стоимостью оборудования, годичные расходы рассчитывают, исходя из размеров системы и характера работы, а также параметров объекта и улавливающего устройства.

Прямые эксплуатационные расходы подразделяют на переменные, полупеременные и неизменные. Переменные расходы включают, например, стоимость услуг, которые прямо пропорциональны объемам отходящих газов, обрабатываемых в единицу времени. В периоды отключений устройства затраты на услуги равны нулю.

Затраты, зависящие от объемной скорости течения газа, являются полупеременными. Даже если устройство не работает, некоторая доля этих расходов учитывается. Например, даже законсервированную систему следует иногда подвергать осмотру. Хотя затраты труда на это не так велики, как на обслуживание действующего устройства, их стоимость может быть существенной.

Некоторые сметчики рассматривают определенные полупеременные расходы как неизменные. Лучшим примером того является стоимость профилактики, которую можно рассчитывать не на почасовой основе, а как процент к стоимости капитальных вложений в установку. Такой расчет, хотя и более прост, но несколько неточен, поскольку завышается стоимость профилактики систем с более высокими капиталовложениями. Сложность системы, число движущихся частей и другие факторы могут быть лучшими показателями затрат на профилактику, чем объем капиталовложений. Все косвенные расходы на эксплуатацию, за исключением накладных, являются неизменными, поскольку их подсчитывают как процент от капиталовложений. (Накладные расходы, поскольку они косвенные, обычно принимают по коэф-

фициенту к затратам на обслуживание и профилактику. В этой главе, однако, накладные расходы включены в единицу трудозатрат.)

2.3.1. Затраты труда на эксплуатацию

Количество труда, необходимого для обслуживания системы, зависит от ее размера, сложности, степени автоматизаций и характера работы, которая может быть периодической или непрерывной. Труд обычно оценивают в часах за рабочую смену. В табл. 5 приведены типичные значения затрат труда на эксплуатацию для систем улавливания, рассматриваемых в этой главе. Отметим, что диапазоны затрат труда для тканевых фильтров, электрофильтров и скрубберов отражают соответствующие диапазоны производительности. Эти данные применимы к относительно большим автоматизированным системам непрерывного действия. Как правило, трудно получить данные, выражающие точные зависимости между затратами труда и производительностью. Но когда такие данные имеются, соотношение является логарифмическим:

ТАБЛИЦА 5

ОЦЕНКА ЗАТРАТ ТРУДА ЗА СМЕНУ, ч

Улавливающее устройство	Основные операции	Профилактика
Тканевые фильтры	2—4	1—2
Электрофильтры	0,5—2	0,5—1
Скрубберы	2—8	1—2
Дожигатели	0,5	0,5
Абсорберы	0,5	0,5
Адсорберы	0,5	0,5
Холодильники	0,5	0,5
Факелы	—	0,5

$$L_2/L_1 = (C_2/C_1)^n,$$

где L_1 и L_2 — затраты труда для систем 1 и 2; C_1 и C_2 — производительность систем 1 и 2, характеризуемая, например, объемной скоростью течения газа $n = 0{,}2 \div 0{,}25$ [5].

Это уравнение можно использовать для оценки затрат труда на сооружение установок любой производительности, когда имеются данные только для системы с одной конкретной производительностью.

При расчетах затрат труда на эксплуатацию следует учесть необходимость затрат на надзор, т. е. несколько увеличить полученные цифры. Разумным считается 15 % от основной потребности в затратах труда [4].

Чтобы получить общую стоимость затрат труда, следует умножить количество трудозатрат на эксплуатацию и надзор на величину заработной платы в час и на число часов затрат в год.

2.3.2. Профилактика

Затраты труда на профилактику подсчитывают так же, как и на эксплуатацию. Зависят они от тех же факторов.

Кроме того, следует учитывать расходы на материалы — масло и другие смазки, ленту для обертывания трубопроводов, припой, мелкий инструмент. Эти расходы можно подсчитывать статья за статьей, но поскольку они малы, достаточно учитывать их как процент к затратам труда на профилактику. Согласно [4], следует использовать коэффициент 100 %.

Для систем малого и среднего размера расходы на профилактику можно принимать равными 5 % капиталовложений.

Ниже приведены статьи затрат при эксплуатации систем улавливания загрязнений воздуха.

Прямые затраты на эксплуатацию

1. Труд по эксплуатации:
   а) аппаратчик;
   б) начальник.
2. Рабочие материалы
3. Профилактика:
   а) труд;
   б) материалы.
4. Заменяемые материалы:
   а) уголь;
   б) катализатор;
   в) фильтрующие рукава.
5. Услуги:
   а) электроэнергия;
   б) топливо;
   в) природный газ;
   г) охлаждающая вода;
   д) заводская вода;
   е) пар;
   ж) сжатый воздух.
6. Обработка и хранение отходов:
   а) жидкостей;
   б) твердых.

Косвенные затраты на эксплуатацию

7. Подушные (налоги на зарплату).
8. Налог на собственность.
9. Страховка.
10. Административные расходы.
11. Процентная ставка.

При профилактике затраты несколько выше, чем при нормальной эксплуатации.

2.3.3. Замена деталей

Затраты по этой статье калькулируют отдельно от затрат на профилактику, поскольку они существенны. В эту статью входят такие позиции, как активированный уголь для угольных адсорберов, рукава для тканевых фильтров, огнеупорные кирпичи

для термических дожигателей, а также затраты труда на их загрузку и установку.

Годичные затраты на заменяемые материалы зависят от стоимости материала, продолжительности его службы и процентной ставки, что описывается следующим выражением:

$$A_p = P\{i(1+i)^n/[(1+i)^n - 1]\},$$

где A_p — годичные затраты на замену; P — начальная стоимость заменяемых материалов; n — срок службы, годы; i — процентная ставка.

Здесь замена материалов не рассматривается отдельно от капиталовложений. В разделе 2.3.8 отнесение этих затрат к одному году будет проанализировано более детально.

Затраты труда на замену частей и материалов зависят, конечно, от количества материалов, удобства доступа к устройству и т. д. Однако для исследовательской оценки эту величину можно принять равной 100 % от A_p — годичной стоимости замены частей и материалов [4].

2.3.4. Услуги

Эта статья включает много позиций — от электроэнергии до сжатого воздуха. Однако только электроэнергия необходима для всех улавливающих устройств; топливо и природный газ характерны для систем дожигания, вода и водоподготовка — для скрубберов и абсорберов; пар — для угольных адсорберов; сжатый воздух — для тканевых фильтров.

Методика оценки стоимости услуг для устройств различных типов будет дана в разделах 4 и 5. Однако, поскольку любая система должна иметь вентилятор для перекачки отходящих газов, получено общее соотношение для расчета мощности вентилятора в киловаттах:

$$\text{Мощность} = 4{,}6 \cdot 10^{-5}\,(Q\,\Delta P S h/\eta), \qquad (1)$$

где Q — объемная скорость газа, м³/с; ΔP — перепад давления, Па; S — плотность газа, кг/м³; h — нагрузка, ч/год; η — произведение коэффициентов полезного действия вентилятора и электродвигателя.

Можно получить аналогичное выражение для расчета мощности насоса.

2.3.5. Размещение отходов

Когда уловленный материал не может быть ни возвращен в процесс, продукты которого улавливаются, ни продан, он должен быть отправлен в отвал. Это означает транспортировку к району свалки. В таких случаях стоимость удаления отходов определяется стоимостью транспортировки, т. е. амортизацией грузовиков, заработной платой водителей, стоимостью горючего и т. д. плюс

стоимость аренды земельного участка. Стоимость транспортировки зависит от расстояния от системы улавливания до места отвалов, количества транспортируемой пыли и других переменных. Стоимость аренды земельного участка обычно мала по сравнению со стоимостью транспортировки. Однако в тех случаях, когда отходы рассматриваются как «опасные», в том смысле, что обращение с ними и захоронение подпадают под действие закона о сохранении и восстановлении ресурсов, стоимость захоронения значительно возрастет, поскольку требуются сложные процедуры ведения учета, специальные контейнеры и т. п.

2.3.6. Накладные расходы

Эти расходы проще всего поддаются расчету, но труднее всего пониманию. Большинство недоразумений, связанных с накладными расходами, обусловлено разнообразием путей их подсчета и множеством статей, из которых они складываются, причем ряд статей представляются, а часто и оказываются, дублирующими.

Простейший путь расчета накладных расходов — через основные затраты труда.

2.3.7. Налоги, страхование и административные расходы

Эти три статьи косвенных расходов оцениваются как процент от капиталовложений и обычно составляют 1; 1 и 2 % соответственно. Под административными расходами понимаются расходы на сбыт, проведение научных исследований и другие затраты предприятия. Для простоты эти три позиции могут быть объединены одной цифрой 4 %.

2.3.8. Возмещение капитала

Как уже обсуждалось, использованный выше метод отнесения затрат к одному году является методом эквивалентной равномерной годичной стоимости. Основой этого метода является фактор возмещения капитала, который, будучи умножен на стоимость капиталовложений, дает размер платежа, что учитывает и объем начальных вложений и процентную ставку. Таким образом, фактор восстановления капитала распространяет начальные затраты на весь срок службы системы, как платежи по закладной возвращает и основной капитал и проценты.

Фактор возмещения капитала (ФВК) является функцией процентной ставки и времени жизни системы n в годах:

$$\text{ФВК} = i(1+i)^n/(1+i)^{n-1}, \qquad (2)$$

так что РВК = ФВК·ОК, где РВК — расход на возмещение капитала.

В табл. 7 приведены типичные значения n для систем в целом и некоторых заменяемых частей. В некоторых случаях диапазон

ТАБЛИЦА 6

ОЦЕНКА СРОКА СЛУЖБЫ ОБОРУДОВАНИЯ И УЗЛОВ

Оборудование	Срок службы, годы, при характере обслуживания		
	плохое	среднее	высококачественное
Электрофильтр	5	20	40
Скруббер Вентури	5	10	20
Тканевый фильтр	5	20	40
Термический дожигатель	5	10	20
Каталитический дожигатель	5	10	20
Абсорберы	5	10	20
Адсорберы	5	10	20
Вымораживатели	5	10	20
Факелы	5	15	20
Узлы или материалы			
Рукава	0,3	1,5	5
Адсорбенты	2	5	8
Катализаторы	2	5	8
Футеровка	1	5	10

значений оказывается довольно широким (например, для электрофильтров), что отражает различие условий эксплуатации.

Гораздо труднее получить значения i — процентной ставки. Эта величина зависит от источников фондов для системы — являются ли они банковским займом, покрываются выпуском акций или резервами предприятия. В некоторых случаях могут участвовать все три источника. Скорость роста цен также зависит от того, оценивается ли стоимость в «реальных» или «номинальных» показателях, т. е. с учетом или без учета инфляции, а также от способа учета подоходного налога. Однако независимо от того, какое значение i выбрано, оно должно быть одним и тем же во всем расчете. Это особенно важно при сравнении стоимости альтернативных систем.

Для простоты мы выберем значение i, которое не будет учитывать влияния способа учета налогов и будет независимым от инфляции. Такое значение можно назвать «доналоговой», реальной, скоростью возврата. Обычно используется значение, равное 10 %. Кстати, эта величина недавно рекомендована французским правительством официально [7].

3. СТОИМОСТЬ ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Как указывалось в разделе 2.1, для каждого улавливающего устройства требуется вспомогательное оборудование, которое должно подвести отходящий поток, а в случае необходимости обеспечить предварительную его обработку. Поскольку тип обо-

рудования зависит в первую очередь от характеристик газового потока и улавливающего устройства, проектирование вспомогательного оборудования иногда сложнее проектирования самого устройства. В некоторых случаях, например, при очистке внутренних помещений здания от дисперсных выбросов из печей, стоимость вспомогательного оборудования может намного превышать стоимость улавливающего устройства.

Ниже рассматривается наиболее часто используемое оборудование: всасывающие раструбы, газоходы, распылительные камеры и механические осадители, насосные и вентиляторные системы, шнековые транспортеры и трубы.

3.1. Вытяжные колпаки

В основном используют колпаки двух типов: куполообразные и полузакрытые. Первые обычно размещают на некотором расстоянии от источника, поэтому они засасывают большие количества окружающего воздуха. Дополнительный втянутый воздух влечет за собой увеличение стоимости улавливающего устройства и вспомогательного оборудования. Наоборот, полузакрытые колпаки располагаются вблизи устройства, соответственно они засасывают немного добавочного воздуха. Вместе с тем последние требуют большего расхода материала, чтобы более полно окружить источник, поэтому они дороже. Следовательно, в тех случаях, когда можно использовать любой тип колпака, выбор определяется соотношением между величиной капитальных и эксплуатационных затрат.

Размеры колпака (и его цена) зависят от нескольких переменных. В случае холодных процессов это периметр источника, расстояние раструба от источника и от скорости всасываемого газа, которая в типичных условиях составляет от 0,25 до 1,1 м/с в зависимости от стабильности окружающей атмосферы. Оценить размер раструбов для горячих процессов намного сложнее, так как появляются новые переменные — температура источника, теплообмен в зоне между источником и газовым потоком и т. д. Уравнения для размера куполообразных колпаков приведены в работе [8], для полузакрытых — в [9].

Стоимость колпака $C_н$ складывается из стоимости материала $C_м$ и затрат труда на изготовление $C_т$:

$$C_н = C_м + C_т.$$

3.2. Газоходы

Тип газоходов, используемых в системах улавливания выбросов, зависит в первую очередь от температуры: при 900 К или ниже из углеродистой стали, при 900—1260 К — из нержавеющей стали, выше 1250 К — охлаждаемые водой или футерованные. Однако эти температурные пределы относятся к неагрессивным газам.

Коррозионностойкую сталь можно использовать для отвода агрессивных выбросов, но при более низких температурах.

Стоимость газоходов зависит от четырех факторов: диаметра, толщины, длины, числа и типа фитингов и заслонок. Диаметр рассчитывают, используя следующее выражение

$$D = 13{,}5\,(Q/v)^{1/2},$$

где D — диаметр, м; Q — объемная скорость течения газа, м^3/с v — скорость в канале.

Скорость в канале в свою очередь зависит от плотности S и диаметра частиц (d, мкм) в отходящих газах

$$v = 0{,}05\,[S/(S+1)]\,d^{0{,}4}.$$

Для большинства применений v лежит в пределах 11,2—25,4 м/с. Если в выбросах содержатся только газообразные загрязнения, то можно рекомендовать скорость 11,2 м/с.

Стоимость изготовления газоходов растет линейно с диаметром и параметрически — с толщиной стенок:

$$C_{пг} = a\,(t) + b\,(t)\,D,$$

где $C_{пг}$ — стоимость прямого газохода; $a\,(t)$ и $b\,(t)$ — параметры, зависящие от материала и толщины стенок.

Для данных диаметра и толщины стоимость тройника составляет около одной трети стоимости колена. Вследствие увеличенного диаметра стоимость переходника составляет около половины стоимости колена. Стоимость колена

$$C_к = f\,(t) + g\,(t)\,D + h\,(t)\,D^2,$$

где $f\,(t)$, $g\,(t)$ и $h\,(t)$ — параметры, зависящие от толщины стенок и материала.

3.3. Подготовка газа

Газовые кондиционеры охлаждают, увлажняют или очищают поток перед поступлением в основное улавливающее устройство, повышая эффективность его работы, в результате снижается стоимость системы. Наиболее часто используемые кондиционеры — циклоны, распылительные камеры и охладители. Другие методы кондиционирования — разбавительное охлаждение, охлаждение в U-образных трубках — обсуждаются в работе [11].

3.3.1. Циклоны

Циклоны, также называемые механическими осадителями, служат и для удаления наиболее крупных (20—30 мкм и более) частиц в целях уменьшения нагрузки на основной осадитель.

Первичные параметры для оценки стоимости циклона — это входное сечение, величина которого определяется параметрами газового потока, плотностью частиц и их критическим размером,

т. е. размером наименьших частиц, которые улавливаются со 100 %-ной эффективностью. Если распределение частиц по размерам в выбросах известно, то можно произвольно выбрать критический размер $d_к$. Тогда входное сечение рассчитывают с помощью выражения:

$$A = 835\left[\frac{Q(\rho_p - \rho)}{0{,}0285\mu}\right]^{4/8} d_к^{8/6},$$

где $d_к$ — критический размер, мкм; μ — вязкость газа, Па/с; ρ и ρ_p — плотность газа и частиц, кг/м^3; Q — объемная скорость течения, м^3/с. Если известно A, то можно определить перепад давления на циклоне [12]:

$$P = (Q/A)^2.$$

Оба эти уравнения выполняются для «широко рекомендуемой» геометрии циклонов и «типичного» числа вращений потока в единицах. Подробности приведены в работе [12].

Стоимость циклона и его деталей ниже выражена в функции входного сечения. Первое уравнение характеризует стоимость циклона, улитки и пылевого бункера:

$$C_{ц+у+б} = j(t) + k(t)\,A + l(t)\,A^2. \qquad (3)$$

Значения коэффициентов зависят от толщины стенок и материала.

Следующее уравнение характеризует стоимость поддерживающих конструкций

$$C_{п.к} = a + bA. \qquad (4)$$

Сумма значений, получающихся по уравнениям (3) и (4), дает полную стоимость одиночного циклона. Общая стоимость мультициклонов — параллельных и последовательных — равна сумме стоимости отдельных аппаратов плюс 20 % на газоходы [11].

3.3.2. Распылительные камеры и охладители

Распылительные камеры и охладители снижают пылевую нагрузку, однако их основное назначение — охлаждение потока для уменьшения его объема и стоимости системы, а также для увлажнения его с целью увеличения степени улавливания в основных осадителях, особенно в электрофильтрах. Вода вводится в газовый поток либо с помощью распылительных сопел (в распылительных камерах), либо открытым потоком (в охладителях). В распылительных камерах охлаждение протекает адиабатически и количество охлаждаемого газа соотносится с количеством введенной воды; при использовании охладителей температура газа всегда понижается до точки насыщения.

Стоимость распылительных камер и охладителей линейно зависит от объема обрабатываемого потока.

3.4. Вентиляторные и насосные подсистемы

Вентиляторы и насосы используются в качестве побудителей расхода газов и жидкостей соответственно. Для тех и других требуются электродвигатели, пусковые устройства и, если необходимо, клиноременные передачи. Кроме того, вентиляторы обычно снабжаются входными и выходными заслонками для регулирования скорости течения газа и оптимизации работы улавливающего устройства.

3.4.1. Насосы

Насосы необходимы при использовании скрубберов Вентури, распылительных камер, газовых абсорберов и любых других устройств, где транспортируется или циркулирует жидкость (обычно вода). Одним из наиболее часто используемых типов насосов является зумпф-насос с вертикальной турбиной, который обычно работает на трех скоростях: 1170, 1750 и 3550 об/мин. Оптимальная скорость зависит от производительности:

Диапазон скорости течения, $м^3/с$	0—0,063	0,051—0,515	0,126—0,63
Скорость, об/мин	3550	1750	1170

Стоимость насоса, помимо производительности, определяется напором. Уравнение стоимости имеет вид [13]:

$$C_н = mG^n, \qquad (5)$$

где G — производительность насоса; m — коэффициент пропорциональности, возрастающий с величиной напора; n — показатель степени, величина которого в диапазоне напоров 0,3—0,9 МПа лежит в пределах 0,155—0,12. Уравнение (5) применимо при частоте вращения 3550 об/мин. При 1750 об/мин стоимость насоса линейно зависит от производительности, а при 1170 об/мин подчиняется квадратичному закону.

3.4.2. Вентиляторы

Наиболее часто для прокачки газов через осадительные устройства используют центробежные вентиляторы. Тип устройства определяет положение вентилятора: до устройства — напорные вентиляторы или после — всасывающие. В качестве всасывающих используют вентиляторы с загнутыми назад лопастями, а в качестве напорных — с прямыми радиально расположенными лопастями (особенно совместно со скрубберами Вентури), поскольку такие вентиляторы меньше подвержены абразивному воздействию сильно запыленных потоков.

Стоимость всасывающих вентиляторов зависит от их класса, статического давления и объемной скорости газа. Класс в свою очередь определяется статическим давлением и линейной скоростью газа.

Ниже приводится отношение приложенного давления, Па, к линейной скорости для различных классов:

Класс I	15 000/11,6—7 500/16,2
» II	25 550/15,24—12 750/21,2
» III	40 500/19,2—20 250/26,7
» IV	Значения, более высокие, чем для класса III.

Высота над уровнем моря и температура влияют на величину статического давления, поэтому необходимо вносить поправку:
$\pi = (660/T) \exp(-1{,}16 \cdot 10^{-4} z)$,
где T — абсолютная температура, К; z — высота над уровнем моря, м.

Для получения давления при стандартных условиях следует разделить величину статического давления на π.

При повышении рабочей температуры, равной 400 К, не более чем до 590 К, стоимость необходимо увеличить на 3 %; замена углеродистой стали нержавеющей влечет за собой увеличение стоимости в 2,5 раза.

Изменение стоимости напорных вентиляторов с прямыми радиальными лопастями в зависимости от производительности подчиняется квадратичному закону с линейным членом. В диапазоне температур 400—590 К стоимость возрастает на 6 %; при переходе на нержавеющую сталь она увеличивается в 2,5 раза.

3.4.3. Электродвигатели, пусковые устройства и вспомогательные устройства

В большинстве случаев могут использоваться двигатели, защищенные от воздействия брызг. Однако в средах с большой влажностью, высоким содержанием абразивных частиц, дыма и паров следует применять двигатели с полностью закрытым кожухом. Если существует опасность взрыва, то следует использовать взрывобезопасные двигатели. Брызгозащищенные двигатели наиболее дешевые, двигатели с полностью закрытыми корпусами дороже на 30—50 %, а взрывобезопасные — на 60—70 % и более.

Стоимость брызгозащищенных двигателей зависит от их мощности и частоты вращения. Мощность можно оценить по формуле:

$$W = QZS/740\eta,$$

где Q — скорость течения жидкости, м³/с; Z — напор, Па; η — коэффициент полезного действия двигателя; S — отношение плотности жидкости к плотности воды.

Стоимость двигателя для напорного вентилятора вместе с пусковым устройством линейно зависит от производительности. Если частоты вращения двигателя и вентилятора не соответствуют друг другу, то следует учесть стоимость клиноременной передачи.

3.5. Шнековые транспортеры

Шнеки обычно используют для удаления пыли из бункеров под осадительными устройствами либо в бурты или ямы, либо в транспортные средства. Стоимость шнековых транспортеров линейно возрастает с длиной шнека, а также с увеличением диаметра шнека. Длина зависит от расстояния между бункером и местом хранения или погрузки. Диаметр определяется объемной скоростью газового потока. Если последняя не превышает 47,2 м³/с, то достаточен диаметр шнека, равный 230 мм; при большой скорости потока следует использовать шнеки диаметром 305 мм [13].

3.6. Дымовые трубы

Трубы необходимы для рассеивания отходящих газов выше уровня земли и препятствий, окружающих систему улавливания. Так называемые высокие трубы можно использовать для разбавления загрязняющих веществ, часто для того, чтобы обеспечить требования законодательства. Однако здесь такие трубы не рассматриваются. Материалы, касающиеся высоких труб приводятся в работе [15].

Размеры и расположение улавливающих устройств, а также окружающие сооружения обусловливают высоту трубы, а скорость ветра определяет минимальную скорость на выходе и, следовательно, максимальный допустимый диаметр трубы:

$$D = 0{,}286\,(Q/v)^{1/2},$$

где Q — объемная скорость, м³/с; v — скорость ветра, м/с. От диаметра и высоты трубы зависит требуемая мощность фундамента. Это третий компонент, влияющий на стоимость трубы.

Стоимость собственно трубы линейно зависит от высоты. К ней следует добавить стоимость фундамента, фланцев, кабелей, обручей, окраски.

4. УСТРОЙСТВА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Решение о том, использовать ли электрофильтр, скруббер Вентури или тканевые фильтры для улавливания дисперсных загрязнений, должно зависеть от ряда технических и экономических факторов. Однако во многих случаях технические условия допускают возможность использования устройств любого типа, так что выбор определяется только экономикой. В каталогах поставщиков содержится достаточная информация, облегчающая такой выбор. Некоторые из этих данных приводятся в данном разделе.

4.1. Электрофильтры

Электрофильтры, в отличие от скрубберов Вентури или тканевых фильтров, требуют бóльших капиталовложений, а скрубберы и фильтры — бóльших затрат на эксплуатацию. Затраты на эксплуатацию и профилактику электрофильтров относительно низки (см. с. 474). В таблице отсутствуют данные о потреблении энергии вентиляторами и системой электропитания электрофильтра. Типичными значениями являются: перепад давления 125 Па, расход мощности 14,5 Вт/м² осадительного электрода.

Критическим параметром электрофильтра является удельная поверхность осаждения (УПО), которая в хорошем приближении может быть оценена по уравнению Дейча—Андерсона:

$$\text{УПО} = -0{,}0051Q\,(\ln(1-\eta))\,w^{-1},$$

где η — общая эффективность улавливания; w — скорость дрейфа, м/с, — комплексный параметр, учитывающий одновременно зарядное и осадительное поле, геометрию фильтра, сопротивление пыли и другие переменные.

Более того, поскольку сопротивление пыли и скорость дрейфа улучшаются при высокой влажности, для повышения эффективности улавливания часто используют распылительные камеры и другие подобные устройства для предкондиционирования, устанавливаемые перед электрофильтром. В то же время, повышение влажности требует изоляции модуля, что повышает стоимость. Стоимость электрофильтра линейно зависит от величины УПО.

Стоимость зависит от конструкционного материала, типа системы питания и других переменных, однако не в такой степени, как необходимость изоляции, которая увеличивает стоимость в 1,37—1,5 раза при значениях УПО в диапазоне 45—900 000 м².

Вспомогательное оборудование, используемое с электрофильтрами, включает системы засасывания отходящих газов, газоходы, вентиляторную подсистему, обычно расположенную за электрофильтром, пылевой транспортер, дымовую трубу и устройство для предкондиционирования. Последнее может быть механическим осадителем (для уменьшения запыленности) или, как обсуждалось выше, распылительной камерой (для предварительного охлаждения и увлажнения).

Стоимость мокрых электрофильтров труднее оценить, чем сухих, поскольку в этом случае надо учитывать много новых параметров конструкции. Обычно стоимость мокрого электрофильтра в 2—2,5 раза выше стоимости сухого.

4.2. Мокрые скрубберы

Из мокрых скрубберов различных типов, используемых для улавливания частиц, наиболее эффективны скрубберы Вентури. Это обусловлено в первую очередь высокоскоростными столкновениями между частицами и каплями распыленной воды в наи-

более узкой секции скруббера Вентури — горловине. Перепад давления газа на горловине в основном и определяет эффективность улавливания. Требуемый перепад давления в свою очередь является функцией распределения частиц по размерам:

$$\Delta P_v = 3{,}85\, d^{-1{,}39},$$

где ΔP_v — перепад давления, кПа; d — диаметр наименьших частиц, которые должны быть уловлены со 100 %-ной эффективностью, мкм.

Например, если необходимо удалить все частицы размером 0,5 мкм и более крупные, то требуется перепад давления, равный 1 кПа. (Конечно, будет уловлена неизвестная доля частиц размером менее 0,5 мкм при данном перепаде, но при проектировании этой долей обычно пренебрегают).

Перепад давления является также важнейшим параметром, определяющим стоимость скруббера Вентури: и стоимость капиталовложений, и расходы на эксплуатацию и профилактику. Поскольку ΔP_v может достигать 2 кПа, потребление энергии скрубберами Вентури очень велико. Поэтому, как следует из уравнения (1), потребляемая скруббером Вентури энергия представляет произведение перепада давления (включая перепад на вспомогательных аппаратах), объемной скорости течения и продолжительности работы.

Хотя фактическое улавливание частиц происходит в скруббере, за ним может быть установлен цилиндрический резервуар (сепаратор) для удаления из газового потока унесенных жидких капель. Если газовый поток содержит очень большое количество воды, то сепаратор может быть оснащен внутренней системой охлаждения газа с целью удаления избыточной влажности. Этот охладитель может быть типа экрана или противня либо другой конструкции.

Стоимость охладителя и сепаратора вместе со стоимостью скруббера Вентури, коленных изгибов, насосов для рециркуляции жидкости и удаления шлама также входит в основное уравнение стоимости:

$$C_v = a + bQ + cQ^2,$$

где Q — объемная скорость течения; a, b и c — коэффициенты.

Использование легированных сталей вместо углеродистой в качестве конструкционного материала увеличивает стоимость скруббера Вентури в 2,3—3,6 раза в зависимости от марки стали. Если используется регулируемое сужение сопла Вентури с ручным или автоматическим управлением, то соответственно возрастает стоимость.

Если сопло Вентури должно быть покрыто фиберглассовым слоем, то стоимость возрастает на 15 %. Аналогично следует учитывать стоимость других покрытий, например, каучукового.

Ниже приводятся функциональные зависимости стоимости от производительности для скрубберов иных, чем Вентури, типов:

Брызгальный скруббер:

$$C_{уу} = a_у Q - b_у Q^2.$$

Скруббер тарелочного типа:

$$C_{тт} = a_т Q - b_т Q^2.$$

Центробежный скруббер:

$$C_ц = a_ц Q^{0,474}.$$

Скруббер с подвижным слоем:

$$C_{пс} = a_{пс} Q^{0,478}.$$

Здесь Q — объемная скорость потока.

Характер используемого вспомогательного оборудования не зависит от типа скруббера. Оно включает систему засоса, охладитель для предварительного охлаждения (если необходимо) устройства обработки отработанной воды, вентиляторную подсистему и дымовую трубу.

4.3. Тканевые фильтры

В отличие от двух других систем улавливания дисперсной фазы, которые рассмотрены в этой главе и эффективность улавливания которых зависит от природы отходящего потока и других переменных, тканевые фильтры работают либо очень эффективно, либо не работают вовсе. За исключением очень высокодисперсных частиц, эффективность улавливания тканевыми фильтрами очень велика, обычно выше 99,5 %.

По этой причине фильтрующие системы предпочитают использовать даже для таких высокотемпературных источников, как коммунальные и промышленные котельные. Фактически с 1975 г. 75 % поставок тканевых фильтров было предназначено для источников этих типов [20].

Другой причиной растущей популярности тканевых фильтров является подходящая цена. Тем не менее оценка фильтрующих устройств более трудна, чем электрофильтров и скрубберов Вентури. Стоимость фильтрующего устройства определяют следующие факторы:

1) природа ткани и линейная скорость фильтрации;
2) режим работы — непрерывный или периодический;
3) конструкция — напор или разрежение;
4) проект — стандартный или специальный;
5) способ очистки — встряхивание, обратная продувка, импульсный поток;
6) конструкционный материал.

Эти факторы совместно с концентрацией пыли и другими параметрами условий эксплуатации определяют основной параметр системы, определяемый как: $A_n = 10{,}35Q/R$,
где A_n — общая площадь поверхности фильтрующего материала, м²; Q — объемная скорость газа, м³/с; R — линейная скорость фильтрации, м/с.

Скорость фильтрации зависит от механизма очистки, типа материала рукавов и других переменных. Грубо говоря, R лежит в пределах 0,005—0,05 м/с при очистке встряхиванием и обратной продувкой и в пределах 0,005—0,02 при импульсной очистке. Для полиэфирных тканей используется диапазон R = 0,005—0,015 м/с, для стекловолокна 0,005—0,01 м/с. Величина A_n характеризует площадь поверхности фильтрующего материала, участвующего в процессе фильтрации в любой момент работы. В нее не входит площадь поверхности рукавов, которые выведены на время очистки. Сумма A_n и площади поверхности рукавов, находящихся вне процесса, дает большую площадь поверхности материала A_g, которую обычно получают умножением A_n на некоторый множитель $f(A_n)$, который уменьшается с ростом A_n и приближается к единице для очень больших A_n:

$$A_g = f(A_n)\,A_n.$$

Заметим, однако, что для фильтров периодического действия $A_g = A_n$, поскольку весь фильтр не работает во время очистки.

A_n, м²	До 370	370—1130	1130—2230
$f(A_n)$	2	1,5	1,25
A_n, м²	2230—3350	3350—4460	4460—5580
$f(A_n)$	1,17	1,125	1,11
A_n, м²	5580—6700	6700—7800	7800—8900
$f(A_n)$	1,10	1,09	1,08
A_n, м²	8 900—10 050		10 050—11 000
$f(A_n)$	1,07		1,06
A_n, м²	11 000—12 300		12 300—16 800
$f(A_n)$	1,05		1,04
A_n, м²	>16 800		
$f(A_n)$	1,03		

Общая стоимость фильтрующей установки равна стоимости корпусов фильтров с оснасткой плюс стоимость рукавов:

$$C_{\text{ф}} = C_{\text{корп}} + C_{\text{рук}} = [a + bA_n] + cA_g.$$

Значения параметров a и b зависят от способа очистки, режима работы, конструкционных материалов и типа конструкции. Параметр c определяется природой фильтрующего материала.

Помимо цены, необходимо учитывать затраты на электроэнергию для двигателей вентиляторов и очистных устройств, а при очистке импульсным потоком — сжатый воздух.

Как следует из уравнения (1), мощность вентилятора пропорциональна перепаду давления на фильтре и вспомогательном оборудовании. Перепад на фильтре зависит от скорости фильтра-

ции, частоты и тщательности очисток, свойств пылевого слоя и других параметров. В общем ΔP растет пропорционально R^2 и имеет типичное значение около 0,6 кПа. Можно увеличить значение R, чтобы уменьшить начальную стоимость фильтра, однако это значительно увеличит потребление энергии вентилятором; кроме того, при этом возможно чрезмерное увеличение выбросов [24].

Потребление энергии E (кВт·ч/год) при очистке встряхиванием можно оценить с помощью следующих выражений [25]:

$E = (-5{,}878 + 1{,}045 \ln A_g)\, h$ при $A_g > 135$ м²;

$E = 0{,}56h$ при $A_g \leqslant 135$ м²,

где h — число часов работы в год.

При очистке обратной продувки расход энергии [25], кВт·ч/год:

Энергия обратного потока $= 0{,}00398 A_g h$.

При работе с тканевыми фильтрами используют те же принадлежности, что и при работе с электрофильтрами (см. раздел 4.1).

5. УСТРОЙСТВА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ГАЗОВ

Устройства для очистки выбросов от газообразных загрязнителей подразделяют на две большие группы — для разложения загрязнителей и для их улавливания. К устройствам для разложения относятся дожигатели термические и каталитические, факелы и другое оборудование, где примеси, например, смеси органических веществ, окисляются до CO_2 и H_2O.

Улавливающие устройства применяют тогда, когда примеси достаточно ценны и их имеет смысл рециркулировать или продавать. В эту категорию входят устройства для адсорбции, абсорбции, а также конденсаторно-вымораживающие системы. Однако, хотя имеются некоторые технические ограничения на применение устройств для разложения, использование устройств для улавливания часто ограничено рабочими температурами, наличием примесей, высокими концентрациями загрязняющих веществ и т. п.

5.1. Термические дожигатели

Дожигатели прямого огня — наиболее простые и удобные устройства. Их широко используют для удаления различных горючих газов, аэрозолей, паров и даже дисперсных загрязнений в таких процессах, как обжиг покрытий или химический синтез.

Дожигатель обычно представляет собой узкую трубу с огнеупорным покрытием, в которой имеется газовая или нефтяная горелка. Отходящие газы смешиваются с воздухом и топливом,

поджигаются инициирующим пламенем и перемещаются к выходу, при этом горючие вещества окисляются до H_2O и CO_2. Далее продукты сгорания обычно проходят через рекуперативный теплообменник, где часть тепла отходящих газов используется для предварительного подогрева поступающего на дожигание потока. Затем газы направляются в трубу или во вторичный теплообменник (типа экономайзера), где отбирается добавочное тепло для получения пара, который затем используется на объекте.

Из-за существенно кинетического характера реакций в дожигателе степень превращения по этим реакциям зависит от трех переменных: времени, температуры и турбулентности. Турбулентность обычно обусловлена отношением длины дожигателя к диаметру, которое составляет 2 : 1 или более. Это обеспечивает тесный контакт между реагентами во время их пребывания в дожигателе. Продолжительность пребывания обычно мала и находится в пределах 0,5—1,0 с. Хотя температура является более значимой переменной, продолжительность пребывания важнее, если в выбросах высока концентрация оксида углерода [26].

Эффективность дожигания зависит от состава отходящих газов, содержания кислорода и других параметров, однако наибольшее значение имеет температура. В частности, испытания показали, что для обеспечения эффективности, превышающей 98 и 99 %, в типичном загрязненном потоке должна поддерживаться температура, равная 1090 и 1150 К соответственно [26].

Стоимость дожигателей обычно оценивают в функции объема камеры сгорания (V, м³): $V = Q\theta$, где Q — объемная скорость течения, м³/с; θ — время пребывания в дожигателе, с. Скорость течения рассчитывают по температуре на выходе.

Зависимость стоимости от объема выражается двумя следующими соотношениями:

для 1040К $C \approx V^{-0,703} \exp [0,0896 (\ln V - 11,7)^2]$;

для 1260К $C \approx V^{-0,721} \exp [0,098 (\ln V - 11,7)^2]$.

Кроме стоимости камеры сгорания, необходимо учесть стоимость трубопроводов, проводки, горелки и футеровки. Однако в смету не входит стоимость приборов. Приведенные соотношения справедливы при объемах камер 1,42—284 м³.

Стоимость рекуперативных теплообменников также рассчитывают на основе геометрического параметра — поверхности теплообмена (в квадратных метрах). Поверхность определяют, используя стандартное соотношение теплопередачи:

$$A_s = 2,71 \cdot 10^{-3} q/U \, \Delta T_{lm},$$

где q — теплообмен между входящим и выходящим потоком газа, Дж/с; ΔT_{lm} — среднелогарифмическая разность температур, К; U — общий коэффициент теплопередачи, Дж/(см²·с·К).

Поскольку теплообмен происходит между двумя объемами газа, значения U обычно относительно малы, составляя от 0,003

для теплообменников поперечного тока до 0,018—0,024 для теплообменников с U-образными трубками.

Зависимость стоимости рекуперативных теплообменников от A_s имеет вид [26]:

$$C = A_s^{0,440} \exp\left[0{,}0672\,(\ln A_s - 1{,}18)^2\right]. \qquad (6)$$

Это выражение применимо при площади теплообмена 18,8—4700 м².

Несмотря на важное значение цены, наибольший вклад в годичную стоимость дожигателя (до 80 %) вносит топливо. Стоимость топлива зависит от его цены, температуры на входе и выходе, скорости течения отходящих газов и эффективности дожигания. Хотя для корректности необходимо учитывать нагрев за счет сгорания загрязнителя, при расчете потребности в топливе можно, однако, пренебречь, этим вкладом, предположив, что (1) эффективность сгорания составляет 100 %; (2) потери тепла пренебрежимо малы; (3) количество воздуха в отходящих газах достаточно для сжигания. В этом приближении получаем следующее выражение для расхода топлива в дожигателе:

$$F = \frac{n_i c_{p_i} (T_i - T_0)}{\Delta H_f - \sum m_j c_{p_j} (T_0 - T_f)},$$

где n_i — поток через дожигатель, моль/ч; c_{p_j} — средняя теплоемкость входящего потока и продуктов сгорания, Дж/(моль·К); ΔH_f — теплотворная способность топлива, Дж/моль; m_j — выход продуктов сгорания, j моль/моль топлива; T_i, T_0 и T_f — температуры на входе и выходе потока, а также температура топлива.

Поскольку воздух для горения берется извне (т. е. 100 % начального воздуха), объемная скорость течения после сгорания больше на количество добавленного горючего, или:

$$n_0 = n_i + \sum_j m_j. \qquad (7)$$

Размер камеры оценивается по n_0, а не по n_i. В энергию, потребляемую дожигателями, входит также энергия, необходимая для работы вентилятора. Потребление энергии пропорционально перепаду на дожигателе, который в свою очередь зависит от степени рекуперации тепла. Руководством могут служить следующие данные:

Степень рекуперации тепла, %	0	30	50	70
Перепад давления, кПа	0,5	1,5	2,0	2,5

Кроме теплообменников, вспомогательное оборудование, используемое с дожигателями, включает систему засоса, вентиляторную подсистему и дымовую трубу.

5.2. Каталитические дожигатели

Каталитические дожигатели очень близки к термическим по конструкции и эксплуатации. Подобно пламенным дожигателям, они окисляют горючие органические и другие примеси до CO_2 и H_2O,

при этом используется изменяющееся количество дополнительного топлива в камере сгорания. Можно применять или не применять рекуперацию тепла отходящих газов. Однако в отличие от термических систем при использовании катализатора для интенсификации кинетики горения возможно значительное понижение температуры горения до 366—643 К против 1040—1260 К для пламенных дожигателей [27]. Катализатор обычно представляет собой благородный металл на носителе из активированного оксида алюминия; размещают катализатор на металлической сетке перед выходом из камеры. Как и во всех случаях катализа, действие катализатора основано на наличии на поверхности активных центров, на которых протекает реакция окисления. Единственное неприятное обстоятельство состоит в том, что эти центры могут быть отравлены примесями к газовому потоку, а именно свинцом, галогенами и сухими дисперсными частицами.

Количество требуемого катализатора и его цена являются функцией потока газа и желаемой эффективности дожигания. Оно колеблется в пределах 0,03—0,12 м³ на 1 м³/с потока. Однако цена, отнесенная к единице скорости потока, практически постоянна. Стоимость катализатора, необходимого для обеспечения 99 %-ной эффективности, почти вдвое больше его стоимости при 90 %-ной эффективности.

Поскольку требования к катализатору зависят от эффективности, от нее зависит и перепад давления, который составляет 1,25 кПа при 90 % и 1,75 кПа при 99 %. Однако, как указано в разделе 5.1, установка рекуператоров тепла увеличивает перепад давления.

Наконец, катализатор изнашивается и его следует заменять. Обычный срок службы — три года. Дополнительные расходы, связанные с заменой катализатора, подсчитывают следующим образом:

Цена замены катализатора = первоначальная цена × ФВК,

где ФВК — фактор возмещения капитала [см. уравнение (2)].

Стоимость дожигателя, оснащенного проводкой, трубопроводами, горелкой, контрольно-измерительными приборами, связана с объемом очищаемого потока выражением

$$C_{KD} \approx Q^{-0,686} \exp\left[0,622\,(\ln Q + 7,6^4)^2\right]$$

при условии $0,236 < Q < 47$ м³/с.

В отличие от пламенных дожигателей стоимость каталитических выражается через стандартную скорость течения, а не через объем камеры.

Совместно с каталитическими и пламенными дожигателями применяют теплообменники-рекуператоры одних и тех же типов. Их стоимость рассчитывают по уравнению (6).

Для расчета потребности в топливе используют уравнение (7). Однако величина T_0 в случае действия катализатора значительно ниже. Значения температуры вспышки, которые обеспечивают

90 %-ную эффективность в каталитических дожигателях, следующие, К:

Оксид углерода	497
Этилен	561
Бензол, толуол, ксилол	574
Метилэтилкетон	644
Пропан	688
Диметилформамид	700
Метан	766

5.3. Факелы

В отличие от других устройств для сжигания факелы применяют обычно в случае периодических потоков и аварийных ситуаций, а не для постоянных выбросов. Это исключительно простые устройства, представляющие собой горелки со встроенной камерой сгорания; использовать их можно для различных сжигаемых веществ, газообразных или парообразных, с различной теплотой сгорания.

Различают факелы двух основных типов: возвышенные и закрытые наземные. В первом случае факел и вспомогательные устройства располагают на вершине трубы (свободно стоящей или опирающейся на поддерживающие конструкции). Цель такого расположения — обеспечение безопасности и уменьшение шума. Необходимое дополнительное оборудование — обратный клапан, предотвращающий затекание воздуха в трубу, отсечной резервуар для удаления унесенной жидкости, система зажигания и, естественно, обычный газоход, система засоса, вентиляторная подсистема.

Возвышенные факелы бывают трех типов — дымные, бездымные и эндотермические; использование тех или иных зависит от типа и теплоты сгорания сжигаемого материала [28].

В отличие от возвышенных факелов с помощью закрытых наземных факелов можно сжигать и газообразные и жидкие отходы; такие факелы более гибки в отношении безопасности, эксплуатации и утилизации энергии. Они состоят из нескольких горелок; для сжигания материала служит футерованная камера или открытая яма. Несмотря на то, что в случае наземных факелов нет необходимости ни в трубах, ни в поддерживающих конструкциях, они требуют несколько бóльших капиталовложений из-за бóльшей сложности конструкции, что отчасти компенсируется меньшей потребностью в объеме услуг.

Цена факелов зависит от конструкции, высоты возвышения и больше всего от объемной скорости потока отходящих газов, обычно выражаемой в килограммах в час. Зависимость стоимости факела от объема потока M характеризуется выражением:

$$C_{\text{ф}} \approx M^{a} \exp\left[b\,(\ln M + 7{,}95)^{2}\right]. \qquad (8)$$

Значения параметров a и b приведены ниже:

	a	b
Закрытый надземный факел:		
высококалорийный этилен	—0,105	0,0296
низкокалорийный (2,25 МДж/м³) . .	1,07	—0,0314
Возвышенный факел:		
высококалорийный	0,398	0
низкокалорийный	0,256	0

Выражение (8) пригодно при $113 \leqslant M \leqslant 11\,300$ кг/ч.

Стоимость возвышенных факелов должна включать также стоимость лестниц, платформ, а также трубы достаточной высоты, обеспечивающей максимально допустимый уровень теплового излучения на поверхности земли, равный 4780 Дж/(м²·с) [2, 28].

Расходы на эксплуатацию факелов очень велики вследствие потребления значительных количеств природного газа в случае бездымных факелов и пара. Стоимость энергии, потребляемой вентилятором, может также оказаться высокой, поскольку общий перепад давления на газоходе, отсеченном резервуаре, трубе и самом факеле может достигать 15 кПа.

Потребность в природном газе для работы и продувки наземных факелов может быть оценена в функции расхода отходящего газа [28]:

$$G_{\text{нф}} = 1{,}375 M^{-0{,}363} \exp\left[0{,}0306 (\ln M + 7{,}95)^2\right],$$

где $G_{\text{нф}}$ — потребность в энергии газа, ТДж/год.

Это выражение пригодно для отходящих газов любой природы, поскольку наземные факелы не требуют дополнительного вспомогательного топлива.

Возвышенные факелы требуют вспомогательного газа. Уравнение (9) характеризует потребность в газе (в ГДж/год), включая расход его на продувку, а также расход зажигательной горелкой для газа низкой калорийности (225 кДж/м³):

$$G_{\text{вф}} = 2{,}31 M^{0{,}934}. \qquad (9)$$

Оба уравнения получены в предположении, что продолжительность работы факелов составляет 880 ч/год, и применимы в том же диапазоне расходов отходящего газа, что и уравнение (8).

Наконец, для бездымных факелов и других систем, требующих инжекции пара, потребление пара можно оценить цифрой 0,4 кг/кг отходящего газа.

5.4. Газовые абсорберы

Газовую абсорбцию широко используют в химической технологии, а также для удаления газообразных загрязнений, особенно с относительно низкой — примерно 3 % (по объему) — концентрацией.

Суть абсорбции — удаление газообразного загрязнения из отходящего газа с помощью растворителя, в котором газ раство-

рим. Абсорбция наиболее эффективна при тесном контакте фаз, например в тарелочных или насадочных колоннах. Хотя могут использоваться орошаемые распыленной водой колонны, скрубберы Вентури и другие системы, эффективность улавливания в этих устройствах низка. В общем случае газ, поступающий снизу колонны, контактирует с жидкостью, стекающей вниз. Очищенный газ выходит сверху, а растворитель поступает в резервуар или в разгоночную колонну, где уловленное вещество удаляется в виде более концентрированного и более доступного для обработки потока. Хотя используются и тарелочные, и насадочные колонны, последние применяются более широко. Однако конструкция любого типа характеризуется одним и тем же набором параметров: диаметром колонны, перепадом давления, числом единиц переноса и высотой единицы переноса.

Диаметр колонны зависит от скорости потоков и плотности жидкости и газа, типа насадки и вязкости жидкости. Определяют диаметр обычно эмпирически, и он должен быть достаточно велик, чтобы предупредить захлебывание, которое наступает, когда скорость газа и перепад давления настолько велики, что наступает унос жидкости. Для определения диаметра колонны можно пользоваться литературой по эксплуатации колонн, например [5].

И высота и потребное количество насадки определяется числом и высотой единицы переноса, или:

$$\text{Высота колонны} = Z_{og}N_{og} + \eta_e,$$

где Z_{og} — высота единицы переноса, м; N_{og} — число единиц переноса, так что $Z_{og}N_{og}$ равно высоте слоя насадки, м; η_e — добавочная высота для отделения газа от жидкости, профилактики, осмотра и т. п., обычно составляющая 0,6—0,9 м плюс 0,25 диаметра колонны.

Параметр N_{og} включает интенсивные переменные, определяющие эффективность переноса (захвата), в то время как Z_{og} относится к интенсивным переменным, таким, как скорость течения и размеры. В общем:

$$Z_{og} = 0{,}311\,\frac{\alpha G^{\beta}}{J^{\gamma}}\left(\frac{\mu_G}{\rho_G \Lambda_G}\right)^{0{,}5},$$

где α, β и γ — параметры насадки, см [5]; G и J — избыточные скорости течения газа и жидкости через колонну, кг/(ч·м^2); μ_G — вязкость газа, Па·с; ρ_G — плотность газа, кг/м^3; Λ_G — коэффициент диффузии газа, м^2/с.

Для большинства задач улавливания загрязнений N_{og} можно рассчитать следующим образом

$$N_{og} = \frac{\ln\left\{\left(1-\frac{mG_m}{J_m}\right)\left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2}\right) + \frac{mG_m}{J_m}\right\}}{\left(1-\frac{mG_m}{J_m}\right)},$$

где m — наклон кривой равновесия примесь/растворитель; G_m и J_m — избыточные молярные скорости течения жидкости и газа соответственно, моль/(ч·м^2); y_1 и y_2 — мольные доли на концентрированном и разбавленном концах колонны соответственно; x_2 — мольная доля примеси на разбавленном конце колонны.

Когда диаметр и высота колонны, а также высота слоя насадки рассчитаны, можно определить цену абсорбера;

Цена абсорбера = Стоимость куба + Стоимость лестниц и платформы + стоимость насадки + стоимость трубопроводов

Мюлет и др. [29] предложили краткий, точный метод определения стоимости двух первых позиций. Во-первых, они получили зависимость между стоимостью вертикальной колонны и массой ее корпуса:

$$C_к \approx W_c^{0,183} \exp\left(0{,}0230\,(\ln W_c + 7{,}95)^2\right),$$

где W_c — масса корпуса, кг, и $193 \leqslant W_c \leqslant 445\,000$.

Кроме стоимости корпуса, это уравнение учитывает стоимость люков, юбки и окраски, которую осуществляет производитель.

Массу колонны рассчитывают по высоте, диаметру и толщине стенок (T_c) колонны:

$$W_c = \pi D_c\,(H_c + 0{,}8116 D_c)\,T_c \rho_c,$$

где D_c — диаметр колонны, м; ρ_c — плотность углеродистой стали, кг/м$^{-3}$.

В свою очередь T_c является сложной полуэмпирической функцией внешнего давления, ветровой нагрузки и допуска на коррозию. Величина ее может лежать в пределах 6,35—37,6 мм в зависимости от параметров процесса и окружающих условий (см. [29], где вопрос обсуждается более детально). Однако в большинстве случаев абсорбция протекает при давлении, близком к атмосферному, и толщина стенок, составляющая 6,35—12,7 мм, достаточна.

Расчет стоимости лестниц и платформ $C_{л.\,п}$ прост:

$$C_{л.\,п} \sim D_c^{0,740} H_c^{0,707}.$$

Эта зависимость выполняется в диапазоне отношения диаметр/высота от 0,9 м/8,1 м до 6,3 м/12 м.

Стоимость насадки оценивается по ее объему.

$$v_p = \pi D_c^2\,(Z_{og} N_{og})/4.$$

Стоимость трубопроводов меняется от абсорбера к абсорберу в зависимости от потока жидкости, степени рециркуляции, размера колонны и других факторов. Вследствие специфичности трубной обвязки дать обобщенное выражение для ее стоимости нельзя.

Кроме обычного вспомогательного оборудования — системы засоса, газоходов, вентиляторов — абсорберы требуют насосных подсистем для подачи и улавливания жидкости, а также для

рециркуляции обогащенного растворителя. Стоимость этих насосов зависит от потока жидкости и напора. Последний определяется в основном высотой колонны, поскольку другие потери напора относительно малы.

Обычно достаточен напор, равный 0,3 МПа.

Кроме стоимости оборудования, необходимо учитывать стоимость начальной заливки растворителя и последующих доливок для компенсации потерь, разложения растворителя и т. д.

Услуги, потребляемые абсорберами, включают расход электроэнергии вентиляторами и насосами. Потребную мощность насоса можно определить по величинам напора и потока, как это делалось выше. Для расчета мощности вентилятора надо приплюсовать величину перепада на газоходе и других вспомогательных узлах к величине перепада на колонне [5]:

$$\Delta P_c = 0{,}672\Psi\,(G^2/\rho_g)\exp\,(7{,}56\Phi J/\rho_j)\,Z_{og}N_{og},$$

где Ψ и Φ — коэффициенты, зависящие от типа насадки, см. [5]; ρ_j и ρ_g — плотности жидкости и газа, кг/м³; ΔP_c — перепад давления на колонне, Па.

5.5. Угольные адсорберы

*Ад*сорбция и *аб*сорбция аналогичны друг другу, поскольку в обоих случаях для улавливания веществ используется процесс массопереноса. Однако при абсорбции вещество растворяется в растворителе, а при адсорбции захватывается пористым адсорбентом и удерживается механическими и химическими связями. В качестве адсорбента обычно используют активированный уголь, хотя применяют и другие материалы, например, силикагель.

Движущей силой адсорбции является давление паров примеси при данных температуре и давлении (т. е. другими словами, *парциальное давление* примеси в отходящем потоке). Чем выше давление паров, тем больше *емкость адсорбента в насыщении* (ЕАН). Равновесное соотношение между давлением пара и емкостью при данном давлении называется *изотермой* адсорбции. Например, для системы толуол — уголь при 10^5 Па и 294,5 К.

$$\text{ЕАН} = 0{,}132P_v^{0{,}171}, \qquad (10)$$

где ЕАН — емкость адсорбента в насыщении в данных условиях; P_v — давление паров толуола, Па.

Повышение температуры снижает емкость, а повышение давления увеличивает ее. В литературе имеются изотермы для многих систем пар — адсорбент (например, в [31]).

При проектировании адсорберов принято вводить фактор запаса к теоретической емкости, чтобы учесть возможные отклонения от равновесия при работе. Этот фактор, аналогичный поправке на эффективность тарелки при ректификации, может меняться в широких пределах, хотя значение 0,5 является типич-

ным [32]. Например, используя уравнение (10) получим, что при давлении паров толуола 133 Па емкость составит 0,307 кг толуола на 1 кг угля. Однако при проектировании эту цифру следует уменьшить до 0,154. Последнее значение называют *рабочей емкостью* адсорбента.

Таким образом, потребное количество угля можно определить делением объема потока (в килограммах в час) на рабочую емкость. Однако, чтобы определить общее количество угля, требующееся для адсорбционной системы, полученное частное надо умножить на число адсорберов в системе. Необходимо не менее двух адсорберов. Пока один улавливает примесь, второй, уже насыщенный, регенерируется противотоком пара или горячего воздуха. Смесь пара и примеси направляется в конденсатор, ожижается, слой органической жидкости декантируется, направляется на рециркуляцию или на продажу, если обладает достаточной ценностью. Пример такого рода представляет собой улавливание перхлорэтилена сухими адсорберами с последующей рециркуляцией. Заметим, что выше потребность в угле рассчитывалась в единицах масса·время$^{-1}$. Однако поскольку адсорбция — операция периодическая, чтобы получить полную потребность в угле необходимо ввести величину некоторого интервала времени. Этот интервал называется *временем адсорбции*, которое может варьироваться от минут до часов, хотя типичным значением является 1 ч.

Такое время проходит между включением адсорбера в линию и достижением насыщения. Другая переменная, которую следует учитывать, — это время регенерации, т. е. время, необходимое для десорбции уловленной примеси. Обычно оно меньше времени адсорбции, однако может быть и больше, и тогда требуются три адсорбера. При этом если при проектировании брать за основу большее из этих времен, то все же можно предусматривать двухаппаратную систему, т. е.

$$W_c = 2M_п\theta_{A,\,R}/\text{РЕА},$$

где W_c — потребная масса угля; $M_п$ — массовый поток примеси, кг/ч; РЕА — рабочая емкость адсорбента, кг примеси/кг угля; $\theta_{A,\,R}$ — время адсорбции или регенерации (бóльшая из двух величин).

Из этого уравнения следует, что для двухаппаратной системы с рассчитанным выше значением РЕА при потоке толуола 45,3 кг/ч и времени адсорбции 1 ч требуется около 590 кг угля.

Масса угля — это параметр для определения стоимости адсорбера. В зависимости от размера адсорберы можно изготовлять в виде одноразового модуля или перезаряжаемого аппарата. Первые используют в коммунальном хозяйстве и маломасштабных промышленных процессах, вторые — в крупномасштабных процессах. Первые имеют емкость до 4530 кг угля, вторые — больше.

Стоимость адсорберов-упаковок линейно зависит от массы угля в степени 0,481. Стоимость адсорберов-аппаратов пропорциональна количеству угля в степени 0,371.

Уголь может быть регенерирован ограниченное число раз, после чего подлежит замене. Стоимость замены угля зависит от исходной его цены, продолжительности службы и значения процентной ставки:

$$\text{Стоимость замены} = C_{\text{у}} \cdot \text{ФВК}, \qquad (11)$$

где $C_{\text{у}}$ — цена угля; ФВК — фактор возмещения капитала.

Обычный срок службы угля — пять лет.

Однако, чтобы избежать двойного учета, основные затраты на очистку должны включать капиталовложения без исходной стоимости угля. К этой цифре надо добавить стоимость замены угля, подсчитанную по уравнению (11), чтобы получить общую сумму капиталовложений. Если пользоваться этим методом, то не следует рассчитывать стоимость замены угля отдельно, она будет уже учтена в сумме капиталовложений.

Адсорбционная система потребляет пар, охлаждающую воду для конденсаторов и энергию для преодоления перепада давления на адсорбере и остальных узлах системы.

Практика показывает, что расход составляет 4 кг на 1 кг уловленной примеси. Эта величина учитывает количество пара, необходимого для нагрева уловленного вещества до точки кипения и испарения, а также для нагрева угля, аппарата и т. д. Стоимость пара зависит, однако, от того, генерируется ли он на месте или поступает за оплату со стороны.

Потребность в воде прямо пропорциональна потребности в паре, поскольку она отражает количество тепла, выделяющегося при конденсации паро-газовой смеси. Это количество также зависит от допустимого повышения температуры в конденсаторе, которое, в свою очередь, определяется источником охлаждающей воды, от доступности средств охлаждения и т. п. Обычное значение 11 К. В этом случае расход воды равен 60 кг на 1 кг пара.

Перепад давления на адсорбере определяется скоростью газа, толщиной слоя угля, свойствами адсорбента. В большинстве процессов улавливания, осуществляемых при давлении, близком к атмосферному, типичное значение скорости 0,5 м/с [32]. При этой скорости толщину слоя можно рассчитать по формуле:

$$Z_b = \frac{\text{Объем адсорбента, м}^3}{\text{Площадь сечения адсорбента, м}^2} = \frac{0{,}255 W_{\text{у}}}{Q \rho_{\text{у}}},$$

где Z_b — толщина слоя адсорбента, м; $W_{\text{у}}$ — масса адсорбента, кг; $\rho_{\text{у}}$ — насыпная плотность адсорбента, кг/м^3; Q — поток газа через слой, м^3/с.

Например, при массе угля 590 кг, потоке газа 0,71 м^3/с и типичной насыпной плотности 385 кг/м^3 толщина слоя равна 0,44 м.

На стоимость услуг и других позиций влияет рециркуляция или продажа уловленного продукта. Во многих случаях такое возмещение затрат может значительно перекрыть стоимость эксплуатации, так что адсорбер принесет доход. Однако это не означает, что для предприятия так же выгодно приобрести адсорбер, как построить новую производственную линию или вложить капитал в какое-либо доходное дело. Поэтому доход от адсорбера должен быть сопоставлен с другими факторами — доступностью капитала, рыночной конъюнктурой для сбыта уловленного продукта и возможностями других вложений капитала. Тем не менее, если использование адсорбера должно давать чистый доход, а не требовать расходов, то адсорбер окажется предпочтительным средством улавливания, если таковое необходимо применять.

Глава 15

СЖИГАНИЕ ИСКОПАЕМОГО ТОПЛИВА

1. ВВЕДЕНИЕ

Ежегодное потребление ископаемых топлив в США в последние годы характеризуется величиной энергетического эквивалента $\sim 8 \cdot 10^{19}$ Дж. В топках котельных сжигается около одной трети этого количества, что намного превосходит потребление транспортом — следующую важнейшую статью потребления, которая составляет около $2 \cdot 10^{19}$ Дж. Отопление жилищ и процессы прямого нагрева — два других главных потребителя топлив, расходующих соответственно $15{,}26 \cdot 10^{18}$ и $9{,}116 \cdot 10^{18}$ Дж. Сжигание топлива потребителями этих четырех категорий составляет около 89 % от его общего потребления. Остальное топливо идет на переработку сырья и расходуется другими потребителями.

Котельные — не только самые крупные потребители, к тому же потребляемое ими топливо наиболее «грязное» (уголь и мазут). Следовательно, энергетика по совокупности количества и качества сжигаемого топлива является единственным источником выбросов диоксида серы, а также главным источником дисперсных загрязнителей и оксида азота.

Котлы подразделяют на три группы: энергетические — для производства электроэнергии; промышленные — для производства пара и горячей воды, а также электроэнергии; коммунальных котельных — для отопления. Котельные потребляют в основном природный газ, нефть и уголь. Количество и характер выбросов сильно зависят от количества и типа топлива, а также типа котла. В разделах 2 и 3 рассматриваются основы процесса горения и типы котлов, в разделе 4 — основные типы топлив и образующиеся при их горении выбросы.

Разработка и использование систем улавливания выбросов котельных определяются главным образом природой загрязнений

и стоимостью улавливания. К примеру, системы улавливания дисперсных загрязнений широко применяются котельными всех трех типов; это весьма обычная ветвь технологии. В то же время системы улавливания оксидов серы мало распространены в настоящее время. Эта техника является совершенно новой и дорогостоящей, о чем свидетельствует ее ограниченное использование на относительно небольшом числе больших энергетических и промышленных котлов. Наиболее новые системы улавливания предназначены для оксида азота. Они редко встречаются в эксплуатации, однако очень большое количество исследований направлено на совершенствование этих систем. Типы систем улавливания и их стоимость рассмотрены в двух последних разделах.

2. ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

2.1. Введение

Горючее вещество топлив состоит в основном из трех элементов — углерода, водорода и серы. Горение — это быстрое соединение кислорода с этими горючими элементами, сопровождающееся выделением тепла. Для большинства топлив важны только углерод и водород, так как содержание серы слишком мало, чтобы внести заметный вклад в выделение тепла.

Каждый процесс горения требует: 1) достаточного времени для завершения химических реакций; 2) достаточной температуры для нагрева топлива до последовательных стадий разложения и до загорания углерода и водорода; 3) достаточной турбулентности для смешивания кислорода и горючих элементов и обеспечения полного сгорания. При горении протекают следующие основные реакции [1]:

Углерод до диоксида углерода . . .	$C + O_2 \rightarrow CO_2 +$ тепло
Углерод до оксида углерода	$2C + O_2 \rightarrow 2CO +$ тепло
Оксид углерода до диоксида углерода	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 +$ тепло
Водород до водяного пара	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O +$ тепло
Сера до диоксида серы	$S + O_2 \rightarrow SO_2 +$ тепло

Температура воспламенения — это температура, которая должна быть достигнута или превышена в присутствии кислорода, чтобы произошло загорание. Когда температура воспламенения превышена, реакция дает больше тепла, чем теряется в окружающую среду, и горение становится самоподдерживающимся. Температура воспламенения возрастает в ряду: газообразное топливо — жидкое топливо — уголь.

Теплота сгорания, т. е. количество тепла, выделяющегося при сгорании единицы топлива, зависит от соединения, которое сжигается. В идеале топливо данной массы соединяется со стехиометрическим количеством кислорода, давая продукты сгорания. В табл. 1 приведены параметры горения, пригодные для многих углеводородных соединений.

№ пп.	Вещество	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Плотность по отношению к воздуху	Теплота сгорания МДж/м³ высшая	Теплота сгорания МДж/м³ низшая	Теплота сгорания кДж/кг высшая	Теплота сгорания кДж/кг низшая
1	Углерод *	C	12	—	—	—	—	33	33
2	Водород	H_2	2	0,085	0,07	11,5	7,9	145	120
3	Кислород	O_2	32	1,36	1,105	—	—	—	—
4	Моноксид углерода	CO	28	1,19	0,967	12,2	10,5	10,2	10,2
5	Диоксид углерода	CO_2	44	1,87	1,528	—	—	—	—
6	Азот	N_2	28	1,195	0,972	—	—	—	—
	Парафиновый ряд								
7	Метан	CH_4	16	0,695	0,554	3,82	3,42	56	51
8	Этан	C_2H_6	30,1	1,29	1,049	6,58	6,07	52,5	48
9	Пропан	C_3H_8	44,1	1,93	1,562	9,52	8,72	51	47
10	*н*-Бутан	C_4H_{10}	58,1	2,65	2,066	12,4	11,4	50,5	46
11	Изобутан	C_4H_{10}	58,1	2,65	2,066	12,3	11,35	50,3	46,3
12	*н*-Пентан	C_5H_{12}	72,1	3,07	2,487	15,2	14,0	49,7	46,2
13	Изопентан	C_5H_{12}	72,1	3,07	2,487	15,1	13,9	49,5	45,9
14	Неопентан	C_5H_{12}	72,1	3,07	2,487	15,0	13,9	49,4	45,7
15	*н*-Гексан	C_6H_{14}	86,2	3,64	2,97	17,9	16,65	49,7	45,8
	Олефиновый ряд								
16	Этилен	C_2H_4	28	1,195	0,974	6,03	5,67	51,1	47,9
17	Пропилен	C_3H_6	42,1	1,78	1,45	8,82	8,85	49,7	46,4
18	*н*-Бутен	C_4H_8	56,1	2,38	1,93	11,7	10,9	49,4	46,1
19	Изобутен	C_4H_8	56,1	2,38	1,93	11,5	10,8	49	45,8
20	*н*-Пентен	C_5H_{10}	70,1	2,99	2,42	14,5	13,4	48,8	45,7
	Ароматический ряд								
21	Бензол	C_6H_6	78,1	3,31	2,69	14,1	13,5	42,9	41,2
22	Толуол	C_7H_8	92,1	3,91	3,18	16,8	16,1	43,65	41,8
23	Ксилол	C_8H_{10}	106,2	4,52	3,66	19,6	18,8	43,9	41,9
	Различные газы								
24	Ацетилен	C_2H_2	26	1,12	0,91	5,56	5,4	42,9	41,2
25	Нафталин	$C_{10}H_8$	128,2	5,44	4,42	22,0	21,3	40,9	39,4
26	Метанол	CH_3OH	32	1,37	1,10	3,27	2,88	24,3	21,7
27	Этанол	C_2H_5OH	46,1	1,96	1,59	6,0	5,45	37,1	28,2
28	Аммиак	H_3	17	0,732	0,596	1,66	1,37	23,8	18,8
29	Сера **	SO_2	32	—	—	—	—	9,4	9,4
30	Сероводород	H_2S	34,1	1,46	1,19	2,44	2,22	16,8	15,5
31	Диоксид серы	SO_2	64,1	2,76	2,26	—	—	—	—
32	Водяной пар	H_2O	18	0,765	0,621	—	—	—	—
33	Воздух	—	—	1,23	1,00	—	—	—	—

* Все объемы газов приведены к 288,5 К и 0,1033 МПа.
** Углерод и сера рассматриваются как газы только для молярных расчетов.

СГОРАНИЯ *

Потребное для горения количество воздуха и выход продуктов сгорания, м³/м³: требуется для горения O_2	N_2	Воздух	продукты сгорания CO_2	H_2O	N_2	Потребное для горения количество воздуха и выход продуктов сгорания кг/кг: требуется для горения O_2	N_2	Воздух	продукты сгорания CO_2	H_2O	N_2
1,0	3,76	4,76	1,0	—	38,766	2,66	8,86	11,53	3,66	—	8,86
0,5	1,88	2,38		1,00	1,88	7,94	26,41	34,34	—	8,94	26,41
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	1,88	2,38	1,0	—	1,88	0,57	1,90	2,47	1,57	—	1,90
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	7,53	9,53	1,0	2,0	7,53	3,99	13,26	17,27	2,74	2,25	13,28
3,5	13,18	16,68	2,0	3,0	13,18	3,73	12,39	16,12	2,93	1,80	12,39
5,0	18,82	23,82	3,0	4,0	18,82	3,63	12,07	15,70	2,99	1,63	12,07
6,5	24,47	30,97	4,0	5,0	24,47	3,58	11,91	15,49	3,03	1,55	11,91
6,5	24,47	30,97	4,0	5,0	24,47	3,58	11,91	15,49	3,03	1,55	11,91
8,0	30,11	38,11	5,0	6,0	30,11	3,55	11,81	15,35	3,05	1,50	11,81
8,0	30,11	38,11	5,0	6,0	30,11	3,55	11,81	15,35	3,05	1,50	11,81
8,0	30,11	38,11	5,0	6,0	30,11	3,55	11,81	15,35	3,05	1,50	11,81
9,5	35,76	45,26	6,0	7,0	35,76	3,53	11,74	15,27	3,06	1,46	11,74
3,0	11,29	14,29	2,0	2,0	11,29	3,42	11,39	14,81	3,14	1,29	11,39
4,5	16,94	21,44	3,0	3,0	16,94	3,42	11,39	14,81	3,14	1,29	11,39
6,0	22,59	28,59	4,0	4,0	22,59	3,42	11,39	14,81	3,14	1,29	11,39
6,0	22,59	28,59	4,0	4,0	22,59	3,42	11,39	14,81	3,14	1,29	11,39
7,5	28,23	35,73	5,0	5,0	28,23	3,42	11,39	14,81	3,14	1,29	11,39
7,5	28,23	35,73	6,0	3,0	28,23	3,07	10,22	13,30	3,38	0,69	10,22
9,0	33,88	42,88	7,0	4,0	33,88	3,13	10,44	13,53	3,34	0,78	10,40
10,5	39,52	50,02	8,0	5,0	39,52	3,17	10,53	13,70	3,32	0,85	10,53
2,5	9,41	11,91	2,0	1,0	9,41	3,07	10,32	13,30	3,38	0,69	10,22
12,0	45,17	57,17	10,0	4,0	45,17	3,00	9,97	12,96	3,43	0,56	9,97
1,5	5,65	7,15	1,0	2,0	5,65	1,50	4,98	6,48	1,37	1,13	4,98
3,0	11,29	14,29	2,0	3,0	11,29	2,08	6,93	9,02	1,92	1,17	6,93
0,75	2,82	3,57	—	1,5	3,32	1,41	4,69	6,10	—	1,59	5,51
1,0	3,76	4,76	1,0	—	3,76	1,00	3,29	4,29	2,00	—	3,29
1,5	5,65	7,15	1,0	1,0	5,65	1,41	4,69	6,10	1,88	0,53	4,69
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

2.2. Типы топлива и теплота сгорания

2.2.1. Твердые топлива

Основное твердое топливо, используемое сегодня — это уголь. Характеристики угля сильно меняются от месторождения к месторождению. Уголь подразделяется на классы и группы по установленному содержанию углерода и теплоте сгорания, отнесенной к массе без минеральных примесей. Диапазон параметров углей приведен в табл. 2.

К твердым топливам относятся также дерево, древесный уголь, кора, тростниковый жмых и твердые отходы.

ТАБЛИЦА 2

ТИПИЧНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕЙ

Уголь	Содержание компонентов, %			Теплота сгорания, МДж/кг
	углерод	зола	сера	
Антрацит	75—90	10—20	0,6—0,8	2700—3000
Битуминозный	50—80	5—25	0,7—4,5	2350—3350
Полибитуминозный	45—65	5—25	0,7—4,5	2000—2350
Лигнит	35—50	5—12	1,0	1450

2.2.2. Жидкие топлива

Жидкие топлива распыляют на мелкие капельки для увеличения поверхности, доступной для взаимодействия с кислородом. Эти капельки легко испаряются при температуре топки и находятся в газообразном состоянии в процессе горения. Степень диспергации определяет количество избыточного воздуха, требующегося для обеспечения полного сгорания. Имеется два главных класса горелок для сжигания жидкого топлива: 1) горелки, в которых распыление происходит в горелке; 2) горелки, которые распыляют топливо так, что процесс распыла протекает в зоне горения. В табл. 3 указаны типы оборудования, используемого для сжигания топлив нефтяной природы и свойства этих топлив.

В число не нефтяных жидких топлив входят угольный деготь, сланцевое масло и многочисленные промышленные отходы различного состава. Из других жидких топлив следует указать продукты газификации углей и экстракты из нефтеносных песков.

2.2.3. Газообразные топлива

Газообразное топливо легко смешивается с воздухом и не требует подготовки. Когда воздух и газ перемешаны до воспламенения, горение протекает путем гидроксилирования в голубом пламени

ТАБЛИЦА 3

СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ НЕФТЕЙ

Сорт	Описание нефти	Температура вспышки, К	Содержание воды и осадка, % (по объему)	Максимальное содержание золы, % (по массе)	Температура предварительного нагрева, К	Средняя теплота сгорания, МДж/л	Содержание серы, %	Масштаб котельных, использующих топливо
1	Перегнанная нефть для чашечных горелок или других горелок, предназначенных для этого топлива	311	Следы	—	—	72	0,1—0,15	—
2	Перегнанная нефть для коммунальных котельных общего назначения, используемая в горелках, не требующих нефти сорта 1	311	0,1	—	—	77	0,1—1,0	Коммунальные котельные
4	Нефть для горелок, не оснащенных устройствами предварительного подогрева	326	0,5	0,1	—	79	0,2—2,0	<150 кВт
5	Остаточное масло перегонки нефти для горелок с системами предварительного подогрева	326	1,0	0,1	355—380	81	0,5—3,0	150—750 кВт
6	Остаточное масло перегонки нефти для горелок с системами предварительного подогрева, допускающими использование высоковязкого топлива	337	2,00	—	380—400	83	0,7—4,0	>750 кВт

ТАБЛИЦА 4

ОБЫЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ИЗБЫТОЧНОГО ВОЗДУХА, ПОДАВАЕМОГО НА УСТРОЙСТВА ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА

Топливо	Тип топки или горелок	Избыток воздуха % (по массе)
Распыленный уголь	Топка, полностью охлаждаемая водой с жидким или сухим золоудалением	15—20
	Топка, частично охлаждаемая водой с сухим золоудалением	15—40
Дробленый уголь	Циклонная топка с наддувом или подсосом	10—15
Уголь	Шурующая планка	30—60
	Водоохлаждаемая топка с вибрирующими колосниками	30—60
	Топка с цепной или конвейерной решеткой	15—50
	Топка с нижней подачей топлива	20—50
Топливная нефть	Нефтяные горелки регистерного типа	5—10
	Многотопливные горелки и горелки плоского пламени	7—12
Кислый гудрон	Конусные и плоскопламенные горелки, горелки с распылением потоком пара	10—15
Природный, коксовый и заводской газ	Горелки регистерного типа	5—10
	Многотопливные горелки	7—12
Доменный газ	Внутритрубные сопловые горелки	15—18
Дрова	Голландская печь (площадь отверстий решетки 10—23 %) и печь Хофта	20—25
Жмых сахарного тростника	Топки всех видов	25—35
Черная жидкость целлюлозного производства	Регенерационные печи крафт-процесса	5—7

(см. ниже). Крекинг, или горение желтым пламенем, протекает, когда кислород добавлен к газу, после того как оба компонента нагреты. В желтом пламени могут образовываться сажа и пироуглерод, если присутствует недостаточно кислорода или если горение преждевременно прекращено.

Природный газ, в основном метан, является преобладающим газообразным топливом, используемым в настоящее время. Теплота сгорания его лежит в пределах $(3{,}4 \div 4{,}5) \cdot 10^5$ Дж/м^3; среднее значение составляет около $3{,}75 \cdot 10^5$ Дж/м^3. В табл. 4 приведены сведения о составе природного газа.

Другими газообразными топливами являются газовый конденсат, нефтяные газы, доменный газ, ацетилен, водород и спутные газы, состав которых зависит от типа производства.

2.3. Стехиометрия

Почти во всех процессах горения используется воздух, а не чистый кислород. Поскольку воздух представляет собой механическую смесь газов, можно рассчитать точное его количество,

необходимое для сжигания конкретного топлива. Результаты таких расчетов для сжигания угля представлены графически на рис. 1.

Количество воздуха, используемого в системе сжигания, зависит от количества кислорода, требуемого для полного сгорания, и от степени смешения. При идеальном смешении теоретическое

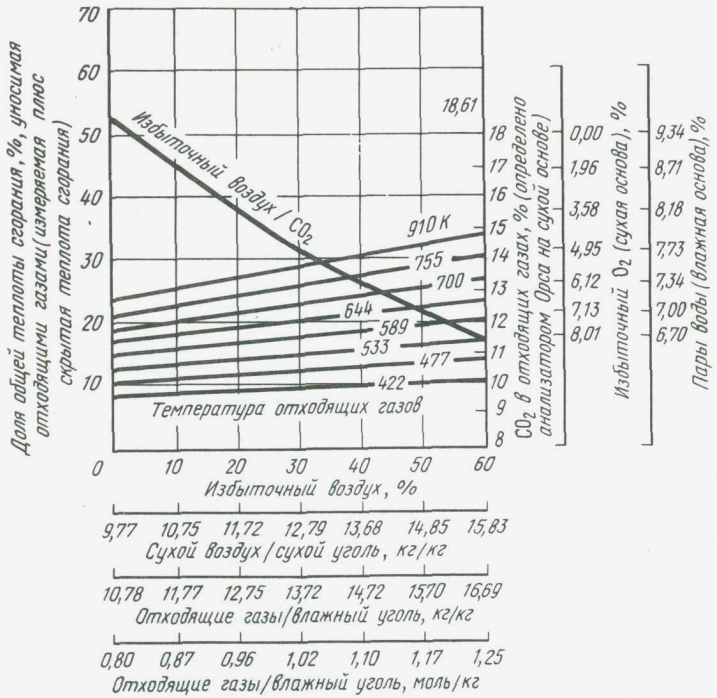


Рис. 1. Стехиометрический расчет для образца битуминозного угля [8]:

Расчет горения
Основан на (А) полном сгорании, (Б) 45,4 кг угля, как получено, (В) 30 600 Дж/кг, как получено
Температура плавления золы, К:

начало деформации	1500
размягчение	1700—1730
жидкость	1870

Приблизительный анализ

Связанный углерод	53
Летучие	
Зола	
Влажность	

Анализ на выходе, %

Углерод	73,22
Водород	4,68
Азот	1,35
Сера	1,21
Кислород	7,47
Зола	6,22

отношение воздуха к топливу обеспечивает полное сгорание, однако смешение никогда не бывает идеальным и для полного сгорания требуется избыточный воздух.

При увеличении избыточного воздуха уменьшается количество несгоревшего топлива и увеличивается эффективность сгорания, но при этом разбавляются и охлаждаются продукты горения (рис. 2). При этом, однако, имеется точка, за которой при дальнейшем увеличении избытка воздуха теряется с отходящими газами

больше тепла, чем создается за счет высвобождения при сгорании. Эта точка называется *точкой максимальной общей тепловой эффективности.*

Некоторые промышленные газовые горелки могут обеспечить полное сгорание при избытке воздуха 0—10 %. Жидкое топливо, которое труднее смешать с воздухом, требует избытка воздуха 3—20 %. Для экономичного сжигания угля требуется избыток в 10—50 %, и все же часть несгоревшего угля остается в золе. Типичные значения избытка воздуха, используемые в процессах сжигания, приведены в табл. 4.

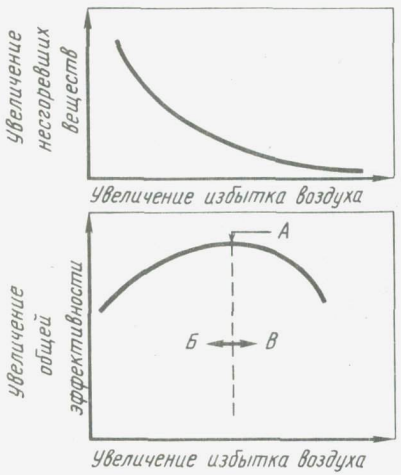


Рис. 2. Влияние избытка воздуха на эффективность сгорания [9]:
А — максимальная общая эффективность; *Б* — слишком большие потери топлива; *В* — слишком большие потери тепла

Топливо и кислород могут быть перемешаны либо предварительно, либо непосредственно перед сжиганием в горелке. В большинстве случаев при производстве тепла используют смешение в горелке. В случаях, требующих точного соблюдения условий или стехиометрии, прибегают к предварительному смешению. Сжигание с предварительным смешением называют *гидроксилированием*, оно характеризуется малым голубым пламенем со слабым свечением или без него. При сжигании со смешением в горелке происходит термическое расщепление топлива; пламя желтое, светящееся. Иногда в технологии сжигания используют смешение с воздухом в две стадии, подмешивание первичного воздуха и смешение со вторичным воздухом. При большом количестве первичного воздуха получается короткое голубое пламя, а при малом количестве первичного воздуха — длинное светящееся пламя.

2.4. Эффективность топлива

Эффективность сгорания любого топлива оценивается отношением количества тепла, получаемого в пригодном для использования виде (например, в виде пара или горячей воды), к общему тепловыделению. Ряды теплообменных трубок обеспечивают конвективный отвод тепла. Тепло отводится также излучением, в основном в зоне пламени, и теплопроводностью. Для отвода тепла перед выбросом газообразных продуктов сгорания используют котлы многоходовых систем, многочисленные трубчатые и другие теплообменники. На рис. 3 и 4 отражены сложность котельной,

работающей на пылевидном угле, а также отношение отведенного тепла к поверхности теплообмена.

Эффективность топлива в котельных системах составляет от 80 до 90 % в зависимости от типа оборудования, нагрузки на си-

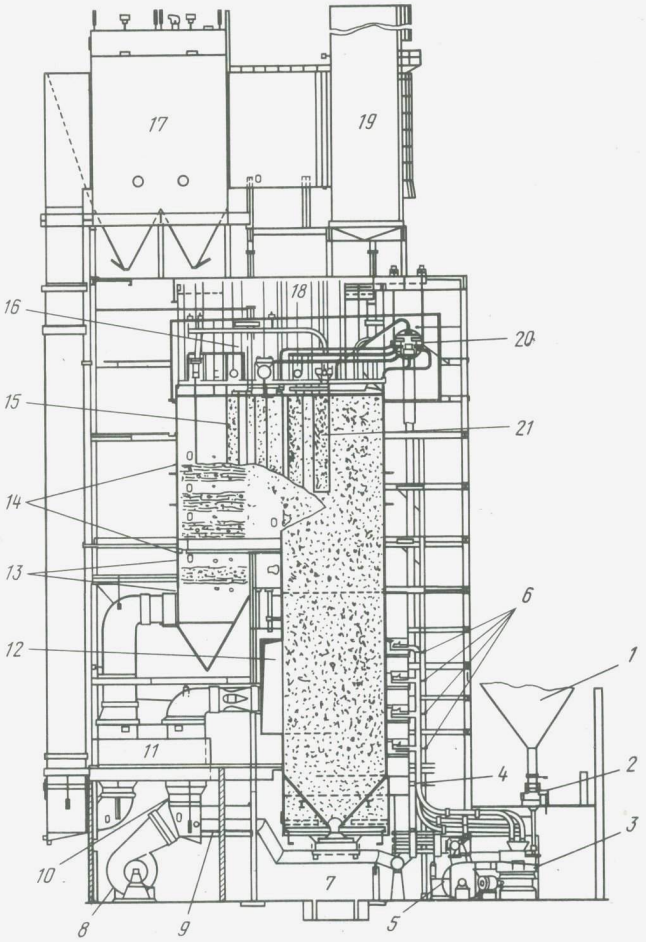


Рис. 3. Типичная организация поверхности теплообмена в котельной, работающей на распыленном угле [11]:

1 — угольные бункеры; *2* — питатели; *3* — измельчители; *4* — первичный воздуховод; *5* — первичный воздушный вентилятор; *6* — горелки; *7* — бункер для золы; *8* — вентилятор форсированного дутья; *9* — дополнительный воздуховод; *10* — воздухоподогреватель с паровой спиралью; *11* — воздухоподогреватель; *12* — воздушная коробка; *13* — экономайзер; *14* — первичный перегреватель; *15* — подвесной перегреватель; *16* — предохранительный полок; *17* — электрофильтр; *18* — змеевик для регулирования температуры; *19* — труба; *20* — паровой барабан; *21* — вторичный перегреватель

стему, избыточного воздуха, отношения топлива к воздуху, наличия течей в газоходах и котле, типа оборудования для улавливания загрязнений, состояния вентилятора и множества других факторов. Котлы типичных для энергетики размеров могут рабо-

тать в оптимальном режиме с эффективностью 85—90 %. Коммунальные котельные превращают в полезное тепло около 80 % теплоты сгорания топлива. Тепловая эффективность котельной может быть рассчитана по уравнению [13]:

$$\text{Эффективность} = [W_1 (H_1 - h_1) + W_2 (H_2 - h_2)/C] \cdot 100\ \%,$$

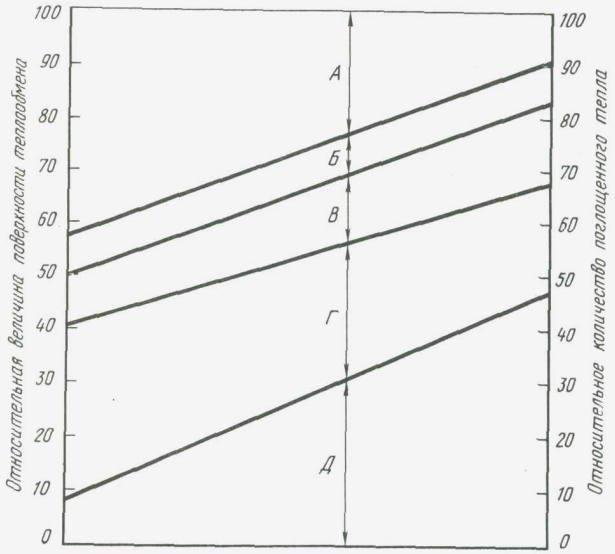


Рис. 4. Относительные количества поверхности теплообмена и поглощенного тепла [12]: *А* — подогреватель воздуха; *Б* — экономайзер; *В* — перегреватель; *Г* — котел; *Д* — водяная рубашка топки

где W_1 — фактическая производительность по пару, кг/ч; W_2 — фактическое количество перегреваемого пара, кг/ч; C — полная теплота сгорания топлива, Дж/ч; H_1 — энтальпия первичного пара, Дж/кг; H_2 — энтальпия перегретого пара, если есть перегрев, Дж/кг; h_1 — энтальпия поступающей в котел воды, Дж/кг; h_2 — энтальпия пара, поступающего в перегреватель при наличии такового, Дж/кг.

3. ТОПОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА

3.1. Типы котлов

Классификация котлов основана на конфигурации поверхности теплообмена. Существуют три основных типа: водотрубные, огнетрубные и чугунные. Водо- и огнетрубные котлы используют в самых различных случаях — от производства технологического пара до получения отопительного тепла, хотя водотрубные котлы бывают больших размеров. Чугунные котлы, которые наиболее сильно ограничены по размеру, обычно используют для отопления.

3.1.1. Водотрубные котлы

Водотрубный котел имеет теплообменные трубки, которые связывают заполненный водой барабан с барабаном, из которого отбирается пар. На рис. 5 приведена упрощенная схема водотрубного котла. Горячие газы, образующиеся при сгорании, контактируют с внешней поверхностью теплообменных трубок, а следовательно, с котельной водой и паром, находящимися в трубках. Эти котлы могут генерировать пар высокого давления и высокой температуры. Их можно приобрести в разобранном или смонтированном виде. В собранном виде поставляются котлы производитель-

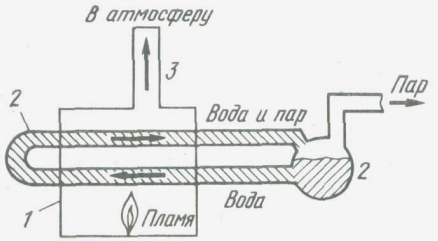


Рис. 5. Упрощенная схема водотрубного котла [2]:
1 — топка; *2* — котел; *3* — труба

ностью 4000—10 000 кг пара в 1 ч. Котлы большей производительности монтируют на месте. Эти котлы могут работать на любом топливе.

Для угольных водотрубных котлов предусматривают механические топки; можно работать и на распыленном угле. В механической топке система подачи угля и транспортирует его, и образует колосниковую решетку, на которой происходит горение. Механические топки обычно используют в котельных производительностью по теплу не более $6{,}36 \cdot 10^{11}$ Дж/ч. В котельных, работающих на распыленном угле, уголь измельчается до консистенции порошка талька и пневматически инжектируется в топку, где он сжигается в суспензированном виде. Максимальная производительность индивидуальной горелки в рассматриваемых котельных составляет $1{,}75 \cdot 10^{11}$ Дж/ч; можно использовать до 70 горелок, хотя обычно число горелок составляет 16—30.

Водотрубные котлы с механическими топками классифицируют по способу подачи угля: с нижней подачей, с верхней подачей и шпредерные. Существует много разновидностей ретортных топок с нижней подачей, в которые уголь подается горизонтально или под действием силы тяжести, зола удаляется в конце или сбоку; различно число реторт. Такие топки лучше всего приспособлены для битуминозных углей и могут обеспечить производительность по пару до 160 000 кг/ч. Топки с верхней подачей могут иметь бесконечную ленту, систему цепей или колосников, которые движутся через зону горения, перемещая уголь. Зола удаляется с дальнего края колосников. В топках с цепными или движущимися колосниками можно использовать топливо всех видов; производительность по пару составляет до 120 000 кг/ч.

В шпредерных топках совмещается горение во взвешенном состоянии с горением тонкого слоя угля на колосниках. Питатель распределяет уголь по колосниковой решетке, а принудительная тяга обеспечивает подвод воздуха снизу и сверху колосников. Производительность котельных со шпредерными топками достигает 160 тыс. кг/ч.

3.1.2. Огнетрубные котлы

В огнетрубных котлах теплообменные трубы окружены водяным резервуаром. Упрощенная схема приведена на рис. 6. Водяной резервуар поглощает тепло через оболочку и стенки труб, образуя больше пара, чем котел в виде простой оболочки. У большинства огнетрубных котлов камера сгорания окружена стенками котла. У других моделей оболочка котла и камера сгорания разделены.

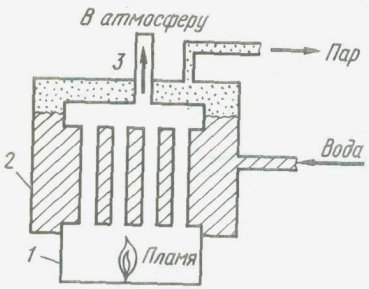


Рис. 6. Упрощенная схема огнетрубного котла [3]:
1 — топка; *2* — котел; *3* — труба

В котлах с внутренними камерами сгорания достигается более хорошая циркуляция воды и обеспечивается более легкое удаление золы. Огнетрубные котлы подвержены разрушению при больших колебаниях производительности пара, поэтому их обычно используют, когда нагрузка относительно постоянна. Производительность таких котлов достигает $2{,}1 \cdot 10^9$ Дж/ч.

Существует шесть основных конфигураций огнеупорных котлов: горизонтальный с возвратной трубой, шотландский морской, вертикальный, паровозный, с короткой камерой сгорания и компактный. Наиболее часто применяются котлы с возвратной трубой, шотландские морские и вертикальные.

Котел с возвратной трубой содержит теплообменные трубы, которые ориентированы горизонтально. Механизм зажигания топлива размещен на одном конце, а вся топка расположена на роликах или подвесах, что позволяет менять ее размер. Продукты сгорания многократно проходят через водную среду. Диапазон производительности этих котлов составляет ориентировочно $(0{,}5—21) \cdot 10^9$ Дж/ч. В системах меньших размеров продукты сгорания дважды проходят через систему; в больших устройствах — четырежды. Эти котлы могут работать на всех типах топлива, но использование угля может вызывать образование окалины и ошлакование.

Морские шотландские котлы имеют малый размер и транспортабельны; камера сгорания находится внутри их. Производительность достигает $1{,}3 \cdot 10^{10}$ Дж/ч. Эти котлы также могут работать на всех видах топлива, а использование угля также может вызвать образование окалины и ошлакование.

Вертикальные котлы имеют дымогарные трубы, направленные прямо вверх от расположенной внизу охлаждаемой водой топки. Камера сгорания находится внутри этих устройств; они транспортабельны и имеют производительность до $2{,}6 \cdot 10^9$ Дж/ч. Вертикальные котлы могут работать на любом топливе.

3.1.3. Чугунные котлы

Чугунные котлы состоят из нескольких вертикальных секций. Вода входит в каждую секцию снизу; пар или горячая вода выходит сверху. Продукты сгорания проходят через систему труб в каждой секции, причем тепло передается от продуктов сгорания воде. Чугунные котлы используют для получения пара низкого давления или горячей воды. Производительность определяется числом секций и достигает в среднем $1{,}5 \cdot 10^{10}$ Дж/ч. Эти котлы требуют небольшого ухода, легко переносят перегрузки, импульсные нагрузки. Однако вертикальные секции имеют тенденцию к деформациям, которые приводят к утечке продуктов сгорания в местах соединений.

Малые чугунные котлы, используемые для отопления домов, обычно имеют топку, пронизанную дымоходами и окруженную водяным резервуаром. Тепло передается от газов воде, проходя через эти дымоходы.

4. ИСТОЧНИКИ ВЫБРОСОВ

Ниже приведены оценки выбросов дисперсных загрязнителей (числитель) и диоксида серы (знаменатель), распределенные по группам котельных и типам топлив, по состоянию на 1978 г. [1], тыс. т:

Энергетика:		Отопление учреждений:	
уголь	2 600/17 500	уголь	20/40
нефть	150/1 900	нефть	70/990
газ	10/0	газ	10/0
Промышленность:		Отопление жилищ:	
уголь	770/2 080	уголь	20/70
нефть	100/1 270	нефть	20/240
газ	40/0	газ	30/0
другое топливо	310/170		

Уголь дает наибольший вклад в выбросы дисперсных загрязнителей и оксидов серы. Современные тенденции к изменению топливного баланса приведут к росту доли используемого угля.

4.1. Твердые топлива

Уголь является преобладающим топливом, сжигаемым в топках. Твердые топлива других видов специфичны для отраслей промышленности и представляют побочные продукты или отходы

промышленных процессов. Так, бумажные фабрики дают отходы в виде древесной коры, которая сжигается для получения тепла и уменьшения количества твердых отходов.

4.1.1. Состав выбросов

Сжигание твердого топлива приводит к образованию дисперсных и нескольких типов газообразных загрязнителей. Дисперсные продукты также увлекаются воздухом при переработке и хранении твердых топлив.

4.1.1.1. Загрязнители, возникающие в процессе горения [2]. При горении угля образуются частицы, состоящие в основном из углерода, диоксида кремния, оксида алюминия, оксида железа, серы и органических загрязнителей. В виде следов присутствуют различные другие элементы. Распределение частиц по размерам и количество дисперсных выбросов зависят от характеристик угля и типа котельной. Газообразные выбросы включают диоксид серы, оксид углерода, углеводороды и оксиды железа.

4.1.1.2. Механическая пыль. Пыль может выдуваться при нескольких типах операций, которые выполняются на работающей на угле электростанции. Уголь разгружают с использованием ленточных конвейеров, питаемых из бункеров. Выдувание происходит при разгрузке из-за герметизации разгрузочного оборудования. На некоторых электростанциях бункера засыпают черпачными элеваторами, которые обычно открыты и пылят. Пыление угольных куч происходит вследствие ветровой эрозии. Оно может происходить возле угольных куч, а также при разгрузке и погрузке угля. Другими источниками пыления являются транспортировка угля между различными точками на электростанции ленточными конвейерами, а также удаление и складирование летучей и топочной золы.

4.1.2. Интенсивность выбросов

В табл. 5 приведены коэффициенты выбросов при сжигании твердых топлив без учета улавливания. В выбросах дисперсных продуктов учитываются летучая зола и несгоревший углерод.

Выбросы диоксида серы без учета улавливания рассчитаны на основе предположения об окислении 95 % серы, присутствующей в топливе. Остающиеся 5 % серы уносятся с летучей золой и связываются в топочной золе.

Выбросы оксидов азота обусловлены высокотемпературной реакцией между атмосферным азотом и кислородом в зоне горения и частичным сгоранием соединений азота, присутствующих в топливе. Главные факторы, влияющие на образование оксидов азота, — температура пламени и температура в топке, продолжительность пребывания газовой смеси при температуре пламени, скорость охлаждения продуктов сгорания, количество избыточного воздуха.

ТАБЛИЦА 5

ВЫХОД ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ. ПРИ ОТСУТСТВИИ УЛАВЛИВАНИЯ ВЫБРОСОВ [4], кг/т

Мощность топки, МВт/ч	Выход частиц	Диоксид серы	Оксид углерода	Углеводороды	Оксиды азота	Альдегиды
Битуминозный уголь						
>30 *1						
Распыленный:						
в общем	7,3T *2	17C	0,454	1,37	8,165	0,0026
жидкое золоудаление	5,9T	17C	0,454	1,37	13,6	0,0026
сухое золоудаление	7,7T	17C	0,454	1,37	8,165	0,0026
циклонные топки	0,9T	17C	0,454	1,37	24,9	0,0026
3—30 *3						
Топка с шурующим устройством	5,9T	17C	0,91	0,454	6,8	0,0026
<3 *4						
Топки с нижней подачей	0,9T	17C	4,54	1,37	2,72	0,0026
Ручные топки	9,1	17C	44,9	9,07	1,37	0,0026
Антрацит						
Распыленный	7,7T	17C	0,454	Следы	8,165	
Конвейерная решетка	0,45T	17C	0,454	Следы	4,54	
Ручные топки	4,54	17C	40,8	1,13	1,37	
Лигнит						
Распыленный	3,2T	13,6C	0,454	0,45	6,35 или 3,6 **	
Циклонные топки	2,7T	13,6C	0,454	0,45	7,7	
Другие топки	1,36T	13,6C	0,91	0,454	2,7	
Топки с шурующим устройством	3,2T	13,6C	0,91	0,454	2,7	
Топливо других видов						
Древесная кора с повторным вдуванием золы	34	0,68	0,9—27,2	0,9—32	4,54	
То же, без вдува золы	22,7	0,68	0,9—27,2	0,9—32	4,54	
Смесь дров и коры с повторным вдувом золы	20,4	0,68	0,9—27,2	0,9—32	4,54	
То же, без вдува золы	13,6	0,68	0,9—27,2	0,9—32	4,54	
Дрова	2,7—6,8	0,68	0,9—27,2	0,9—32	4,54	
Тростниковый жмых	7,3	Следы	—	—	0,544	
Домашние камины:						
дрова	0,91	0	544	2,27	0,454	
уголь	1,37	16,3C	408	9,07	1,37	

*1 Энергетические и большие промышленные котельные.

*2 Буквы T и C означают содержание золы и серы в топливе (%). Для получения выхода необходимо умножить содержание на коэффициент, приведенный в таблице.

*3 Большие коммунальные и промышленные котельные.

*4 Отопление домов.

** Необходимо использовать значение 6,35 для топок с подачей топлива с фронтальной стенки с горизонтально противоположной стенки и 3,6 для топок с тангенциальной подачей топлива.

Эффективность горения обусловливает содержание оксида углерода и углеводородов в отходящих газах. Горение, которое дает мало оксида углерода и углеводородов, требует высоких турбулентности, температуры и адекватного времени протекания реакции. Поэтому для минимизации выбросов необходим тщательный контроль избытка воздуха, высокая температура горения, конструкция топки, обеспечивающая тесный контакт топлива с воздухом.

4.2. Жидкие топлива

Отогнанная топливная нефть (топливная нефть 1-го и 2-го сорта) используется в основном в коммунальных и малых промышленных котельных, где необходимы легкость эксплуатации и сжигания. Нефтяные остатки (топливная нефть сортов 4, 5 и 6) используются в энергетике и больших промышленных котельных.

4.2.1. Состав выбросов

Отогнанное нефтяное топливо более летуче и менее вязко, чем нефтяные остатки. Оно также чище, отличается пренебрежимо малым содержанием золы и соединений азота, содержит менее 0,3 % S (по массе). Более тяжелые нефтяные остатки необходимо нагревать перед перекачкой и распылением. Нефтяные остатки содержат значительные количества золы, азота и серы.

4.2.2. Интенсивность выбросов

В табл. 6 приведены коэффициенты выбросов дисперсных и газообразных загрязнителей при сжигании нефти. Из нефтяных остатков сорта 4 и 5 отличаются от сорта 6 меньшим количеством дисперсных загрязнителей. Для котельных, использующих нефтяные остатки сорта 6, выброс дисперсной фазы в среднем представляет функцию содержания серы в нефти.

Нагрузка на котельные, где используются нефтяные остатки сорта 6, также влияет на количество дисперсных выбросов. В условиях малой нагрузки дисперсные выбросы могут быть уменьшены на 30—40 % для энергетических котельных и на 60 % для малых промышленных и коммунальных котельных. При слишком малых нагрузках невозможно обеспечить соответствующие условия горения, и количество дисперсных выбросов может резко возрасти. Любые обстоятельства, препятствующие нормальной работе котельной, ведут к увеличению дисперсных выбросов.

Общий выброс диоксида серы почти полностью зависит от содержания серы в топливе и не зависит от конструкции горелок, размера котла, сорта сжигаемого топлива. В среднем более 95 % S превращается в диоксид, причем 1—3 % ее окисляется до серного ангидрида, который быстро реагирует с водяным паром (и в воздухе, и в отходящих газах), образуя туман серной кислоты.

ТАБЛИЦА 6

ВЫХОД АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СЖИГАНИИ ТОПЛИВНОЙ НЕФТИ

Загрязняющие вещества	Выход загрязняющих веществ, кг/т, при работе котельных *1			
	энергетических	промышленных и коммерческих домовых		
	остаточная нефть	остаточная нефть	перегнанная нефть	перегнанная нефть
Аэрозоли	*2	*2	0,1	0,125
Диоксид серы *3	15,7C	15,7C	14,2C	14,2C
Триоксид серы *3	0,2C	0,2C	0,2C	0,2C
Моноксид углерода *4	0,5	0,5	0,5	0,5
Углеводороды *5 (сумма, как CH_4)	0,1	0,1	0,1	0,1
Оксиды азота (сумма, как NO_2)	10,5 (5) *6	6,0 *7	2,2	1,8

*1 Котельные грубо классифицируют по их производительности, МВт:

энергетические	>75
промышленные котельные	>4,5, но <75
коммерческие котельные	>0,15, но <4,5
домовые котельные	4,5

*2 Выход аэрозолей при сжигании остаточной нефти лучше всего оценивать по сорту нефти и содержанию серы, используя следующие формулы:

нефть сорта 6 : 1C + 0,3 кг/м³;
» » 5 : 1 кг/м³;
» » 4 : 0,7 кг/м³.

*3 C — содержание серы в нефти, % (по массе).

*4 Выбросы моноксида углерода могут возрастать в 10—100 раз, если топка плохо работает или плохо обслуживается.

*5 Выбросы углеводородов обычно пренебрежимо малы, если только котельная работает нормально. При плохой работе выброс углеводородов может возрастать на несколько порядков.

*6 Следует использовать значение 5,0 кг/м³ для топок с тангенциальной подачей топлива и 10,5 кг/м³ для всех остальных при полной нагрузке и нормальном 15 %-ном избытке воздуха. При уменьшенной нагрузке выброс NO_x возрастает на 0,5—1 % на каждый процент уменьшения нагрузки.

*7 Выброс оксидов азота (кг/м³) при сжигании остаточной нефти в промышленных и коммерческих котельных сильно зависит от содержания азота в топливе и может быть более точно учтен с помощью эмпирического соотношения:

$$\text{Выброс} = 2{,}2 + 40N^2,$$

где N — содержание азота в нефти, % (по массе). Для нефтей с высоким содержанием азота следует использовать значение 12 кг/м³, когда $N > 0{,}5$ %.

Превращение азота топлива является более важным механизмом образования NO_x в котельных, где используются нефтяные остатки. Азот топлива вносит более 50 % вклада в образование NO_x (исключение составляют очень большие котельные с необычно высокими значениями максимальной температуры пламени или котельные, работающие на топливах с низким содержанием азота). В то же время термическое связывание азота определяет образование NO_x в котельных, работающих на отогнанной нефти, поскольку содержание азота в этих легких топливных нефтях

ничтожно. Поскольку котельные, работающие на отогнанной нефти обычно имеют малую производительность по теплу, количество термически образованных NO_x в этих котельных остается меньше, чем в больших системах. Выбросы оксидов азота из котельных, в которых топливо подается тангенциально, в среднем составляют только половину их количества, образующегося в котельных с горизонтальным питанием. Ограничение избытка воздуха, рециркуляция отходящих газов, постадийное сжигание или комбинация этих приемов могут уменьшить образования NO_x на 5—60 %.

При сжигании топливной нефти образуются лишь небольшие количества оксида углерода и углеводородов. Если система работает в неправильном режиме или неудовлетворительно обслуживается, то концентрации этих загрязнителей могут возрасти на несколько порядков. Это наиболее вероятно для небольших систем, которым не уделяется постоянного внимания.

4.3. Газообразные топлива

Основное газообразное топливо — природный газ. В различных камерах сгорания сжигают небольшие количества газового конденсата. Главный компонент природного газа — метан с переменной примесью этана и небольшими количествами азота, гелия и диоксида углерода. Газовый конденсат получают из нефти или газа, а также как побочный продукт отгонки бензина.

4.3.1. Состав отходящих газов

Отходящие газы при сжигании газа и газового конденсата содержат компоненты, аналогичные получающимся при сжигании нефти и угля, однако в значительно меньшем количестве.

4.3.2. Выход загрязняющих веществ

В табл. 7 и 8 приведены значения выхода загрязнений при сжигании природного газа и газового конденсата соответственно. Хотя природный газ рассматривается как относительно чистое топливо, при его сгорании могут образовываться некоторые загрязняющие вещества. При несоответствующих условиях, например, плохом смешении, недостатке воздуха и т. д., могут возникать большие количества дыма, оксида углерода и углеводородов. Более того, поскольку для обнаружения утечки газа к нему добавляют серусодержащий меркаптан, при сгорании образуется небольшое количество оксидов серы.

При горении природного газа в основном образуются оксиды азота. Их выход зависит от температуры в камере сгорания и скорости охлаждения продуктов реакции. Уровень выхода сильно меняется в зависимости от типа и размера установки, а также от нагрузки.

ТАБЛИЦА 7

ВЫХОД ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА [6]

Загрязняющие вещества	Электростанции, г/м³	Промышленные котельные, г/м³	Отопительные котельные, г/м³
Аэрозоли	0,08—0,24	0,08—0,24	0,08—0,24
Диоксид серы	0,01	0,01	0,01
Моноксид углерода	0,27	0,27	0,32
Углеводороды (как CH_4)	0,016	0,05	0,13
Оксиды азота	11 *1	1,9—3,7 *2	1,3—1,9 *3

*1 Для топок с тангенциальной подачей следует использовать значение 4,8 г/м³.
*2 Это типичное значение для многих промышленных котельных. Для больших промышленных котельных мощностью >30 МВт следует использовать значение, приведенное для электростанций.
*3 Следует использовать значение 1,3 г/м³ для дымовых котельных и 1,9 г/м³ для котельных и 1,9 г/м³ для коммерческих котельных.

ТАБЛИЦА 8

ВЫХОД ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ СЖИГАНИИ СЖИЖЕННОГО ГАЗА * [7]

Загрязняющие вещества	Промышленные котельные, кг/м³		Коммерческие и домовые котельные, кг/м³	
	бутан	пропан	бутан	пропан
Аэрозоли	0,18	0,17	0,19	0,18
Диоксид серы *2	0,033С	0,033С	0,033С	0,033С
Моноксид углерода	0,16	0,15	0,2	0,19
Углеводороды	0,03	0,03	0,08	0,07
Оксиды азота *3	1,21	1,12	0,8—1,2 *4	0,7—1,1 *4

*1 Выход загрязняющих веществ при сжигании сжиженного газа (кроме выхода диоксида серы) рассчитан с использованием той же градации по тепловой производительности, что и в случае природного газа.
*2 С — содержание серы, г/м³, в расчете на испаренный газ.
*3 В виде NO_2.
*4 Следует использовать наименьшее значение для домовых котельных и наибольшее — для коммерческих.

4.4. Факторы, влияющие на выход загрязнений

При нормальной работе котельных выброс загрязнений может быть сведен к минимуму, если обеспечены правильная эксплуатация и профилактика. Те условия эксплуатации, которые влияют на процесс горения, непосредственно влияют на образование загрязняющих веществ. Например, количество избыточного воздуха — главный фактор, влияющий на выбросы. Если воздух подается в количестве, меньшем оптимального, то топливо сгорает не полностью и увеличивается выход дисперсных загрязнений, так как возрастает количество (процентное) несгоревшего угле-

рода. Неадекватное количество избыточного воздуха также ведет к повышению выхода оксида углерода.

Эксплуатационные и профилактические процедуры зависят от типа котельной. Необходимо разработать правильные инструкции по эксплуатации и профилактике на основании рекомендаций поставщика котла и опыта эксплуатации котельной. Правильные режимы эксплуатации и профилактики обеспечат не только минимальные выбросы, но и высокую эффективность производства тепла.

5. СИСТЕМЫ УЛАВЛИВАНИЯ

5.1. Улавливание аэрозольных выбросов

Ниже рассматриваются следующие основные аппараты пылеулавливания: электрофильтры, тканевые фильтры, скрубберы и механические осадители.

5.1.1. Электрофильтры

5.1.1.1. Современное и перспективное использование. Традиционно в качестве средства улавливания в энергетике выбирали электрофильтры, однако в последние годы возросла конкуренция со стороны тканевых фильтров и мокрых скрубберов. Согласно недавно вышедшему стандарту на эксплуатацию новых предприятий, тканевые фильтры более экономичны по сравнению с электрофильтрами при содержании серы в угле менее 1 %, поскольку при высоком электрическом сопротивлении золы для ее улавливания требуются большие электрофильтры. На работу тканевых фильтров электрическая проводимость золы не влияет.

Электрофильтры обладают хорошей конкурентоспособностью как средство улавливания золы котельных, работающих на угле и дровах, особенно когда величина потоков превышает 23,5 м³/с.

5.1.1.2. Типы электрофильтров и их возможности. В сочетании с топочными устройствами используют электрофильтры двух основных типов: с электродами, натягиваемыми грузилами, и с жесткой рамой. В энергетике и промышленности преобладают электрофильтры с грузилами, однако электрофильтры с жесткими конструкциями поступают в энергетику в возрастающем количестве, особенно в котельные, работающие на низкосернистом угле запада США и требующие электрофильтров большего размера.

Электрофильтры делят на горячие и холодные. Горячие устанавливают до предварительного подогрева воздуха. Их широко использовали в энергетических котельных в 70-е годы благодаря высокой эффективности улавливания, которую они могут обеспечить при меньшей поверхности осаждения, чем холодные электрофильтры, вследствие меньшего сопротивления газа при высоких температурах (выше 588 К). Однако проблемы эксплуатации

и профилактики на многих котельных вынудили вернуться к холодным электрофильтрам.

Электрофильтры могут обеспечить эффективность улавливания более 99,5 % и, как показано на рис. 7, вполне эффективны при улавливании высокодисперсных частиц.

5.1.1.3. Усовершенствования конструкции. Внимание привлекают несколько усовершенствований: предварительная ионизация, пульсирующее питание, подготовка газового потока.

1. Предварительная ионизация. Исследовательским институтом электроэнергии испытывался электрофильтр этого типа,

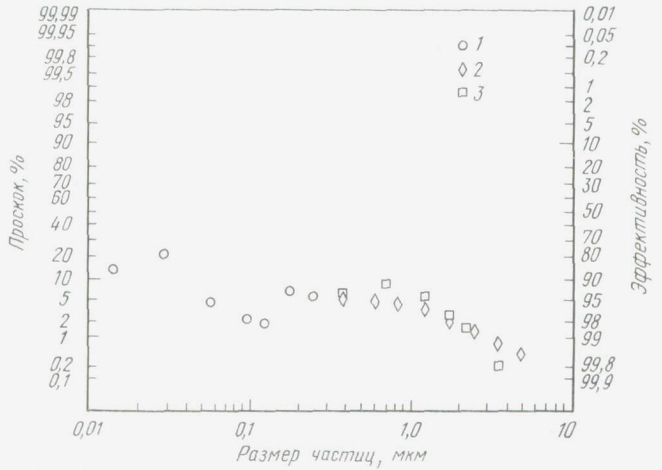


Рис. 7. Измеренная эффективность электрофильтра электростанции Gorgas of Alabama Co в функции размера частиц [3], способ измерения:

1 — диффузионный; *2* — инерционный; *3* — оптический

в котором зарядка летучей золы осуществляется до электрофильтра. Хотя испытания пилотной установки дали обнадеживающие результаты, пока неизвестно, окажется ли предварительная зарядка экономически выгодной.

2. Пульсирующее питание. Этот метод заключается в последовательном наложении коротких импульсов, напряжение которых превышает нормальное постоянное напряжение работы электрофильтра; при этом обеспечивается более равномерный коронный разряд. Это не новая идея, ее уже пробовали осуществить около 30 лет назад, однако потребность в улучшении улавливания пыли с высоким сопротивлением, прогресс в создании импульсных источников питания и возможность уменьшения размера электрофильтров при использовании импульсного питания возродили интерес к этому методу. Импульсные источники питания уже имеются на некоторых электрофильтрах, но опыт их эксплуатации еще недостаточен.

3. Подготовка газового потока. Такие химические соединения, как аммиак, диоксид серы, серная кислота и т. д., использовали для повышения качества работы электрофильтров в течение ряда лет. В настоящее время достигнут уровень, при котором ряд потребителей предусматривает применение этого приема для уменьшения размера электрофильтра. Это снижает стоимость оборудования, но ставит его работу в зависимость от наличия реагентов.

5.1.2. Тканевые фильтры

5.1.2.1. Современное использование и перспективы. Применение тканевых фильтров в электроэнергетике за последние годы возросло. Вероятно, в дальнейшем доля тканевых фильтров для

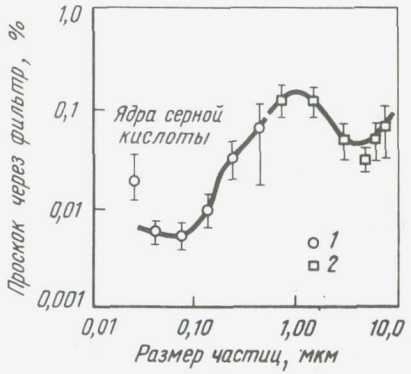


Рис. 8. Фракционный проскок через фильтр фирмы «Nucla» на станции мощностью 6 МВт. Опыт 14 ноября 1975 г. Без циклов очистки. Перепад давления 750 Па. Измерения в пределах одного стандартного отклонения. Плотность частиц 2,0 г/см³ [15]. Методы измерения: *1* — электрогранулометр; *2* — каскадный импактор

оборудования котельных электростанций, работающих на угле, будет увеличиваться постепенно, поскольку тенденция к использованию электрофильтров в котельных будет сохраняться, пока не будет накоплен опыт эксплуатации тканевых фильтров.

В промышленности тканевые фильтры используются более широко, однако возможно загорание в котельных, работающих на дровах (за исключением солесодержащего, подвергшегося сухой перегонке топлива); кроме того, тканевые фильтры не рекомендуются к применению в котельных, работающих на нефти вследствие забивания ткани липкими частицами.

5.1.2.2. Типы фильтров и их возможности. По способу очистки фильтры делят на три основных типа — с механическим встряхиванием, с очисткой обратным потоком и с очисткой импульсным потоком. В энергетике США используют исключительно фильтры с обратной продувкой, а в промышленности — фильтры всех типов.

Тканевые фильтры способны обеспечить очень высокую эффективность улавливания (>99,5 %) и являются наиболее эффективным средством улавливания высокодисперсных частиц. На рис. 8 приведены значения проскока в функции размера частиц для небольшого энергетического котла, работающего на угле.

5.1.3.1. Современное использование и перспективы. Скрубберы ограниченно применяются для улавливания дисперсной фазы в энергетике из-за высоких расходов на эксплуатацию и обслуживание, а также малой эффективности улавливания высокодисперсных частиц при не слишком больших перепадах давления по сравнению с электрофильтрами и тканевыми фильтрами. Скрубберы предпочитают устанавливать в качестве абсорберов для поглощения SO_2. Это свидетельствует об отсутствии перспектив расширения использования скрубберов в энергетике, хотя сохраняется некоторый интерес к использованию электрофильтров низкой эффективности (95 %) с последовательно установленными скрубберами для одновременного улавливания аэрозолей и диоксида серы.

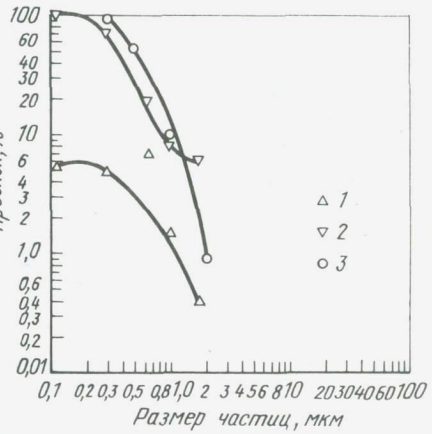


Рис. 9. Фракционная эффективность мокрых скрубберов по данным испытаний на различных котельных, работающих на угле [8]: *1* — котел TVA-Shawnee, скруббер UOP—TCA; *2* — котел TVA-Shawnee, скруббер Вентури фирмы «Chemico»; *3* — котел, работающий на угле, поток газов 170 м³/с, скруббер Вентури фирмы «Chemico»

В промышленности скрубберы более приемлемы благодаря их малому размеру, малой начальной стоимости и незначительным затратам на обслуживание. Разумные значения эффективности улавливания высокодисперсных частиц делают использование скрубберов целесообразным для бумажных и деревообрабатывающих предприятий.

5.1.3.2. Типы скрубберов и их возможности. Наиболее часто в сочетании с топками используют скрубберы с предварительным распылением, с распылом потоком воздуха, брызгальные и с подвижной насадкой; эффективность скрубберов зависит от перепада давления. Скрубберы Вентури могут обеспечивать общую эффективность 99 % при разумной эффективности по отношению к высокодисперсным частицам. Однако эффективность скрубберов несравненно ниже, чем электрофильтров и тканевых фильтров. Типичные кривые проскока в функции размера частиц для скрубберов Вентури, установленных в котельной, работающей на угле, приведены на рис. 9.

5.1.4. Механические осадители

5.1.4.1. Типы осадителей и их возможности. Механические осадители используют на некоторых электростанциях для предварительной очистки в сочетании с другими устройствами. Однако полагают, что в будущем не будет необходимости устанавливать на электростанциях эти малоэффективные устройства.

В промышленном секторе механические осадители можно применять там, где местные требования к выбросам не очень жестки

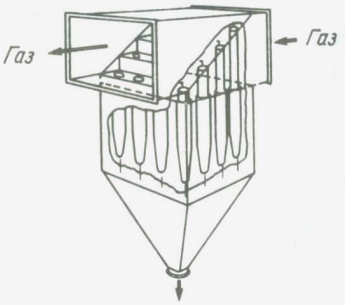


Рис. 10. Упрощенная схема мультициклона

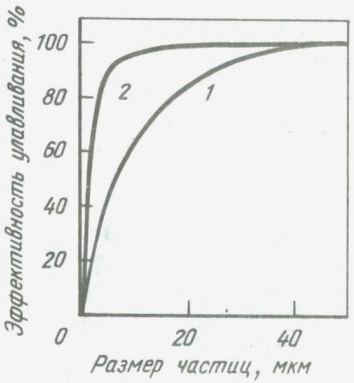


Рис. 11. Соотношение между размером частиц и эффективностью улавливания в циклонах:
1 — большой одиночный циклон; *2* — малые мультициклоны

(т. е. 0,12 кг на 1 ГДж или более), или как предосадители, а также для осаждения частиц шлака для предупреждения загорания перед другими системами улавливания. Макилвайн предсказывает долю рынка сбыта, приходившуюся в 1981 г. на механические осадители (включая фильтры с гранулированным слоем, равным 5 %).

5.1.4.2. Типы осадителей и их эффективность. Наиболее часто из механических коллекторов на топках используют мультициклоны типа, показанного на рис. 10. Их эффективность улавливания лежит в пределах 70—90 %; иногда с помощью мультициклонов, расположенных последовательно, достигают эффективности 95—96 %, если условия идеальны. Эффективность осаждения высокодисперсных частиц низка (рис. 11) как в одноступенчатых, так и в многоступенчатых механических осадителях.

5.2. Улавливание диоксида серы

5.2.1. Введение

Обессеривание отходящих газов (ООГ) стало основным средством ограничения выбросов SO_2 в США. В основном ООГ используется в электроэнергетике. Для улавливания SO_2 можно применять

и сухие и мокрые системы, однако в США как средство улавливания SO_2 в энергетике преобладают мокрые ООГ-системы.

Системы обессеривания отходящих газов подразделяют на две группы — дающие продукцию и дающие отходы, т. е. отделяются ли серусодержащие соединения от абсорбента в виде спутных продуктов или в виде отходов.

5.2.1.1. Мощность электростанций и ООГ-систем. На основании данных об обязательствах электростанций по вводу ООГ-систем можно ожидать, что к 1990 г. общее количество электростанций, оснащенных ими, возрастет до 26,5 %.

5.2.2. Характеристика процесса [14, 15]

5.2.2.1. Известковый процесс. Это мокрый процесс, дающий отходы при абсорбции SO_2 в виде щелочного шлама, образующегося из извести, циркулирующей в абсорбционной башне-скруббере. Известь реагирует с SO_2, содержащимся в отходящих газах. При взаимодействии образуются сульфит и сульфат кальция, которые отделяются с помощью отстойников и фильтров. Полученный шлам может быть химически стабилизирован с целью превращения в инертный материал, пригодный для смешивания с почвой, или слит в шламовые пруды, оборудованные средствами, предотвращающими загрязнение почвы и почвенных вод.

Эксплуатация известковых ООГ-систем на ряде энергетических котельных показала возможность удаления более 90 % исходного количества SO_2.

5.2.2.1а. Химия процесса. При абсорбции SO_2 распыленной жидкостью протекают следующие реакции:

$$SO_2\ (г) \rightarrow SO_2\ (р); \qquad (1)$$

$$SO_2\,(р) + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow HSO_3^+ + H^+; \qquad (2)$$

$$HSO_3^- \rightarrow H^+ + SO_3^{2-}. \qquad (3)$$

Известь в шламе вступает в следующие реакции:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca\ (OH)_2\ (тв); \qquad (4)$$

$$Ca\ (OH)_2\ (тв) \rightarrow Ca\ (OH)_2\ (р); \qquad (5)$$

$$Ca\ (OH)_2\ (р) \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-. \qquad (6)$$

Сульфит-ион, образующийся по реакции (3), соединяется с кальцием, образующимся по реакции (6), давая нерастворимый полугидрат сульфита кальция:

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + {}^1/_2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O. \qquad (7)$$

Кроме того, сульфит-ион в конечном итоге превращается в гипс по следующим реакциям:

$$SO_3^{2-} + {}^1/_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}; \qquad (8)$$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\ (тв). \qquad (9)$$

Количество извести, необходимое для процесса, и количество получаемого шлама рассчитывают на основе реакций (1)—(8). При чистоте извести 95 % и выполнении стехиометрии потребность в извести составляет 1,05 по массе от количества улавливаемого SO_2.

5.2.2.1б. Описание системы. Оборудование известковой ООГ-системы группируется по четырем следующим операциям.

Вымывание или абсорбция. Включает SO_2-скрубберы, танки и циркуляционные насосы.

Обработка отходящих газов. Включает входные и выходные газоходы, заслонки, перегреватели и вентилятор.

Обработка извести и приготовление шлама. Включает оборудование для разгрузки и хранения извести, оборудование для обработки извести и шлама, получения шлама.

Обработка шлама. Включает отстойник и фильтр, если используется для обезвоживания шлама, насос для шлама, оборудование для удаления шлама.

Схема типичной известковой ООГ-системы приведена на рис. 12.

Конкретные системы могут отличаться от показанной на рисунке в зависимости от характера электростанции и изготовителя системы.

5.2.2.1в. Отвод шлама. Переработка шлама, образующегося в ООГ-системах, может состоять из нескольких стадий. Поток постоянно подается из скруббера в шламовый контур. Поскольку этот поток содержит много воды (обычно около 90 %), требуется отделение жидкой фазы от твердой. Шлам, получающийся в ООГ-системе, тиксотропен.

Типичная схема переработки шлама включает седиментацию твердой фазы, обезвоживание, связывание и транспортировку для окончательного сброса. Для седиментации обычно используют отстойники; отделенная вода направляется обратно в скрубберный контур, частично обезвоженный шлам поступает на дальнейшее обезвоживание. Если для дальнейшего обезвоживания используются вакуумные фильтры, то обезвоженный кек содержит около 60 % твердого вещества.

Дальнейшее обезвоживание требует чрезмерного расхода энергии.

После вакуумной фильтрации кек переносится в танк, куда добавляются также реагенты, повышающие его устойчивость, и производится тщательное перемешивание. Этот процесс сводится к физической и химической стабилизации шлама, снижающей его потенциальную способность загрязнять окружающую среду и облегчающей дальнейшую работу с ним.

5.2.2.2. Известняковый ООГ-процесс. Обессеривание с помощью известняка имеет много общего с обессериванием с помощью извести. В известняковом процессе в качестве абсорбента исполь-

зуют известняковый шлам, так же как известковый шлам используют в известковом процессе. Однако в случае известняка требуется другое оборудование для подготовки суспензии. Имеются и другие отличия. Так, известняковый процесс требует большего отношения жидкость/газ из-за меньшей реакционной активности известняка по сравнению с известью. Точное значение отношения

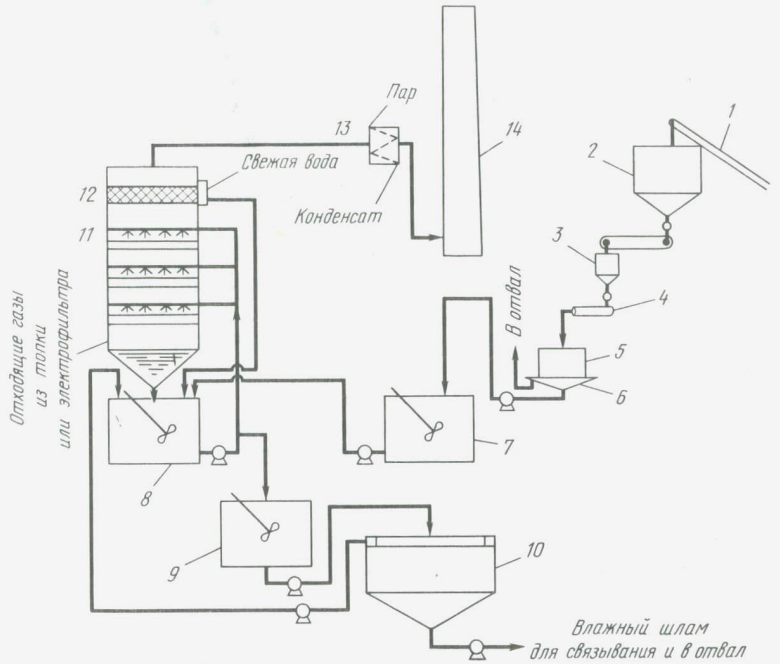


Рис. 12. Схема типичной известковой ООГ-системы:

1 — закрытый транспортер; *2* — бункер для складирования извести; *3* — рабочий бункер с известью; *4* — шнековый транспортер; *5* — подача свежих порций воды; *6* — гаситель; *7* — танк для свежего абсорбера; *8* — рециркуляционный танк; *9* — сбросной танк; *10* — осветлитель; *11* — абсорбер тарелочного типа; *12* — отбойник для брызг; *13* — перегреватель; *14* — труба

жидкость/газ зависит от требуемой степени улавливания SO_2, концентрации его в поступающем потоке, начального значения pH абсорбента и других параметров. Однако даже несмотря на эти различия сходство между обоими процессами настолько велико, что можно сконструировать единую систему для работы и на извести, и на известняке.

5.2.2.2а. Химия процесса. Химия известнякового процесса отличается от химии известкового только тем, что ион кальция, связывающий SO_2, высвобождается иначе. В известняковом процессе протекают следующие реакции:

$$CaCO_3\,(тв) \rightarrow CaCO_3\,(р); \qquad (10)$$

$$CaCO_3\,(р) \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}. \qquad (11)$$

Остальные реакции такие же, как в известковом процессе.

Содержащийся в отходящих газах SO_2 реагирует с водой, образуя сульфит-ион, который реагирует с ионом кальция, давая нерастворимый полугидрат сульфита кальция или гипс, как показывают реакции (7), (8) и (9) известкового процесса.

Шлам известнякового процесса содержит полугидрат сульфита кальция, карбонат кальция, гипс, примеси к известняку и избыток непрореагировавшего известняка. Точное соотношение между полугидратом сульфита кальция и гипса зависит от таких факторов, как концентрация SO_2 на входе, наличие избыточного кислорода, pH абсорбента. Поскольку шлам ООГ-процесса всегда представляет собой пасту на основе воды, массу связанной воды следует включать в общую массу шлама.

5.2.2.2б. О п и с а н и е с и с т е м ы. Большая часть аппаратов известняковой ООГ-системы аналогична аппаратам известкового процесса. Главное отличие заключается в системе подачи питания и приготовления абсорбента. В известняковом процессе исходный материал предварительно подвергается дополнительному измельчению. Хотя известняковая пыль с размером частиц менее 200 меш может быть приобретена в виде готового продукта и использована непосредственно для приготовления шлама-абсорбента, обычно этого избегают из-за высокой стоимости продукта. Поэтому известняковая ООГ-система в общем случае включает оборудование для измельчения.

Сырой известняк можно складировать в кучах без защиты от погоды. Благодаря возможности открытого складирования и более низкой цене, известняк можно запасать в больших количествах.

Эффективность системы удаления SO_2 зависит от стехиометрии подачи известняка до определенного предела, после которого увеличение количества известняка не влечет за собой повышения эффективности улавливания.

Приведенное выше описание известковой системы подходит и к известняковой. Имеется лишь различие в блоке приготовления абсорбента, что связано с различием свойств исходных материалов. В остальном, включая тип скруббера-абсорбера, обе системы в сущности одинаковы.

На рис. 13 приведена схема типичной известняковой ООГ-системы.

Конкретные системы могут быть несколько иными, что показано на схеме. Это зависит от характеристик электростанции и от изготовителя системы.

Поскольку реакционная способность известняка ниже, чем извести, могут различаться некоторые параметры процесса. Отношение жидкость/газ в случае известняковой системы выше и время пребывания шлама в танке больше по сравнению с известковой системой. Типичные значения отношения жидкость/газ для известняковой ООГ-системы, в которой в качестве абсорбера

используется башня с распылением суспензии, часто лежат в пределах 10—12,5 л/м³. Распылительные башни — обычный тип скрубберов в известняковых системах.

При меньших pH повышается степень использования известняка, однако снижается эффективность улавливания SO_2. Предложены некоторые конструкции, обеспечивающие большую гибкость благодаря многоступенчатой схеме процесса с поддержанием pH на разных уровнях в разных ступенях. Жидкость с ма-

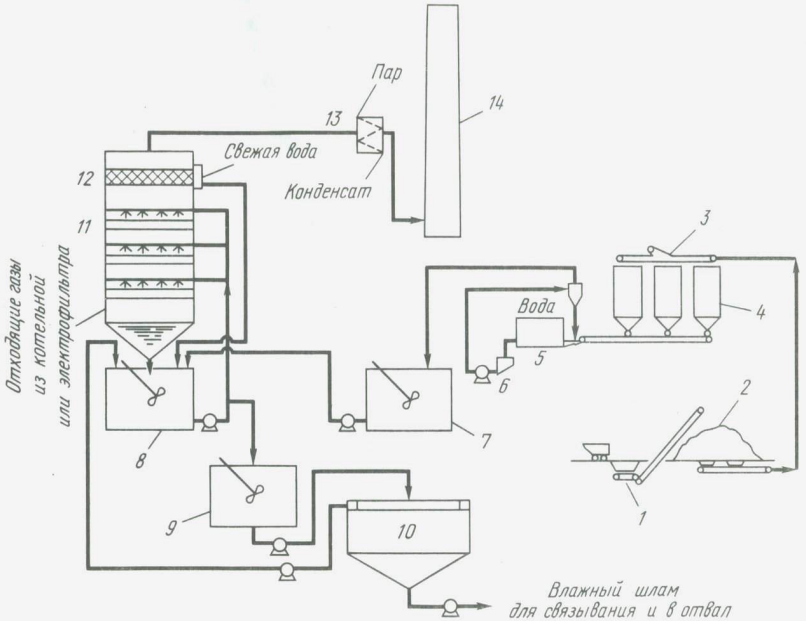


Рис. 13. Схема типичной известняковой ООГ-системы:

1 — бункера, конвейеры, транспортеры; *2* — известняк (запас в кучах); *3* — разгружающийся транспортер; *4* — известняковые бункера; *5* — шаровая мельница; *6* — зумпф-насос; *7* — танк для свежего абсорбента; *8* — рециркуляционный танк; *9* — сливной танк; *10* — осветлитель; *11* — абсорбер тарелочного типа; *12* — уловитель тумана; *13* — перегреватель; *14* — труба

лым pH контактирует с отходящими газами на начальной ступени, где удаляется часть SO_2 и завершается растворение известняка. Жидкость с высоким pH контактирует с газом на второй ступени, где завершается удаление SO_2. Жидкость, вытекающая из второй ступени, подается в первую. Свежая известняковая суспензия добавляется в контур второй ступени.

Конкретные испытания по удалению SO_2 показывают, что известняковые системы могут обеспечить эффективность улавли-

вания 90 % и выше и эксплуатироваться с достаточной надежностью 90 % времени работы и на низкосернистых, и на высокосернистых углях при хорошей конструкции и должном обслуживании.

5.2.2.2в. Добавки. Имеются две важные модификации процесса улавливания SO_2 с использованием кальция. В одной из них применяют смесь извести со щелочной летучей золой и в другой — смесь известняка со щелочной летучей золой. На некоторых электростанциях запада США в качестве первичного абсорбента SO_2 сумели использовать щелочные компоненты золы применяемых низкосернистых углей. В рассматриваемых модификациях известь или известняк используют как добавки для поддержания pH шлама на необходимом уровне. Химия процессов в этих процессах почти идентична соответствующей известковому и известняковому процессам и здесь не рассматривается.

В энергетических известковых и известняковых ООГ-системах были испытаны две важные добавки: адипиновая кислота и тиосульфат натрия. Было показано, что эти добавки уменьшают образование окалины, повышают эффективность удаления SO_2, минимизируют колебания pH при изменении концентрации SO_2 на входе. Эти добавки не получили пока широкого использования в ООГ-системах, но ожидается, что оно будет серьезно рассматриваться применительно к неблагополучным объектам. Еще одна важная добавка — оксид магния. Известь с оксидом магния оказалась отличным абсорбентом SO_2 в случае применения высокосернистого угля. Она дает наименьшее образование окалины при высокой эффективности улавливания SO_2. Эти технологические жидкости обладают большой буферностью, что отчасти объясняет минимальное образование накипи.

5.2.2.3. Двухщелочной процесс. Двухщелочная очистка — это непрямой известковый или известняковый процесс удаления SO_2 из отходящих газов, который позволяет в некоторой степени избежать образования окалины, с чем связано применение прямых известковых или известняковых процессов. При этом процессе SO_2 поглощается натриевым раствором в абсорбере, а затем раствор регенерируется в отдельной системе, взаимодействуя с кальциевым щелочным шламом. Регенерированный абсорбент рециркулируется в абсорбционный контур; смесь сульфита и сульфата кальция осаждается и удаляется.

5.2.2.3а. Химия процесса. Щелочный раствор, используемый для абсорбции SO_2, может содержать соединения калия, натрия или аммиака. В США в качестве абсорбента обычно используют раствор натриевой соли.

Основной абсорбент получают добавлением содовой золы (карбоната натрия) или каустика (гидроксида натрия) к воде. Несколько соединений натрия пригодно для взаимодействия с SO_2, включая карбонат, гидроксид и сульфит натрия. Первичными продуктами

реакции являются сульфит и бисульфит натрия. Ниже приведены главные реакции:

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O; \quad (12)$$

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2; \quad (13)$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NaHSO_3; \quad (14)$$

$$NaOH + SO_2 \rightarrow NaHSO_3. \quad (15)$$

SO_3, присутствующий в некотором количестве в газовом потоке, может реагировать с гидроксидом натрия по следующей реакции:

$$NaOH + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O. \quad (16)$$

В абсорбере и в меньшей степени в остальной системе часть сульфита окисляется по реакции:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4. \quad (17)$$

Сульфаты неактивны и не участвуют в дальнейшем удалении SO_2. Степень окисления зависит от содержания SO_2 и O_2 в отходящих газах, температуры в абсорбере и конструкции абсорбера. Например, при типичном избытке воздуха в котельной, работающей на высокосернистом угле, степень окисления составляет 10—15 % от уловленного SO_2.

После абсорбции SO_2 израсходованная жидкость подается в систему регенерации и реагирует с известью или известняком. Регенерация гашеной известью (гидроксидом кальция) протекает в несколько стадий. Гидроксид кальция реагирует с бисульфитом и сульфатом натрия в следующей последовательности:

$$2NaHSO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O \downarrow + {}^3/_2H_2O; \quad (18)$$

$$Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 + {}^1/_2H_2O \rightarrow 2NaOH + CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O \downarrow; \quad (19)$$

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow. \quad (20)$$

Осажденные соединения кальция (сульфит и сульфат) отделяют от регенерированной жидкости.

После отделения смеси сульфит-сульфат от регенерированной абсорбирующей жидкости требуются две дополнительные операции. Первая, необходимая во всех случаях, заключается в добавлении дополнительного количества натрия для восполнения небольшого его количества, теряемого с жидкими отходами. Натрий обычно добавляют в форме карбоната или гидрооксида. Вторая операция — снижение концентрации кальция в абсорбирующей жидкости для предупреждения образования окалины. Эта операция не всегда необходима, если концентрация кальция в возвращаемой жидкости мала. Однако если кальций присутствует в избытке, жесткость раствора должна быть уменьшена путем

добавления карбоната натрия. Кальций высаживается по следующей реакции:

$$Na_2CO_3 + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2Na^+. \quad (21)$$

Для достижения максимального удаления SO_2 при оптимальном расходе энергии в промышленности используют скрубберы различного типа, из которых наиболее распространены тарелочные и насадочные колонны. Обычно отношение жидкость/газ составляет 1,6—2,4 л/м³, перепад давления лежит в пределах 1,5—3,0 кПа, pH абсорбента — около 6,0.

Отходы, получаемые при двухщелочном процессе, практически те же, что получаются при известковом методе; перерабатывают их аналогичным образом.

Коррозия, эрозия и образование окалины не представляют серьезных проблем при двухщелочном процессе. Не предвидится никаких затруднений и с полномасштабными установками этого типа. Было показано, что двухщелочные системы могут работать при колеблющемся содержании SO_3 на входе.

5.2.2.4. Процесс Веллмана—Лорда. В этом процессе для абсорбции SO_2 используют водный раствор сульфита. При абсорбции SO_2 из газового потока образуется бисульфит натрия. Затем SO_2 отделяют отгонкой, и он образует концентрированный поток. Регенерированный абсорбент рециркулируется. Концентрированный поток, содержащий SO_2 и водяной пар, поступает в конденсатор, где бóльшая часть воды удаляется. В случае необходимости полученный поток SO_2 может быть подвергнут дальнейшей осушке в сернокислотной осушительной башне. Серный продукт из потока SO_2 может быть получен в виде жидкого SO_2, жидкого SO_3, серной кислоты или элементарной серы. Тип продукта определяется возможностями его потенциального использования, спросом на рынке, стоимостью транспортировки до потребителя.

5.2.2.4а. Химия процесса. При использовании систем сульфит/бисульфит натрия желательно улавливать летучую золу и другие дисперсные загрязняющие вещества до процесса абсорбции, чтобы снизить требования к очистке абсорбента и уменьшить потребность в добавках свежего абсорбента. Для удаления частиц можно применять электрофильтры, тканевые фильтры, мокрые скрубберы. Обычно газовый поток охлаждают до адиабатической температуры насыщения в мокром скруббере или в преднасытителе.

При поглощении SO_2 жидким абсорбентом протекают следующие реакции:

$$SO_2\,(г) \rightarrow SO_2\,(р); \quad (22)$$

$$SO_2\,(р) + H_2O \rightarrow H_2SO_3^- + H^+; \quad (23)$$

$$HSO_3 \rightarrow H^+ + O_3^{2-}. \quad (24)$$

Процесс удаления основан на химии буферной системы сульфит/бисульфит. После соответствующей предварительной обработки отходящие газы поступают в абсорбент, где они противотоком контактируют с раствором сульфита. Сульфит поглощает SO_2 и вступает с ним в реакцию, образуя более растворимый бисульфит [16].

Кислород и SO_3, содержащиеся в отходящих газах, также реагируют с сульфитом натрия, образуя нереакционноспособные сульфат и бисульфит. Присутствие этих соединений вынуждает уделять их из абсорбера, чтобы поддержать уровень реакционноспособного сульфата и уменьшить возможность образования окалины.

Главные химические реакции в абсорбере SO_2 — это абсорбция и окисление.

Абсорбция SO_2: диоксид и сульфит натрия реагируют, образуя бисульфит:

$$SO_2 + SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^-. \qquad (25)$$

Окисление: часть сульфита натрия окисляется до сульфата натрия:

$$SO_3^{2-} + SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}. \qquad (26)$$

При добавлениях свежих порций иона натрия карбонат натрия (сода) или гидроксид натрия (каустик) реагирует с бисульфатом натрия, обеспечивая регенерацию абсорбента SO_2 — сульфита натрия:

$$Na_2CO_3 + 2NaHSO_3 \rightarrow 2Na_2SO_3 + H_2O + CO_2\uparrow; \qquad (27)$$

$$NaOH + NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O. \qquad (28)$$

Если в качестве продукта должен быть получен концентрированный поток SO_2, то поток абсорбента регенерируется либо с использованием однокорпусных или двухкорпусных выпарных аппаратов, либо путем отгонки в вакууме или при атмосферном давлении. При регенерации щелочного абсорбента протекает следующая основная химическая реакция:

$$2NaHSO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_3 + H_2O\uparrow + SO_2\uparrow. \qquad (29)$$

Образующийся сульфат натрия должен удаляться примерно с той же интенсивностью, с которой он образуется, или его можно нейтрализовать и выбрасывать как безопасное вещество.

Поток концентрированного SO_2, выходящий из регенерационного аппарата можно использовать для получения серной кислоты, серы, жидкого SO_2 или комбинации этих продуктов, исходя из потребностей рынка.

5.2.2.4б. Описание системы. Сульфит-бисульфитную ООГ-систему можно рассматривать, приняв следующую последовательность операций:

— предварительная обработка отходящих газов;
— абсорбция SO_2;
— регенерация абсорбента;
— получение серного продукта;
— обработка раствора.

Для этих ООГ-систем важна эффективная предварительная обработка отходящих газов, поскольку уменьшение содержания дисперсных загрязнений ведет к снижению требований к регенерации и очистке. Отходящий газ, подлежащий обработке, отбирают при температуре около 420 К и пропускают через скруббер Вентури или предскруббер тарелочного типа, где газ охлаждается примерно до 330 К и увлажняется. В предскруббере достигается удовлетворительное охлаждение и увлажнение газа, однако улавливается меньше летучей золы и хлоридов. Образования окалины и забивания практически не происходит при использовании предскруббера и прозрачного абсорбента, а также при достаточной растворимости продукта абсорбции — бисульфата натрия, который более растворим, чем сульфит натрия.

С помощью хорошо сконструированного предскруббера можно удалить 99 % всех хлоридов из отходящих газов. Это должно помочь поддержать низкий уровень содержания хлоридов в жидкости-абсорбенте и снизить опасность коррозии под напряжением. После нейтрализации известью (если необходимо) уловленная предскруббером летучая зола и другие твердые вещества перекачиваются в отвал в виде 5 % шлама.

Адсорбция SO_2 в процессе Веллмана—Лорда осуществляется преимущественно в башенных тарелочных абсорберах. Увлажненный газ из предскруббера поднимается вверх по абсорбционной колонне, где он встречается с противотоком раствора абсорбента. При испытаниях системы Веллмана—Лорда эффективность удаления SO_2 составила более 90 %.

Поскольку на стадии регенерации образуется SO_2, возможно его превращение в различные серные продукты. Производство элементарной серы, осуществляемое на двух полномасштабных энергетических ООГ-системах, требует применения газа-восстановителя (например, метана или природного газа, сероводорода или оксида углерода).

Если попутным продуктом является серная кислота, то необходимо иметь рынок сбыта, чтобы ООГ-система могла работать.

Сульфат натрия в безводной форме (глауберова соль) непрерывно удаляют из регенерированного абсорбирующего раствора вакуумной кристаллизацией, а затем подготавливают для отвала или осушают для складирования и продажи. Сульфат натрия используют в бумажной промышленности или при производстве удобрений. Возможны и другие области применения.

5.2.2.5. Сухие процессы улавливания. Термин «сухой процесс улавливания» применяют для обозначения любых ООГ-процессов, непосредственно дающих сухие продукты.

Сухое удаление имеет различные преимущества перед удалением с помощью мокрых скрубберов. Системы сухого удаления не требуют оборудования для обработки шлама. Образование окалины и забивание — обычные проблемы, характерные для поверхностей раздела мокрое/сухое в мокрых скрубберах, при использовании установок для сухого удаления не возникают, поскольку со стенками контактирует только твердый продукт. Далее в мокрых системах часто приходиться использовать специальные конструкционные материалы и покрытия для предотвращения коррозии и эрозии, а емкости и газоходы сухих систем можно изготавливать из низкоуглеродистой стали. Установки для сухого улавливания требуют меньших затрат труда на обслуживание и быстро реагируют на колебания уровня содержания SO_2. Сухие системы работают при относительно малом перепаде давления на абсорбционных аппаратах и с меньшим расходом абсорбента, поэтому расходы на эксплуатацию меньше, чем при использовании мокрых систем, работающих с большими перепадами давления и расходами абсорбентов. Согласно оценкам, сухие системы потребляют только 25—50 % энергии, расходуемой в случае мокрых скрубберов. Наконец, сухие системы потребляют намного меньше воды и поэтому особенно целесообразны в районах с ограниченным водоснабжением.

Недостатки сухих систем удаления: более дорогие абсорбенты, возможность применения преимущественно при работе на малосернистых углях, отсутствие систем с доказанной экономической эффективностью. Большинство сухих систем находятся в стадии проектирования или постройки и предназначены для малосернистых углей с содержанием серы <1 %. Однако сообщается [17], что одна действующая промышленная установка обеспечивает 85 %-ное удаление SO_2 при сжигании угля с содержанием 3 % S. Поэтому сухие системы могут оказаться вполне применимыми при работе на высокосернистых углях, но это должно быть подтверждено большим опытом работы и исследованиями.

5.2.2.5а. Описание процесса. Сухие системы позволяют получать продукт, идущий на продажу, например, водный карбонатный процесс, или дают отходы, как например известковые системы.

В сухих ООГ-системах главного типа — распылительно-осушительных — газы, выходящие из системы предварительного подогрева воздуха с температурой 400—450 К, контактируют с раствором или суспензией щелочного материала в течение 5—10 с. Отходящий газ адиабатически увлажняется испаряющейся водой до температуры, отличающейся не более чем на 10 К от точки насыщения; находящиеся в жидкой фазе соли осаждаются, и твердая фаза высушивается (обычно до влажности, не превышающей 1 %). Твердые частицы потоком отходящих газов вместе с летучей золой выносятся из осушителя в пылеосадительный аппарат.

Реакция щелочного продукта с содержащимся в отходящих газах SO_2 происходит и в процессе осушки и вслед за ним. Механизмы реакций удаления SO_2 пока поняты плохо. Химические реакции идентичны тем, которые протекают в соответствующих процессах в мокрых скрубберах, т. е. известковом, содовом и т. д.

Обычно в качестве сорбентов применяют раствор карбоната натрия и суспензию извести. Раствор карбоната натрия обеспечивает более высокую степень удаления SO_2 при равных условиях — одинаковых температурах на входе и на выходе, содержании SO_2, стехиометрии абсорбента. Несмотря на это, известь во многих случаях предпочитают благодаря ее меньшей стоимости, а также потому, что продукты реакции нерастворимы в воде. Отношение жидкость/газ обычно лежит в пределах 0,03—0,05 л/м³. Стехиометрию сорбента можно изменять, увеличивая или уменьшая его концентрацию в растворе или в суспензии. По мере повышения стехиометрии абсорбента для увеличения степени улавливания начинают действовать два лимитирующих фактора. Во-первых, падает степень использования сорбента, в результате чего возрастают стоимость сорбента и стоимость захоронения отходов, отнесенные к количеству уловленной SO_2. Во-вторых, имеется верхний предел стехиометрии, который определяется растворимостью сорбента в растворе или максимально допустимой долей твердой фазы в суспензии.

Один из способов обхода этих ограничений заключается в рециркуляции сорбента, отбираемого либо из осадка в распылительном осушителе, либо из осадка в пылеосадительном аппарате. Этот прием повышает степень использования сорбента. Кроме того, при этом используются щелочные свойства золы.

Другой способ — работа распылительного осушителя при более низкой температуре на входе (более близкой к точке насыщения). Это увеличивает и время пребывания жидких капелек, и остаточную влажность сухого продукта. При приближении к точке насыщения быстро возрастают степень удаления SO_2 и степень использования сорбента.

На конструкцию распылительного осушителя может повлиять выбор типа пылеосадительного аппарата. Рукавные фильтры имеют дополнительное достоинство, состоящее в том, что непрореагировавшая щелочь в осадке на фильтре может реагировать с остаточным SO_2 в отходящих газах. По сообщениям некоторых разработчиков процесса, степень удаления SO_2 на поверхностях рукавов достигает 10 %. Недостатком использования рукавных осадителей является чувствительность фильтрующего материала к влажности, что заставляет поддерживать температуру на 10—15 К выше точки насыщения в целях предохранения рукавов. При использовании электрофильтров значительного улавливания SO_2 не обнаружено. Однако некоторые поставщики утверждают что электрофильтры менее чувствительны к конденсации и могут работать при температурах, близких к точке насыщения (<10 К),

что обеспечивает повышение эффективности работы распылительного осушителя.

Выбор типа сорбента, использование рециркуляции, применение байпасных линий для холодных или горячих газов, выбор пылеосадительного аппарата зависят от конкретных условий. Имеют значение вкусы поставщика и потребителя, требования к рабочим характеристикам системы и экономические факторы.

5.3. Улавливание оксидов азота

Наибольшие выбросы оксидов азота из всех стационарных источников дают энергетические котельные, работающие на ископаемом топливе. В 1977 г. их выбросы составили почти 55 % всех выбросов NO_x стационарных систем сжигания топлива и около 31 % общего выброса NO_x в США. В энергетике работающие на угле котельные дают более 80 % выбросов NO_x. Предполагается, что выбросы NO_x энергетическими котельными в будущем еще более возрастут в связи с предполагаемым строительством новых станций, работающих на угле. Для трех типов энергетических котельных, рассматриваемых здесь — с топками, работающими на распыленном угле, с топками, имеющими системы воздушного и механического удаления золы, а также с циклонными топками — характерны три различных фактора, влияющих на выход NO_x.

Образование NO_x в процессе горения обусловлено или термическим связыванием атмосферного азота, которое дает «термические NO_x», или превращением химически связанного азота, содержащегося в топливе и дающего «топливные NO_x». Относительные количества и важность того или иного пути образования NO_x зависят от типа используемого топлива. В котельных, работающих на угле, преобладают «топливные NO_x». Поэтому методы подавления выбросов NO_x в этом случае основаны на снижении образования «топливных NO_x», что зависит в основном от концентрации кислорода, а не от температуры.

Основные средства подавления выбросов NO_x энергетическими котельными заключаются в модификации процесса горения, обработке отходящих газов, обработке топлива. Среди этих трех средств наиболее эффективна модификация процесса горения. Ее широко используют; при этом обеспечивается умеренное — на 20—60 % — снижение выхода образующихся при горении NO_x. Чтобы обеспечить более высокие степени подавления выбросов, разрабатываются дополнительные средства — усовершенствованные топки и горелки, системы инжекции аммиака.

В работающих на угле котельных можно использовать несколько методов модификации процесса горения. Эти методы

включают сжигание при малом избытке воздуха; постадийное или нестехиометрическое сжигание, осуществляемое с использованием дополнительных горелок, надпламенного вдува или малоазотно-оксидных горелок; рециркуляцию отходящих газов; снижение скорости горения. Применять эти методы можно и каждый отдельно и в сочетании.

Из возможных средств обеспечения выполнения ужесточающихся стандартов на выбросы NO_x энергетическими котельными внимание привлекают два процесса обработки отходящих газов.

Exxon Corp. разработан и запатентован способ неселективного некаталитического восстановления NO_x инжекцией аммиака. Этот процесс был оценен как экономически эффективный для котельных, работающих на газе и нефти. Испытания опытно-промышленных установок выявили его эффективность и для энергетических котельных, работающих на угле. Недостатки метода — возможные выбросы аммиака и сужение диапазона рабочих температур.

Другой процесс обработки отходящих газов известен как селективное каталитическое восстановление. В принципе этот процесс подобен предыдущему, но использование катализатора уменьшает ограничения диапазона рабочих температур, связанные с некаталитическим восстановлением. Этот процесс используется коммерческими котельными, работающими на газе и нефти; в Японии процесс испытан в котельных, работающих на угле. Однако в США еще нет действующих установок. Потенциально селективное каталитическое восстановление можно применять совместно с методами модификации процесса горения в тех случаях, когда требуется высокая эффективность подавления выбросов NO_x.

В качестве методов модификации топлива предлагаются его замена другим, введение добавок, извлечение азота. Однако в настоящее время эти методы не представляются перспективными для подавления выбросов NO_x.

Некоторые конструкции топок и методы сжигания не позволяют использовать методы снижения выбросов NO_x. В циклонных топках происходит высокотурбулентное горение при высокой температуре пламени, иначе невозможно обеспечить полное сгорание и поддержать золу в расплавленном состоянии для удаления. Это способствует образованию NO_x, и любая попытка уменьшить выбросы ведет к существенному снижению производительности котельной и затрудняет удаление расплавленной золы. В расплавленном виде зола удаляется также в котельных, работающих на распыленном угле с воздушным золоудалением. В этом случае попытки снизить выход NO_x ведут к таким же последствиям, как и в случае циклонных топок.

Глава 16

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТОПЛИВА

1. ВВЕДЕНИЕ

В самом начале научно-технической революции, которая стала набирать темпы в семнадцатом веке, сжигали в основном уголь. В девятнадцатом и двадцатом веках перешли на сжигание нефти и природного газа. Без разработки этих минеральных топлив такой процесс не мог бы претендовать на название революции. Теперь мы настолько привыкли к наличию угля, нефти и газа, а также к ядерной энергии, что часто причисляем эти источники энергии вместе с гидроэлектроэнергией к традиционным.

И все же научно-техническая революция началась при наличии множества других источников энергии, например энергии воды, непосредственно преобразуемой в механическую, энергии мускульной силы животных, которых использовали для транспортировки, древесного угля для производства железа. И хотя эти источники энергии очень стары, их сейчас считают нетрадиционными.

В настоящем обсуждении мы будем рассматривать такие нетрадиционные источники энергии (иногда называемые альтернативными), которые связаны с горением. Сюда отнесены все горючие материалы (топлива), за исключением традиционных угля и нефти, а именно: некоторые плохо воспламеняющиеся виды ископаемых топлив, такие, как торф, бурый уголь, гудрон с песком, глинистый сланец, пропитанный нефтью, а также промышленные и сельскохозяйственные отходы и ряд синтетических топлив (например, спирты), которые могут быть изготовлены из множества видов традиционного и нетрадиционного сырья.

Значение нетрадиционного сырья в настоящем и будущем определяется возможностью заменять ими нефть и газ и в некоторых случаях эффективно избавляться от отходов; получаемая энергия при этом является побочным продуктом. Таким образом, при определении целесообразности использования нетрадиционных топлив могут учитываться различные источники энергии, различные методы ликвидации отходов и относительное воздействие на окружающую среду.

Сжигание нетрадиционных топлив часто приводит к выбросам в атмосферу и воду загрязняющих веществ и к получению нежелательных твердых отходов. При этом проблема загрязнения воздушного бассейна обычно представляется наиболее серьезной для окружающей среды. Проблемы, связанные с загрязнением водоемов воды и получением твердых отходов, часто вторичны и связаны с работой систем по очистке воздуха.

Потенциальные загрязнения атмосферы характерны для всех процессов горения, при этом не имеет значения, какое топливо сжигается — традиционное или нетрадиционное. Потенциал вы-

броса определяется прежде всего составом топлива, горючестью, а также конструкцией оборудования для сжигания. Фактические выбросы загрязняющих веществ в воздухе зависят также от эффективности оборудования, используемого для подавления выбросов.

2. ИСТОЧНИКИ НЕТРАДИЦИОННОГО ТОПЛИВА

Источники нетрадиционного топлива можно классифицировать следующим образом:

1. Твердые городские отходы. К ним относятся необработанный мусор для массового сжигания или мусор обработанный — после извлечения из него полезных материалов, таких, как металлы и стекло. Последнее топливо обычно называют очищенным мусорным топливом (ОМТ).

2. Отходы коммерческих и медицинских предприятий. Такие отходы в основном состоят из целлюлозных материалов (бумаги, картона), однако в них часто входят масла и другие пищевые отходы, а также пластики. Отходы, образующиеся в больницах и других клинических учреждениях, могут быть патогенными.

3. Сельскохозяйственные продукты и отходы. К ним относятся лес, отходы обработки древесины, отходы лесного хозяйства, отходы целлюлозно-бумажной промышленности, отходы, образующиеся на фермах, а также урожай культур, выращенных специально на топливо.

4. Водоросли и отходы морепродуктов. К ним относят отходы рыбообрабатывающей промышленности, а также водоросли, выращенные специально на топливо.

5. Водоочистные сооружения. Их отходами являются масла, шламы и твердые отходы.

6. Горючие промышленные отходы и отходы добывающей промышленности. Отходы составляют твердые вещества, жидкости и газы, как вредные, так и безвредные. Отработанные горючесмазочные материалы и растворители также относятся к этой группе.

7. Естественные минеральные источники углеродистых и углеводородных соединений. Имеются в виду вещества, отличные от природного газа, нефти и угля, а именно: торф, бурый уголь, глинистый сланец, пропитанный нефтью, а также гудрон с песком.

8. Синтетика. Топлива, полученные путем химических превращений (химическая реакция, микробиологическая конверсия, тепловая обработка) различного сырья из указанных выше источников, из традиционных топлив и из других содержащих углеводороды материалов, таких, как богатые углеводородами сельскохозяйственные продукты. Сюда относятся H_2, CO, древесный уголь, пиролитические топлива, синтетический природный газ (СПГ), метанол, этанол, газы, содержащие метан, а также другие продукты анаэробных превращений отходов, такие, как шлам водоочистных сооружений. К этой же категории можно отнести кокс, который изготовлен из угля для переработки железной руды или коксованием из нефти.

Термин биомасса иногда применяют ко всем материалам, содержащимся в группах 1—5, упомянутых выше, но классификация, предложенная здесь, представляется более полезной, если рассматривать сжигание и технологию очистки выбросов в атмосферу. Следует также отметить, что шламы водоочистных сооружений вряд ли можно считать топливом, поскольку энергия, получаемая в результате сжигания высушенного шлама, редко превышает энергию, необходимую для разделения его с водой и высушивания.

Нетрадиционные топлива, приемлемые для преобразования энергии, будут давать существенный вклад к 2000 г. Например, возможно, что твердые городские отходы дадут энергию, равную $2{,}11 \cdot 10^{18}$ Дж, или ~2 % всей энергии, необходимой США [1]; лесные отходы могут обеспечить энергией в $5{,}28 \cdot 10^{18}$ Дж, а культивирование лесных массивов с целью создания топливных запасов может дать до $42{,}2 \cdot 10^{18}$ Дж [2], хотя такое изменение топливного источника непременно вызовет серьезное увеличение воздушных загрязнений и другие проблемы. Более реалистические оценки будущих источников топлива показывают непрерывную зависимость от традиционных топлив и в то же время увеличивающуюся значимость нетрадиционных источников, что иллюстрируется следующими данными [3]:

	1977 г.	2000 г.
Жидкая нефть, добываемая в США	21,1	15,8
Импортируемая жидкая нефть	18,3	17,9
Газ, добываемый в США	20,1	9,5
Импортируемый газ	1,1	1,1
Уголь	13,7	33,7
Гидроэлектроэнергия	2,8	3,7
Ядерная энергия	2,8	11,6
Другие источники энергии		
Лес	—	4,2
Отходы сельского хозяйства		0,74
Твердые городские отходы		1,1
Другие		0,84
Всего других источников энергии	1,9	6,9
Итого	81,9	100,1

С увеличением использования угля возрастает потребление более низкосортных его видов, таких, как лигнит. Кроме того, следует ожидать конверсии некоторого количества угля в жидкое и газообразное топливо, однако маловероятно, что это станет существенным энергетическим фактором в ближайшем будущем.

3. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОПЛИВА

Существует тенденция приспосабливать нетрадиционные топлива для использования в системах, предназначенных для сжигания традиционных, например в котельных, работающих на нефти или

угле. Причин для такого подхода несколько: указанные традиционные устройства в течение многих лет эксплуатации показали практичность конструкции и режимов работы; можно переоборудовать существующие устройства и приобретать готовое оборудование; имеются преимущества, обусловленные тем, что на одних и тех же установках можно сжигать одновременно традиционное и нетрадиционное топливо или сжигать в основном нетрадиционное топливо, а традиционное использовать в качестве резервного. Однако, как это будет показано, переоценка использования традиционных систем для сжигания может привести к эксплуатационным проблемам и экономическая обоснованность проекта сомнительна.

Было использовано множество методов преобразования нетрадиционных топлив в более удобные для применения формы, часто в целях использования в системах для сжигания традиционных топлив, а иногда лишь для удобства обращения с ними или для улучшения характеристик сгорания. Использованные методы приводили только к физическим изменениям, например к уменьшению размеров частиц или уплотнению: к очищению, например, путем химической обработки или физического разделения; или к полному изменению характеристик путем химической модификации в другую форму топлива, например микробиологическим преобразованием в спирт или газификацией в газовое топливо. Существует еще много методов создания топлив; большинство из этих методов усложняют проблемы улавливания атмосферных загрязнений, поэтому полное их перечисление выходит за рамки данного обсуждения. Здесь приводится только несколько примеров с целью раскрыть диапазон возможных вариантов.

Было использовано много методов обработки городских отходов для получения из них топлива, часто известного под названием ОМТ. Некоторые из них приведены в табл. 1, однако даже сходные методы могут приводить к существенно разным результатам, но это обстоятельство не достаточно хорошо отражено в цитируемой литературе.

Хотя об этом ранее не упоминалось, сжигание отходов в твердом виде приводит к выбросам оксидов азота, а в некоторых случаях — оксидов серы, что зависит от присутствия серы в отходах. Оксид углерода (II), избыток углеводородов и сажа входят в состав выбросов, если происходит неполное сгорание.

Измельчение и другие этапы создания ОМТ обычно имеют двоякую цель — во-первых, выделить ценные материалы из отходов, во-вторых, получить возможность использовать для сжигания традиционные устройства, такие, как печи массового сжигания мусора. Эти методы, однако, часто оказывались технически и экономически неэффективными [14].

Последнее замечание касается текущего состояния методов пиролиза, используемых для получения топлива [14]. Так, завод для пиролиза, строительство которого завершено в Балти-

ТАБЛИЦА 1

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВА ИЗ ТВЕРДЫХ ГОРОДСКИХ ОТХОДОВ

Метод создания топлива	Примеры систем, используемых для сжигания	Потенциальная угроза загрязнения воздуха
1. Ручное или механическое отделение полезных материалов (охладительные установки и т. д.)	Специальная печь для сжигания отходов [4, 5] с водоохлаждаемыми стенками	Аэрозоли; HCl; следы углеводородов
2. Измельчение и магнитное отделение железосодержащих металлов	Топка для сжигания распыленного материала [6, 7]	Выброс аэрозолей может быть немного ниже, чем при массовом сжигании, в зависимости от соотношения между летучей и расплавленной золой; HCl; следы углеводородов
3. Измельчение, магнитное разделение и отделение некоторых не содержащих железа сплавов и стекла просеиванием, флотацией и другими методами [8—10]	ОМТ для котельных для распыленного топлива, где материалы сжигаются во взвешенном состоянии или вводятся в традиционные топки в виде добавочного (распыленного) топлива	Меньшие выбросы аэрозолей; HCl; следы углеводородов
4. Дальнейшее измельчение ОМТ по сравнению с п. 3 до порошка с дисперсностью до 200 меш (200 отверстий на 2,54 см) [11]	В качестве добавки в существующие топки, работающие на распыленном топливе	Существенно то же самое, что и в случае 3
5. Уплотнение ОМТ получено методами, указанными в п. 3, гранулированием или брикетированием [1]	Дополнение или замещение угля в топках со стокерной подачей [12]	Выбросы аэрозолей могут быть уменьшены по сравнению с п. 3 в зависимости от соотношения между летучей и жидкой золой; HCl; следы углеводородов
6. Пиролиз для получения твердого, жидкого и газообразного топлив из твердых городских отходов или формы ТИЗ [13]	Различные типы установок для сжигания	Различные типы выбросов в зависимости от сжигаемой фракции и типа топки

море в 1975 г., производит пиролитический газ из измельченных отходов; газ затем сжигают в котельной для создания пара [13]. Тот же самый конечный результат (отходы в твердом виде — пар) может быть получен в печи для сжигания отходов, снабженной теплообменником с трубопроводом. Этот факт сам по себе, а также технические трудности, которые встречаются в этой многоступенчатой системе, ставят серьезные проблемы, касающиеся целесообразности пиролиза как метода для создания топлива. Предпринятая позже в г. Сан-Диего попытка получать пиролизом жидкое первичное топливо окончилась также неудачно.

Подводя итоги, можно сказать, что использование имеющихся в настоящее время методов получения топлива из твердых город-

ТАБЛИЦА 2

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВА

Топливное сырье	Метод приготовления	Потенциальная угроза загрязнения воздуха
1. Лигнит	Измельчение и флотация для уменьшения содержания золы	Уменьшается зольность
2. Горючий сланец	Отгонка нефти от глинистого сланца	Возможно полное исключение потенциальных выбросов в виде аэрозолей, что в особенности касается более легких топлив
3. Песок с гудроном	Термическая обработка для отделения нефти от песка и коксование для извлечения легких фракций нефти	Возможно полное исключение потенциальных выбросов в виде аэрозолей, особенно для наиболее легких фракций нефти, однако оставшийся кокс представляет собой потенциальную угрозу аэрозольных выбросов
4. Отработанные горючесмазочные материалы	Высушивание и фильтрация	Уменьшается количество летучей золы, содержащей некоторые тяжелые металлы

ских отходов мало оправдывает затрачиваемые средства. То же самое можно сказать по поводу отходов коммерческих котельных и медицинских предприятий, а также о многих горючих промышленных отходах, если только получение топлива не ведет к извлечению продуктов, представляющих достаточную ценность в качестве сырья, что оправдывает неизбежную процедуру поэтапного разделения.

В то же время простые методы изготовления топлива из низкокачественных минеральных топлив, таких, как торф и лигнит, или отработанные горючесмазочные материалы, часто бывают полезны. Переработка на топливо — существенная процедура для горючего сланца и песка с гудроном. Приведено несколько примеров таких полезных методов приготовления топлива (табл. 2).

Следовательно, имеет смысл тщательно исследовать каждое из нетрадиционных топлив, а также определить, требуется ли для него специальная установка для сжигания, необходима ли предварительная обработка или это топливо можно сжигать в традиционной системе.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СЖИГАНИЯ

Наиболее известные типы стационарного оборудования, используемого в настоящее время, — это котельные, в которых сжигают газ, нефть или уголь, водяные и масляные нагреватели, отопительные устройства. К другим типам относятся газовые плиты для приготовления пищи, а также важные промышленные установки (печи для обжига асфальта, цемента, печи с дутьем для выплавки стали

ТАБЛИЦА 3

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СЖИГАНИЯ И НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТОПЛИВА

Тип устройства для сжигания	Типы нетрадиционных топлив, которые могут представлять интерес для использования
1. Топки с настенными горелками, работающими на пылевидном топливе	Газообразные, жидкие или твердые топлива с минимальным количеством золы или при минимальной тенденции золы к образованию шлаков; сюда входят порошкообразные или измельченные горючие вещества, которые могут вводиться пневматически
2. Топки с циклонными форсунками, работающими на пылевидном топливе	Порошкообразные или измельченные материалы
3. Топки с механической подачей	Топливо в виде кусков
4. Топки двухстадийного сжигания (первая стадия — частичное окисление или пиролиз; вторая стадия — окончательное сжигание)	Твердые отходы
5. Обрабатывающие нагреватели, например, вращающиеся печи для обжига, вертикальные шахтные печи, многоочаговые печи, где горючие газы вступают в контакт с нагреваемыми продуктами или используются как инертные газы с очисткой от CO_2 или без нее	Газообразные, жидкие или твердые топлива, которые не засоряют нагреваемые продукты (в то же время такие продукты, как цемент или асфальт, имеют то преимущество, что абсорбируют примеси топлива, в результате чего предотвращаются выбросы в атмосферу [15]
6. Термические дожигатели с конвективным теплообменником (например, шахтные стационарные или вращающиеся печи для обжига)	Газовые, жидкие или твердые отходы в тех случаях, когда проектные требования с целью повышения эффективности уничтожения нуждаются в определенной температурно-временной истории
7. Каталитическая печь для дожигания с конвективным теплообменником	Газообразные или жидкие отходы с минимальным содержанием золы или веществ, которые могут отравить катализатор и которые требуют наименьшей температурно-временной истории для эффективного саморазрушения
8. Ожиженный слой (инертный, химически активный или твердокаталитический) с теплообменом в слое или с принудительным конвективным теплообменом	Газообразные, жидкие или твердые топлива многих типов
9. Расплавленная соль	Газообразные, жидкие или твердые топлива (стадия разработки)

и цветных металлов, печи для плавки стекла, нагреватели очистных установок). В оборудовании этого типа можно применять нетрадиционное топливо непосредственно или после модификации устройств для сжигания. Кроме того, может потребоваться дополнительная обработка топлива, применение специальных методов введения топлива (например, пневматическая диспергация твердого топлива, использование специальных воздушных или паровых форсунок для распыления жидкостей большой вязкости или

грязных жидкостей, специальные системы улавливания летучих топлив), а также модернизация оборудования для улавливания выбросов в атмосферу.

Некоторые типы оборудования для сжигания, которое может представлять интерес для нетрадиционных топлив, указаны в табл. 3.

Как будет показано в следующем разделе, потенциальные выбросы загрязнений атмосферы зависят от типа оборудования для сжигания, а также состава и формы топлива.

Имеется более детальный перечень и описание устройств для сжигания опасных отходов [16, 17], в который включены проектные параметры [16, 18]. Несмотря на это, чтобы продемонстрировать эффективность сжигания, необходимо проводить эксперименты, что дает возможность определить эффективность разрушения вредных веществ и подавление выбросов.

5. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗДУШНЫЕ ВЫБРОСЫ

Понятие *потенциальные воздушные выбросы* в данном случае означает те выбросы, которые могут быть обнаружены между топкой и системой улавливания загрязнений; иногда их называют выбросами в отсутствие подавления. Полезно было бы делить загрязнения воздушной среды, связанные со сжиганием нетрадиционных топлив на две группы: выбросы аэрозолей и выбросы газов. Однако следует понимать, что между этими двумя группами существует некоторое перекрытие, поскольку часть газообразных загрязнений могут конденсироваться, образуя жидкие или твердые частицы, когда температура выбрасываемого газового потока уменьшается, а также происходят реакции между различными газовыми составляющими, например при окислении диоксида серы в триоксид или в серную кислоту, если присутствует влага.

Количество потенциальных выбросов аэрозолей сильно зависит от содержания золы в топливе, а также от конструкции топки. Основная часть газовых выбросов, за исключением оксидов азота, обусловлена, в первую очередь составом топлива. Оксиды азота выбрасываются даже в том случае, когда азот не содержится в топливе: он возникает в результате высокотемпературного окисления того азота, который содержится в воздухе и участвует в горении. Обычно присутствие в топливе органических соединений, содержащих азот, увеличивает выбросы оксидов азота.

Количественные оценки потенциальных выбросов при сгорании нетрадиционных топлив могут быть проведены на основании материального баланса состава топлива (за исключением оксидов азота) и по документам Агентства по охране окружающей среды США АР-42 [19], куда включены некоторые данные по оксидам азота; можно также воспользоваться другими литературными источниками [13, 20—22]. Оценки на основе материального баланса, вообще говоря, консервативны (предсказывают более

высокие по сравнению с действительностью выбросы) в случае диоксида серы и выбросов кислот галогеноводородов; в случае выбросов аэрозолей оценки могут быть и завышенными и сниженными; все зависит от реакций, которые происходят в воздухопроводе, а также от методов, которыми определяется масса аэрозолей в выбросах.

Ниже приведены данные о веществах, загрязняющих атмосферу, и оценка количества их выбросов:

Ниже перечислены загрязнители атмосферы и приведены способы оценки количества выбросов:

1. *Аэрозоли.* Предварительная оценка производится из содержания золы в топливе. Далее проводится корректировка в зависимости от изменений состава золы при горении, если это известно. Следующую корректировку выполняют с учетом разделения летучей золы, жидкой золы и остающегося при горении шлака, а также по оседанию золы в теплообменнике, если это известно. Учитываются выбросы аэрозолей за счет выдувания сажи, если это происходит. Плохое сгорание может привести в результате к высокому содержанию аэрозолей углерода, что вносит вклад в общее количество аэрозоля в выбросах.

2. *Металлические элементы.* Предварительная оценка выполняется, исходя из общего содержания элемента в топливе. Далее проводится коррекция с учетом разделения и разницы концентраций вылетающей золы, оседающей золы и содержания золы в шлаке в сжигающем устройстве и теплообменнике, если это известно. Следует различать летучие компоненты, например определенные хлориды металлов, и нелетучие соли металлов.

3. *Оксиды азота* (*NO*, NO_2 *и др.*). Точная оценка NO_x затруднительна. В принципе оценка может быть проведена только экспериментально при измерениях в устройствах того определенного типа, которые будут применены. Зависит от времени пребывания в зоне горения, температуры, концентрации кислорода. В случае сжигания топлива в котельных NO преобладает, а NO_2 составляет 2—10 % от общего количества NO_x. Наименьшим содержанием NO_x характеризуются выбросы из устройств с низкой температурой горения, например в кипящем слое.

4. *Оксиды серы* (SO_2, SO_3, H_2SO_4). Предварительные оценки выполняются на основании содержания серы в топливе. Далее проводится коррекция с учетом реакций с другими веществами выброса, например образование сульфитов, бисульфитов, сульфатов. Преобладает обычно SO_2. Разветвление по цепочке $SO_2/SO_3/H_2SO_4$ трудно предсказать. SO_3 и H_2SO_4 часто измеряют уже в виде частиц в зависимости от температуры и состава. Содержание влаги оказывает решающее влияние на точку росы.

5. *Галогениды.* Предварительная оценка содержания хлоридов и других галогенидов основывается на составе топлива. Большая часть галогенидов переходит в соответствующие кислоты (галогеноводороды). Галогеноводородные кислоты могут присут-

ствовать в газовой фазе; исключение составляют те, которые смогли сконденсироваться при низких температурах или прореагировали с металлами (часто в большом количестве).

6. Углеводороды. Содержание углеводородов с трудом поддается оценке. Их количество высоко при низкотемпературном сжигании или при плохих условиях сжигания. Наблюдаются следы наиболее типичных насыщенных кислородом углеводородов, например кетонов и альдегидов. Наблюдаются следы высококипящих углеводородов, таких, как полициклические ароматические соединения (ПЦАС), выбрасываемые практически из всех сжигающих устройств независимо от того, какое топливо сжигается — содержащее эти вещества или не содержащее. При этом концентрация тем больше, чем хуже условия горения. ПХБ (полихлорбифенилы), инсектициды и другие токсичные вещества, находящиеся в коммерческом использовании, могут также быть выброшенными в атмосферу, если они присутствуют в топливе. В дымоходе, отводящем газы при сжигании отходов, были обнаружены диоксины, однако оценки выбросов ТХДД [1], выполненные в самое последнее время, привели к заключению, что концентрации этих веществ при сжигании городских отходов «... намного ниже уровня, который может представлять угрозу для здоровья» [23].

7. Оксид углерода. Количество его с трудом поддается оценке. Оксид углерода присутствует в значительных количествах там, где имеют место плохие условия горения, например, когда недостаточен избыток воздуха.

8. Диоксид углерода. Обычно не рассматриваются локальные выбросы, однако из расчетов баланса углерода очевидно, что увеличение потребления твердых минеральных топлив (обычно имеющих высокое отношение содержания углерода к содержанию водорода) и синтетических топлив, получаемых из твердых ископаемых топлив, может привести к глобальному увеличению концентрации CO_2 и повышению температуры атмосферы благодаря «парниковому» эффекту.

В табл. 4 приведены результаты сжигания [24] отработанных масел в качестве примера использования материального баланса для предсказания выбросов. В действительности же выбросы от сжигания отработанных масел зависят от типа топки. При применении воздушных или паровых форсунок в котельных выбросы следовых металлов гораздо больше, чем в случае испарительных горелок, используемых во многих отопительных системах. Углеводороды в бóльших количествах обычно образуются при использовании испарительных горелок, чем форсуночных.

Для определения возможных следов металлов и других загрязняющих веществ, образующихся при сжигании угля, нефти, городских отходов и древесины, можно использовать данные,

[1] ТХДД — тетрахлордибензо-р-диоксин.

ТАБЛИЦА 4

ВЫБРОСЫ В ОТСУТСТВИЕ ПОДАВЛЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ ОТРАБОТАННОЙ НЕФТИ [24]

Вид загрязнения	Факторы выброса, выражено в кг/м³		Примечания
	EPA AP-42 (3) *	предположения ** для отработанных горючесмазочных материалов	
1	2	3	4
Pb	Отработанные горючесмазочные материалы 0,0009 (*L*)	0,0009 (*L*)	*L* — содержание Pb в нефти, млн$^{-1}$. Принимается 100 %-ный выброс при плотности нефти 0,8985 г/см³
Pb	Сырая нефть 0,0005 (*L*) (остаток, дистиллят)	—	Принимается выброс, существенно меньший 100 %. Среднее $L = 1{,}0$ для остатка нефти и 0,1 для нефтяного дистиллята
	Каменный уголь 1,6(*L*)0,454 кг/10³ т (битуминозный антрацит)	—	Принимается 80 %-ный выброс
Аэрозоли	Отработанные горючесмазочные масла 75 (*A*)	9 (*A*)	*A* — содержание золы в нефти, %. Принимается 100 %-ный эквивалент выброса при плотности нефти 0,8985 г/см³
»	Сырая нефть № 6 1,2 (*S*) + 3	—	*S* — содержание серы в нефти, %
	Сырая нефть № 5 1,2 № 4 0,84	—	Отработанная нефть с содержанием золы, равным 0,13 %, эквивалентна топливной нефти № 5
	Перегнанная нефть для промышленных и коммунальных целей Перегнанная нефть из месторождений США		
Другие металлы (в виде аэрозолей)	Не включены	0,0009 (*L*)	*L* — содержание металла в нефти, млн$^{-1}$
SO_2	Нефтяной остаток 18,84 (*S*) Перегнанная нефть — 17,04 (*S*)	18 (*S*)	*S* — содержание серы в нефти, %. Предполагаемый фактор основывается на 100 %-ном переходе S в SO_2 при плотности нефти 0,8985 г/см³

Продолжение табл. 4

1	2	3	4
SO_3	Вся сырая нефть — $2S$	$0{,}24S$	S — содержание серы в нефти, %
NO_x (полная как NO_2)	Нефтяной остаток: энергетические установки тангенциального типа — 4,8 энергетические установки другие — 12,6	2,64	N — содержание азота в нефти, % См. АР-42 1.3, чтобы подробнее узнать о выбросах NO_x
Углеводороды (всего, в виде CH_4)	Вся необработанная нефть — 0,12	0,12	Измерения при помощи дистанционного контроля (ДИКОН) показывают от 14 до 165 мкг/г топлива (в среднем 113) по сравнению с фактором выброса 0,1198 кг/10^3 л (~133 мкг/г)
Полициклические ароматические соединения (ПЦАС)	Не включены	0,0009	Соответствует 1 мкг/г. Нет достаточного количества данных для сравнения выбросов ПЦАС в отработанных горючесмазочных материалах сырой нефти
HCl	Не включены	$9{,}24\ (C)_{max}$	C — содержание хлора в нефти
HBr	» »	$9{,}12\ (B)_{max}$	B — содержание брома в нефти
P (в частицах)	» »	$9\ (P)_{max}$	P — содержание фосфора в нефти
CO	0,48	0,48	Выбросы CO изменяются при сжигании различных топлив. Выбросы CO не были обнаружены анализом по Орсату. В измерениях с помощью детекторной трубки Китагавы обнаружено от 10 до 100 млн$^{-1}$ CO в газоходе, что соответствует среднему значению 0,599 кг/м^3

* EPA — Агентство по охране окружающей среды (АООС); АР — воздушные загрязнения, ссылка на [25].

** И для смесей отработанной и сырой нефти.

содержащиеся в литературе [22]. Имеются сведения для сопоставления выбросов различных загрязнителей при сжигании угля и отходов, а также для совместного сжигания ТМП и угля [25]. В конечном счете только очень тщательные испытания могут обеспечить точную оценку выбросов. Это особенно справедливо для нетрадиционных топлив, для которых имеется очень ограниченное количество надежных данных.

6. ТЕХНИЧЕСКИЕ НОРМЫ

Использование нетрадиционных топлив регламентируется нормативами подавления выбросов загрязнений атмосферы — федеральными, штатов и местными. Разнообразие и сложность нормативов штатов и местных здесь не обсуждается, поскольку можно предположить, что эти нормативы аналогичны федеральным или более строги, чем те, которые обсуждались, необходимо всестороннее изучение местных нормативов и нормативов штатов перед созданием проектов, которые касаются нетрадиционных топлив.

Федеральные постановления по подавлению загрязнения атмосферного воздуха, которые могут оказать влияние на использование нетрадиционных топлив, могут быть основаны непосредственно на данных следующих законодательных актов:

Закон о чистом воздухе от 1970 г. (поправки внесены в 1974 и 1977 гг.).

Закон о контроле токсичных веществ от 1976 г.

Закон о сохранении и восстановлении ресурсов воздуха от 1976 г.

Ответственность за выполнение этих законодательств лежит непосредственно на Агентстве по охране окружающей среды.

6.1. Закон о чистом воздухе

Закон о чистом воздухе был принят в 1970 г.; поправки к нему были внесены в 1974 и 1977 гг. с целью защиты населения и его благосостояния от вредного воздействия — действительного или потенциального, которое обусловлено загрязнением воздуха. Нормативы, которые соответствуют Закону о чистом воздухе и могут влиять на использование нетрадиционных топлив в стационарных источниках, можно подразделить на следующие категории [26]:

— первичные и вторичные национальные стандарты чистоты окружающего воздуха;

— предотвращение значительного нарушения качества воздуха;

— положение о «грязных» округах, включающее политику сверх компенсации;

— стандарты функционирования новых источников;

— национальные стандарты на выброс особо опасных воздушных загрязняющих веществ;

— планы внедрения штатов.

Существуют особые дополнительные постановления для транспортных средств, которые здесь не обсуждались.

6.1.1. Национальные стандарты чистоты окружающего воздуха (НС)

Существующие Национальные стандарты чистоты окружающего воздуха ограничивают на уровне поверхности земли концентрации диоксида серы (SO_2), общее содержание аэрозолей, диоксида азота (NO_2), оксида углерода (CO), озона (O_3), неметановых углеводородов и свинца (Pb). Первичные НС были установлены для охраны здоровья населения, вторичные — для обеспечения его благосостояния. Установленные стандарты перечислены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

НАЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ ЧИСТОТЫ ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА

Загрязняющее вещество	Период усреднения	Предельно допустимые концентрации *			
		первичный стандарт		вторичный стандарт	
		мкг/м³	млн⁻¹	мкг/м³	млн⁻¹
Оксиды серы (например, SO_2)	Среднее арифметическое:				
	за год	80	0,03	—	—
	» 24 ч	365	0,14	—	—
	» 3 ч	—	—	1 300	0,5
Аэрозоли	Среднее геометрическое:		—	60	—
	за год	75	—	—	—
	» 24 ч	260	—	150	—
Оксид углерода	То же, за 8 ч	10 000	9	10 000	9
	То же, за 1 ч	40 000	35	40 000	35
Озон	То же, 1 ч	235	0,12	235	0,12
Диоксид азота	Среднее арифметическое за год	100	0,05	100	0,05
Свинец и его соединения	За один календарный квартал	1,5	—	1,5	—

* Предельно допустимые концентрации могут быть превышены не более одного раза за один календарный год, при этом периоды усреднения не могут приниматься годовыми или за один календарный квартал.

Исходя из предположения о полном сгорании нетрадиционных топлив, можно установить довольно высокие стандарты на SO_2, аэрозоли, NO_2, Pb, при этом многое зависит от состава топлива и условий его сжигания, как это уже обсуждалось. Концентрация загрязнений на уровне земли определяется моделированием рассеяния в атмосфере, а также измерениями качества окружающего воздуха. Пример моделирования выбросов свинца и других загрязняющих веществ можно найти в работе [24].

6.1.2. Предотвращение значительного нарушения качества воздуха (ПЗН)

Программа ПЗН была разработана с целью сохранения чистого воздуха в тех округах, где его качество лучше предусмотренного НС, и нет гарантий,что в дальнейшем рост экономики не нарушит чистоту воздуха. Как показано в табл. 6, постановления ПЗН регламентируют максимально допустимые инкременты существующих уровней концентраций SO_2 и аэрозолей. Инкремент на прирост загрязняющих веществ в округах класса I жестко ограничивает любой рост промышленности; для округов класса II допускается умеренный рост промышленности; для округов класса III — наиболее интенсивный рост промышленности.

Стандарты, направленные на предотвращение значительного нарушения качества воздуха, обеспечивают положение, при котором на новые основные стационарные источники или коренные модификации существующих следует предварительно получить разрешение, а только после этого можно приступать к их строи-

ТАБЛИЦА 6

НАЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ, НАПРАВЛЕННЫЕ НА ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ЗНАЧИТЕЛЬНОГО НАРУШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА

Загрязняющие вещества	Период усреднения	Максимально допустимые инкременты					
		класс I		класс II		класс III	
		мкг/м³	млн⁻¹	мкг/м³	млн⁻¹	мкг/м³	млн⁻¹
Диоксид серы	Среднее арифметическое за год	2	0,001	20	0,008	40	0,016
	То же, за 24 ч	5	0,002	91	0,036	182	0,071
	То же, за 3 ч	25	0,010	512	0,201	700	0,270
Аэрозоли	Среднее геометрическое за год	5	—	19	—	37	—
	То же, за 24 ч	10	—	37	—	75	—

Примечания: 1. Инкременты относятся к максимально допустимому увеличению концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе относительно фоновых концентраций.

2. Фоновая концентрация — это такой уровень концентрации, который существует в момент первого использования стандарта, основанного на имеющихся данных по чистоте воздуха, учитывающего влияние всех проектируемых выбросов от наиболее существенных загрязняющих устройств, к конструированию которых приступили до 6 января 1975 г., но которые не вступили в строй до даты определения фоновой концентрации.

3. Общая концентрация в окружающем воздухе не должна превышать соответствующих требований вторичного или первичного стандарта на чистоту воздуха, какими бы низкими эти требования ни были.

4. Максимально допустимое увеличение может быть превышено только один раз в течение одного календарного года, но и то только тогда, когда период усреднения не равен году.

5. Все округа первоначально были приписаны ко II классу, за исключением международных парков, национальных заповедников и национальных мемориальных парков, площадь которых превышает 2025 га, национальных парков, площадь которых превышает 2430 га, — они принадлежат к округам класса I; к ним относятся также округа, ранее отнесенные к классу I, а также грязные округа.

тельству. Действующие установки не подпадают под действие стандартов ПЗН, пока не производится коренная модификация основного источника, что в результате может привести к «заметному чистому увеличению потенциальных выбросов» от этих источников. Считается, что чистые выбросы существенно увеличиваются, когда превышаются следующие величины выбросов загрязняющих веществ, т/год:

Оксид углерода (II)	100
Оксиды азота	40
Диоксид серы	40
Аэрозоли	25
Озон (летучие органические соединения)	40
Свинец	0,6
Асбест	0,007
Бериллий	0,0004
Ртуть	0,1
Винилхлорид	1
Фтористые соединения	3
Туман серной кислоты	7
Сернистый водород H_2S	10
Общее количество серы (включая H_2S)	10
Соединения восстановленной серы (включая H_2S)	10

Двадцать восемь типов основных источников с «потенциальной возможностью выброса» 100 т/год или более для любых загрязнителей воздуха подвергаются предварительному анализу до начала строительства и оценке возможности разрешения в рамках ПЗН. В качестве примера можно привести котельные, которые работают на ископаемом топливе (или смесях топлив), производительностью по теплу более 73,2 тыс. кВт, печи для сжигания городских отходов, производительность которых может достигать 250 т/сутки, заводы по переработке топлива и заводы по производству портландцемента. Кроме того, необходимо подвергать анализу возможности разрешительной процедуры на источники, не перечисленные здесь, но обладающие «потенциальной возможностью выброса» любых загрязняющих веществ, регламентированных Законом о чистом воздухе, в количестве 250 т/год и более.

Ведущий к значительным чистым выбросам переход от традиционных топлив к нетрадиционным на большинстве стационарных установок может явиться коренной модификацией в рамках программы ПЗН; исключение составляет переход котельных на альтернативное топливо, получаемое из твердых городских отходов, а также на некоторые другие альтернативные топлива, используемые в соответствии с федеральными нормативами. Программа ПЗН позволяет использовать концепцию ячейки для сверхкомпенсации новых выбросов.

Необходимость соблюдения законодательных актов, направленных на предотвращение значительного нарушения состояния атмосферы, подтверждается тем примером, что даже промышленные котельные умеренного размера, в которых сжигается топливо

с содержанием 2,2 % золы и 0,5 % серы, могут обладать значительным «потенциалом выбросов в отсутствие улавливания».

Сжигаемое топливо, МВт	2,93	29,3	146,5	4,395
Выбросы, т/год:				
частиц	52	516	2581	7743
SO_2	23	235	1173	3520
NO_x (в виде NO_2) . . .	7	69	344	1032

Следовательно, новые или модифицируемые промышленные котельные мощностью $2{,}9 \cdot 10^4$ кВт, в которых предполагается сжигать нетрадиционные топлива, в зависимости от содержания в них золы и серы требуют получения разрешения на строительство в тех районах, где действует ПЗН.

6.1.3. Положение о «грязном» округе

Если предполагаемые новые или модифицируемые основные источники загрязняющих выбросов находятся в «грязном» округе (где не выполняются НС) или воздействуют на него, то они подпадают под разрешительную систему плана внедрения штата (ПВШ) или запрет на строительство, если ПВШ неприменим. К основным источникам относятся те, «потенциальные» выбросы которых превышают 100 т/год для любого подпадающего под нормативы загрязнителя.

Для рассматриваемых новых источников политика сверхкомпенсации выбросов АООС требует следующее:

1. Выбросы всех основных источников, расположенных в «грязных» округах, принадлежащих владельцу предлагаемого нового источника, должны соответствовать нормативам.

2. Предполагаемые выбросы от новых источников должны быть более чем «скомпенсированы» уменьшением выбросов от других источников, также входящих в «грязный» округ.

3. Сверхкомпенсация выбросов должна приводить в конечном итоге к выигрышу с точки зрения сохранения чистоты атмосферного воздуха.

4. Вновь предлагаемые источники должны быть оснащены системами улавливания, обеспечивающими самый низкий достижимый уровень выбросов, который определяется наиболее жестким из следующих требований: а) наиболее жесткое ограничение выброса для такого типа источников в любом ПВШ в стране или б) наименьшая мощность выброса, которая может быть достигнута для этого типа источников при современной технологии. Если принять во внимание предыдущее обсуждение «потенциальной мощности выброса», то можно ожидать, что использование некоторых из нетрадиционных топлив будет регламентироваться политикой сверхкомпенсации в зависимости от содержания в них золы и серы и размеров топки.

6.1.4. Стандарты функционирования новых источников (СФНИ)

Эти стандарты применимы к новым источникам или действующим, но модифицированным таким образом, что либо существенно изменилась производительность процесса и увеличились выбросы, либо произошла реконструкция, причем стоимость реконструкции составила 50 % стоимости нового источника. Хотя действующие источники выбросов не регламентируются СФНИ, они подпадают под нормативы штатов в порядке обеспечения выполнения НС. Требования НС, как правило, несколько менее жесткие, чем СФНИ, но иногда и более строгие; во многих случаях они эквивалентны СФНИ.

СФНИ были применены ко многим типам энергетических установок, для которых можно использовать нетрадиционные топлива. К таким установкам, в частности, относятся:

— использующие ископаемое топливо паровые генераторы, мощность которых превышает 73 тыс. кВт;

— печи для сжигания твердых отходов при потреблении их более 50 т/сутки;

— печи для обжига и другие устройства на установках по производству портландцемента;

— асльфатобетонные установки;

— резервуары для хранения жидкой нефти емкостью более 182 м^3;

— тигельные печи для вторичной плавки свинца емкостью более 249 кг; печи с форсированным дутьем (вагранки) и отражательные печи;

— печи для сжигания мусора, в которых сжигаются отходы, содержащие более 10 % отстоя сточных вод (сухого осадка), выбрасываемого заводами по переработке городских сточных вод, или печи для сжигания, мощность которых превышает 1000 кг/сутки и в которых сжигается отстой городских сточных вод (сухой осадок);

— другие химические, металлургические и смешанные операции.

Объем вредных выбросов после улавливания различен, но в них входят аэрозоли, SO_2 и NO_x в случае генераторов пара; аэрозоли в случае печей для сжигания мусора, установок по производству портландцемента, асфальтобетонных установок, печей для плавки свинца и печей для сжигания шлама сточных вод; углеводороды из емкостей для хранения. Другие загрязнения, регламентируемые СФНИ, — это в некоторых случаях фтористые соединения, видимые выбросы и CO. Кроме того, рассматриваемые стандарты определяют методы, а также могут включать наставления по мониторингу окружающей среды.

Возможные случаи, при которых замена традиционных топлив нетрадиционными может привести к увеличению выбросов аэрозолей или других загрязнений, должны быть рассмотрены

с точки зрения удовлетворения требованиям СФНИ для всех загрязнений. Следовательно, соблюдение СФНИ означает недопустимость такой замены для паровых генераторов мощностью более 73 тыс. кВт. В то же время, если при смене топлив никаких увеличений выбросов не ожидается, то эти выбросы должны регламентироваться штатными и местными нормативами.

В то время как федеральные стандарты, упоминавшиеся выше, приемлемы только для относительно больших новых и модифицируемых источников загрязнений, нормативы штатов часто применимы для источников гораздо меньших размеров. Хотя в настоящее время действие СФНИ распространяется на паровые генераторы, мощность сжигаемого топлива которых меньше 73 тыс. кВт, в будущем можно ожидать появления стандартов для регламентации работы и таких промышленных котельных, а возможно, и коммерческих котельных. Фактически существующие в настоящее время НС, касающиеся выброса свинца, будут заменены СФНИ для этого загрязняющего вещества. Нормы выбросов хлороводорода и других веществ, не включенных в СФНИ, содержатся в некоторых штатных и местных нормативах.

6.1.5. Национальные стандарты на выбросы особо опасных загрязнителей атмосферы

Эти нормативы регламентируют выбросы асбеста, бериллия и винилхлорида от конкретных источников [27]. Эти и другие ядовитые элементы, такие, как свинец, кадмий, мышьяк и никель, когда они присутствуют в топливах, следует рассматривать как потенциальные загрязнители [28].

6.1.6. Планы внедрения штатов (ПВШ)

Каждый штат подготавливает ПВШ для введения и поддержания НС [29]. ПВШ включает стратегию контроля, аспекты юридических полномочий, процедуры приведения источников в соответствие, возможные планы для предотвращения выбросов в воздух при различных критических ситуациях, обеспечение системы наблюдения за качеством воздуха, экземпляры нормативов штатов, меры предотвращения значительного нарушения состояния атмосферы, методы и установки для поддержания воздуха чистым в округах, где требования НС не выполняются.

Таким образом, планы внедрения штатов обеспечивают условия применения нормативов штатов с целью гарантировать достижение и поддержание стандартов НС; ПВШ касается всех загрязнителей, перечисленных в НС.

6.2. Закон об улавливании токсичных веществ

Прежде всего этот закон устанавливает связь между постановлениями о запрещении выбросов ПХБ (полихлорбифинилов) и практикой сжигания отходов нефтепродуктов или других нетра-

дициионных топлив, которые могут содержать примеси этих веществ.

В рамках этих постановлений [30]:

— в случае жидкостей, содержащих 500 млн$^{-1}$ и более ПХБ, уничтожение в печах для сжигания мусора допускается только тогда, когда печи усовершенствованы в соответствии с требованиями АООС;

— в случае жидкостей, содержащих 50—500 млн$^{-1}$ ПХБ, уничтожение допускается в печах для сжигания мусора тогда, когда печи усовершенствованы в соответствии с требованиями АООС, в котельных высокой производительности, потребляющих топливо энергоемкостью не менее 14 тыс. кВт (при жестком контроле сжигания), и в печах для уничтожения химических отходов, усовершенствованных в соответствии с требованиями АООС (усовершенствование для ПХБ);

— жидкости, содержащие менее 50 млн$^{-1}$ ПХБ, не считаются источниками загрязнения этими веществами (если при этом не было применено разбавление), и их сжигание не регламентируется.

Однако современное положение дел с ПХБ может измениться в свете новых постановлений АООС в рамках закона об улавливании токсичных веществ (ЗУТВ).

6.3. Закон о сохранении и восстановлении ресурсов (ЗСВР)

Поскольку сжигание ядовитых отходов с получением энергии можно рассматривать как выгодную процедуру, то к ним применимы требования 40 CF 261.1 [31]. В соответствии с этими требованиями ядовитые отходы, используемые как нетрадиционные топлива, исключены из положений закона о сохранении и восстановлении ресурсов. Однако нормативы штатов могут быть в некоторых случаях более жесткими.

7. АППАРАТУРА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Газоочистительные устройства, используемые для улавливания загрязнителей в целях приведения их содержания в соответствие с требованиями стандартов, те же, что и в случае топлив и процессов, обсуждаемых в других разделах книги. Аэрозоли улавливаются центробежными сепараторами, электрофильтрами, тканевыми фильтрами, скрубберами Вентури, а иногда — комбинациями этих устройств. При необходимости очистки выбросов от газообразных загрязнителей используют скрубберы Вентури, или сорбирующий слой, или другие способы очистки.

Разработанные в последнее время сухие методы удаления серы, основанные на реакциях с такими сорбентами, как кальцинированная сода или известь, нашли применение для битуминоз-

ных или полубитуминозных углей, а также в котельных, работающих на лигните [32, 33]. Для удаления отработанных сорбентов в этом случае применяют либо волокнистые фильтры, либо электрофильтры. Аналогичные сорбционные системы применимы для использования непосредственно в ожиженных слоях для улавливания оксида серы [34]. Галогеноводородные кислоты и другие загрязняющие вещества также можно удалять, используя сорбенты, но такой способ еще не практикуется.

Оптимальный способ снижения выбросов углеводородов и CO — усовершенствование процесса горения. Для уменьшения выбросов оксидов азота на практике иногда применяют двухступенчатое сжигание, при этом на первой ступени имеют дело с обогащенным топливом, а на второй — с обедненным или дополнительно вводят воздух, чтобы обеспечить полное сгорание топлива. Кроме этого, содержание оксидов азота в выбросах уменьшают, используя и другие усовершенствованные способы сжигания топлива, однако при необходимости [35—38] используют скруббирование, восстановление аммиаком, применяют каталитическое дожигание и другие методы.

Очевидно, что газоочистка вызывает проблемы, связанные с загрязнением воды, а следовательно, и проблемы возникновения твердых отходов в результате ее очистки. Применение электрофильтров и тканевых фильтров в свою очередь требует направления уловленных частиц в отвал. Во многих случаях процесс направления материала в отвал следует рассматривать с точки зрения возможного появления ядовитых загрязняющих веществ в рамках положений ЗСВР.

8. ПРИМЕРЫ ИЗ ПРАКТИКИ

В настоящее время нетрадиционные топлива находят широкое применение. Перечисленные ниже примеры всего лишь их малая доля.

8.1. Твердые городские отходы в печах для сжигания мусора с охлаждаемой водой рубашкой

Устройство RESCO в Согусе (штат Массачусетс) представляет собой один из удачных примеров печи для массового сжигания городских отходов, в результате чего образуется пар [5]; печь введена в эксплуатацию в 1975 г. Такие же устройства работают в других районах США, в Японии и Европе. Ниже приводятся некоторые технические параметры работы рассматриваемой печи.

Текущая производительность 1150 т/сутки; печь работает 7 дней в неделю, ежедневно по 24 ч.

Производство пара: при давлении 44 ат и температуре 691 — 714 K 167 829 кг/ч (обычная производительность 136 186 кг/ч).

Основное оборудование: емкость для хранения на 6700 т; два мостовых крана; две установки для сжигания с водяным экраном, снабженные колосниковыми решетками, имеющими возвратно-поступательное движение, перегревателем, секциями экономайзера; два двухступенчатых электрофильтра, резервуар для быстрого охлаждения падающей и летучей золы; барабанные грохоты и вращающийся барабанный магнит для извлечения металла из золы.

Резервные котельные: две котельные, работающие на сжигаемой нефти, общей производительностью 108 862 кг пара в 1 ч.

Чтобы исключить коррозию, эрозию, загрязнение воздуха, а также улучшить процесс сжигания, были опробованы многие модификации. Выбросы «черных хлопьев» регулировали изменениями конфигурации печи. Проверки выброса частиц через вытяжную трубу, проведенные в 1979 и 1980 гг., показали, что эти выбросы приблизительно вдвое ниже нормативов штатов 1,8 г/м³ с учетом коррекции на 12 %-ное содержание CO_2.

8.2. Термическое окисление жидких отходов и котельные, работающие на отходах

Здесь рассматривается одна из сотен действующих топок для сжигания органических отходов, преобразующих получаемую энергию в энергию пара. В рассматриваемом случае в результате производственного процесса возникают горючие жидкие отходы и пахучие отходящие газы, содержащие цианиды и хлоруглеводороды. Тепловое окисление разрушает отходы, уничтожает источник запаха, а в результате образуется пар. Некоторые характеристики этой системы приведены ниже (рис. 1).

Жидкие отходы: максимальная подача 346,5 кг/ч, давление 7,031 ат (пар или воздух).

Газовые выбросы: 54 кг/ч (0,8 м³/мин) при избыточном давлении 25 см вод. ст.

Общий выход газов через вытяжную трубу: 130 м³/мин.

Параметры термического окисления: 1170 К, время пребывания 0,6 с; литая, стальная, огнеупорная, вытянутая оболочка.

Котельная, работающая на отходах: 3400 кг/ч (максимально); давление насыщенного пара 17,6 ат (подача воды при 131 °С), внутритрубное горение.

Вентилятор: 36,8 кВт (тяга создана скруббером).

Вспомогательное топливо: обычно не требуется; максимальный расход 294 м³/ч, чтобы поддержать на данном уровне создание пара, когда отсутствуют отходы.

Улавливание загрязняющих веществ: за секцией, в которой происходит резкое охлаждение, следует

герметизированный скруббер, за ним фильтр из стекловолокна, армированного полиэфиром, с повторным водяным циклом и нейтрализатор для уменьшения содержания HCl до 10 млн$^{-1}$.

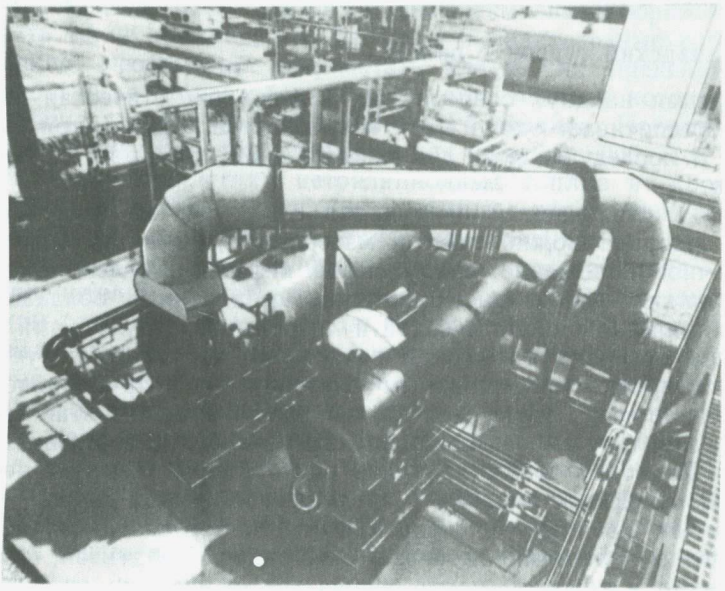


Рис. 1. Сжигающая установка Херта для термического окисления.
Система для получения энергии в результате уничтожения отходов хлорированных жидкостей и потока аэрозолей, содержащих циановодород (система охлаждения и скруббер не показаны)

8.3. Генератор пара при сжигании отходов древесины

В новом паровом котле, владелец которого Potlach Corp. в г. Льюистоне (штат Айдахо), для создания тепла сжигают отходы древесины, предварительно измельченные (0,32 см) и слегка смоченные, включая опилки и кору, сжигаются также обильно смоченные опилки и кора в топке с подвижной колосниковой решеткой [39]. В систему входят:

— молотковая дробилка, бункер с приспособлением для выравнивания поверхности загруженного материала и воздуходувка для распыления измельченных отходов древесины;

— измельчитель коры (до 7,62 см), загрузочные воронки, шнековые загрузочные устройства с изменяемой скоростью подачи;

— котельная производительностью 250 000 кг/ч пара при давлении 98,4 ат и температуре 783 К;

— электрофильтр с объявленной эффективностью 99,5 % при расходе выходящего потока 0,53 г/м^3 (в сухом виде), что оказывается приемлемым в качестве ТНВ в грязных округах.

Существует другой подход к сжиганию древесины. Горячий газ из вытяжной трубы пропускают через древесину, чтобы

подготовить ее для сжигания [39]. При производстве целлюлозы и бумаги часто приходится сжигать древесину, но самые последние проекты дают возможность использовать сжигание для получения пара и энергии в промышленности и для других целей [40].

8.4. Канадский гудрон с песком

Получаемая на двух современных заводах синтетическая сырая нефть обеспечивает около 10 % потребностей в канадской сырой нефти. В последующие 20 лет ожидается быстрый рост ее производства.

Битум, извлекаемый из гудрона с песком, по содержанию в нем водорода можно считать материалом, занимающим промежуточное положение между сырой нефтью и углем. Битумы представляют собой высококипящие соединения, обладающие полициклической ароматической и лигроинной структурами. Эти вещества отличаются высокой вязкостью, что препятствует их транспортировке традиционным способом — по трубопроводам. Содержание серы, азота, железа, ванадия и никеля в этих соединениях довольно высоко по сравнению со многими сортами сырой нефти. Для того чтобы получить синтетическую сырую нефть, по своим свойствам близкую к традиционной сырой нефти, битум подвергают крекингу, коксованию и гидрогенизации, однако даже после перегонки свойства очищенных продуктов, таких, как бензин и керосин, могут отличаться от свойств традиционных продуктов — быть лучше или хуже [41].

Металлы, содержащиеся в битуме, имея тенденцию оставаться в коксе (при коксовании), могут вызвать затруднения при сжигании кокса как топлива. Сера и азот выделяются при гидрогенизации в виде H_2S и NH_3, что может вызвать проблемы, связанные с загрязнением атмосферы, хотя H_2S можно использовать для получения серы.

Следовательно, использование гудрона с песком в качестве нетрадиционного топлива приводит к загрязнению воздуха, но эти проблемы могут быть решены средствами, аналогичными тем, которые разработаны в нефтеперерабатывающей промышленности. Это же относится к нефтепродуктам, получаемым из битумного сланца.

8.5. Антрацитовый штыб, используемый в качестве топлива в ожиженном слое котельной

Антрацитовый штыб — продукт добывающей антрацитовой промышленности — подают для сжигания в ожиженный слой топки парового котла, производительность которого составляет 10 610 кг/ч насыщенного пара при давлении 14 ат. Теплота сгорания антрацитового штыба составляет 1667—2222 ккал/кг, т. е. примерно одну треть теплоты сгорания угля; содержание золей около 65—75 % [42].

9. БУДУЩЕЕ НЕТРАДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ

Нетрадиционные топлива будут играть все возрастающую роль в экономике. Однако, для того чтобы оптимальным образом использовать такие топлива, как биомасса и низкосортные ископаемые топлива, необходимо разработать методы их предварительной обработки, а также оборудование, при помощи которого будет получена энергия при сжигании этого топлива. Проектирование соответствующего оборудования для очистки выбросов требует точной характеристики нетрадиционных топлив и, кроме того, необходимо провести пробные сжигания с дорогостоящими испытаниями по определению загрязнения воздуха.

Особое внимание следует уделить потенциально опасным загрязнителям, с которыми ранее не приходилось иметь дело; к ним относятся загрязнители, которые уже в настоящее время улавливаются, а также тяжелые металлы, бактерии и вирусы, ядовитые органические соединения. Использование нетрадиционных топлив в герметизированных емкостях может существенно упростить проблему воздействия на окружающую среду, но при этом следует обратить внимание на особенности, связанные с долговременным воздействием на окружающую среду; аналогичная проблема возникала при исследовании потенциальных загрязняющих веществ, образующихся при сжигании дров населением [43].

Глава 17
ОЧИСТКА УГЛЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Физическую очистку угля применяют для того, чтобы уменьшить содержание в нем золы и серы, а следовательно, сократить потенциальные выбросы диоксида серы (SO_2), которые могут иметь место в результате сжигания угля. В этой главе кратко изложена информация об источниках угля в США, описан метод физической очистки угля и потенциальные возможности извлечения серы из угля США физическими методами. Приводятся краткие сведения о количестве очищенных углей, которые удовлетворяют различным стандартам на выброс, а также даются оценки стоимости этой очистки. Кроме этого, обсуждается свойственная углям разница в содержании серы, а также рассматривается метод определения среднего значения содержания серы в них, что в свою очередь дает возможность достигнуть того, чтобы этот уголь удовлетворял определенным ограничениям на выброс. В заключение представлены простейшие расчеты, иллюстрирующие некоторые области применения очистки угля и данные о различиях в содержании серы.

Сера присутствует в угле в двух основных формах: органической и пиритной. В органической форме сера химически связана с углеродом угля на молекулярном уровне, поэтому она может быть удалена, если эти связи будут разорваны в результате химических процессов. Сера в форме пирита, представляющего собой минерал, присутствует в угле в виде дискретных частиц, распределенных по всей структуре угля. В углях, распространенных в США, сера в форме пирита может составлять от 30 до 70 % общего ее содержания. Пиритная сера может быть удалена из угля физическими методами.

Физическая очистка угля, иногда называемая вымыванием, представляет собой процесс измельчения угля до той крупности кусков, при которой вкрапленный минерал высвобождается из структуры угля. Затем минеральные и угольные частицы разделяют методами, основанными на разнице в их плотности или поверхностных свойствах. Степень десульфуризации — в результате измельчения и разделения вследствие различий в плотности — зависит от содержания серы в добываемом угле, формы серы, а также от используемых методов приготовления угля. В результате очистки потенциальные выбросы SO_2 при сжигании угля могут быть уменьшены на 10—50 % в зависимости от разновидности угля и процессов его обработки.

В США в 1979 г. было 460 заводов по физической очистке угля. Они в состоянии перерабатывать более 363 млн. т добываемого угля в год. В 1979 г. примерно 312 млн. т угля было достатавлено на эти заводы из восьми восточных и центрально-западных штатов США, производящих уголь. Приблизительно 33 % этого угля было очищено. Оценки показывают, что очистка приводит к уменьшению потенциального годового выброса SO_2, образующегося при сжигании, более чем на 1,7 млн. т. В то время как физическая очистка угля в принципе предназначена для стандартизации продукта, все больше следует учитывать то, что такая очистка помогает удовлетворять требованиям нормативов на выброс SO_2.

Ограничения на выброс SO_2 котельными, работающими на угле, в США могут изменяться в пределах: менее 430 нг/Дж — более 3869 нг/Дж. Допуски на выброс для наиболее старых паровых котлов менее жесткие, чем для новых котлов. Чтобы удовлетворить многим нормативам, которые регламентируют умеренные выбросы, можно применять угли с низким содержанием серы или угли, подвергнутые физической очистке. Для новых паровых котлов необходимо использовать новую технологию, обеспечивающую наилучшую очистку от загрязнителей. Некоторые стандарты требуют для новых источников загрязняющих веществ 70—90 %-ного уменьшения потенциальных выбросов SO_2 по отношению к добываемому углю. Традиционная физическая очистка угля сама по себе не может обеспечить выполнение требований этих стандартов. Однако в некоторых случаях сочетание

физической очистки угля с десульфурацией отходящих газов дымохода может оказаться наиболее эффективным и экономичным методом, используя который можно эти требования выполнить.

В настоящей главе приведен краткий обзор обширной информации, касающейся углей США, очистки угля и нормативов на выброс SO_2 при сжигании угля.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЯ

Уголь представляет собой сложное вещество, происхождение которого связано с торфом и детритовыми отложениями в болотных и топких местностях. Состоящий в основном из органических соединений растительного происхождения (углерод, водород, кислород и азот), уголь содержит также значительное количество минералов и неорганических элементов. Относительное содержание органических и неорганических составляющих существенно изменяется в зависимости от типа углей и расположения их в пласте.

Свойства угля обусловлены:

1) химическим составом и строением растительного вещества, из которого он образовался;

2) химическими изменениями, которые происходили в процессе отложения и залегания веществ, образующих уголь;

3) отложением осадочных пород, которое происходило во время накопления;

4) характеристиками осадочных горных пород, находящихся выше и ниже угольного пласта;

5) последовательной геологической эволюцией отложения, например проникновением грунтовых вод и глубиной залегания.

Для классификации и характеризации угля используют целый ряд систем. Некоторые системы основаны на физических и химических свойствах, которые связаны с использованием угля — сжиганием, коксованием или изготовлением синтетических топлив. Другие системы основаны на учете макро- и микрокомпонентов, из которых состоит уголь в целом.

2.1. Категория угля

Классификация угля по категориям обеспечивает информацией, которая полезна при определении его свойств, связанных с использованием его как топлива. Категория в свою очередь связана с образованием угля — процессом отложения, залеганием, а также превращениями. Ее определяют возраст угля, содержание в нем летучих веществ, фиксированного углерода, влажность пласта и содержание кислорода, однако ни один из этих признаков, взятый в отдельности, не определяет ее полностью. Классификационная система Американского общества испытания материалов (ASTM) включает четыре класса углей: антрацит, битуминозный

уголь, полубитуминозный уголь и лигнит [1]. Каждый из классов в свою очередь разделен на группы. Что касается углей, относящихся к высшим категориям, то их классификация основана на содержании связанного углерода и летучих веществ. Чем выше содержание связанного углерода и меньше содержание летучих веществ, тем выше категория угля. Что же касается углей низших категорий, то их упорядочение основано на калорийности, как и в случае влажных минералов: чем ниже теплота сгорания угля, тем ниже его категория.

2.2. Состав угля

Угли состоят из различных органических и минеральных составляющих. Точно так же, как неорганические горные породы состоят из минералов, например, в гранит входят полевой шпат, кварц и слюда, органическая структура угля включает распознаваемые компоненты, называемые мацералами. Однако здесь существует и различие. Если минералы характеризуются хорошо известным химическим составом, однородностью вещества, их составляющего, а также тем, что большинство из них обладает кристаллической структурой, то мацералы угля имеют существенно изменяющиеся химический состав и физические свойства [3]. Хотя микроскопическое исследование показывает, что явные виды мацерала более или менее однородны, тем не менее они часто содержат большое количество маленьких минеральных включений. Системы, которые могут быть использованы для классификации органических включений в угле, описаны в работе [3].

2.2.1. Составляющие органического происхождения

Полагают, что органическая сера присутствует в форме нескольких функциональных групп: тиофены, арилсульфиды, циклосульфиды, алифатические сульфиды, дисульфиды и меркаптан (тиол) [4]. Органическая сера в битуминозных углях в основном присутствует в тиофенах (40—70 % от общего содержания). Остальная сера входит в состав арилсульфидов, циклосульфидов и алифатических сульфидов. Дисульфиды и меркаптаны не вносят существенного вклада в содержание серы в битуминозном угле. Они могут составлять большую долю в лигнитах [4].

Азот в угле связан преимущественно в структурах ароматических колец в форме пиридина, пиколина, хинолина и никотина [5].

В органических соединениях угля имеются также следы элементов, к которым относятся германий, бериллий, бор, сурьма, кобальт, никель, медь, хром и селен [6].

2.2.2. Составляющие неорганического происхождения

Кроме чисто органических веществ, уголь содержит различное количество неорганических компонентов — минералы и примесные элементы. Эти неорганические компоненты можно подразде-

лить на три группы в соответствии с их происхождением [3]:

1) неорганические вещества, содержавшиеся в растениях, из которых впоследствии образовался уголь;

2) неорганические/органические соединения и минералы, которые возникли на первой фазе процесса образования угля или которые принесены ветром или водой в районы залегания угля в период его образования;

3) минералы, отложение которых произошло в течение второй фазы процесса образования угля после его затвердевания, либо в результате восходящих или нисходящих течений вдоль изломов, трещин или раковин, либо в результате каких-то изменений, произошедших с минералами, которые отложились в период первой фазы.

Минералы и элементы, связанные с первоначальным органическим веществом и возникшие в течение первой фазы образования угля, имеют вид мелких гранул, которые однородно распределены по всему углю. Эти неорганические вещества часто называют «внутренними» минералами. В противоположность этому минералы, возникшие на второй стадии процесса образования угля, представляют собой крупные гранулы и отчетливо выделяются из органической структуры угля, поскольку большая их часть откладывалась в разломах и трещинах [3]. Эти минералы обычно носят название «внешних». Внешние минералы могут быть удалены традиционными методами физической очистки угля; к внутренним минералам это не относится.

В принципе не существует строгой зависимости между категорией угля и количеством и характеристиками его минеральных составляющих. Состав входящих в уголь минералов зависит от места залегания, эволюции отложения, наличия минерализованных почв или поверхностной воды. Категория угля и степень превращения определяются главным образом температурой, давлением и продолжительностью образования угля.

К минералам, сопутствующим углю, относятся глины, дисульфиды железа, карбонаты, оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, сульфаты, силикаты и соли. Из них наиболее важными минералами являются глины. Они составляют 60—80 % всех сопутствующих углю минералов. За глинами по представительности следуют карбонаты, дисульфиды железа, оксиды, гидроксиды и соли.

К элементам, присутствующим в угле в следовых количествах, обычно связанным с неорганической структурой угля, относятся цинк, кадмий, марганец, мышьяк, молибден и железо. Многие металлы (кобальт, никель, медь, хром, селен и др.) часто связаны и с органическими, и с неорганическими компонентами угля. В некоторых случаях, они, по-видимому, представлены в виде сульфидов. В других случаях они могут быть в виде металлоорганических соединений.

2.2.3. Соотношение между минеральными составляющими угля и золой

Оценка содержания минеральных составляющих угля — довольно трудоемкая и дорогостоящая процедура. По этой причине для количественной оценки определяют содержание золы. Для этого полностью сжигают образцы угля в лабораторных устройствах, при этом минеральные составляющие переходят в золу. Масса этой золы приблизительно определяет первоначальное содержание минералов.

2.3. Потенциальные возможности разделения составляющих

Составляющие угля могут быть выделены из него либо физическими, либо химическими методами. Значительная часть процессов физической очистки угля, а также разделение угля и минеральных частиц основаны на методах, базирующиеся на разнице в размерах частиц, их форме, плотности или на поверхностных свойствах. Методы разделения, базирующиеся на различиях в плотности, преобладают. Число компонентов, которые могут быть удалены данным методом или при данном процессе, неодинаково для различных углей. Потенциальные возможности удаления компонентов угля или его очистки можно рассматривать как присущие каждому отдельному углю. Определяются они относительным количеством мацерала и минеральных составляющих, из которых состоит уголь, а также их распределением по крупности.

Большая часть опубликованных данных относится к очистке углей разделением, базирующимся на методах, связанных с различной плотностью. Систематическая подборка данных по другим методам разделения не опубликована.

2.3.1. Определение плотности и размера

Частицы угля и минералов часто характеризуют, исходя из их плотности и размеров. Общепринято на практике определять плотность частиц относительно плотности воды (относительная плотность). Таким образом, частица с относительной плотностью 1,0 будет обладать плотностью 1,0 г/см^3, а частица с относительной плотностью 2,0 будет обладать плотностью 2,0 г/см^3.

Крупные частицы оценивают по их максимальному среднему диаметру, выраженному в дюймах или миллиметрах. Мелкие частицы оценивают по крупности в мешах Тайлера.

2.3.2. Вымываемость

Массовая доля пирита — сульфида железа FeS_2 — в составе угля может находиться в пределах 1—7 %. Его относительная плотность равна 5,0. Относительная плотность других минераль-

ных составляющих угля лежит в интервале 1,9—2,2; относительная плотность мацерала угля 1,2—1,7.

Потенциальные возможности уменьшения содержания минеральных частиц и серы в угле путем разделения, основанного на разной плотности, могут быть определены в результате лабораторных испытаний, называемых испытаниями на плавучесть — потопляемость, или испытаниями на вымываемость [8]. Для этих испытаний образец угля дробят и сепарируют по фракциям. Частицы каждой фракции испытывают на плавучесть — потопляемость в органических жидкостях стандартизованной плотности. После этого определяют массу, зольность (в процентах), теплоту сгорания, общее содержание серы и содержание пиритной серы для частиц разной плотности и разных фракций. Эти данные, представленные в виде матрицы, характеризуют вымываемость данного угля. Их используют для определения потенциальных возможностей удаления минералов и десульфурации, а также для того, чтобы определить и спроектировать конструкцию и режимы работы установки для физической обработки угля.

2.3.3. Плавучесть—потопляемость

Влияние измельчения и относительной плотности на разделение «качественно» одинаково почти для всех углей. Масса очищенного угля, теплота сгорания, содержание золы, содержание серы уменьшаются с уменьшением относительной плотности при разделении. При низких относительных плотностях всплывают только те частицы, которые относительно свободны от внедренных в них пиритных и минеральных частиц. Угольные частицы, содержащие умеренное количество минеральных и пиритных частиц, тонут вместе с чисто минеральными. Таким образом, создается более чистый продукт, однако процесс слишком дорог из-за того, что много угля теряется со стоками или в виде фракции, которая переходит в отходы, что, естественно, ведет к потерям энергии при сжигании.

Чем мельче частицы угля, получаемые при измельчении, тем бóльшая часть пиритных и минеральных частиц может быть отделена от его органической структуры. В результате достигается лучшее разделение минеральных и органических компонентов при последующих испытаниях на плавучесть — потопляемость.

В табл. 1 [8] приведены данные о вымываемости частиц из угля, взятого из пласта Питтсбурга в округе Гаррисон штата Огайо. Для исследования были отобраны три наиболее представительных образца, которые были измельчены так, что частицы могли проходить через сито с ячейкой размером 37,5; 9,5 и 1,2 мм. Каждый из образцов был разделен на фракции путем сепарации, основанной на плавучести — потопляемости при относительной плотности 1,3; 1,4; 1,6; 1,9.

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что измельчение до крупности 37,5 мм, а затем сепарация на плаву-

ТАБЛИЦА 1

ПОДБОРКА ДАННЫХ О ВЫМЫВАЕМОСТИ УГЛЯ ИЗ ПЛАСТА ПИТТСБУРГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ОКРУГ ГАРРИСОН, ШТАТ ОГАЙО) *

Характеристика продукта (плавучесть)	Извлечение, %			Зола, %	Сера, %		Выбросы, кг SO_2/Гкал
	массы	теплоты сгорания			пиритная	всего	
		%	ккал/кг				
Образец, измельченный до крупности <3,8 мм							
1,3	35,4	39,2	7,74	3,7	0,40	1,73	4,50
1,4	37,8	79,7	7,55	6,0	1,01	2,47	6,48
1,6	90,3	90,3	7,43	7,5	1,43	2,98	8,10
1,9	93,2	98,0	7,35	8,5	1,56	3,12	8,46
Всего . . .	100,0	100,0	6,99	13,0	2,01	3,48	9,90
Образец измельчен до крупности <9,5 мм							
1,3	52,5	57,8	7,75	3,6	0,32	1,71	4,50
1,4	81,2	88,1	7,62	5,1	0,74	2,21	5,76
1,6	88,9	95,1	7,52	6,4	0,94	2,44	6,48
1,9	92,4	97,7	7,43	7,5	1,11	2,62	7,02
Всего . . .	100,0	100,0	7,03	12,5	1,89	3,35	9,54
Образец измельчен до крупности <1,2 мм							
1,3	23,3	26,1	7,83	2,6	0,23	1,61	4,14
1,4	78,6	85,9	7,64	4,9	0,56	1,99	5,22
1,6	87,3	93,9	7,52	6,4	0,77	2,21	5,94
1,9	91,5	97,1	7,42	7,7	0,98	2,42	6,48
Всего . . .	100,0	100,0	6,99	13,0	2,00	3,48	9,90

* Все значения получены для освобожденных от влаги образцов. Высушенные на воздухе образцы содержали влаги 2,6 % от своего первоначального значения [8].

честь при относительной плотности раствора 1,6 дает возможность восстановить до 90,3 % образца (массовая доля). Этот извлеченный плавучий продукт при освобождении от влаги обладает теплотой сгорания 31110 Дж/г, содержит 7,5 % золы, 1,43 % серы пиритной; общее содержание серы 2,98 %. Хотя массовая доля восстановленного образца составляет всего 90,3 % первоначального, теплота сгорания очищенной массы составляет 96,0 % первоначального значения. При сжигании этот образец будет выбрасывать в атмосферу 1935 нг SO_2/Дж.

Аналогичным образом могут быть использованы данные табл. 2 для определения свойств угля, который получается при очистке образцов сепарацией при четырех различных относительных плотностях и измельчении до трех различных максимальных размеров. Данные для образцов исходного сырья приведены в строчке «Всего».

Влияние, которое оказывает основанное на относительной плотности разделение на получающийся в результате плавучий

продукт средней крупности 9,5 мм (образцы взяты от округа Гаррисон), иллюстрируется рис. 1. Масса, теплота сгорания, содержание золы, содержание серы и выброс SO_2 — все эти параметры уменьшаются в результате восстановления с уменьшением относительной плотности. Единственная величина, которая возрастает, — это теплота сгорания. Ее увеличение — следствие уменьшения содержания золы в угле при низких плотностях разделения.

На рис. 2 показано влияние уменьшения размера и относительной плотности разделения на уменьшение количества золы, пиритной серы, общего содержания серы, удельной теплоемкости. Эти данные относятся к усредненным изменениям этих свойств, а они в свою очередь были получены при обработке очисткой 227 образцов угля, взятых из угольных месторождений в северных Аппалачах.

Хотя изменение свойств, наблюдаемое в условиях сепарации при низкой относительной плотности и малом размере измельченных частиц, весьма желательно с точки зрения качества угля, разделение при этих условиях экономически невыгодно. При низких относительных плотностях получаются слишком большие потери энергии. Например, для 227 образцов, взятых в северных Аппалачах, при относительной плотности 1,3 и максимальной крупности угля 37,5 мм в среднем теплота сгорания очищенного угля составляет 37,5 %. В то же время более тонкое измельчение всего угля и разделение при относительной плотности 1,6 или более приводит в результате к очень высокой стоимости предвари-

ТАБЛИЦА 2

УСРЕДНЕННЫЕ ДАННЫЕ О ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ФИЗИЧЕСКОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ УГЛЯ ПО БАССЕЙНАМ [8]
(ИТОГОВЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПЛАВУЧЕСТИ УГЛЯ С ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ 1,6 ДЛЯ КУСОЧКОВ МАКСИМАЛЬНЫМ РАЗМЕРОМ 38 мм)

Угольный бассейн	Число образцов	Образец с поверхности, выбросы, кг SO_2/Гкал		Продукт лабораторной обработки, выбросы, кг SO_2/Гкал		Относительное сокращение, %	
		среднее значение	стандартное отклонение	среднее значение	стандартное отклонение	среднее значение	стандартное отклонение
Северные Аппалачи	227	4,8	2,8	3,2	1,8	31	17
Южные Аппалачи	35	1,6	1,0	1,3	0,7	12	10
Алабама	10	2,0	1,5	1,7	1,3	11	8
Восток—Средний Запад	95	6,5	2,1	4,4	1,3	30	13
Запад—Средний Запад	44	9,0	4,5	6,1	2,5	29	13
Запад	44	1,1	0,6	0,9	0,3	12	18

тельной обработки, значительно превышающей стоимость очистки более крупного угля.

Измельчение угля до максимальной крупности 37,5 мм и разделение частиц при относительной плотности 1,6 обеспечивает получение такого продукта, производство которого возможно в промышленных масштабах на угольно-очистных заводах. Измельчение угля до максимальной крупности 9,5 мм и разделение

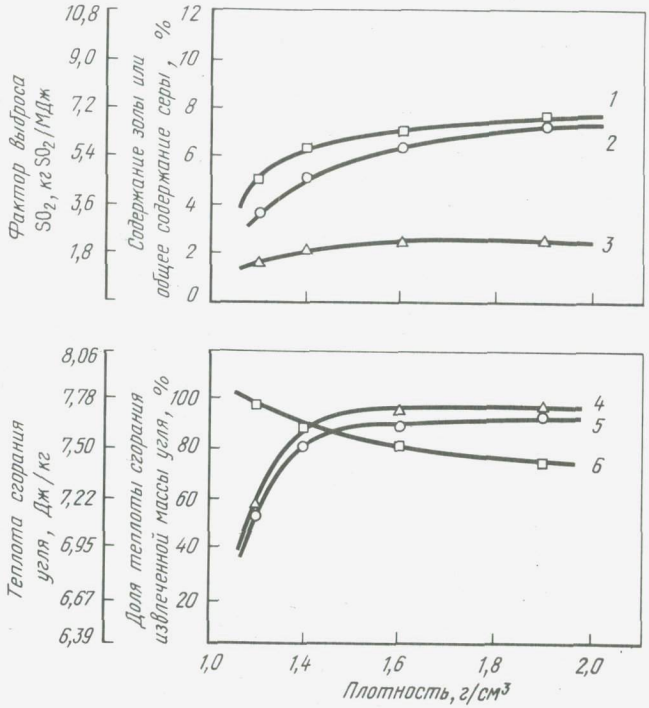


Рис. 1. Интегральная вымываемость для слоя угля Питтсбургского месторождения округа Гаррисон, штат Огайо [8]:

1 — фактор выброса SO_2; *2* — зола; *3* — сера; *4* — доля теплоты сгорания очищенного угля; *5* — доля массы очищенного угля; *6* — теплота сгорания угля

частиц при относительной плотности 1,3 обеспечивает получение продукта, качество которого отвечает применению наиболее прогрессивных технологий физической очистки мелкого угля.

Как и в случае сырого угля, свойства очищенного угля изменяются от пласта к пласту, от месторождения к месторождению. В табл. 2 приведены обобщенные данные о физическом обессеривании, полученные при лабораторном анализе очистки шести различных разновидностей углей США. Средние потенциальные выбросы SO_2 сырого угля северных Аппалачей, восточно-среднезападных и западно-среднезападных районов изменяются от 2064 до 3869 нг SO_2/Дж. После очистки с измельчением до максималь-

ной крупности 37,5 мм и разделения при относительной плотности 1,6 средние потенциальные выбросы SO_2 угля этих же трех районов изменяются уже в пределах от 1376 до 2622 нг SO_2/Дж. Хотя среднее уменьшение выбросов SO_2 составляет около 30 % для этих угольных месторождений с высоким содержанием серы, уменьшение выброса SO_2 для каждого отдельного угля может колебаться в пределах от 20 до 50 %.

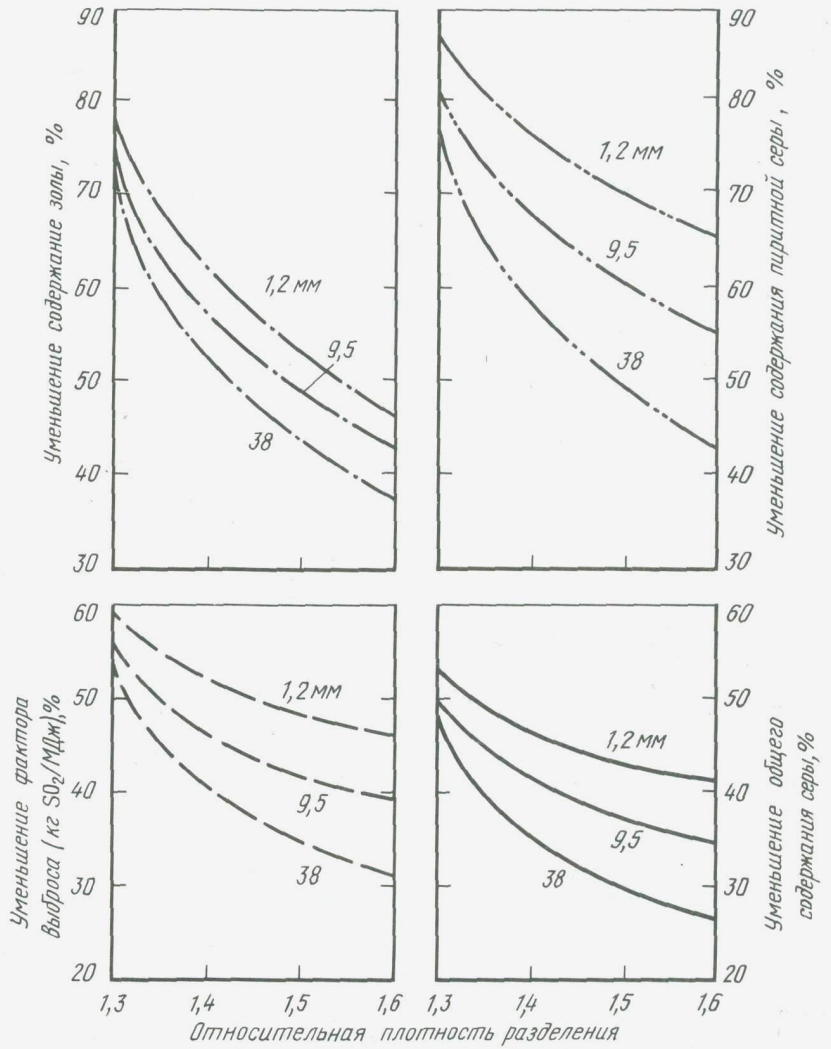


Рис. 2. Влияние степени измельчения угля и удельной плотности на сокращение содержания золы, пиритической серы, общего содержания серы и величины параметра выброса (кг SO_2/МДж); регион северных Аппалачей (227 образцов)

Месторождения угля с наименьшим содержанием серы расположены в южных Аппалачах, в Алабаме и западных бассейнах. Потенциальные выбросы серы при сжигании сырого и очищенного угля этих регионов составляют всего лишь от 430 до 860 нг SO_2/Дж. Существуют определенные разновидности углей, которые содержат небольшое количество серы и очистка которых приводит к очень малому сокращению потенциальных выбросов SO_2 или вообще не приводит к сокращению этих выбросов. Для других углей сокращение выбросов доходит до 25 и более процентов. В среднем сокращение потенциальных выбросов SO_2 для очищенных углей, содержащих небольшое количество серы, изменяется в пределах 11—12 %.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЯ

Предварительную обработку, или обогащение, угля производят для того, чтобы извлечь из него минеральные вещества. Исторически сложилось так, что в основном при этом стремятся уменьшить содержание золы в углях, используемых для получения пара, и содержания золы и серы в углях, используемых в металлургической промышленности. С появлением проблемы подавления выбросов серы много усилий сосредоточено на обессеривании угля.

Предварительная обработка угля состоит из множества операций. К ним относятся измельчение угля, классификация его по крупности, очистка, удаление воды, сушка, а также устранение отходов [1, 9—12]. На современных заводах по предварительной обработке угля его измельчают и производят разделение по крупности на фракции: грубые, средние и мелкие. Частицы каждой фракции обрабатывают в общем или в отдельном цикле, при этом используют оборудование, пригодное для частиц данной крупности и для очистки. Сразу же после очистки уголь отделяют от воды и иногда подвергают термической сушке. Очистку выбросов производят, если это необходимо в соответствии с нормативами по охране окружающей среды.

3.1. Измельчение угля

Измельчение необходимо для удаления минеральных примесей и доведения частиц угля до такой крупности, которая необходима для применения последующих операций по очистке. Для измельчения используют механические устройства, которые раскалывают уголь ударом, раздавливают его, расщепляют, срезают или дробят путем трения. Для уменьшения затрат энергии измельчение ведут последовательно, отводя при этом мелкие частицы.

В состав устройств, используемых для измельчения угля, входят одинарные или двойные валковые дробилки, вращающиеся

дробилки и круговые вальцовые мельницы. Первичное измельчение обычно выполняют вращающимися дробилками или измельчителями. На второй и третьей стадиях обычно используют дробилки или мельницы.

3.2. Классификация по крупности

Классификацию по крупности обычно применяют для: удаления наиболее мелких кусков угля перед измельчением; отделения кусков определенных размеров, предназначенных для дальнейшей обработки или продажи; удаления воды, отделения наиболее мелких частиц и прополаскивания; удаления скальных пород и отходов. Основной метод, который используют при классификации по размерам, — просеивание. Оно может быть сухим и мокрым. Просеивание можно вести либо в стационарных условиях, либо при перемещении просеивающей поверхности. Ситом может служить пластина с отверстиями, поношенная одежда, использованная ткань, закрепленные или нестационарные параллельные прутки. Наиболее часто при предварительной обработке угля применяют пластины с отверстиями, а также сита из плетеной проволоки, которые можно встряхивать и раскачивать. Такие динамические сита используют для послойной сепарации угля и удаления более мелких частиц из ячеек сита, в которые они забиваются. Изогнутые стационарные сита, называемые отводами, используют для отделения мелких частиц от частиц промежуточного размера из раствора этих частиц в воде. Кроме того, широко используют циклоны для сепарации мелких угольных частиц.

3.3. Современные методы очистки

Нежелательные примеси угля могут быть удалены либо физическими, либо химическими методами. При физической очистке органические и минеральные частицы разделяют путем применения процессов, основанных на различных крупности частиц, форме, относительной плотности, поверхностных или магнитных свойствах. При химической очистке применяют химические реакции, которые селективно удаляют минеральные или органические примеси, содержащиеся в угле. В настоящее время в США используют только физические методы очистки, которые основаны на различной относительной плотности или на поверхностных свойствах.

3.3.1. Разделение, основанное на относительной плотности

При конструировании оборудования, наиболее часто используемого для физической очистки, исходят из размеров частиц угля, их формы или относительной плотности. Гидравлические очистители, сепараторы плотной среды и воздушные обогатители относятся к тем классам оборудования, в которых для разделения угля

используется различная относительная плотность частиц. Несмотря на то что с целью упрощения это оборудование классифицируют как основанное на различной относительной плотности, процессы, осуществляемые в нем, часто очень сложны. Для описания разделения частиц в этих устройствах используют много терминов: стратификация, заторможенное осаждение, дифференциальное ускорение, замораживание орошением, разделение центрифугой и т. д. Детальное описание этих устройств, а также принципы их действия освещены в литературе [1, 10, 11].

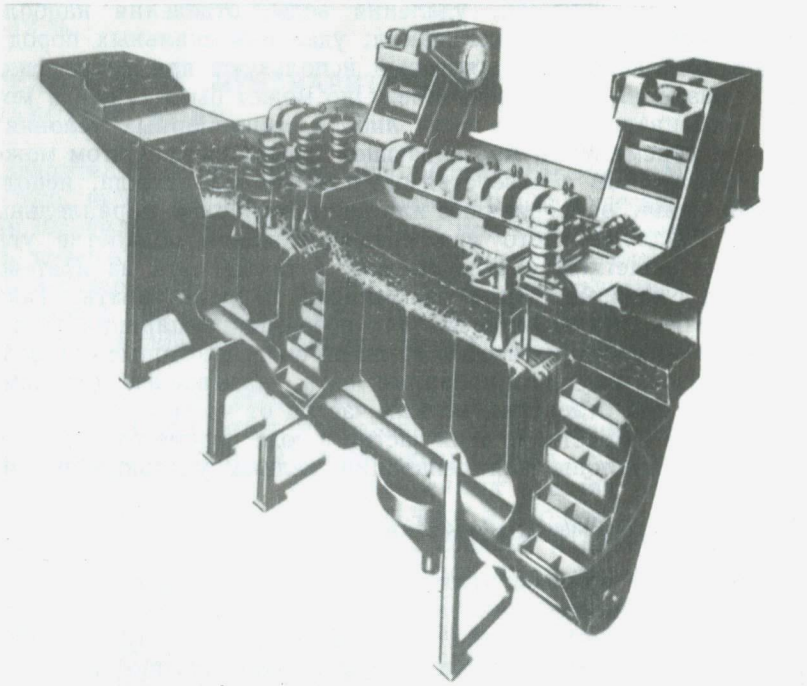


Рис. 3. Очистительная установка Мак Нелли Могула (McNally Pittsburgh, Inc.)

Наиболее широко распространены среди гидравлических очистителей отсадочные машины, гидроциклоны и обогатительные площадки. Из них наиболее часто используют отсадочные машины для очистки угля (рис. 3). Эти машины применяют для удаления минеральных веществ, а также отходов процесса добычи от крупных и средних кусков угля. Действие отсадочной машины основано на периодических гидравлических пульсациях, в результате чего в слое угля и жильной породы образуются пласты. Более тяжелые материалы отходов удаляются со дна слоя, а чистые частицы угля — из верхней части слоя. При помощи отсадочных машин можно производить предварительную обработку большого

количества угля при невысокой стоимости процесса, однако нельзя с большой эффективностью отделять органические частицы угля от минеральных частиц, у которых относительная плотность почти такая же (материалы, слабо отличающиеся по плотности). Если в смеси содержится большое количество пиритного угля и веществ, близких по плотности, то эффективность удаления серы может быть довольно низкой.

Столы мокрого обогащения (столы Дейстера) представляют собой вибрирующие ребристые поверхности, на которые подается суспензия добытого угля. Разделение угля по фракциям происходит вдоль поверхности; в результате в различных местах поверхности стола оказывается относительно различное количество угольных и минеральных частиц различного размера и различной относительной плотности (рис. 4). Обогатительные столы, как правило, используют для вымывания частиц угля средних и малых размеров (интервал линейных средних диаметров 9,5—0,075 мм). Площадки могут быть использованы наиболее эффективно для разделения угля и пиритных частиц. Хотя эффективность столов достаточно высокая, они требуют больших площадей для размещения по сравнению с гидроциклонами той же производительности.

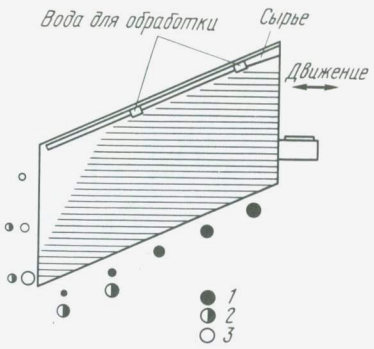


Рис. 4. Обогатительная площадка (вид сверху):
1 — уголь; *2* — смесь угля и отходов; *3* — отходы

Гидроциклоны используют для обработки угольных частиц средних и малых размеров. Однако нижний поток (отходы), как правило, содержит довольно большое количество неотделенного угля, и этот уголь должен быть извлечен в процессе дальнейшей обработки. Другой недостаток гидроциклонов состоит в том, что они требуют большого количества воды. Несмотря на эти недостатки, циклоны получили широкое распространение, поскольку они в состоянии обрабатывать большое количество продукции при относительно невысоких капиталовложениях.

Сепараторы плотных сред включают емкости, в которых эта среда содержится, и циклоны плотной среды. Основная масса угля при обработке его в сепараторе плотной среды производится в суспензии магнетита, хотя и в промышленных, и в экспериментальных масштабах были использованы суспензии в органических жидкостях, растворах солей в воде, аэрированные твердые вещества, суспензии песок — вода. Камеры с плотной средой представляют собой статические ванны (через которые в ламинарном режиме протекает жидкость); в них происходит разделение частиц благодаря различию их относительных плотностей (рис. 5). Ис-

пользование магнетита (относительная плотность 5,0) позволяет создавать на практике суспензии с плотностью от 1,3 до 2,0 г/см^3. Для более грубых частиц угля крупностью более 6,3 мм эффективность разделения и энергия очищенного угля составляют от 95 до 99 % тех значений, которые получены при лабораторных измерениях. Для отмывания частиц угля средних и малых размеров используют циклоны плотной среды. Хорошее отделение уголь-

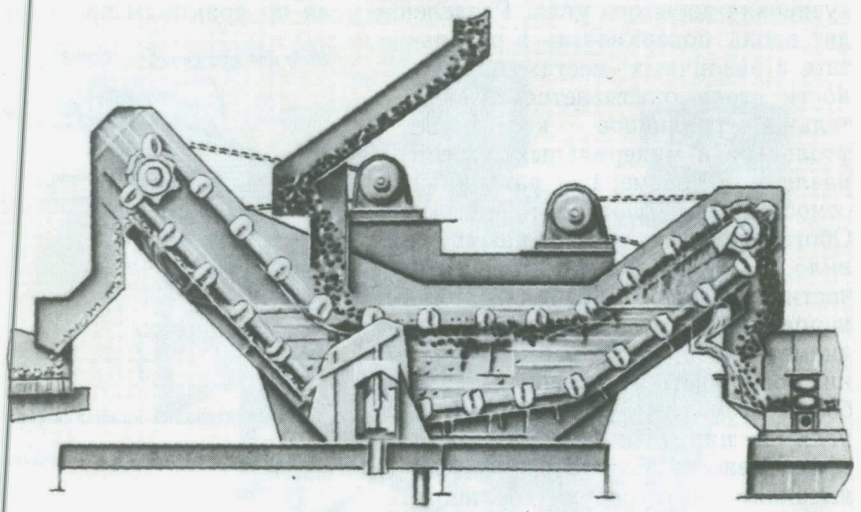


Рис. 5. Камера с плотной средой Мак Нелли Ло-Фло (McNally Pittsburgh Inc.)

ных и минеральных частиц может быть достигнуто для всех частиц крупностью более 0,6 мм. При крупности меньше 0,3 мм эффективность разделения резко ухудшается [13].

Обычно увеличение стоимости конструкций и оборудования при обработке в плотной среде компенсируется улучшением качества угля и повышением эффективности восстановления угля.

Для очистки угля крупностью от 9,5 до 0,3 мм был использован воздух в качестве среды разделения. Однако внедрение такого оборудования было отклонено из-за проблем, связанных с разделением влажного угля и со стоимостью пылеулавливания, которое неизбежно при этом процессе.

3.3.2. Разделение, основанное на поверхностных свойствах

Процессы очистки, которые основаны на различии в поверхностных свойствах частиц, — это пенная флотация и масляная агломерация.

Пенную флотацию используют для очистки мелкого угля крупностью 0,6—0 мм. Суспензии сильно измельченного угля и минерального вещества вспенивают в специальных отсеках в присутствии воды и воздуха с небольшой примесью реагента. Реагенты способствуют созданию маленьких воздушных пузырьков, которые подхватывают гидрофобные частицы угля и выносят их на поверхность. Затем очищенные в пене частицы угля удаляются из верхней части отсеков, а гидрофильные (хорошо смачиваемые водой) минеральные вещества опускаются на дно, откуда их затем удаляют (рис. 6).

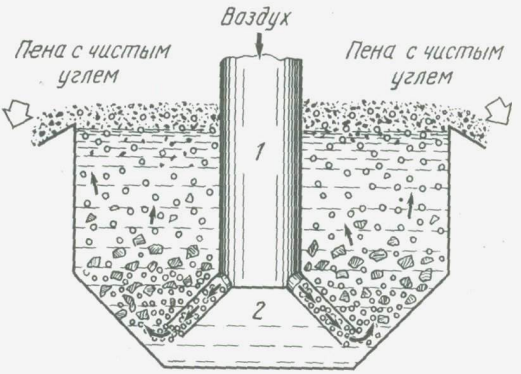


Рис. 6. Установка для пенной флотации:
1 — механический перемешиватель; *2* — мелкие пузырьки

Эффективность пенной флотации изменяется в широких пределах в зависимости от вида угля и содержания связанного углерода, летучих веществ, внутренней влаги. Как правило, битуминозные угли с низким содержанием летучих легче поддаются флотации, чем с высоким их содержанием. Наиболее трудно поддается флотации антрацит, далее в этом ряду идут битуминозные угли и лигнит, флотируемость которого наименьшая [14]. Кроме того, при одной и той же категории угля флотируемость зависит от того, добыт этот уголь недавно или он успел уже выветриться [14]. В дополнение к характеристикам угля имеется еще множество факторов, контролирующих пенную флотацию. Наиболее существенный фактор, от которого она зависит, — это крупность угля, а также концентрация твердых веществ, величина pH, реагенты, которые способствуют флотации [1, 14, 15].

В первую очередь флотацию используют для того, чтобы удалить золу из измельченного угля. Однако ее не применяют широко для удаления пиритной серы из угля. Это объясняется тем, что поверхностные свойства угля и пирита существенно не различаются и требуются использование специальных депрессантов или другая предварительная обработка, чтобы улучшить разделение [15]. Как было показано, метод, состоящий в специальной двухстадийной пенной флотации, эффективен для многих углей [16]. В некоторых случаях традиционные процессы флотации с успехом

могут быть использованы для удаления пирита. Испытания, проведенные на четырех установках традиционной пенной флотации, показали, что среднее уменьшение золы при флотации в камерах 65—81 %. Уменьшение пирита для одних и тех же циклов флотации соответствует 48—65 % [17].

Совершенно очевидно, что пенная флотация может быть использована для обессеривания сильно измельченного угля, однако эффективность процесса изменяется в широких пределах в зависимости от разновидности угля, а также от конструкции и особенностей режима флотации. Таким образом, трудно делать обобщения, касающиеся потенциальных возможностей этого метода для обессеривания мелких частиц угля.

3.4. Новые методы очистки

В настоящее время разрабатываются прогрессивные методы очистки измельченного угля. Цель этих методов — увеличить эффективность разделения мелких частиц угля и минералов или увеличить количество серы, которая может быть удалена из угля.

3.4.1. Масляная агломерация

В методах масляной агломерации используют несмешивающиеся с водой жидкости; как правило, это углеводороды, которые позволяют смачивать преимущественно угольные частицы и агрегатировать их. Маленькие гидрофильные (хорошо смачиваемые водой) минеральные частицы остаются в суспензии, а более крупные агрегаты масляно-угольного состава отделяются. Хотя, как указывалось в публикации, методы масляной агломерации перспективны для отделения мелких частиц угля и особенно для селективного выделения пирита, их не используют в США в промышленных масштабах [15].

3.4.2. Электростатическая и магнитная очистка

Эти методы следует считать наиболее важными, поскольку с их помощью можно очищать очень мелкие частицы угля — крупностью 0,075 мм, при этом могут освобождаться многие примеси. Методы, основанные на относительной плотности и на флотации, неэффективны для частиц такой крупности. Для создания промышленных методов очистки угля в таких условиях была проведена большая научно-исследовательская работа. Электростатическое разделение проводили с сухим углем, а магнитное — как с сухим углем, так и с углем, находящимся в жидкой суспензии.

Ранние исследования электростатической очистки угля показали, что эта очистка во многих случаях в большой степени нежелательно зависит от таких параметров, как электрофизические свойства частиц, крупность частиц, конструкция сепаратора, поверхностная влажность частиц, форма частиц и категория угля

[18]. Однако самые последние разработки позволили существенно улучшить процесс. Лабораторные испытания углей с высоким содержанием серы (четыре угля западных и среднезападных месторождений) показали, что содержание серы на единицу выделяемой тепловой энергии уменьшается на 37—68 % [19]. Уменьшение количества золы на единицу тепловой энергии для тех же углей составляет от 25 до 59 %. В настоящее время проводятся оценки наиболее эффективных режимов и экономических аспектов процесса.

При последних исследованиях процесса магнитного разделения были использованы сепараторы с высоким магнитным градиентом (СВМГ), а также применена предварительная обработка угля, позволившая осуществлять процесс с помощью традиционных магнитных сепараторов [20, 21]. Результаты многих научно-исследовательских работ показали, что, как правило, большая часть пирита может быть удалена, но происходит значительная потеря угля. Стоимость предварительной подготовки угля для магнитной сепарации и последующей обработки сепарированного угля намного выше, чем самой магнитной сепарации [22]. В настоящее время интенсивно изучается возможность магнитного разделения при различных условиях и параметрах процесса.

3.4.3. Химическая очистка

Процессы химической очистки ограничены возможностью достаточного измельчения угля и протекания реакций с мелкими частицами при участии химических реагентов или без них при определенных температурах и давлениях. Сера, содержащаяся в угле, преобразуется в элементарную серу или в соединения серы, которые могут быть удалены из структуры угля. Наиболее удачные процессы имеют следующие характеристики:

1) растворение большей части минеральной и органической серы;

2) преобразование серы в формы, которые могут быть легко удалены из структуры угля;

3) минимальные потери энергии угля и минимальная стоимость его обработки.

На основании оценки более чем 30 процессов очистки угля пришли к заключению, что наиболее обещающими методами с точки зрения снижения общего содержания серы являются окисление и обработка щелочами. Кроме того, важную дополнительную роль при очистке играют механизмы термического разложения угля, поскольку большинство наиболее перспективных методов связано с повышением температуры.

При обработке окислением используют воздух, кислород, хлор, азот или сульфат железа. При наиболее эффективной щелочной обработке для этих процессов применяют водные растворы или расплавы гидроксида натрия, гидроксида кальция или гидроксида

калия [15, 23]. Как следует из публикаций, наиболее эффективные процессы обеспечивают преобразование более 95 % серы пирита и более 50 % органической серы в формы, которые поддаются извлечению. Исключительно трудно осуществить реакции с извлечением более 50 % органической серы без существенной потери углем энергии [15, 23]. Органическая сера присутствует во множестве функциональных форм, а гетероциклические группы, которые, как оказалось, вносят большой вклад в общее содержание «органической» серы, успешно сопротивляются химическому воздействию, пока не разрушается структура угля, что, в свою очередь, влечет за собой потерю химической энергии.

К наименее изученным сторонам химической очистки угля относятся удаление или вымывание освобожденных в результате реакций серы и золы, а также реагентов из прореагировавшей структуры. Удаление этих составляющих из структуры угля и последующее удаление воды, а также сушка могут оказаться наиболее дорогостоящими во всем процессе химического обессеривания угля [24].

Перспективы промышленного применения большинства процессов, которые были оценены, до сих пор проблематичны. В свете пересмотренных федеральных постановлений 1978 г., в которые были введены новые требования к вводимым в эксплуатацию паровым котлам, а именно — уменьшение потенциальных выбросов SO_2 на 70—90 %, необходимо предусматривать новые способы очистки, прежде чем уголь может быть признан годным к применению в качестве топлива. Однако лишь несколько, если таковые на самом деле имеются, химических методов очистки могут отвечать требованиям, перечисленным выше, и конкурировать по стоимости с установками по улавливанию серы в дымоходе (УСД) [25, 26].

3.5. Удаление воды и сушка

Очистка угля невозможна без удаления воды, для чего используют вибрирующие сита, центрифуги, вакуум-фильтры или фильтры, работающие под давлением. Иногда применяют термическую сушку для уменьшения массы транспортируемого угля, а также для увеличения теплоты сгорания (и предотвращения смерзания); однако из-за того, что стоимость сушки высока, а также в связи с необходимостью удовлетворения нормативов на выбросы загрязнений в атмосферу, термическую сушку заменяют физической, используя вакуум-фильтры, центрифуги или фильтры, работающие под давлением.

3.6. Подавление выбросов и захоронение отходов

Наиболее серьезный источник выбросов загрязняющих веществ на установках по очистке угля — это термические сушильные печи. Выбросы аэрозолей из печей при стандартных температурах

и давлениях могут составлять от 100 до 400 г/м³ [27]. Газы, выбрасываемые из дымоходов термических сушильных печей, как правило, очищают с помощью циклона в сочетании с мокрым скруббером Вентури высокой производительности [27].

Циклон позволяет извлекать из газового потока большую массу частиц при высоких температурах; эффективность очистки потока от частиц составляет 95 %. Рассматриваемые уловители, однако, работают неэффективно при размере частиц в потоке менее 10 мкм [27]. Эффективность работы скрубберов Вентури высокого качества составляет 95 %, при этом улавливаются и мелкие частицы; кроме того, этот аппарат позволяет очищать выбросы от газовых загрязнителей.

С трудом поддается улавливанию пыль, возникающая при транспортировке и погрузке. Поэтому необходимо следовать правилу: предотвратить легче, чем очистить. Для предотвращения пыления используют закрытые конвейеры, орошение водой или химическими веществами при грузовой транспортировке по дорогам или при хранении в кучах, уменьшение скорости транспортных средств при передвижении по немощеным дорогам.

Отходами при процессах, связанных с использованием воды, являются мелкие частицы угля и неорганические элементы, а также соединения, которые попали в воду при растворении из золы, содержащейся в угле. Огромные объемы воды, используемой для очистки, и огромные количества веществ, присутствующих в воде во взвешенном состоянии, вызывают необходимость очистки отработанной воды и последующего ее использования как оборотной в цикле обработки угля. Как правило, для очистки применяют большие отстойники [10].

Если в виде коллоидного вещества в воде присутствует пустая порода из шахты, то в отстойники можно вводить флоккулянты, чтобы мелкие частицы суспензий агрегатировали, тем самым облегчая очистку. Концентраторы в состоянии сгустить твердые взвеси от 20 % на входе до 60 % в нижней части течения, в результате чего фильтрат оказывается пригодным для повторного использования.

Федеральные стандарты ограничивают общее количество твердых частиц, количество железа, величину pH и (если освобождение от примесей было кислотным перед обработкой) количество марганца в сточных водах после обработки угля [28]. Кроме того, необходимо оповещать о содержании ядовитых составляющих и контролировать их содержание, чтобы оно не превышало допустимого. Исследования показывают, что это не составляет проблемы при работе устройств [29].

Загрязняющие вещества могут попасть в поверхностные или подземные воды из угольных отвалов или из хранимого открытым способом угля, если вода может свободно протекать через них [30]. Поскольку отходы после обработки содержат больше золы (минеральных веществ), чем очищенный уголь, то продукты

выщелачивания из отходов представляют большую угрозу. Кроме того, операции по обработке угля могут вести к загрязнению воды, если грязь может высаживаться из потока или вымываться осадками.

Твердые отходы процесса очистки угля могут быть в виде крупных или мелких частиц угля (отходов его), аспидного сланца, углеводородов, пиритного глинистого сланца и глины. Для крупных отходов обработки угля рекомендуют захоронение слоями на свободных территориях, уплотнение, последующее присыпание землей; в конечном счете там можно высаживать растения [10]. Такая процедура предлагается для того, чтобы предотвратить оседание, спонтанное возгорание, просачивание, если вода проходит через вещества отходов. Используют также подземные системы как банки хранения отходов, чтобы предотвратить накопление воды, что может вызвать нежелательные структурные изменения и выщелачивание. Отходы в виде мелких частиц осаждают в отстойниках или из таких отходов удаляют воду и присоединяют их к отходам в виде крупных частиц.

Существует другая тенденция. Смысл ее в том, чтобы отходы обработки угля возвращать в шахты, откуда был извлечен уголь. Этот метод неприемлем, если расположение шахты или характер самих отходов представляет угрозу для подземных источников воды, используемой в качестве питьевой [33]. Условия предотвращения загрязнения окружающей среды и высокая стоимость захоронения рассмотренных отходов привели к тому, что этот метод избавления от отходов запрещен в США.

4. СТАТУС И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК

Физическая очистка угля представляет собой хорошо отработанную технологию. К 1979 г. в США было более 460 действующих углеочистительных установок, в которых использовались процессы мокрой очистки. Около одной трети применяемого в отопительных котельных угля перед сжиганием очищают.

4.1. Уровень очистки

На промышленных установках США используют самые различные типы оборудования для очистки угля. При описании процесса очистки желательно классифицировать установки предварительной обработки в соответствии с ее сложностью. Один из таких подходов — классификация по «уровню очистки». Хотя в литературе имеется много определений «уровня очистки», удобно применять систему, основанную на крупности угля, при которой частицы каждой фракции очищают в своем цикле, а также по выходу готовой продукции.

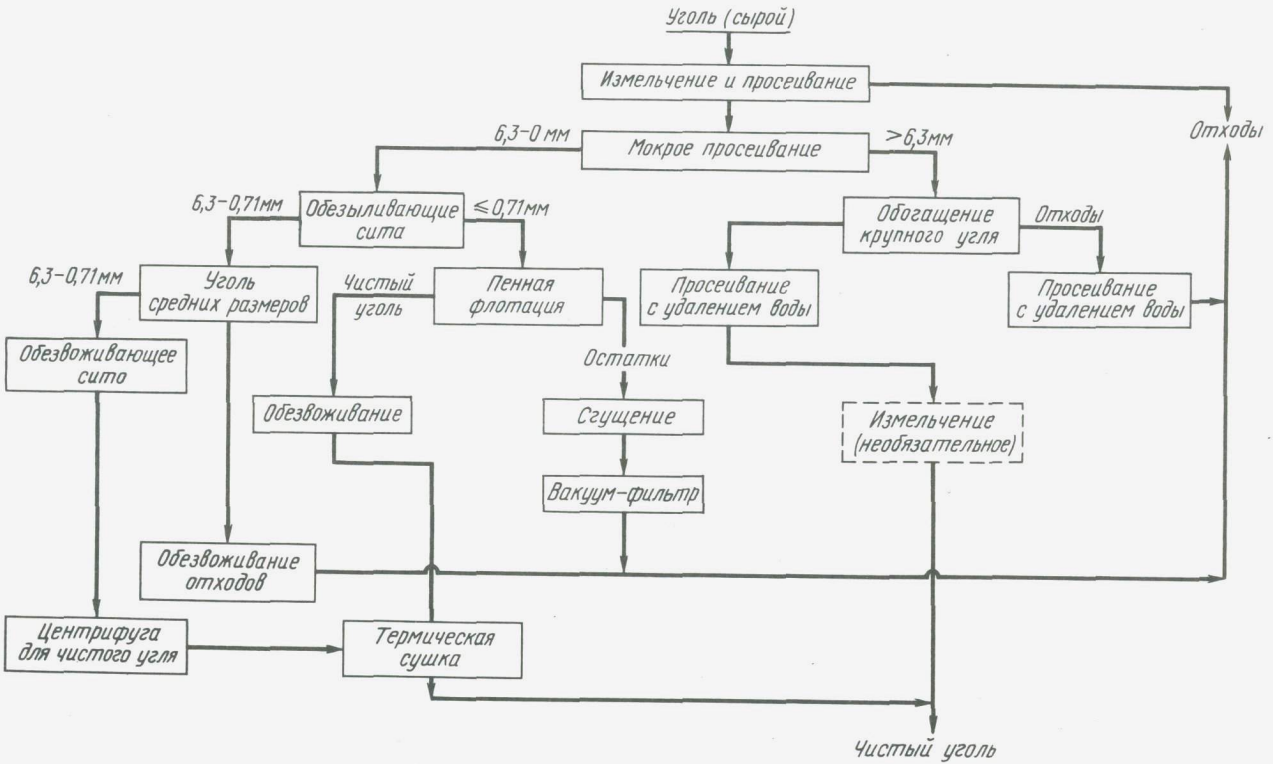


Рис. 7. Диаграмма переработки угля на установке, выпускающей уголь уровня очистки 4

Уровень 1. Удаление обломков пород шахты и негорючих примесей. Сюда входят измельчение и определение крупности частиц.

Уровень 2. Измельчение угля и классификация по размерам. Крупные и средние частицы угля обрабатывают в одном цикле. Максимальный размер крупных частиц может изменяться от 100 до 9,5 мм. Мелкие частицы освобождают от воды и перевозят вместе с крупным углем. Интервал размеров мелких частиц: 0,60 мм — 0. В некоторых случаях мелкий уголь не подлежит продаже, а направляется в шламохранилища.

Уровень 3. Измельчение угля и классификация по размерам. Уголь крупностью более 6,3 мм, а также среднюю фракцию угля — от 6,3 до 0,6 мм — очищают в отдельном цикле. Мелкий уголь обрабатывают тем же способом, что и в случае уровня 2.

Уровень 4. Измельчение угля и классификация по размерам. Крупный, средний и мелкий уголь обрабатывают в раздельных циклах. Уголь из этих циклов собирают в единую продукцию. На рис. 7 схематически показана типичная установка для обработки по уровню 4.

Уровень 5. Измельчение угля. Крупную, среднюю и мелкую фракции угля очищают в раздельных циклах. Очищенный уголь из этих циклов комбинируют, при этом образуется два вида продукции: хорошо очищенный уголь и средне очищенный уголь. Хорошо очищенный уголь отвечает стандартам на качественный металлургический уголь или стандартам на уголь с низким содержанием золы и серы. Уголь средней очистки имеет содержание золы и серы, большее, чем уголь хорошей очистки.

Для данного угля количество минеральных веществ и серы, которые должны быть удалены, увеличивается с возрастанием уровня очистки. То же самое относится к капитальным и эксплуатационным затратам [9, 34, 35]. Другие эксплуатационные затраты, в частности, количество угля, потерянного с отходами, могут быть сокращены с повышением уровня очистки.

При выборе оптимальной конструкции установки для данного применения необходимо найти компромисс между характеристиками ее работы и затратами. Необходимо найти также баланс между стоимостью предварительной обработки и увеличенным количеством продукта в виде угля.

4.2. Принципы проектирования установок

При проектировании установки и выборе оборудования для очистки необходимо исходить из чистоты используемого угля, желаемых характеристик конечного продукта, а также приемлемой стоимости очистки. Основные характеристики, которые подлежат рассмотрению при выборе проекта установки, — это крупность угля, получаемая в результате измельчения, относительная плотность разделения, точность разделения и число циклов очистки.

4.2.1. Измельчение угля

Чем мельче частицы угля, тем большее количество минеральных частиц может быть освобождено. Однако мелкий уголь дороже и его труднее очищать, чем крупный. Возможно, что повышение качества угля стоит дополнительных затрат.

На промышленных установках по переработке угля обычно обрабатывают уголь крупностью от 100 до 9,5 мм. Не существует промышленных установок, на которых весь уголь измельчался бы до меньших размеров перед очисткой.

4.2.2. Разделение путем использования различной относительной плотности

Измельчение угля при разделении, основанном на относительной плотности, приводит к улучшению качества угля. Это повышенное качество обычно достигается за счет уменьшения выхода угля и снижения теплоты сгорания. Кроме того, разделение при низких относительных плотностях более трудоемко, так как значительная масса угля может оказаться в пределах значений относительной плотности, находящихся вблизи точки разделения. Сложность разделения возрастает с увеличением количества веществ с близкой плотностью (разделение вещества с относительной плотностью $\pm 0{,}10$). В результате большое количество веществ попадает в не предназначенное для них место — отходы в чистый уголь, а чистый уголь — в отходы.

4.2.3. Степень разделения

Эффективность оборудования по очистке угля при разделении частиц разной относительной плотности определяется вероятностью или кривой распределения, которая характеризует степень разделения [1]. Количество материала, который попал в не предназначенное для него место, уменьшается с увеличением степени разделения. Таким образом, для данного выхода содержание золы и содержание серы после очистки будет уменьшаться с увеличением точности разделения. Теплота сгорания очищенного угля также увеличивается.

Степень разделения представляет собой критическую величину для разделения при низких относительных плотностях. С уменьшением точности разделения будет увеличиваться количество вещества, имеющего близкую по значению плотность, и количество вещества, попадающего не на свое место.

Испытания на плавучесть — потопляемость дают возможность осуществить наиболее полное разделение. Распределение плотности угля после таких испытаний — это критерий, относительно которого определяют режимы работы оборудования. Разделение с помощью сепараторов плотной среды и обогатительных площадок более точно, чем с помощью отсадочной машины и гидроцик-

лонов. Установка с емкостью для плотной среды и обогатительными площадками может давать уголь лучшего качества, чем установка с отсадочными машинами и гидроциклонами. Граничная стоимость установки и эксплуатации емкостей с плотной средой и обогатительных площадок должна быть скомпенсирована увеличением производства очищенного угля.

4.2.4. Число циклов очистки

Степень разделения, которая может быть достигнута на оборудовании данного типа, зависит от крупности угля. Оптимальный режим работы для данной максимальной крупности может быть достигнут при использовании оборудования, которое дает наиболее точное разделение. Однако капитальные и эксплуатационные затраты возрастают с увеличением числа циклов. Очень сложная установка дает продукт более хорошего качества, но при этом сроки выдачи этой продукции существенно увеличиваются. В то же время в случае менее сложной установки могут потребоваться значительные эксплуатационные затраты для приведения ее в соответствующее состояние и для поддержания этого состояния. Во многих случаях простота, надежность и нетрудоемкость эксплуатации являются главным критерием, на котором основывается проект установки.

4.3. Характеристика установки

Уменьшение содержания серы и энергетическое обогащение угля (происходящее в результате уменьшения содержания золы), которое может быть достигнуто на промышленных установках по его предварительной обработке, приводит в конечном итоге к потенциальному уменьшению выбросов SO_2: от 10 до 50 % [9]. Данные, отражающие характеристики установок по предварительной обработке угля, позволяют сделать следующие выводы:

1. Физическая очистка угля представляет собой эффективное средство для уменьшения выбросов SO_2 при сжигании угля. Параметр выброса серы при этом существенно уменьшается.

2. Если проанализировать параметр уменьшения выброса серы, то, как можно видеть, установки предварительной обработки снижают его среднее значение, стандартное отклонение (по распределению) и относительное стандартное отклонение (отношение стандартного отклонения к среднему значению) для угольной продукции почти во всех случаях. Исключение составляет очистка угля, содержащего серу в невысоких концентрациях, что характерно для угля юга Аппалачей.

3. Разница в уменьшении параметра выброса серы между уровнями 2, 3, 4 небольшая, хотя очистка уровня 4 (хорошая очистка) всегда сводит к минимуму содержание серы в угле данного региона.

Данные о степени очистки для угольной продукции, относительная плотность которой составляет 1,6 и которая измельчена до максимальной крупности 37,5 мм, приводятся в работах [9, 36]. Показатели уменьшения выбросов для установок: 22,0—41,2 %. Показатели уменьшения выбросов, если исходить из данных по очистке угля, лежат в пределах от 10,1 до 32,2 %. Согласование этих данных можно считать достаточно хорошим, если принять во внимание то, что, во-первых, данные приведены в соответствие только для масштабов угольных бассейнов и штатов, и, во-вторых, не существует достаточно надежных данных, позволяющих сделать достаточно точное усреднение их в целом по штату.

Однако, даже тогда, когда данные для установок и данные о вымываемости совпадают, данные, касающиеся выбросов при сжигании сырого угля, и данные об относительном уменьшении выбросов в результате очистки иногда существенно выше, чем соответствующие данные о вымываемости. Возможно, что это происходит в результате того, что теплота сгорания типичного для шахты (рядового) угля (ТДШ), подаваемого на установку, мала по сравнению с величиной вымываемости сырого угля. Современная технология добычи угля (непрерывная из длинного забоя) часто предусматривает перемещение механической крепи, что, в свою очередь, может привести к попаданию в уголь посторонних материалов и частиц минералов. Данные о вымываемости, приведенные в табл. 1 и 2, а также наиболее типичные данные, сообщаемые в литературе, были получены на основании исследования образцов угля, взятого непосредственно из пласта. Эти образцы отличаются от образцов угля ТДШ, поскольку не учитываются примеси, которые могут попать в партию угля в результате разрушения пола или кровли.

Порода кровли и пола может содержать также и серу, что может уменьшать теплоту сгорания угля ТДШ и в результате приводить к большему значению параметра выброса серы из угля ТДШ и к более высокому потенциальному уменьшению этого параметра по сравнению с углем, взятым непосредственно из пласта.

Поскольку данных о вымываемости угля ТДШ недостаточно, желательно использовать данные, непосредственно относящиеся к углю, взятому из пласта, для расчета характеристик установок, спроектированных для очистки выбросов от SO_2. Эти же данные о вымываемости угля, взятого непосредственно из пласта, могут служить также основой для определения характеристик установок предварительной обработки угля [9, 36]. В одном из лабораторных исследований данные об угле, поступающем из 85 установок предварительной обработки, были использованы для оценки вымываемости, на основании которой можно было предсказать содержание серы в очищенном угле и его энергоемкость [36]. Поскольку данные о вымываемости поставляемого угля отсутствовали, свойства угля, относящиеся к его очистке, были рас-

считаны путем умножения величин, характеризующих свойства поступающего угля, на отношение соответствующих свойств очищенного и неочищенного угля, при этом были использованы данные о вымываемости, основанные на компьютерной программе под названием «Процессорная оценка угля» [1] (ПОУ). При этом исходили из двух условий вымываемости. Первое, обозначенное

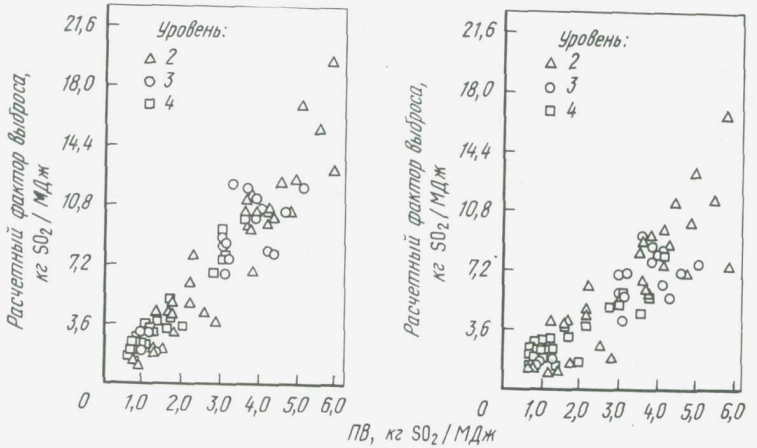


Рис. 8. Сравнение результатов численного моделирования характеристик угля РСС-1 (*слева*) и 2 (*справа*) с действительными характеристиками угля, полученного на промышленных установках:

ПОУ — предсказанный потенциальный фактор выброса продукта на основе модели ПОУ (процессорной оценке угля); *ПВ* — потенциальный выброс продукции промышленной установки (кг SO_2/МДж)

Уровень очистки	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции	Уровень очистки	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
2	$Y = 1{,}28X - 0{,}71$	0,94	2	$Y = 0{,}96X - 0{,}40$	0,87
3	$Y = 1{,}07X + 0{,}02$	0,92	3	$Y = 0{,}72X + 0{,}23$	0,90
4	$Y = 1{,}10X + 0{,}04$	0,97	4	$Y = 0{,}65X + 0{,}31$	0,86
Всего	$Y = 1{,}17X - 0{,}21$	0,94	Всего	$Y = 0{,}85X - 0{,}08$	0,89

РСС-1, соответствовало измельчению до максимальной крупности 37,5 мм при относительной плотности продукта, испытанного на плавучесть, 1,6, а второе, РСС-2, — измельчению до максимальной крупности 9,5 мм при относительной плотности продукта, испытанного на плавучесть, 1,3. Эти предсказанные результаты

[1] Данные о вымываемости для каждой установки по предварительной обработке угля получали подгонкой (методом наименьших квадратов), используя данные о вымываемости, соответствующие штату, округу, разрезу. Если данные о вымываемости образцов для округа отсутствовали, то использовались данные для штата, региона, разреза.

сравнивали с данными для очищенного продукта, взятого из 85 установок по предварительной обработке угля. На рис. 8 показаны результаты этого сопоставления.

Из данных, приведенных на рис. 8, можно заключить: лабораторные данные, относящиеся к вымываемости при измельчении угля, взятого непосредственно из пласта, до 37,5 мм и относительной плотности 1,6, обеспечивают хорошую аппроксимацию наиболее вероятной характеристики установки по предварительной обработке угля на уровнях 3 или 4. Предсказание величины выброса SO_2 для очищенного угля обладает некоторой неопределенностью из-за различия угля ТДШ и угля, взятого непосредственно из пласта, а также из-за разницы в технической характеристике установки и реальной вымываемости, которая связана с неоднозначностью в точности разделения. Лабораторные данные о вымываемости, соответствующие разделению при низких относительных плотностях, могут быть использованы для оценки потенциального улучшения обработки, которое возможно в случае изменения проектов и условий эксплуатации. Однако эти оценки носят в большой степени теоретический характер, так как существенное влияние оказывает критерий точности разделения при низких относительных плотностях.

4.4. Стоимость очистки

Стоимость очистки угля зависит от ее степени, количества вещества (в процентах), которое в результате неточности процедуры попадает в отходы, от вымываемости угля, а также размера установки. На стоимость очистки не очень существенное влияние оказывает содержание серы в угле. Потенциально существует довольно широкий интервал стоимости очистки угля, при этом стоимость следует рассматривать для каждой отдельной установки, принимая во внимание размещение, местность, свойства угля, особенности предварительной обработки и скорость поступления продукции. Стоимость очистки угля может быть получена суммированием полных капитальных затрат и годовых текущих расходов.

4.4.1. Капитальные затраты

Полные капитальные затраты включают прямые затраты, косвенные затраты, стоимость земли, эксплуатационные расходы. К прямым затратам относятся: стоимость хранения сырого угля и стоимость обслуживания оборудования, стоимость оборудования для предварительной обработки, а также стоимость вспомогательного оборудования. Принято считать, что стоимость вспомогательного оборудования составляет определенный процент от стоимости всего оборудования. К косвенным затратам относятся затраты на проектирование, конструкционные, а также эксплуатационные. Полные капитальные затраты, как правило, в 1,6—2,3 раза выше полных прямых затрат [26, 35, 37].

ТАБЛИЦА 3

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ СЫРОГО И ОЧИЩЕННОГО (ДО УРОВНЕЙ 1, 2 И 4) *1 УГЛЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ СЖИГАНИЯ

Уголь: штат месторождение, тип шахты	Уровень очистки	Выход, %	Энергия очищенного угля, %	Содержание золы *2, %	Теплота сгорания, ккал/кг	Потенциальный выброс, кг $SO_2/10^6$ ккал	Сокращение выброса *3, %
А. Иллинойс; № 6, глубокая	1	100	100	16,5	5,48	12,38	—
	2	89,5	95,1	12,0	5,82	11,20	9,6
	4	86,1	94,9	9,2	6,04	10,69	13,7
Б. Западная Виргиния; Седар Гроув, глубокая	1	100	100	16,0	6,49	2,63	—
	2	84,6	94,1	7,5	7,29	2,27	13,7
	4	83,6	95,1	5,5	7,46	2,25	14,4
В. Алабама; Американ энд Мэри Ли, глубокая и открытая	1	100	100	27,0	5,25	4,81	—
	2	86,9	96,3	20,7	5,82	4,41	8,2
	4	76,1	95,8	12,2	6,62	3,87	19,5
Г. Айова; Лоуэр Форд, открытая	1	100	100	15,1	5,25	26,28	—
	2	94,3	96,1	13,8	5,35	20,41	22,3
	4	87,6	93,4	10,2	5,47	17,04	35,1
Д. Юта; Рокк Каньон, Джилсон энд Санни Сайд, глубокая	1	100	100	22,9	5,36	2,39	—
	2	79,7	94,1	11,4	6,33	2,00	16,5
	4	78,2	96,0	8,4	6,58	1,89	21,1

*1 По данным [35]. Уровень 1 — измельчение и просеивание (сырого угля), уровень 2 — частичная предварительная переработка, уровень 4 — интенсивная обработка.

*2 Степень обработки угля соответствует критерию его «приемки».

*3 Два типа углей, которые не приведены здесь, относятся к Питтсбургскому пласту в Западной Виргинии и Розебудскому пласту в штате Массачусетс. Сокращение выброса SO_2 при обработке на уровнях 2 и 4 для этих углей составляет: в штате Западная Виргиния — 13,3 и 21,5 %; в штате Массачусетс — 9,3 и 27,9 % соответственно.

В табл. 3 приведены свойства необработанного угля и угля, полученного в результате очистки указанных выше пяти разновидностей (от А до Е); уголь каждой из разновидностей подвергался обработке на уровнях 1, 2 и 4. Во всех случаях содержание золы уменьшалось, а теплота сгорания увеличивалась при повышении уровня очистки. Содержание серы в некоторых углях уменьшалось, а в других оставалось постоянным. Однако во всех случаях параметр выброса SO_2 снижался с повышением уровня очистки, так как увеличивалась теплота сгорания угля. В некоторых случаях снижение выбросов SO_2 было, кроме того, результатом уменьшения ее содержания в результате очистки.

Производительность установки уменьшается с увеличением уровня очистки. Выход угля на уровне 2 составляет 79,7—94,3 %, на уровне 4 76,1—87,6 %. Несмотря на то что сырье, подаваемое на установку по очистке, рассчитано было с учетом того, что туда попадают материалы крепи и другие посторонние материалы (вещества, входящие в состав кровли, куски минералов), выход угля после очистки умеренно высокий. Если исходить из теплоты сго-

рания поступающего на установку угля и продукта очистки, то удаление золы и посторонних материалов может в результате привести к выходу, составляющему на некоторых промышленных установках всего 50 % [9].

Теплота сгорания очищенного угля может уменьшаться или увеличиваться при увеличении уровня очистки (см. табл. 7). Для установок, относящихся к уровню 2, эта теплота сгорания составляет от 94,1 до 99,1 %, а для установок уровня 4 — от 93,6 до 96,0 %. Увеличение теплоты сгорания угля, очищенного на уровнях от 2 до 4, может привести в результате к использованию оборудования очистки на уровне 4, которое улучшает степень разделения. Снижение теплоты сгорания при обработке угля на установках уровня 4 наблюдается тогда, когда потери теплоты сгорания при разделении, основанном на низкой относительной плотности, не компенсируются повышением теплоты сгорания очищенного угля, обработка которого производилась при определенной степени разделения, и эти потери целиком обусловлены степенью разделения.

При предварительной обработке на установках уровня 1, которая включает просеивание, измельчение, отбор угля, хранение измельченного угля, выгрузку угля, полные капитальные затраты изменяются очень незначительно при изменении разновидности угля. Усреднение по пяти установкам уровня 1 дает стоимость 7,4 млн. долларов. Усреднение по пяти установкам уровня 2 дает от 15,7 до 20,5 млн. долларов. В эту стоимость входят стоимость приспособлений для просеивания и измельчения сырого угля, бункеров для хранения сырого и очищенного угля, приспособлений для отделения угля, а также устройств для выгрузки. Циклы очистки для всех установок по очистке угля на уровне 2 почти идентичны. Во всех случаях для очистки угля используют отсадочную машину; размер угольных образцов изменяется от 100 мм до 0. Различия в стоимости установок очистки на уровне 2 связаны прежде всего с различиями в стоимости оборудования, используемого для освобождения от воды очищенного угля, а также для удаления отходов. Более низких капитальных затрат требуют установки, в которых используются только сита и центрифуги для удаления воды из угля и для отделения отходов. В большей части других установок используются сита, центрифуги, уплотнители и вакуум-фильтры для отделения воды и отходов. Установка, требующая наибольших капитальных затрат, кроме того, содержит термическую печь для сушки угля средней и малой крупности.

Полные капитальные затраты для пяти установок уровня 4, согласно исследованию НИИЭЭ, проведенному к 1981 г., составляют от 31 до 35 млн. долларов. В установках уровня 4 используются емкости с плотной средой для очистки наиболее грубой фракции угля (размером от 100 до 6,3 мм), циклоны с плотной средой или обогатительные площадки для очистки угля крупностью

от 6,3 до 0,60 мм, а также обогатительные площадки и пенные флотаторы для очистки самой мелкой фракции угля: 0,60—0 мм. Разница в стоимости этих установок определяется прежде всего различиями в оборудовании, предназначенном для очистки угля средних и мелких фракций, что в свою очередь связано с отделением от воды угля и его осушкой. Другой источник разницы в стоимости — производительность установок. Представление о роли масштабного фактора в стоимости можно получить при сопоставлении больших и малых установок для предварительной обработки угля.

Стоимость на единицу произведенной продукции уменьшается с увеличением размеров оборудования и приспособлений. Капитальные затраты для больших или малых установок можно оценить, используя «правило степени 0,7», согласно которому «отношение капитальных затрат пропорционально отношению производительностей установок, возведенному в степень 0,7». Таким образом, если выход очищенного угля для установки уровня 4 составляет 544 т/ч при очистке в случае В и его необходимо увеличить до 1088 т/ч, то полные капитальные затраты можно рассчитать по формуле:

$$31{,}2 \text{ млн. долларов} \times (1088 : 544)^{0{,}7} = 50{,}2 \text{ млн. долларов.}$$

Кроме того, масштабный фактор сказывается на уменьшении стоимости единицы оборудования по отношению к эксплуатационной стоимости и стоимости обслуживания.

Очевидно, «правило степени 0,7» неприменимо к модульным установкам. Такие установки предназначены для скорости подачи сырья 91; 136 и 181 т/ч. Имеются различные типы модулей, которые включают плотные среды, отсадочные машины, гидроциклоны и обогатительные площадки. Иногда можно ограничить полные капитальные затраты на установки уровня 2, если эти затраты выражать в долларах на тонна-часы подачи сырья, на 25 %, в случае использования модульной установки [38]. К сожалению, модульные установки не могут достигнуть уровня традиционных установок, работающих в режиме очистки на уровне 4.

4.4.2. Годичные затраты

Годичные затраты включают стоимость материала, эксплуатационную стоимость и затраты на обслуживание, накладные расходы и капитальные затраты (амортизация, налоги и оборот с капитала). Годовые расходы часто выражаются в долларах на тонну очищенного угля. Чтобы оценить различия в стоимости установок и определить стоимость разных операций, удобно разделить полную годичную стоимость предварительной обработки угля на ряд отдельных составляющих:

1. *Стоимость рядового (РУ) угля.* Она складывается из стоимости добытой тонны угля, деленной на выход обработанного угля,

и отчислений на пенсионное обеспечение и прибыль на 1 т очищенного на установке угля. Первое слагаемое учитывает рядовой уголь, который в конце концов выходит чистым продуктом, и ту фракцию угля, которая была добыта, но затем в результате несовершенства процесса попала в отходы.

2. *Стоимость предварительной обработки угля.* Эта стоимость включает затраты на уменьшение крупности угля, классификацию по размерам, очистку угля, удаление воды и сушку, а также очистку выбросов. Кроме этого, к этой статье относятся затраты на хранение сырого и очищенного угля, на выгрузку угля и ликвидацию отходов производства. Если эти и другие основные источники затрат учтены, то капитальные затраты должны быть вдвое или втрое больше непосредственной стоимости установки [1]. В соответствии с этим годичные затраты также будут больше. Стоимость основного оборудования, стоимость вспомогательного оборудования, эксплуатационные затраты, которые учтены в стоимости различных установок по предварительной обработке угля, зависят от того, находится ли эта установка непосредственно на шахте, представляет ли она собой централизованную установку, обслуживающую несколько шахт, или установку, находящуюся на электростанции. От места расположения существенно зависят объем вспомогательного оборудования и режимы эксплуатации, затраты на которые входят в стоимость шахты и стоимость электростанции, а не в стоимость установки по предварительной обработке угля.

3. *Стоимость ликвидации отходов.* Иногда эту стоимость учитывают отдельно.

4. *Полная стоимость обработанного или очищенного угля.* В эту стоимость входит стоимость рядового угля, стоимость обработки угля и стоимость ликвидации отходов.

5. *Стоимость добытого и отбракованного угля.* Их стоимость можно определить как сумму стоимости рядового угля и стоимости ликвидации отходов на данном уровне за вычетом стоимости рядового угля на уровне 1.

6. *Прирост стоимости очистки угля при повышении уровня очистки.* Эту стоимость определяют как стоимость обработанного угля при данном уровне очистки за вычетом полной стоимости обработанного угля при некотором более низком уровне очистки.

Стоимость добытого и бракованного материала зависит от качества угля и от условий его добычи. При обработке угля из него удаляют примесные материалы, которые внутренне связаны с поверхностью угля. Кроме того, удаляются загрязняющие материалы, которые попадают в уголь с потолка и пола штрека, а также из примесей к пласту. Современные механические методы добычи угля не селективны, поэтому рядовой уголь в результате нередко содержит большое количество загрязняющих материалов. И нет ничего необычного в том, что в добываемой угольной породе может находиться до 40 % посторонних материалов, которые

извлекаются из современных подземных шахт. Эти добавки вносят существенный вклад в стоимость обработанного угля, но вместе с тем рядовой уголь не может быть продан до тех пор, пока он не очищен. Хотя стоимость добытого и бракованного материала часто вносит вклад в стоимость очистки, бывает более удобно учитывать ее в стоимости продаваемой угольной продукции. Таким же образом стоимость очистки может быть определена как дополнительная стоимость очистки до более высокого уровня, т. е. стоимость доведения до уровня, который подлежит продаже, от уровня, при котором производится добыча. В большинстве случаев основной уровень, при котором производится продажа угля, — это уровень 2. Если прирост стоимости очистки больше, чем компенсация за счет увеличения стоимости угольной продукции, тогда оправдано повышение уровня очистки. Прибыль за счет очистки должна превышать ее стоимость, в противном случае покупатель должен приобретать сырой уголь или уголь, очищенный на более низком уровне.

4.4.3. Экономический эффект

Экономический эффект (выигрыш) может накапливаться благодаря уменьшению расходов при транспортировке, снижению расходов при обработке, уменьшению зольности, уменьшению капитальных затрат на паровые котлы и затрат на их эксплуатацию, а также затрат, связанных с очисткой выбрасываемых газов. Суммарные затраты могут возрасти из-за того, что слишком велика доля чрезмерно измельченного угля и на его поверхности будет собираться влага. Большое количество чрезмерно измельченного и смерзшегося (вследствие большого количества влаги) угля требует дополнительных затрат на обработку.

Выигрыш от сокращения затрат на транспортировку и направление золы в отвал хорошо известен. Этот выигрыш зависит от сорта угля и места размещения котельной. Снижение затрат, связанных с транспортировкой и направлением золы в отвал, увеличивается с повышением количества золы, извлеченной из угля при очистке. Кроме того, потенциальная экономия средств тем больше, чем дальше необходимо транспортировать уголь, а также золу для захоронения.

Использование очищенного угля позволяет сократить капитальные затраты при создании новых генераторов пара. Сокращение затрат достигается в результате экономии на оборудовании для сжигания (пульверизаторы, трубопроводы для подачи топлива, воздухообдувочные резервуары и т. д.), на проектировании котельной (объем печи, устройства для теплопередачи, пространственное расположение труб, дымоходы для вытягивания сажи и т. д.), на устройствах для хранения и перегрузки угля (конвейеры, бункера и т. д.), на перегрузке и хранении золы, что обусловлено уменьшением содержания минеральных веществ (золы).

Кроме того, снижение содержания серы может ослабить проблему, связанную со взаимным расположением сжигаемого топлива и теплоносителя. Это, следовательно, приведет к менее жестким ограничениям при проектировании и понизит его стоимость. В большинстве случаев повышение степени очистки угля, благодаря чему его качество существенно улучшается, приводит к понижению капитальных затрат при создании новых котельных.

На затраты, связанные с эксплуатацией котельных, существенное влияние оказывает их эффективность, технические возможности, стоимость обслуживания. Эти факторы, в свою очередь, зависят от качества угля. Если поверхности теплообмена подвержены чрезмерному окалинообразованию или засорению при соприкосновении с минеральными веществами, содержащимися в угле, то это уменьшает эффективность теплопередачи. Наиболее существенный фактор, определяющий возможности котельной, — это неисправности в трубопроводе, которые могут быть вызваны многими причинами, включая эрозию, возникающую под действием частиц золы и сажи, внешнюю коррозию, разрушение железа, выпадение окалины. Уменьшение содержания серы и золы в угле дает возможность улучшить контакт между продуктами сгорания и теплоносителем при уменьшении числа отказов трубок котла, что расширяет возможности котельной. Затраты на поддержание котельной в рабочем состоянии и соответствующее оборудование, зависящее от чистоты используемого угля, включают стоимость измельчителя угля, вспомогательного оборудования котельной, дымоводов для вывода сажи, трубопроводов для подачи угля и вентилей, корпуса котла и подающего устройства, мельницы, горелок и запальных устройств, предварительных нагревателей воздуха, оборудования для измельчения золы, системы трубопроводов для отвода золы. Сокращение золы и серы в угле может уменьшить расходы на поддержание котельной в рабочем состоянии.

Кроме того, при использовании очищенного угля сокращаются затраты на очистку выбрасываемых газов. Капитальные затраты на устройства по улавливанию выбросов аэрозолей частиц и эксплуатационные затраты в общем случае уменьшаются с сокращением количества золы, которую необходимо собирать. С уменьшением содержания серы и золы в угле уменьшаются также затраты на обессеривание газа в газоходе (ОГГ). В большинстве случаев основные затраты на ОГГ сокращаются по следующим причинам: 1) часть газа может быть пущена в обход, при этом сокращается объем газа, проходящего через скруббер; 2) при пропускании газа в обход снижаются требования к дополнительному подогреву выбрасываемого газа; 3) требуется меньшее количество известняка и других химических реагентов; 4) сокращается количество отходов, которые необходимо удалять.

Было предпринято много попыток количественно оценить выигрыш, который образуется при использовании более каче-

ственного угля, получаемого в результате его очистки [39—47]. В других работах оценивалось влияние очистки угля на затраты, связанные с улавливанием SO_2, или на стоимость электроэнергии [26, 35, 48, 49]. Во всех этих исследованиях наиболее труднодоступной оценкой затрат была та ее часть, которая относится к капитальным затратам на создание котельных и затратам на их эксплуатацию.

В 1981 г. в НИИЭЭ были проведены исследования для оценки себестоимости новых электростанций; было установлено, что стоимость новых паровых генераторов можно уменьшить, используя очищенный уголь [35]. В семи случаях эти исследования показали, что при применении очищенного угля полные капитальные затраты на создание новых электростанций мощностью 1000 МВт сокращаются на 0,3—5,0 %. Это составляет экономию от 2,3 до 39,5 млн. долларов. Такая экономия полностью обусловлена сокращением себестоимости благодаря уменьшению расходов на систему ДГГ или удалению отходов из топки/ДГГ. Большая экономия средств может быть получена от сокращения расходов на систему сжигания топлива. Снижение затрат зависит также от разновидности угля и от уровня очистки. Во всех случаях экономия средств возрастает с повышением уровня очистки.

Оценки расходов на эксплуатацию котельных основываются на исследованиях, которые показывают, что при использовании угля с высоким содержанием серы и золы, как правило, понижаются эффективность котельных и их возможности, а также возрастают затраты на поддержание котельных в рабочем состоянии [39, 41—47]. Более ранние исследования, основанные на анализе ограниченного количества данных, позволили сделать вывод, что выигрыш в применении к котельным при сжигании угля может составить от 1,1 до 7,7 долларов на 1 т [39, 41]. Напротив, исследования НИИЭЭ не выявили влияния перехода на очищенный уголь на режим работы энергетических установок и частоты их выхода из строя. Это касается эксплуатационных затрат для двух энергетических установок, где перешли от использования угля, типичного для шахты (рядового), на очищенный уголь [40]. Однако данные последних исследований, проведенных по инициативе Администрации долины реки Теннесси (АДРТ) и Министерства энергетики, подтвердили соотношение между качеством угля и затратами на эксплуатацию котельных [43—47]. При этих исследованиях были проанализированы данные по эксплуатации, собранные за 19 лет с 58 установок, где используются паровые котлы АДРТ. Наиболее существенные моменты этого исследования приведены ниже:

1. *Эффективность работы котельной.* К основным факторам, влияющим на эффективность работы котельной, относятся зольность угля, содержание влаги в котле, продолжительность службы парового котла. Содержание серы в угле не оказывает существенного влияния на эффективность. Сильные изменения зольности

угля, а также содержания влаги могут оказать существенное воздействие на эффективность работы. Так, при увеличении зольности с 10 до 20 % и содержания влаги с 6 до 10 % эффективность работы котельной может уменьшиться примерно на 0,77 % [44].

2. *Полезная загрузка котельной.* Продолжительность (число часов) вынужденных перебоев в работе, связанных с оборудованием, обрабатывающим уголь, зависит от содержания в нем золы и серы, а также срока службы парового котла. На основании моделей, приведенных в данных АДРТ, можно сделать вывод, что при переходе от очень хорошего угля (1,0 % серы и 12,0 % золы) на очень плохой уголь (5,0 % серы и 24 % золы) увеличиваются вынужденные перерывы в работе на типичных установках АДРТ на 850 ч в год [45].

3. *Затраты на эксплуатацию.* Из десяти проанализированных установок в семи случаях выявлена корреляция между качеством угля и стоимостью обслуживания, когда данные были оценены по годовому потреблению золы и серы. Степень корреляции существенно меняется в пределах затрат, связанных непосредственно с топливом, обрабатываемым на установке, и затрат для различных установок. Затраты на содержание установок нелинейно связаны с содержанием серы и золы. Логарифм стоимости содержания увеличивается пропорционально годовому содержанию золы и серы. Если использовать модель экономии средств на содержание, то можно рассчитать, что установки в системе АДРТ могут сэкономить от 0,06 до 0,11 доллара на 1 т в случае сжигания угля с учетом уменьшения его зольности на 1 %. Аналогично при снижении содержания серы на 1 % экономия на каждую сжигаемую тонну угля составит от 0,33 до 0,55 доллара. Существенная экономия средств возможна при одновременном сокращении содержания серы и золы. Так, оценки, выполненные на станции Уидоуз-Крик, показали, что если снизить количество золы с 20 до 12 %, а серы с 3,5 до 2,0 %, то содержание станции будет стоить меньше на 1,25 доллара на 1 т сжигаемого угля [46, 47].

Хотя влияние предварительной обработки угля на стоимость содержания котельных не было подтверждено при сжигании в них сырого и очищенного угля, вполне очевидно, что сокращение содержания золы и серы, как правило, благоприятно сказывается на эксплуатационных возможностях. Трудности связаны с количественным определением величины этого выигрыша, поскольку потенциальное сокращение затрат на создание пара генератором зависит от свойств каждой данной разновидности угля и особенностей устройства котельной. В некоторых случаях при использовании очищенного угля может усилиться тенденция к засорению и образованию окалины из-за селективного выведения минеральных веществ из угля. К счастью, такие условия могут возникать только в ограниченных ситуациях и касаются лишь небольшого числа разновидностей угля. В большинстве же случаев

использование очищенного угля не только уменьшает обременение золой, но и, что еще более важно, уменьшает тенденцию к образованию окалины и возникновению засорений, связанных с оставшейся золой [50].

4.4.4. Влияние очистки угля на стоимость полученной энергии

По-видимому, лучшей иллюстрацией получения выигрыша благодаря пользованию очищенного угля могут служить данные исследования воздействия очистки угля на выработку энергии.

В табл. 4 приведена сравнительная стоимость выработки энергии в зависимости от уровня очистки угля для случая В из исследования НИИЭЭ, выполненного в 1981 г. Эти затраты даны в виде средней годичной стоимости для первого года эксплуатации в расчете на средний для 1978 г. курс доллара. Каждая составляющая стоимости представлена в различных единицах: долларах на тонну сожженного угля, долларах на гигаджоули и в тысячных долях доллара на чистый киловатт-час выработанной энергии [35].

Если в качестве меры использовать доллары на 1 т, то обработка угля на уровне 1 оказывается (сырой уголь) наименьшим по стоимости методом получения энергии. При использовании в качестве единиц тысячных доллара на 1 кВт·ч самым дешевым для получения энергии оказывается уровень 4. В этом случае величина, выражаемая в долларах на 1 т сжигаемого угля, является неподходящей мерой для сравнения данных для очищенных до различного уровня углей: при очистке на уровнях 2 и 4 теплота сгорания угля увеличивается и количество угля, необходимое для создания определенного количества энергии, уменьшается. Умножая стоимость единицы энергии на количество угля, который фактически сжигается, получим следующий упорядоченный ряд:

Уровень 1: 116,77 дол/т $\times$ 2,592 $\times$ 10^6 т = 302,7 млн. дол.
Уровень 2: 129,96 дол/т $\times$ 2,296 $\times$ 10^6 т = 298,4 млн. дол.
Уровень 4: 132,61 дол/т $\times$ 2,242 $\times$ 10^6 т = 297,3 млн. дол.

Эта последовательность не изменится, если мы разделим каждое из чисел на одну и ту же постоянную величину, в нашем случае разделим каждое из чисел на количество сырого угля и сожженного угля; в данном случае это будет соответствовать уровню обработки 1:

Уровень 1: 302,7 млн. дол.: 2,592 $\times$ 10^6 т = 128,75 дол/т сырого угля.
Уровень 2: 298,4 млн. дол.: 2,592 $\times$ 10^6 т = 126,92 дол/т сырого угля.
Уровень 4: 297,31 млн. дол.: 2,592 $\times$ 10^6 т = 126,46 дол/т сырого угля.

В табл. 5 приведена стоимость электроэнергии, полученной на различных станциях, и стоимость передачи. В табл. 5 стоимость выражена в долларах на 1 т. Таким образом, получается информация, корректная для каждого уровня очистки, а относительная

ТАБЛИЦА 4

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗАТРАТ ПО СТАТЬЯМ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ ОЧИСТКИ [35]

Стоимость компонента	Средняя годовая стоимость								
	долл/т сжигаемого угля			долл/ГДж			10^{-3} долл/кВт·ч		
	при уровне очистки								
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Рядовой уголь *1	25,79	30,51	30,87	0,949	0,996	0,987	9,9	10,4	10,25
Переработка угля	1,03	3,19	4,60	0,038	0,104	0,152	0,4	1,1	1,55
Захоронение отходов после переработки	—	0,39	0,41	—	0,0095	0,0095	—	0,1	0,15
Переработанный уголь (всего)	26,81	34,08	35,88	0,987	1,11	1,18	10,3	11,6	11,95
Транспортировка угля *2	18,19	18,19	18,19	0,674	0,598	0,588	7,0	6,2	6,05
Доставленный уголь (всего)	45,01	50,07	54,07	1,66	1,71	1,74	17,3	17,8	18,0
Генерация энергии *3	68,52	75,58	76,91	2,52	2,48	2,47	26,25	25,75	25,5
Обессеривание отработанного газа *4	12,72	13,64	13,57	0,465	0,45	0,44	4,85	4,65	4,5
Ликвидация отходов на электростанции *5	2,49	1,63	1,50	0,095	0,066	0,047	1,0	0,6	0,5
Общая стоимость	128,74	143,29	146,27	4,7	4,69	4,69	49,4	48,8	48,5

*1 Источники угля: Западная Виргиния, округ Логан, пласт Седар Гроув.
*2 Транспортировка угля по железной дороге или судном (1000 миль при стоимости 1,82 цента на тонна-милю).
*3 Расположение электростанции: Каинси, шт. Массачусетс.
*4 Обессеривание производится известняком.
*5 Сюда входит зола, образующаяся в паровых котлах, и отходы обессеривания.

ТАБЛИЦА 5

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ СТАТЬЯМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭНЕРГИИ В ДОЛЛАРАХ НА 1 Т ИЗ УГЛЯ УРОВНЯ 1 [35] *

Вариант/уголь	Уровень очистки	Стоимость обработки угля	Расположение электростанции (расстояние, км) **	Стоимость транспортировки	Стоимость для электростанции	Стоимость обессеривания отработанных газов	Стоимость ликвидации отходов	Полная стоимость выработки энергии
А. Иллинойс, № 6	1	24,44	Гласфорд, Иллинойс (260)	3,31	51,84	14,63	2,64	96,86
	2	26,79		3,12	51,28	14,24	2,26	97,70
	4	27,89		2,99	50,77	13,72	2,13	97,50
Б. Западная Виргиния, Седар Гроув	1	26,81	Квинси, Миннесота (1610)	18,19	68,52	12,72	2,49	128,74
	2	30,29		16,12	66,95	12,08	1,59	126,93
	4	31,04		15,73	66,53	11,74	1,43	126,47
В. Алабама, Американ и Мэри Ли	1	25,53	Дейд Сити, Флорида (920)	8,54	50,13	11,39	2,09	97,70
	2	27,44		7,71	48,94	10,94	1,68	96,70
	4	28,68		6,74	47,92	10,06	1,29	94,67
Г. Айова, Нижний Форд	1	22,21	Панора, Айова (260)	3,31	51,11	20,36	3,33	100,32
	2	23,77		3,24	50,95	19,42	2,58	99,96
	4	26,15		3,19	50,78	18,17	2,11	100,40
Д. Юта, Рок Каньон, Гилсон, Санни Сайд	1	22,22	Дельта, Юта (290)	3,31	60,49	10,67	1,23	97,92
	2	24,39		2,78	58,61	9,98	0,82	96,57
	4	25,26		2,69	58,02	9,67	0,67	96,28

* Все данные скорректированы относительно стоимости угля уровня 1 и его производства. Годовое производство приведено в табл. 6. Пример: вариант А, скорректированная стоимость угля уровня 4, составляет 30,86 долл/т× (2 560 000 т/год/2 830 000 т/год) = = 27,89 долл/т.

** Расстояние от места переработки угля до электростанции.

экономия выражается в долларах на 1 т. В четырех из пяти приведенных в табл. 5 случаев использование очищенного угля обеспечивает получение энергии с наименьшими затратами. В трех из четырех случаев наиболее эффективен уровень очистки 4; он обеспечивает получение энергии при наименьших затратах по сравнению с сырым углем или углем, очищенным на уровне 2. Экономия средств при использовании очищенного угля составляет от 0,2 до 3,2 %. В тех случаях, когда использование сырого угля является наиболее эффективным подходом с точки зрения стоимости, уровень очистки 2 увеличивает затраты на 0,4 %. Применение угля на уровне обработки 4 повышает его стоимость на 0,2 %. В этих двух последних случаях выигрыш в затратах при передаче, выработке энергии и обессеривании газа в газоходе был недостаточным для того, чтобы скомпенсировать увеличение вкладов на обработку угля.

ТАБЛИЦА 6

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭКОНОМИЯ СРЕДСТВ ПРИ ОЧИСТКЕ УГЛЯ ДЛЯ ВАРИАНТА Б [35]

Уровень очистки/ статья расхода	Потенциальная экономия средств относительно уровня 1			
	доллары/тонну сырого угля *	относительное сокращение выбросов **	10^{-3} доллара/кВт·ч	относительное сокращение **, %
Уровень 2				
Транспортировка угля . .	2,07	11,4	0,80	11,4
Выработка энергии	1,58	2,3	0,50	1,9
Обессеривание отходящих газов	0,64	5,3	0,20	4,1
Захоронение отходов . . .	0,90	36,3	0,40	40,0
Всего	5,19	5,1	1,90	4,9
Уровень 4				
Транспортировка угля . .	2,46	13,5	0,95	13,6
Выработка энергии	2,00	2,9	0,75	2,9
Обессеривание отходящих газов	0,98	7,7	0,35	7,2
Захоронение отходов . . .	1,06	42,5	0,50	50,0
Всего	6,49	6,4 ***	2,55	6,5 ***

* Полная экономия в долларах/тонну равна стоимости угля, очищенного до уровня 1, за вычетом скорректированной стоимости угля, очищенного до уровня i; скорректированные стоимости могут быть взяты из табл. 5, где $i = 2, 4$.

** Процент снижения расходов по статье = 100 (экономия) ÷ (затраты по статье на уровне 1).

*** Суммарное снижение затрат в процентах = 100 (полная экономия)) ÷ (затраты на уровне 1 на транспортировку, выработку энергии, обессеривание отходящих газов и захоронение отходов).

ТАБЛИЦА 7

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЗАТРАТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЗАИМОРАСПОЛОЖЕНИЯ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ [35]

Вариант	Общие потенциальные затраты, 10^{-3} долл/(кВт·ч)	Уменьшение затрат, %				
		транспортировка	выработка энергии	обессеривание отходящих газов	захоронение отходов	чистые затраты, 10^{-3} долл./(кВт·ч)
А	1,4	7	43	36	14	(0,1)
Б	2,55	37	29	14	20	0,9
В	3,0	30	37	20	13	1,5
Г *	0,8	—	—	56	44	0,1
Д	2,15	16	51	19	14	0,7
Среднее	1,98	18	32	29	21	0,62

* В этом случае предполагается уровень очистки 2; во всех остальных случаях уровень очистки 4. При уровне очистки 4 в варианте Г чистая стоимость выработки энергии возрастает на $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ долл/(кВт·ч).

Потенциальная экономия средств (прибыль), которая может быть получена при очистке угля, согласно исследованиям НИИЭЭ в 1981 г., представлена в табл. 6 (для случая В и очистки на уровнях 2 (В-2) и 4 (В-4). Эта потенциальная экономия выражена в долларах на 1 т при очистке угля на уровне 1 и в тысячных долях доллара на 1 кВт·ч. Потенциальные затраты на транспортировку, выработку энергии, устранение отходов при обессеривании газа в газоходе (ДГГ), а также полная экономия средств увеличиваются при повышении уровня очистки. Полная потенциальная экономия средств при обработке угля на уровне 2 составляет $\sim$ 5,19 доллара на 1 т в расчете на уголь, обработанный на уровне 1, или более точно 0,0019 доллара на 1 кВт·ч. При уровне обработки 4 полная потенциальная экономия составляет 6,49 доллара на 1 т угля, обработанного на уровне 1, или 0,00255 доллара на 1 кВт·ч. Экономия средств в процентах, определенная по формуле: 100 $\times$ $\times$ Экономия средств : Стоимость на уровне 1, находится в хорошем согласии с расчетами, выполненными, исходя из потенциальной экономии в долларах на 1 т или в тысячных долях доллара на 1 кВт·ч (см. табл. 6).

Относительная величина экономии средств, связанных с транспортировкой, выработкой энергии, обессериванием отходящих газов и освобождением от отходов, зависит от ряда специфических местных факторов. Так, согласно исследованиям НИИЭЭ, проведенным в 1981 г., потенциальная экономия средств для каждой из составляющих, обеспеченная прибылью благодаря очистке угля, была: на транспортировку — от 0 до 37 %, на выработку энергии — от 0 до 51 %, на обессеривание газа в газоходе — от 14 до 56 %, на избавление от отходов — от 13 до 44 % (табл. 7).

Таким образом, прибыль, получаемая от очистки угля, зависит от специфики места, и ею следует пользоваться осторожно — либо при общем исследовании очистки угля, либо при изучении определенного проекта установки.

5. УМЕНЬШЕНИЕ ВЫБРОСА SO_2 ПРИ ОЧИСТКЕ УГЛЯ

Соотношение между регионами добычи угля, очисткой угля и нормами на выбросы SO_2 довольно сложное. Как уже указывалось, угольные месторождения существенно различаются в количественном и качественном отношениях. Кроме того, существует много методов очистки угля, которые могут быть использованы, а также много постановлений на выбросы SO_2, относящихся в основном к сжиганию угля. При оценке потенциальных возможностей очистки угля для уменьшения выбросов SO_2 будут обсуждены Закон о чистом воздухе и основанные на этом законе нормативы, ограничивающие выбросы. Будут произведены оценки всего имеющегося угля с точки зрения ограничений на выбросы и оценки уменьшения примесей в соответствии с этими требованиями. Далее, будут сделаны обобщения, касающиеся использования и ограничений физической очистки угля (ФОУ), чтобы можно было удовлетворить отдельным требованиям на выброс. Будет приведена информация, касающаяся количества угля, который очищается, будет дан обзор эффективности затрат на очистку угля в целях уменьшения выброса SO_2. Затем будет обсужден наиболее важный вопрос, касающийся изменения содержания серы в угле: если нельзя допускать превышения предела выброса серы, то насколько должны быть понижены средние значения содержания серы в угле, чтобы уголь был удовлетворительным? В целях оценки условий, при которых можно ожидать, что уголь удовлетворяет ограничениям на выброс SO_2 с определенными временами усреднения, будут использованы данные о вымываемости угля и модель изменения содержания серы в угле. В завершение будут поставлены и решены простые задачи, чтобы показать, каким образом можно использовать данные о вымываемости. В настоящем обсуждении будет использоваться термин «кондиционный уголь», что относится к любому углю, будь он сырым или очищенным, который может быть применен и который удовлетворяет любым — штата или федеральным — требованиям на ограничения выброса SO_2.

5.1. Закон о чистом воздухе

Закон о чистом воздухе, принятый в 1970 г., и внесенные в него поправки 1977 г. позволяют администрации Агентства по охране окружающей среды (АООС) регулировать выбросы в атмосферу загрязняющих веществ [51, 52]. Закон требует от АООС разработки и внедрения постановлений, направленных на ограничение коли-

честьа загрязняющих веществ, выбрасываемых в окружающий воздух из стационарных и мобильных источников загрязнений и уменьшения уровня этих веществ в окружающем воздухе. В соответствии с этим Закон содержит несколько регулирующих и принудительных акций для подавления выбросов стационарных источников, использующих уголь. Акции включают: 1) создание Национальных стандартов качества окружающего воздуха (НС) и разработки планов внедрения штата (ПВШ), обеспечивающих выполнение требований этих стандартов; 2) оглашение федеральных стандартов на технические параметры новых источников (СФНИ); 3) установление национального контроля в целях предотвращения значительного нарушения (ПЗН). Ниже следует обсуждение системы мероприятий, относящихся к Закону о чистом воздухе.

5.1.1. Планы внедрения штатов

В соответствии с действием Закона и его раздела 109 Агентством по охране окружающей среды (АООС) установлены Национальные стандарты качества окружающего воздуха (НС) для диоксида серы SO_2, аэрозолей, диоксида азота NO_2, оксида углерода CO, продуктов фотохимического окисления, углеводородов (НС) и свинца Pb. Чтобы внедрить НС, каждый штат разрабатывает детальный план принятия и соблюдения НС во всех регионах штата. Планы внедрения штатов должны быть санкционированы АООС (раздел 110 Закона), включать ограничения на выброс, графики приведения источников в соответствие с требованиями и надзор. В соответствии с поправкой, принятой в 1977 г., ПВШ, кроме этого, должен: 1) оговаривать условия внедрения дальнейшего разумного развития в направлении достижения НС; 2) включать исчерпывающий список выбросов; 3) идентифицировать количественно дальнейший допустимый рост. Наиболее непосредственно на качество окружающего воздуха воздействуют такие источники SO_2 антропогенного происхождения, как твердые и жидкие топлива, сжигаемые в стационарных установках. Таким образом, самое главное, что должно быть отражено в каждом ПВШ для того, чтобы он соответствовал НС, — это контроль содержания серы на энергетических установках до и после сжигания топлива.

Нормативы ПВШ выбраны так, чтобы обеспечить достижение и поддержание НС; следовательно, они должны быть применимы к местным характеристикам качества воздуха. Более жесткие ограничения на выброс часто применяют к установкам, размещенным в городах, где из-за очень высокой плотности источников ухудшается качество местного воздуха; для установок, расположенных в сельских районах (с чистым воздухом), ограничения менее жестки. Так, в Пенсильвании ограничение, регламентируемое ПВШ для многих установок, расположенных в сельской местности

ТАБЛИЦА 8

ОБЛАСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАНОВ ВНЕДРЕНИЯ ШТАТОВ НА ОГРАНИЧЕНИЯ ВЫБРОСОВ SO_2 КОТЕЛЬНЫМИ, РАБОТАЮЩИМИ НА УГЛЕ [53]

Штат	Норма, кг $SO_2/10^6$ ккал *1	
	территория города *2, *3	непромышленные районы
Алабама	2,2—3,2	7,2
Колорадо	0,7—2,2	0,7—2,2
Айова	9,0—10,8	9,0—10,8
Кентукки	2,2—5,9	9,3—10,8
Массачусетс	1,0—2,0	2,0—4,3
Огайо	0,58—10,1	1,6—17,3
Пенсильвания	1,1—5,4	7,2
Западная Виргиния	2,9—9,2	4,9—13,5

*1 Для котельных производительностью $1{,}05 \cdot 10^9$ Дж/ч. Большая часть планов внедрения штатов дифференцирует ограничения на выброс в зависимости от размера котлов. Для крупных котельных предусмотрены более жесткие ограничения на выброс.

*2 Площади, принадлежащие крупным городам и пригородам, расположенным в одном и том же воздушном бассейне.

*3 Некоторые штаты определяют ограничения на выброс для каждого из округов и для растительной зоны, поэтому имеется разброс в нормах выбросов.

вблизи основных месторождений угля, составляет 1720 нг SO_2/Дж. В то же время ограничение для установок, расположенных в городской местности, составляет от 258 до 1290 нг SO_2/Дж. В табл. 8 приведены типичные ограничения ПВШ на выброс SO_2 для различных штатов. Интервал времени, по которому усредняется выброс, ограниченный ПВШ, изменяется от штата к штату. Некоторые ограничения совсем не определяют интервал усреднения. В других случаях определены интервалы усреднения по времени, составляющему часы, дни, месяцы или годы.

5.1.2. Стандарты функционирования нового источника

Все котельные, имеющиеся в штате, должны соответствовать требованиям на выброс, регламентируемым ПВШ. Кроме того, котельные, где в качестве топлива используется уголь, мощностью, превышающей 264 ГДж/ч, должны удовлетворять одному из федеральных стандартов, касающихся новых котельных [54, 55]. Один из них распространяет требования Национальных стандартов качества окружающего воздуха (НС) на котельные, построенные между 17 августа 1971 г. и 18 сентября 1978 г., другой — на энергетические установки, которые используют уголь и строительство которых началось после 18 сентября 1978 г. Первый стандарт ограничивает выброс SO_2 величиной 516 нг SO_2/Дж. В соответствии с поправками к Закону о чистом воздухе (ЗЧВ) от 1977 г. требуется, чтобы Агентство по охране окружающей среды (АООС) обнародовало стандарты на выброс для котельных,

использующих в качестве топлива уголь. Эти стандарты «отражают степень ограничения на выбросы и достижимое их сокращение (в процентах) при применении систем, ограничивающих выброс, на основании последних достижений технологии». В соответствии с этим установки, построенные после 17 сентября 1978 г., не могут выбрасывать более 516 нг SO_2/Дж и должны сократить потенциальный выброс серы при использовании углей с высоким содержанием серы на 90 %. Если выбросы меньше 258 нг SO_2/Дж, то необходимо 70 %-ное сокращение потенциального выброса SO_2. Средства на уменьшение выброса диоксида серы благодаря очистке угля выдаются на основе трехмесячного усреднения по количеству удаленной серы на установке предварительной обработки.

Ограничения выбросов и требования к их относительному сокращению (в процентах), регламентируемые НС от 1978 г., основываются на повторяющемся 30-дневном усреднении. Применявшийся в 1971 г. тест НС требовал 3 ч на полное измерение. Через каждые 3 ч производили усреднения, чтобы убедиться, что среднее значение выброса SO_2 не превышает предельно допустимого.

5.1.3. «Грязные» округа

Поправки от 1977 г., кроме того, содержали условия, направленные на сокращение загрязнения воздуха в округах, где один вид или несколько видов загрязняющих веществ превышают НС («грязные» округа). Перед тем как администрация штата даст разрешение на новую конструкцию, должно быть гарантировано уменьшение выбросов от существующих источников, чтобы «сверхкомпенсировать» выброс загрязнений от нового источника (имеются в виду те виды загрязняющих веществ, по которым этот район считается грязным). Одно из средств достижения такого уменьшения без введения оборудования, улавливающего выбросы, состоит в том, чтобы сжигать очищенный уголь вместо рядового угля в существующих котельных.

5.1.4. Предотвращение значительного нарушения состояния атмосферы

Поправками от 1977 г. сформулированы требования, обеспечивающие предотвращение значительного нарушения качества окружающего воздуха. Соблюдение этих требований необходимо для того, чтобы сохранить чистоту воздуха в регионах, которые отвечают требованиям НС («чистые» округа). Поправки устанавливают допустимые увеличения (инкременты) свыше основных существующих концентраций SO_2 и общей концентрации частиц для трех классов «чистых» округов. Инкременты для других загрязнений должны быть установлены Агентством по охране окружающей среды (АООС).

В порядке увеличения допустимых приращений ПЗН округам с чистым воздухом присваивается определенный класс: I; II;

III. Области, занимаемые национальными парками и национальными заповедниками, входят в округа класса I, причем для этих округов недопустимо присвоение иного класса. Все остальные области автоматически классифицируются как класс II. Округа, входящие в класс II, могут быть переведены в класс I или в класс III по требованию администрации штата, причем это требование должно быть санкционировано администрацией АООС.

Округа, относящиеся к классу I, — это те, в которых даже небольшие ухудшения качества воздуха нежелательны. Округа, относящиеся к классу II, — это те, в которых ухудшение качества воздуха, сопровождающее умеренное промышленное развитие, не должно быть значительным. Округа, относящиеся к классу III,— это те, в которых ухудшение качества воздуха, не превышающее требований НС, может быть разрешено, чтобы допустить концентрирование или широкомасштабное развитие промышленности.

Строительство основных новых источников или модификация существующих в «чистых» округах основывается на нормативах ПВШ. Конструкция этих источников должна предусматривать наилучшую доступную технологию подавления выбросов (НДТ) каждой из загрязняющих составляющих, которая подпадает под действие ПВШ. Методы подавления, которые определяются на основе имеющегося в настоящее время уровня развития технологии, должны учитывать самые современные технологии и их воздействие на энергетику, окружающую среду и экономику. Они должны быть настолько жесткими, насколько этого требуют НС в применении к источникам. В некоторых случаях, когда необходим высокий уровень подавления, может потребоваться комбинация технологий, таких как обессеривание газов в газоходе и физическая очистка угля (ОГГ + ФОУ).

5.1.5. Торговля выбросами

Торговля выбросами (подробнее см. гл. 36 и 37) представляет собой характерную сторону детельности Агентства по охране окружающей среды (АООС) и охватывает множество различных подходов относительно торговых сделок, которые изучаются с точки зрения возможных методов подавления выбросов в соответствии с действием нормативов закона [56]. Эта деятельность относится к сверхкомпенсациям, ячейкам, чистым приростам выбросов и банковским операциям, касающимся выбросов загрязняющих веществ в будущем. Цель торговли выбросами — облегчить экономию средств на меры по снижению загрязнения, которые предпринимаются с целью выполнения ПВШ и нормативов закона для «грязных» округов.

Торговля выбросами допускает такое положение, когда уменьшение выбросов на одном источнике кредитуется за счет требований по подавлению выбросов другого источника. *Ячейки* обеспечивают торговые соглашения на распределение выбросов су-

ществующих источников, определяемых требованиями ПВШ, *сверхкомпенсации* представляют собой уменьшения выбросов от существующих источников, которые должны быть получены, прежде чем может быть построен новый источник в «грязном» округе. *Чистые приросты выбросов* оцениваются только применительно к модификациям существующих источников, которые приводят к увеличениям их выброса. При использовании чистого прироста выброса можно избежать предъявления требований на создание нового источника, если уменьшить выбросы у других близлежащих источников. В то время как ячейки допускают уменьшение стоимости подавления выбросов существующих источников, программы сверхкомпенсации и чистых приростов выбросов служат аналогичным целям для новых или расширяющихся источников, позволяя им располагаться в «грязном» округе или в зонах предотвращения значительного нарушения (ПЗН), не затрагивая при этом ограничений на качество окружающего воздуха.

Во многих случаях при продаже и заключении деловых сделок в целях сокращения выбросов новых, модифицированных или существующих источников можно использовать очистку угля.

5.1.6. Другие применения

Закон санкционирует научные исследования, направленные на решение проблем по защите окружающей среды. Были проведены научные исследования, цель которых — выявить причины и воздействия кислотных дождей. Кроме того, проводятся научные исследования, направленные на поиск альтернативных средств подавления потенциальных антропогенных источников — предшественников кислотных дождей. Эти исследования включают оценку методов и стоимость уменьшения выбросов SO_2 при сжигании угля. Очистка угля представляет собой основной метод, направленный на уменьшение выбросов SO_2 от существующих энергетических установок. Он и будет рассмотрен.

5.2. Нормирование выбросов SO_2

Существует множество путей нормирования выброса. Это и ограничение выброса, и выполнение требования на относительное сокращение выбросов SO_2, варьирование периода времени, необходимого на выполнение нормативов, ограничение числа случаев, когда предел на выброс может быть превышен, а также технические методы, необходимые для подтверждения того, что требования удовлетворяются. Ограничения на выброс могут быть выражены в различном виде: в нанограммах на 1 Дж выхода тепла, в концентрации газовой — миллионных долях, в килограммах на 1 т перерабатываемого материала, в килограммах загрязняющих веществ, выброшенных в час и т. д. [53—55]. Требование на отно-

сительное сокращение может быть представлено в любых единицах, используемых в спецификациях на ограничение выброса, например уменьшение концентрации в выбрасываемом газе в процентах или нанограммах SO_2 на джоуль. Период времени, в течение которого происходит усреднение величины предела выброса или его относительного сокращения, может исчисляться практически от мгновения до года. В некоторых случаях это даже не оговаривается.

Технически метод подтверждения выполнения требований включает отбор образцов угля, расчет процесса горения, отбор отходящих газов из трубы, непрерывный мониторинг выбросов.

Все перечисленные способы нормирования выброса влияют на использование угля данной разновидности или ограничивают его, а также влияют на технологию получения угля, отвечающего требованиям ПВШ [1]. Основные факторы ограничения: результат свойств топлива в среднем; методы, используемые для сокращения выбросов, изменение во времени тех свойств угля, которые могут привести к тому, что предельный уровень выброса будет превышен.

Чтобы упростить дальнейшее обсуждение, требования на ограничения выброса и относительное его сокращение будут выражены в виде параметра, характеризуемого в нанограммах на джоуль.

5.3. Потенциал применения угля, отвечающего требованиям ПВШ (кондиционного)

Были выполнены оценки качества угля, который может быть использован для того, чтобы удовлетворить различным ограничениям на выброс и требованиям на сокращение выброса. Для расчета были использованы данные о вымываемости угля, а также данные о добыче угля на 1985 г. [7, 36].

5.3.1. Нормы выбросов

Рис. 9 характеризует количество кондиционного угля, который может быть произведен в штате Огайо в 1985 г. Приведены кривые для сырого угля и для угля трех уровней очистки. Первый уровень физической очистки, обозначенный PCC-1, отвечает измельчению угля до размера 37,5 мм с испытанием на плавучесть при относительной плотности продукта 1,6. Он может служить хорошей оценкой качества обессеривания, которая может быть достигнута для установок по предварительной обработке угля в промышленных условиях. Второй уровень очистки (PCC-2) отвечает измельчению до максимального размера 9,5 мм при очистке с испытанием на плавучесть при относительной плотности 1,3. Уровень PCC-2, для которого, как правило, потенциальное уменьшение

[1] Далее этот уголь назван «кондиционным». *Прим. ред.*

выброса серы переоценено, может быть достигнут на современных установках по очистке угля и может служить критерием той наилучшей очистки, которая возможна в промышленных условиях. Третий уровень очистки, называемый гравитохимическим, представляет сочетание физического и химического процессов. При этом удаляется ~90 % пиритной серы, но остается органическая сера. Можно считать, что этот уровень очистки является высшим из тех, которые могут быть достигнуты при физической очистке мелкого угля.

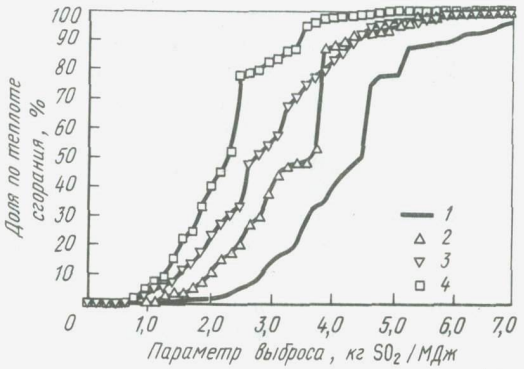


Рис. 9. Производство угля в штате Огайо, запланированное на 1985 г., отвечающее различным критериям на выброс (общая теплота сгорания угля в 1985 г. должна была составить $0{,}34 \cdot 10^{15}$ ккал):
1 — сырой уголь; *2* — физическая очистка угля при максимальном размере 37,5 мм, разделение при относительной плотности 1,6; *3* — то же, при максимальном размере 9,5 мм, разделение при относительной плотности 1,3; *4* — гравитационно-химический

На рис. 10 показано, что для всех пределов выброса, превышающих 860 нг/Дж, количество кондиционного угля растет с увеличением предела выброса. Так, при пределе выброса, равном 1720 нг/Дж, этому предельному выбросу в состоянии удовлетворить 17 % сырого угля. Если произвести очистку сырого угля, который не удовлетворяет предельному выбросу 1720 нг/Дж до уровня РСС-1 (физическая очистка угля на уровне 1), то 43 % всего угля, произведенного в штате Огайо, можно довести до состояния, при котором он будет удовлетворять этому предельному выбросу. Количество угля, очищенного до уровня РСС-2 или до гравитохимического уровня, возрастает до 52 и 82 % соответственно. При предельном выбросе 2579 нг/Дж количество кондиционного угля для различных вариантов составляет: для сырого угля — 75 %; для угля РСС-1 — 92 %; для угля РСС-2 — 95 % и для гравитохимической очистки 99 %.

Кривая распределения кондиционного угля для других штатов, которые производят уголь с высоким содержанием серы, по форме аналогична кривым распределения, которые наблюдаются для угля штата Огайо.

Кривые распределения кондиционного угля для штатов, которые производят уголь с низким содержанием серы, отличаются от кривых для штатов, производящих уголь с высоким содержанием серы. На рис. 10 приведены данные о потенциальном распределении кондиционных углей, производимых в южных районах

штата Западная Виргиния. Эти кривые аналогичны тем кривым распределения, которые характерны для других штатов, производящих уголь только с низким содержанием серы. Потенциальные выбросы серы для этих углей низки независимо от того, сжигают их после очистки или без очистки. При различных способах использования, если иметь в виду только уголь Западной Виргинии, который удовлетворяет предельному выбросу в 516 нг/Дж, в случае сырого угля эта доля составит 75 %, угля РСС-1 — 78 %,

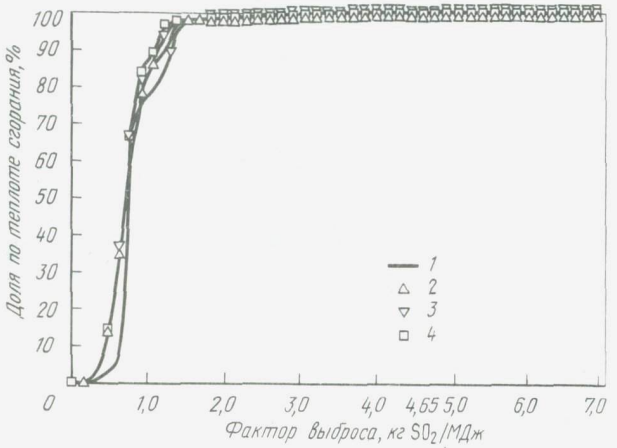


Рис. 10. Производство угля в штате Западная Виргиния (южная часть), запланированное на 1985 г., отвечающее различным нормативам на выброс (общая энергоемкость угля в 1985 г. должна была составить $0{,}61 \cdot 10^{15}$ ккал):

1 — сырой уголь; *2* — физическая очистка угля при максимальном размере 37,5 мм, разделение при относительной плотности 1,6; *3* — то же, при максимальном размере 9,5 мм; *4* — гравитационно-химический

угля РСС-2 — 80 % и угля, обработанного гравитохимическим методом, — 83 %. Если же ограничиться предельным выбросом в 860 нг/Дж, то 98 % всего сырого угля можно считать кондиционным; такой же будет и доля очищенного угля для этого предельного выброса.

5.3.2. Относительное сокращение выбросов SO_2

Требования к относительному сокращению содержания серы в выбросах существенно ограничивают производство кондиционного угля при очистке. Эти ограничения более жестки для угля с низким содержанием серы по сравнению с углем, содержащим большее количество серы. Рис. 11 характеризует влияние требований, касающихся относительного сокращения содержания серы, на потенциальное производство угля в штате Огайо в 1985 г. Кривые на рис. 11 относятся к углям, которые были очищены до уровня РСС-1 и испытаны на соответствие требованиям на относительное сокращение выбросов SO_2 без ограничений пределов

на выброс или при нормировании выбросов: 1290; 1720; 2150 и 3009 нг/Дж. Ниже рассматриваются требования на относительное сокращение предельного выброса SO_2 примерно на 15 %, что является основным критерием наличия кондиционного угля. Так, при требовании сокращения выбросов SO_2 на 10 % наблюдаются только незначительные сокращения количества имеющегося в наличии кондиционного угля по сравнению со случаем, когда не требуется относительное сокращение. Требование сокращения в пределах 15 % более существенно и начинает сильно сказыва-

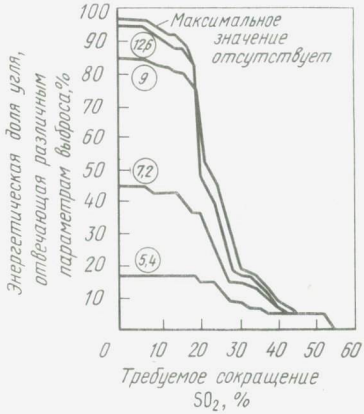


Рис. 11. Запланированная на 1985 г. (штат Огайо) доля угля в процентах, отвечающего различным нормативам на выброс SO_2; нормативы выражены через максимальный выброс (кг SO_2/МДж) — указан в кружках — и относительное (в процентах) сокращение SO_2, достигнутое при использовании физической очистки угля при максимальном размере его 37,5 мм и разделении при относительной плотности 1,6

ться; в случае требований на сокращение более 45 % разница отсутствует. В штате Огайо нет угля, отвечающего условию его очистки на уровне РСС-1, если должно быть достигнуто относительное сокращение, равное 55 % или более. Согласно другим данным, при более высоких уровнях физической очистки обеспечивается получение достаточного количества угля при более высоких требованиях к сокращению выбросов, хотя можно, применяя наиболее современные методы физической очистки, получить только небольшое количество кондиционного угля при требованиях на сокращение выбросов свыше 70 %. И практически не существует угля, который может удовлетворить требованиям на сокращение выбросов более чем на 90 %.

Требования к относительному сокращению в штатах, где уголь содержит немного серы, более жесткие. Данные рис. 12 иллюстрируют влияние этих требований и ограничений на выброс на производство удовлетворительно очищенного угля в южных районах Западной Виргинии. При ограничении на выброс, равном 860 нг/Дж, более 98 % угля можно считать кондиционным. Введение требований на относительное сокращение выбросов SO_2 ведет к резкому падению количества кондиционного угля. В случае 10 %-ного сокращения производство кондиционного угля составляет примерно 50 % всей проектной добычи угля. При требовании 20 %-ного сокращения производство кондици-

онного угля сокращается примерно до 20 %. Кондиционный уголь практически отсутствует, если требуется сокращение более 45 %, даже при физической очистке на самом высоком уровне при удалении 90 % пиритной серы. Влияние требований к сокращению

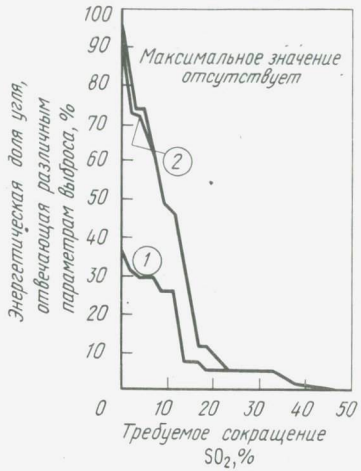


Рис. 12. Запланированная на 1985 г. (южная часть Западной Виргинии) доля угля (%), отвечающая различным нормативам на выброс SO_2; нормативы выражены через максимальный выброс (кг SO_2/МДж) и процентное сокращение SO_2, достигнутое при использовании физической очистки при максимальном размере угля 37,5 мм и разделении при относительной плотности 1,6:

1 — энергетическая доля угля, отвечающая стандарту, %; *2* — нет максимального значения; *3* — максимальный выброс, кг $SO_2/\times 10^6$ ккал; *4* — требуемое сокращение содержания SO_2, %

содержания серы на получение удовлетворительного угля в Западной Виргинии аналогично этому влиянию в штатах, где добывается уголь с низким содержанием серы.

5.3.3. Обобщения, касающиеся кондиционного угля

При оценке данных, касающихся обессеривания угля, можно сделать следующие выводы:

1. Очищенный физическими методами уголь северных Аппалачей и Среднего Запада может быть использован для старых котельных, причем этот уголь в разумных пределах удовлетворяет ограничениям на выброс. Однако всего лишь несколько разновидностей углей могут быть очищены до предела, составляющего 516 нг/Дж, который принят как стандартный в 1971 г. для новых котельных, использующих уголь в качестве топлива.

2. Многие угли из месторождений южных Аппалачей, Алабамы или западных районов в состоянии отвечать требованиям на долгосрочные выбросы в 516 нг/Дж как в очищенном состоянии, так и без очистки.

3. Доля физически очищенного угля, который содержит большое количество серы и который может удовлетворять требованиям постановлений, определяющих уменьшение выброса серы, превышает 50 %. Потенциально сокращение содержания серы в результате физической очистки углей с низким содержанием серы может составить от 10 до 20 %.

4. Исключая небольшое количество угольных пластов, нормативы выбросов, определяющие любую их комбинацию в преде-

лах ниже 516 нг/Дж и удовлетворение требований на сокращение серы сверх 30 %, запрещают использование кондиционного угля, который получают при применении промышленных методов физической очистки.

5. Современные физические методы очистки и химическую очистку угля можно использовать для удаления оставшейся серы в угле. Однако лишь несколько процессов в состоянии обеспечить 70—90 %-ное сокращение выбросов серы, которое требуется для удовлетворения самым последним стандартам на новые котельные, работающие на угле.

5.4. Очистка углей для отопительных котельных

В отопительных котельных традиционно применяют обеззоленный уголь. Остается неясным, в каких размерах используется уголь, который удовлетворяет требованиям на сокращение выброса SO_2. В табл. 9 приведены данные о том, насколько широко в настоящее время на электростанциях применяют очищенный уголь в восьми восточных и среднезападных углепроизводительных штатах. Эти данные сопровождаются оценками потенциального уменьшения выбросов SO_2, которые могут быть достигнуты при современной технологии. Информация, представленная в табл. 9, была получена обработкой данных о поставках угля потребителю в 1979 г., а также данных о вымываемости угля [36]. Данные о поставке продукции потребителю основаны на определении содержания SO_2 в угле поставщиками и на качестве угля, которое он имеет после очистки перед поставкой. Эта информация была связана с качеством угля и содержанием SO_2 в выбросах при сжигании, как это представлено в табл. 9, при этом предполагалось, что характеристики вымываемости углей, которые очищены перед поставкой, остаются такими же, как и углей, которые не были очищены перед поставкой. Так, при очистке угля Алабамы можно достичь того, что при сжигании его будет на 21 % уменьшен выброс SO_2. Таким образом, предполагалось, что применение очищенного угля Алабамы даст возможность благодаря очистке снизить выброс SO_2 на 21 %; соответственно уголь до очистки имеет потенциальные возможности выброса SO_2 при сжигании, равные таковым очищенного угля, разделенным на 0,79 (т. е. 1,00—0,21). Массу угля перед очисткой рассчитывали аналогичным образом.

Количество очищенного угля неодинаково в разных штатах. Так, из табл. 9 видно, что более половины угля, добываемого в Индиане в штате Иллинойс, и около одной трети угля, добываемого в Пенсильвании, западных районах штата Кентукки и штате Алабама, было очищено перед поставкой потребителю в 1979 г. В результате такой очистки был существенно снижен уровень выбрасываемого SO_2. В то же время только небольшое количество угля, добываемого в штатах Огайо, Виргиния и южных районах штата Западная Виргиния, было очищено перед доставкой потребителю в 1979 г.

ТАБЛИЦА 9

СОКРАЩЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ (В ПЕРЕСЧЕТЕ НА SO_2) В УГЛЕ, ПОСТАВЛЕННОМ ДЛЯ ОТОПЛЕНИЯ В 1979 г., И ПРИ ПЕРЕХОДЕ НА ПОЛНУЮ ОЧИСТКУ [36]

Бассейн и штат, в котором был добыт уголь	Поставки угля отопительным котельным, 1979 г., тыс. т	Потребление очищенного угля для отопления в 1979 г., %	Содержание серы в угле, тыс. т (в пересчете на SO_2)		Среднее сокращение SO_2 при очистке угля в 1979 г., %	Дополнительное сокращение SO_2 при очистке всего угля	
			добытом	поставленном		тыс. т	%
Северные Аппалачи							
Пенсильвания . .	43 000	30	1 900	1 680	12	426	25
Огайо	34 700	11	2 490	2 420	3	670	28
Север Западной Виргинии	28 400	23	1 600	1 530	4	250	16
Южные Аппалачи							
Юг Западной Виргинии	15 900	9	270	260	1	27	11
Виргиния	12 200	7	250	240	1	27	10
Восток Кентукки	62 200	22	1 480	1 420	4	240	16
Восточный Среднезапад							
Западный Кентукки	34 600	34	2 610	2 360	10	480	21
Индиана	22 900	52	1 470	1 280	13	160	13
Иллинойс	44 900	72	3 240	2 520	22	210	8
Алабама							
Алабама	13 200	32	417	3 990	5	63	17
Всего в восьми штатах	312 000	33	15 740	14 130	10	2580	18

Кроме того, в табл. 9 приведены расчетные данные о сокращении выброса SO_2, которое могло быть достигнуто, если весь уголь, поставленный потребителю в 1979 г., был бы очищен при измельчении до максимальной крупности 37,5 мм и относительной плотности разделения 1,6 (т. е. умеренная очистка). Можно было бы удалить более 1,5 млн. т SO_2 в 1979 г., если бы весь уголь, добываемый в Пенсильвании, Огайо и западных районах Кентукки, был бы очищен. Можно было бы достичь умеренного сокращения выбросов SO_2 очисткой оставшейся части угля Северных Аппалачей и восточно-среднезападных месторождений. При очистке всех углей, добываемых в этих восьми штатах, выбросы SO_2, образующиеся при сжигании этого угля, сократились бы на 18 %.

5.5. Эффективность затрат

Расчет эффективности затрат при очистке угля для сокращения выбросов SO_2 должен основываться на требованиях различных нормативов. Наиболее эффективный метод подавления выбросов с точки зрения затрат, как правило, это тот, который удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к выбросам, и минимизирует стоимость производства энергии. При этом следует руководствоваться тремя видами нормативов: планом внедрения штата (ПВШ), стандартами функционирования новых источников (СФНИ), а также другими нормативами, в частности теми, которые направлены на подавление кислотных осадков.

5.5.1. Нормативы ПВШ

В тех случаях, когда требования ПВШ устанавливают умеренные ограничения на выброс, возможна наиболее экономная стратегия— использование неочищенного угля с малым содержанием серы, смеси угля с малым и высоким содержанием серы, использование физически очищенного угля, а также использование видов этих углей в сочетании. Выбор стратегии, обеспечивающей наименьшие затраты, зависит от многих специфических факторов, к которым относятся стоимость доставленного угля (сырого или очищенного), транспортные расходы, совместимость парового котла и доставленного угля, а также выигрыш, связанный с использованием очищенного угля.

При определении стратегии использования того или иного угля следует в обязательном порядке проанализировать все потенциальные возможности этого использования, а также варианты методов очистки, чтобы выбрать метод, отвечающий всем требованиям при наименьших затратах.

5.5.2. Нормативы СФНИ

Нормативы СФНИ могут потребовать либо ограничения на выброс в 516 нг/Дж, как это было определено в 1971 г. в качестве одного из пунктов стандарта на генераторы пара, использующие в качестве топлива уголь, либо ограничения на выброс и на относительное сокращение содержания серы, как определено в поправке 1979 г., применимой к котельным электростанций, где в качестве топлива применяется уголь. В случае стандарта 1971 г. угли, содержащие небольшое количество серы или физически очищенные, обеспечивают решение, связанное с наименьшими затратами, если они могут быть приобретены за небольшие разумные цены. Однако если необходима транспортировка на большие расстояния, то обессеривание газа в газоходе (ОГГ) с использованием известняка может обеспечить наибольшую экономию. Исследования показали, что в этих случаях сочетание физической

очистки угля с методами ОГГ, как правило, с точки зрения стоимости более эффективно, чем применение только одного метода ОГГ [48, 49]. В этих случаях выигрыш, получаемый от использования очищенного угля, превышает затраты, которые пошли на очистку угля.

Что касается пересмотренных СФНИ, которые требуют 70—90 %-ного сокращения выбросов серы, то эффективность в основном зависит от выигрыша, который достигается использованием физически очищенного угля (раздел 4.4.3). На основании оценочных исследований по использованию физической очистки угля и ОГГ при помощи известняка могут быть сделаны следующие общие выводы.

1. Для сокращения выброса серы на 70 % и менее совмещение физической очистки и ОГГ, как правило, более эффективно, чем применение только одной ОГГ [26, 48, 49]. Экономия средств, затрачиваемых на транспортировку, ОГГ и захоронение отходов, не компенсирует стоимости очистки.

2. Для углей, имеющих среднее и высокое содержание серы, к которым предъявляется требование по снижению выброса серы более чем на 70 %, только в том случае наиболее эффективна с точки зрения затрат физическая очистка угля и ОГГ, если достигается существенная экономия средств при транспортировке и при эксплуатации котельной [26, 35, 48, 49]. При высоких требованиях к сокращению выбросов серы экономия средств за счет ОГГ и пропускания газа в обход, а также уменьшения требований на перегрев газа не настолько велика, чтобы скомпенсировать основную часть затрат на очистку угля.

3. Для угля с очень высоким содержанием серы (>5 %) сочетание физической очистки с ОГГ при использовании известняка наиболее эффективно с точки зрения затрат. Если нельзя получить экономию за счет полного отказа от системы ОГГ, то сокращение затрат при ОГГ достигается благодаря сокращению количества реагентов, откачке шлама, сокращению средств на захоронение отходов ОГГ. Эти сокращения в состоянии компенсировать основную долю затрат на предварительную обработку угля [57].

Приведенные выше выводы основаны на сопоставлении физической очистки угля и систем мокрой ОГГ, в которых используется скруббирование известняковой суспензией. Те же самые выводы могут быть сделаны для других систем ОГГ. Экономия средств на ОГГ, получаемая при использовании очищенного угля, может существенно различаться в случае различных средств очистки — распылительных: двойных щелочных скрубберов, известковых осушителей или для других систем ОГГ. В любом случае при исследовании следует учитывать стоимость производства энергии, а также подавление выбросов в SO_2. Эти факторы оказывают определяющее влияние на выбор наиболее эффективной с точки зрения себестоимости стратегии организации производства.

5.5.3. Другие нормативы

При разработке стратегий штата, округа, а также национальной стратегии относительно сокращения выбросов, приводящих к появлению кислотных дождей, различные методы подавления выброса сопоставляют по расходам — в долларах на 1 т сокращения выбросов SO_2. Затем стоимостную эффективность различных методов подавления сравнивают по этим величинам. В случае очистки угля эффективность затрат на сокращение выброса SO_2 может быть выражена в виде частного от деления годичной стоимости обработки угля (в долларах на 1 т чистого угля) на потенциальное сокращение выбросов SO_2 (в тоннах уменьшенного количества SO_2 на 1 т очищенного угля). Эффективность также может быть выражена в виде частного от деления годичной стоимости обработки угля на ежегодное сокращение выбросов SO_2. Следовательно, эффективность затрат зависит от стоимости предварительной обработки угля, содержания серы в исходном сырье и вымываемости угля, а также от уровня очистки. В наибольшей степени эффективность зависит от содержания серы в исходном сырье и вымываемости угля. Кроме того, она зависит от выигрыша, который образуется в результате очистки угля. Поэтому неудивительно, что эффективность стоимости очистки угля изменяется от угля к углю, и существенно различна для углей с высоким и низким содержанием серы.

5.6. Изменение содержания серы

Многие владельцы котельных пытаются выполнить нормативы на выброс SO_2, используя уголь с низким содержанием серы, а также смешивая угли с высоким и низким содержанием серы (или с очищенным углем). Однако содержание серы и теплота сгорания угля могут существенно изменяться со временем, и трудно гарантировать, что кондиционный уголь будет в действительности удовлетворять условиям на ограничение выброса, для которых он был куплен.

Нормативами на выброс, как правило, ограничиваются пределы выброса и период усреднения. Усредненные выбросы загрязнений в течение этого периода не могут быть превышены. Способность угля удовлетворять нормативам на выброс зависит от статистических характеристик содержания в нем серы и золы, от требований, содержащихся в этих нормативах, а также от скорости, с которой этот уголь сжигается (размеры котельных).

Выбросы серы при сжигании угля изменяются со временем и носят вероятностный характер. Кроме того, существует некоторая особенность выбросов серы. Если выбросы серы были высоки 1 ч назад, то весьма вероятно, что и в данный момент они будут достаточно высоки.

Содержание серы и золы в угле изменяется по вертикали и горизонтали в пределах одного и того же пласта. Линии постоян-

ного содержания серы, характеризующие усредненные концентрации серы в данном месте, могут быть нанесены на карту угольной шахты так, как обозначают линии одинаковой высоты на контурной карте. Содержание серы в каждом отдельном кусочке угля независимо от места в шахте может изменяться произвольно около своего среднего значения, присущего данному местоположению.

При добыче угля эти пространственные свойства преобразуются в определенную временную последовательность потенциальных выбросов серы. Эта временная последовательность зависит от схемы шахты — различные контуры шахты будут создавать различные серии потенциальных выбросов. Перемешивание, предварительная обработка угля, его транспортировка, устройства улавливания выброса котельной ослабляют изменчивость рядового угля [58].

5.6.1. Значение изменчивости содержания серы

Значение изменчивости содержания серы в угле можно проиллюстрировать данными, которые характеризуют изменение потенциала выбросов серы со временем. На рис. 13 приведен график

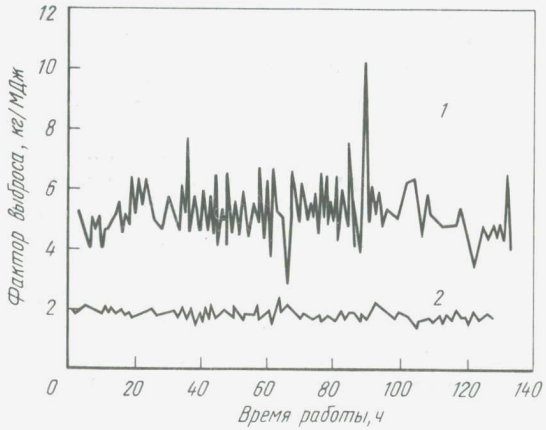


Рис. 13. Установка предварительной обработки угля на шахте Китт — данные (для сухого угля) представлены с интервалом в один час для параметра выброса диоксида серы:
1 — рядовой уголь; *2* — очищенный уголь

изменения параметра выброса серы (нг/Дж) для сырого и очищенного углей; данные относятся к установке предварительной обработки угля, работающей при шахте Китт в Западной Виргинии [58]. Каждая точка данных для сырого угля характеризует усредненный выброс, который будет произведен в результате сжигания 726 т угля. Каждая точка, относящаяся к очищенному углю, представляет партию угля в 417 т.

В наиболее типичных условиях котельная мощностью 80 МВт сжигает ~726 т угля за 24 ч. Предполагалось, что сырой уголь из шахты Китт должен был использоваться так, чтобы удовлетворить нормативам на выброс при времени усреднения 24 ч; одна

точка соответствует количеству угля, используемого в течение одного часа. Из рис. 13 видно, что максимальный выброс при усреднении через 1 ч работы превышает 4299 нг/Дж. Множество усреднений производительности за 1 ч и, следовательно, множество 24-ч усреднений выброса дают цифру более 2364 нг SO_2/Дж. Средний выброс серы при сжигании сырого угля за полные 140 ч работы составляет 2236 нг SO_2/Дж. Сырой уголь шахты Китт может быть использован, чтобы удовлетворить нормативу SO_2 в выбросе, равном 2236 нг SO_2/Дж, в том случае, если требования этого норматива определены 140-ч, а не 24-ч усреднением.

Из этого очевидно, что нормативы на выброс, включающие кратковременные периоды усреднения, гораздо труднее удовлетворить, чем нормативы, регламентирующие более длительный срок усреднения. Точно так же гораздо проще удовлетворить данный норматив на выброс в случае большой котельной, чем малой. За 1 ч 500-МВт котельная сожжет в 20 раз больше угля, чем котельная мощностью 25 МВт. Одночасовое усреднение для 500-МВт котельной эквивалентно 20-ч усреднению для котельной мощностью 25 МВт, поскольку одинаковые количества угля будут сожжены за эти периоды времени. Усреднение выбросов за большие промежутки времени или усреднение больших количеств всегда меньше или равно максимальному значению усредненных величин за меньшие отрезки времени усреднения, из которых составлен большой период усреднения.

Неравномерность выбросов серы при сжигании очищенного угля гораздо меньше, чем в случае сырого. Максимальная величина выброса при почасовом усреднении для очищенного угля из шахты Китт составляла ~967 нг SO_2/Дж, что приблизительно в 4,4 раза меньше, чем максимальный потенциальный выброс для сырого угля.

В некоторых случаях ограничения на выброс определяют как максимальные значения, которые не должны быть превышены под угрозой штрафа. В других случаях нормативы интерпретируют таким образом, что максимальный выброс, определенный установленным методом, никогда не может быть превышен. Это довольно строгое ограничение там, где ведется непрерывный мониторинг и (или) каждые 3 ч осуществляются отборы проб из вытяжной трубы, по которым определяется выброс на основании общего соглашения. Эти трудности могут быть в значительной мере смягчены введением норматива, который вводит 24- или 30-дневное усреднение.

Администрация некоторых штатов, округов или муниципалитетов устанавливает нормативы, основанные на коротких временах усреднения выбросов серы. Поэтому важно понимать соотношения между максимальным и средним выбросом SO_2 и различными типами нормативов на выбросы SO_2. Чтобы гарантировать выполнение стандартов на качество окружающего воздуха, предусматри-

вающих кратковременное (3-ч) усреднение, желательно разработать методы для определения средних параметров на выброс серы, значение которых не должно превышаться. Такие определения должны основываться на статистических характеристиках выбросов серы.

5.6.2. Определение статистических величин

Среднее значение, дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и автокорреляция — это величины, которые используются для оценки изменчивости количества серы, содержащейся в угле. Среднее значение μ, т. е. простое усреднение большого числа данных, определяют как сумму всех значений переменной x, деленную на число точек данных. Дисперсия представляет собой меру разброса данных около своего среднего значения. Дисперсию σ^2 определяют как частное от деления суммы квадратов расстояний каждой точки от среднего значения на соответствующую постоянную. Стандартное отклонение σ представляет собой корень квадратный из дисперсии. Относительное стандартное отклонение ОСО $= \sigma/\mu$ — это нормированная форма стандартного отклонения.

Если значения в последовательности точек данных зависимы от предыдущих значений, то говорят, что существует автокорреляция. Нормированный вариант автоковариации представляет собой автокорреляцию. Допустим, что ρ_i — это автокорреляция для задержки j. Она представляет собой меру зависимости данных, разделенных временем в j интервалов.

Автоковариация, или автокорреляция, полезна тем, что позволяет предсказывать настоящее и будущее на основании данных, полученных в прошлом. Небольшая корреляция может означать то, что предыдущие и настоящие данные слабо связаны, т. е. предыдущие данные несут малую полезную информацию для предсказания настоящих и будущих событий. Если автокорреляция велика, то представляется существенным определить зависящие от времени эффекты, чтобы, используя их, предсказать будущие тенденции. Модели, которые используют предедыдущие значения x, чтобы предсказать настоящие и будущие значения x, носят название авторегрессивных. Число точек данных из прошлого, необходимых для описания будущих событий, называют порядком авторегрессивной модели. Таким образом, в случае модели АР (1) необходима только одна предыдущая точка для предсказания настоящего. Для модели АР (2) требуются две предыдущие точки. Когда основные тенденции предсказаны путем анализа временной последовательности, необходимо определить меру, с которой можно оценить точность предсказания. Для этого следует использовать дисперсию. Статистические методы, связанные с определением временной зависимости между величинами, называют временным последовательным анализом [59].

5.6.3. Временная последовательная модель выбросов

Предположив, что вся сера из угля, которая выбрасывается в атмосферу в виде SO_2, проходит стадию сгорания, можно получить соотношение между рассчитанным средним параметром выброса серы угля и предельным значением выброса:

$$E_L = \mu\,(1 + Z_\alpha \mathrm{OCO}_n), \qquad (1)$$

где E_L — среднее по времени усреднения ограничение выброса; время усреднения равно t; μ — не зависящее от времени среднее значение выброса для угля данной совокупности сортов угля; это значение μ будет обеспечивать ожидаемую скорость превышения α (α — это средняя допустимая доля периодов усреднения, в течение которых стандарт на выброс может быть превышен); Z_α — нормальная процента́ль (процент), т. е. точка, соответствующая ожидаемой скорости превышения α; для $Z_\alpha = 1$ ожидается, что выбросы в среднем будут в 15,9 % случаев превышать ограничение для всех периодов усреднения; для $Z_\alpha = 1{,}5;\ 2{,}0;\ 2{,}5$ ожидаемая средняя доля превышения периодов усреднения составит 6,7; 2,3; 0,6 % соответственно; OCO_n — относительное стандартное отклонение для последовательности отрезков времени l; при этом n отрезков составляют полное время усреднения E_L; полная величина временного интервала $L = nl$.

Значения параметров в уравнении (1) можно оценить по данным отбора и анализа угля (ОУА). Метод оценки этих параметров рассматривается ниже. После обсуждения математического построения модели следует обсудить ее применение.

5.6.4. Математическое построение модели

Статистические параметры угля должны быть оценены из данных ОУА. Оценочное значение параметра в дальнейшем обозначается «уголком» над соответствующим символом, например $\widehat{\mathrm{OCO}}_n$.

OCO_n — это мера изменчивости угольных выборок, размер которых равен L. Эта изменчивость зависит от размера выборки и автокорреляционной структуры. Предыдущие исследования показали, что ОСО может быть выражено следующим образом:

$$\mathrm{OCO}_n = \mathrm{OCO}_1 \omega_n / \sqrt{n}, \qquad (2)$$

где OCO_1 — ОСО для всех эталонных выборок размером l, соответствующих $n = 1$; ω_n — функция автокорреляционной функции для n эталонных выборок с автокорреляционной структурой ρ_n; n — число эталонных выборок в l.

Как упоминалось выше, OCO_1 представляет собой меру изменчивости содержания серы между различными выборками размера l и явно зависит от ошибок в данных ОУА. Эти данные должны быть использованы для оценки OCO_1, вместе с тем ограничения, налагаемые на текущие данные ОУА, делают невозможным от-

делить ошибки, относящиеся к ОУА, от присущей углю изменчивости свойств. Поскольку переоценка изменчивости приведет к консервативным результатам, разумно использовать расчет $ОСО_1$ по формуле

$$ОСО_1 = \frac{1}{\bar{X}_n}\left[\sum_{i=1}^{n}\frac{(x_i - \bar{X}_n)^2}{N-1}\right]^{1/2}, \qquad (3)$$

где $\bar{X}_n = \sum x_i/N$ и x_i — это значение каждого из N независимых значений величины x. Как правило, эта оценка учитывает изменчивость, связанную с дисперсией через эталонные выборки, дисперсию угольных выборок в пределах эталонных выборок (отображение ошибки) и результирующую дисперсию, связанную с внутренней изменчивостью при подготовке пробы и процедурой анализа.

Величина ω_n может быть оценена, исходя из данных ОУА, путем использования моделей временной последовательности. Не было найдено ни одной модели временной последовательности, которая могла бы точно описать потенциальный выброс серы из всех наборов данных о содержании серы в угле. Однако эффекты времени усреднения (n) и автокорреляция могут быть приблизительно найдены при помощи авторегрессивной модели 1-го порядка. Для модели АР (1) автокорреляционная функция может быть выражена в упрощенной форме [60]:

$$\hat{\omega}_n = \left[\frac{1 - \hat{\rho}_1^2 - 2\hat{\rho}_1/n + 2\hat{\rho}_1^{n+1}/n}{(1-\hat{\rho}_1)^2}\right]^{1/2}, \qquad (4)$$

где $\hat{\rho}_1$ — это оценочное значение автокорреляции при задержке 1, как это было определено из данных ОУА при помощи уравнения

$$\hat{\rho}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_{i+1} - \bar{X}_n)(x_i - \bar{X}_n)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{X}_n)^2}, \qquad (5)$$

Влияние изменчивости содержания серы на средний параметр выброса, который должен удовлетворять данному нормативу на выброс, может быть определено на основании данных ОУА по уравнениям (1)—(5). Чтобы проиллюстрировать влияние статистических параметров угля на вероятностное значение величин μ, необходимой для удовлетворения требований, следует определить несколько характерных значений $\widehat{ОСО_1}$ и $\hat{\rho}_1$.

В зависимости от размеров партии и других условий величина $ОСО_1$ может изменяться в пределах от менее 0,07 до более 0,35 [58, 61, 62]. В одном очень подробном исследовании на установке предварительной обработки угля фирмы Ra.F в г. Кадис штата Огайо было определено, что $ОСО_1 = 0{,}14$ для сырого угля эта-

лонных выборок в 388 т [58]. Для той же самой установки $OCO_1 = 0{,}10$ в случае очищенного угля эталонных выборок в 299 т. Используя эту информацию, можно предположить, что значения 0,20 и 0,12 — это довольно разумное приближение величины OCO_1 для сырого и очищенного угля соответственно при размере выборки в 218 т.

Автокорреляционная структура угля не была широко исследована. Однако очищенный уголь гораздо больше скоррелирован, чем сырой. Процесс очистки уменьшает изменчивость содержания серы, и свойства соседних партий угля гораздо более вероятно схожи между собой, чем в отсутствие очистки. В случае установки Ra.F значения $\hat{\rho}_1$, полученные через каждые полчаса, составляли 0,25 для сырого угля и 0,50 для очищенного. Эти значения $\hat{\rho}_1$ будут использоваться в дальнейшем для иллюстрации модели.

Постановления, регламентирующие выброс, не определяют нормального значения Z_α; не определяют они также процента времени, в течение которого происходит превышение выброса без нарушения ограничений. Предположим, что $Z_\alpha = 2{,}5$, при этом ограничение на выброс удовлетворяется в течение 99,4 % всех периодов усреднения.

5.6.5. Влияние параметров изменчивости на $\hat{\mu}/E_L$

Используя уравнения, выведенные ранее, уравнение (1) можно выразить, используя данные ОУА:

$$\hat{\mu} = \frac{E_L}{1 + Z_\alpha \widehat{OCO}_n} = \frac{E_L}{1 + Z_\alpha \dfrac{\widehat{OCO}_1}{\sqrt{n}}\,\hat{\omega}_n}, \tag{6}$$

где $\hat{\mu}$ — это оцененное значение не зависящего от времени параметра выброса, необходимое для удовлетворения E_L. Как обсуждалось ранее, OCO_1 характеризует изменчивость эталонной выборки размером l, и $\hat{\omega}_n$ — это мера автокорреляционной структуры выборок угля для оценки свойств эталонной выборки.

При выведении уравнения (6) предполагалось, что данные ОУА обеспечивают несмещенной оценкой средних свойств угля, а также то, что в результате сжигания угля вся сера превращается в SO_2. Факторы, обусловливающие захват серы и смещение данных ОУА, не учитывались в уравнении (6) из-за того, что они могут существенно меняться от места к месту. При проведении действительных оценок эти факторы необходимо принимать во внимание.

5.6.6. Модельный анализ

Анализ влияния n и $\hat{\rho}_1$ на нормализованный размер выборки показывает, что усредненные эталонные выборки при существенно больших размерах заметно ослабляют влияние изменчивости со-

держания серы в угле. Однако эти эффекты ослабления уменьшаются при увеличении автокорреляции. Такое влияние n и $\hat{\rho}_1$ на $\widehat{OCO}_n/\widehat{OCO}_1$ показано на рис. 14. Например, при нулевой автокорреляции ($\hat{\rho}_1 = 0$) и при выборке, равной четырем эталонным выборкам, относительное стандартное отклонение уменьшается на фактор 0,50 от своего первоначального значения ($\widehat{OCO}_n/\widehat{OCO}_1 = 0{,}5$). Для $n = 4$ и $\hat{\rho}_1 = {}^1/_2$ значение величины $\widehat{OCO}_n/\widehat{OCO}$

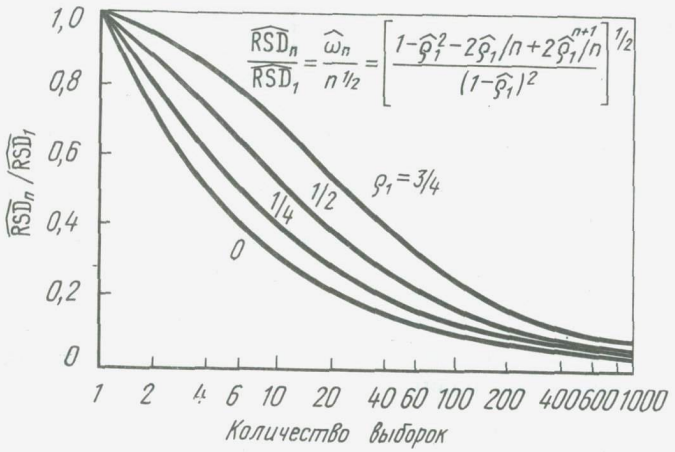


Рис. 14. Влияние автокорреляции и числа представительных выборок на $\widehat{OCO}_n/\widehat{OCO}_1$ (нормированное относительное стандартное отклонение)

равно 0,71. При $n = 600$ и при автокорреляции, равной 0 и ${}^1/_2$ значения $\widehat{OCO}/\widehat{OCO}_1$ равны соответственно 0,04 и 0,07.

В табл. 10 показано влияние времени усреднения выброса, размера касательной и автокорреляции на $\widehat{OCO}_n$ и $\hat{\mu}/E_L$. Полный размер угольной выборки равен среднему времени усреднения выборки, умноженному на скорость, с которой уголь сжигается в определенной котельной. Использованные в табл. 10 статистические параметры для сырого и очищенного углей оценены из данных испытаний, которые были обсуждены ранее. В то время как очищенный уголь обладает более высоким коэффициентом корреляции, чем сырой, для очищенного угля более низко значение $\widehat{OCO}_1$. В случае небольших времен усреднения и малых котельных влияние очистки топлива на изменчивость содержания серы довольно существенно. В случае больших котельных и больших времен усреднения разница между сырым и очищенным углем, мала. Например, средние параметры выброса угля, которые в состоянии удовлетворить ограничению на выброс $\Sigma_L = 4{,}0$ при

ТАБЛИЦА 10

ВЛИЯНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЯ НА ПАРАМЕТР ВЫБРОСА ФРАКЦИИ УГЛЯ *1

Число образцовых выборок n	Размер выборок, т	Мощность котельной, МВт *2	Период усреднения, ч (сут)	Сырой уголь *3		Очищенный уголь *4	
				$\widehat{OCO}_n$	$\hat{\mu}/E_L$	$\widehat{OCO}_n$	$\hat{\mu}/E_L$
1	260	25	24 (1)	0,200	0,667	0,120	0,769
25 *5	660	500	3 (1/8)	0,145	0,733	0,099	0,802
4	1 060	100	24 (1)	0,120	0,769	0,086	0,823
7	1 850	25	168 (7)	0,094	0,810	0,071	0,850
20	5 300	500	24 (1)	0,059	0,875	0,045	0,899
30	7 940	25	720 (30)	0,047	0,895	0,037	0,915
120	31 800	100	720 (30)	0,024	0,945	0,019	0,955
600	159 000	500	720 (30)	0,011	0,974	0,009	0,979

*1 Основывается на анализе временной последовательности в рамках модели АР (1).
*2 Скорость сжигания угля 0,36 т/(ч·МВт).
*3 Для сырого угля размер образцовой выборки составляет 220 т : $\widehat{OCO}_1 = 0{,}20$ и $\hat{\rho}_1 = 0{,}25$.
*4 Для очищенного угля размер образцовой выборки составляет 220 т : $\widehat{OCO}_1 = 0{,}12$ и $\hat{\rho}_1 = 0{,}50$.
*5 Предполагается, что для оценки величины OCO_n для фракционного числа образцовых выборок >1 можно использовать модель АР (1).

изменении времени усреднения от 24 ч до 30 дней, для котельных мощностью 25 и 500 МВт, равны:

25 МВт:		500 МВт:	
сырой уголь	2,67/3,58 *	сырой уголь . . .	3,50/3,90
очищенный уголь . .	3,08/3,66	очищенный уголь . .	3,60/3,92

* В числителе — 24 ч, в знаменателе — 30 дней.

Заметим, что величины $\hat{\mu}/E_L$ однозначно определяются величинами $\widehat{OCO}_1$, $\hat{\rho}_1$, n. Соотношение между размером выборки и временем усреднения не может быть определено до тех пор, пока не определены эталонная выборка и размер котельной. Таким образом, значения $\hat{\mu}/E_L$ в том виде, как они определены через $\widehat{OCO}_1$, $\hat{\rho}$ и n, могут быть приемлемы для размеров выборки, производительности котельной и периодов усреднения, отличных от тех, которые даны в табл. 10. Например, предположим, что данные для анализа угля получены для эталонной выборки размеров в 871 т и что $\widehat{OCO}_1 = 0{,}20$, а $\hat{\rho}_1 = 0{,}25$. Если этот уголь будет сжигаться в котельной мощностью 100 МВт, то при периоде усреднения 24 ч $n = 1$ и $\hat{\mu}/E_L = 0{,}667$. Это более низкое значение величины $\hat{\mu}/E_L$, чем данное в табл. 10 для 100 МВт-ной котельной при 24-ч усреднении и размере эталонной выборки 218 т. Это более низкое значение $\hat{\mu}/E_L$ представляет собой следствие большего размера эталонной выборки. Соотношение между размером котельной, периодом усреднения и размером угольной выборки следует уточнять для различных размеров эталонной выборки.

5.6.7. Определение соответствия нормативам

Ранее, для того чтобы проиллюстрировать влияние $\widehat{OCO}_1$, n, $\hat{\rho}_1$ на значение $\hat{\mu}/E_L$, которое бы отвечало нормативу, была использована модель изменчивости содержания серы в угле. Практически эта процедура будет рассмотрена заново. Данные анализа отбора угля (АОУ) будут использованы для того, чтобы определить, удовлетворяет ли определенный уголь данным требованиям на выброс? Эта процедура может быть выполнена следующим образом.

Величины $\widehat{OCO}_1$, $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\omega}_n$ могут быть определены из данных, полученных в течение предыдущих недель эксплуатации. Затем, если $\overline{X}_n$ представляет собой усредненный параметр выброса для данной партии угля размером L, то можно ожидать, что $\overline{X}_n$ будет удовлетворять такому значению E_L, при котором средняя скорость превышения ограничения будет меньше α, если:

$$\overline{X_n} \leqslant \hat{\mu} = \frac{E_L}{1 + Z_\alpha (\widehat{OCO}_1 \hat{\omega}_n / \sqrt{n})}. \qquad (7)$$

Заметим, что модель может быть использована лишь тогда, когда имеются данные для эталонной партии угля, размеры которой равны или меньше, чем количество угля, сжигаемое за один период усреднения, т. е. для $n \geqslant 1$. Если размер эталонной выборки l больше L, то, как правило, будет не доставать данных для того, чтобы оценить $\widehat{OCO}_1$ без введения дополнительных модельных предположений. В связи с этим возникает проблема, которая наиболее существенна для определения условий удовлетворения требований на выброс малых котельных. Следовало бы потребовать, чтобы угледобывающая промышленность и котельные-потребители занялись сбором данных по эталонным выборкам для мелких партий, а не оставлять такое положение дел, какое имеется в настоящее время. Это положение может быть проиллюстрировано перечислением следующих граничных размеров выборок, которые относятся к эталонным и которые требуются для котельных различной производительности при различной продолжительности периода усреднения (см. таблицу справа).

Для определения удовлетворительных условий методом, который упоминался ранее, в общем случае потребуются дополнительные данные анализа угольной выборки (АУВ) в случае котельных мощностью меньше 100 МВт и времени усреднения меньше 24 ч. Угледобывающая промышленность и потребители редко обладают данными для эталонной вы-

Мощность котельной, МВт	Граничный размер выборки, при периоде усреднения		
	3 ч	24 ч	30 дн.
5	4,53	43,5	1 306
25	27	218	6 530
100	109	871	26 120
500	544	4354	130 610
1000	1088	8710	261 220

борки, размер которой меньше 907 т. Если необходимо использовать данные АУВ для определения удовлетворительных условий для меньших котельных, то либо следует разработать более теоретическую модель, чтобы оценить статистические свойства партий малых размеров, либо получить данные для эталонных выборок меньших размеров, либо использовать периоды усреднения большей продолжительности.

Уместно упомянуть об одной особенности. Вариация между выборками уменьшается с увеличением размера выборки. Это не всегда очевидно из данных АУВ, так как соотношение различных компонент, из которых может быть получена $ОСО_1$, может изменяться и вариацией эталонной выборки. При малых эталонных выборках изменчивость свойств между выборками может быть большой, но представительная изменчивость (различие между свойствами пробы угля и средними свойствами эталонной выборки) может быть малой. В то же время для больших эталонных выборок различие между свойствами выборок может быть малым, но представительная изменчивость может быть большой. Представительную изменчивость для большой эталонной выборки нельзя уменьшить, если взять много небольших проб из эталонной выборки, чтобы создать одну большую пробу для лабораторного анализа. Тогда представительная изменчивость будет зависеть от числа (частоты) малых проб и от способа, каким эти малые пробы были отобраны, от их состава, от способа их приготовления для лабораторного анализа. Оцененное значение величины $ОСО_1$, таким образом, будет существенно зависеть от самой процедуры АУВ, которая применялась для получения данных об угле.

5.6.8. Применимость и использование модели

Как уже было упомянуто, модель вариации содержания серы в угле обеспечивает разумную оценку в первом приближении свойств угля на основании всех данных, по которым была проведена оценка этих свойств. Другие параметры выброса угля, а также данные о выбросе SO_2 котельными, полученные Агентством по охране окружающей среды (АООС) и другими организациями, в общих чертах согласуются с предсказаниями данной модели. Однако имеется еще недостаточно данных, касающихся общей пригодности модели.

В некоторых случаях модель может дать неадекватное описание. Модель, предложенная здесь, не учитывает влияния долгосрочных (в течение дней или недель) автокорреляционных эффектов, которые могут быть следствием особенностей добычи угля или особенностей используемой установки. Часто случается так, что уголь из многих различных шахт или из шахт, расположенных в самых различных местностях, сжигается в одной и той же установке в течение целого года. Среди образцов такого угля можно найти его самые различные разновидности. Несмотря на

то что доказана применимость модели к смеси различных разновидностей угля, используемых в течение 30-дневного периода на установке предварительной обработки, может оказаться, что она не пригодна для описания разновидностей угля, используемых в других условиях [60].

Может понадобиться другая модель для оценки условий соответствия нормативу в случае очень малых котельных при коротких периодах усреднения. Может оказаться так, что частота отбора проб, необходимая для определения соответствия нормативу в рамках этой модели, будет экономически неоправданна.

Нормативы штатов и федеральные нормативы в настоящее время не приспособлены для учета статистических методов определения соответствия нормативам выбросов SO_2. Агентство по охране окружающей среды (АООС) и некоторые другие органы, осуществляющие контроль за загрязнением воздуха штата, непрерывно разрабатывают процедуру анализа угольной выборки (АУВ), которая используется для определения условий соответствия нормативам. Модели, описанные здесь и направленные на оценку средних значений параметра выброса SO_2, необходимого для определения условий соответствия нормативам, будут только тогда пригодны, когда процедуры, определенные АУВ, и нормативы, касающиеся выброса, базируются на одинаковых статистических методиках.

В заключение следует подчеркнуть,что среднее значение содержания серы в угле, то, которое удовлетворяет необходимым условиям, следует определять от случая к случаю и всегда согласовывать с нормативами на выброс. Здесь была рассмотрена упрощенная модель, позволившая проиллюстрировать относительную важность размера эталонной выборки, периода усреднения, относительного стандартного отклонения и автокорреляции при оценке статистических свойств выбросов. Эта модель, по-видимому, справедлива для усреднения кратковременных дневных выбросов при средних, хорошо известных разновидностях угля. Для учета изменений за более длительный срок, возможно, потребуются другие модели, в которых будет принято во внимание смешение всевозможных разновидностей угля и небольшие размеры выборки угля, который сжигается за короткие промежутки времени в небольших по размеру котельных.

5.7. Оценка эксплуатации

Полное описание элементов проектирования установки и режимов эксплуатации оборудования выходит за пределы объема этой главы. Однако предварительные оценки уменьшения содержания серы и золы в угле, которое может быть достигнуто на установках предварительной обработки угля, можно привести, исходя из данных о вымываемости угля. Кроме того, можно оценить влияние изменчивости содержания серы в угле на получение опреде-

ленного уровня очистки угля, который удовлетворяет условиям применимости. В этом случае лучшим подходом для понимания возможностей использования данных о вымываемости и влияния на изменчивость содержания серы в угле представляется правильная постановка и решение ряда отдельных задач.

5.7.1. Задача 1

Эксплуатация котельной мощностью 500 МВт в графстве Гаррисон должна удовлетворять ограничениям на выброс 1935 нг SO_2/Дж. Нормирование основывается на 24-ч усреднении выброса. Находящаяся вблизи энергетической установки шахта в округе Гаррисон обеспечивает поставку очищенного угля по долгосрочному контракту. Усредненные свойства угля, поставляемого из этой шахты, аналогичны данным о вымываемости угля, представленным в табл. 1.

Установка по обработке угля спроектирована и действует в таком режиме, что обеспечивает уровень 2 очистки угля, при котором измельчение производится приблизительно до размера 37,5 мм и разделение фракций при относительной плотности 1,6. В результате получается продукт, у которого средний параметр выброса серы составляет 1935 нг SO_2/Дж. Данные анализа угольных выборок (АУВ), полученные для очищенного угля при размере эталонной выборки в 1088 т, показывают, что $OCO_1 = 0{,}10$, а $\hat{\rho}_1 = {}^1/_2$.

1. Определим величину параметра среднего выброса SO_2 — $\hat{\mu}$, который обеспечит ожидание того, что ограничение на выброс будет удовлетворено в течение 99,4 % времени ($Z = 2{,}5$).

2. Выясним, какими должны быть условия очистки для получения удовлетворительного угля [3].

3. Оценим, разумны ли такие условия очистки.

О п р е д е л е н и е в е л и ч и н ы $\hat{\mu}$. Предполагается, что изменчивость параметра выброса SO_2 может быть описана при помощи модели АР (1) и что котельная графства Гаррисон обладает производительностью по теплу $10{,}55 \cdot 10^6$ Дж/(кВт·ч). Чтобы избежать решения уравнения итерационными методами, номинальную теплоту сгорания угля примем равной 29076 Дж/г и используем при расчетах скорости сжигания угля и определении размера эталонной выборки.

Номинальная скорость сгорания угля равна:

$$10{,}55 \times 10^6 \text{ Дж/(кВт·ч)} \times 500000 \text{ кВт} \times 1{,}25 \times$$
$$\times 1{,}16 \text{ кДж/т} = 181 \text{ т/ч}.$$

За 24 ч сжигается 4354 т угля. Число эталонных выборок n равно:

$$n = \frac{\text{Весь сжигаемый уголь за время усреднения}}{\text{Размер эталонной выборки угля}} = \frac{4354}{1088} = 4.$$

Функция автокорреляции очищенного угля, рассчитанная по формуле (4), равна:

$$\hat{\omega}_n(\hat{\rho}_1, n) = \left[\frac{1 - \hat{\rho}_1^2 - 2\hat{\rho}_1/n + 2\hat{\rho}_1^{n+1}/n}{(1-\hat{\rho}_1)^2}\right]^{1/2} =$$

$$= \left[\frac{1 - (0{,}5)^2 - 2\,(0{,}5)/4 + 2\,(0{,}5)^5/4}{(1-0{,}5)^2}\right]^{1/2} = 1{,}436.$$

Величина $\widehat{OCO}_n$ тогда будет равна:

$$\widehat{OCO}_n = \frac{\widehat{OCO}_1\hat{\omega}_n}{\sqrt{n}} = \frac{0{,}10 \cdot 1{,}436}{\sqrt{4}} = 0{,}0718.$$

Окончательно величина $\hat{\mu}$ определяется соотношением:

$$\hat{\mu} = \frac{E_L}{1 + Z_\alpha \widehat{OCO}_n} = \frac{4{,}5}{1 + 2{,}5\ (0{,}0718)} = 1642 \text{ нг } SO_2/\text{Дж}.$$

Заметим, что уголь, очищаемый в настоящее время установкой до уровня 2, не удовлетворяет требованиям на выброс.

Оценка условий очистки. Условия очистки могут быть оценены с использованием данных табл. 2. Заметим, что эти данные о свойствах угля приводятся в предположении, что уголь свободен от влаги и что сжигание в свободных от влаги условиях изменяет параметр выброса не более чем на 1 %.

а. Предположим, что уголь измельчался до 37,5 мм. Чтобы определить относительную плотность при разделении испытанием на плавучесть и получить окончательный продукт, удовлетворяющий ограничениям на выброс не более 1634 нг SO_2/Дж, можно произвести линейную интерполяцию данных, приведенных в табл. 1.

Требуемая удельная плотность при испытании с целью разделения фракций:

$$1{,}6 - (1{,}6 - 1{,}4)\frac{(4{,}5 - 3{,}8)}{(4{,}5 - 3{,}6)} = 1{,}44.$$

Трудно проконтролировать условия разделения при относительной плотности 1,44. После того как произведено округление до 1,4, чтобы гарантировать удовлетворительные свойства продукта, свойства угля, очищенного при этих условиях, можно найти из табл. 1:

Средний параметр выброса, нг SO_2/Дж . .	1548
Восстановленная энергия, %	79,8
Теплота сгорания угля, Дж/г	31 622
Содержание золы, %	6

б. Предположим, что измельчение производилось до 9,5 мм. Сопоставление с данными табл. 1 показывает, что продукт может отвечать требованиям на выброс 1634 нг SO_2/Дж в случае разделения фракций на плавучесть при относительной плотности 1,9—

1,6. Требуемая относительная плотность может быть вычислена:

$$1{,}9 - \left[(1{,}9 - 1{,}6)\frac{(3{,}9 - 3{,}8)}{(3{,}9 - 3{,}6)}\right] = 1{,}8.$$

Свойства угля при разделении с такой относительной плотностью:

энергия очищенного угля —

$$97{,}7 - \left[(97{,}7 - 95{,}1)\frac{(1{,}9 - 1{,}8)}{(1{,}9 - 1{,}6)}\right] = 96{,}8;$$

теплота сгорания угля —

$$13375 - \left[(13375 - 13534)\frac{(1{,}9 - 1{,}8)}{(1{,}9 - 1{,}6)}\right] = 31234 \text{ Дж/г};$$

содержание золы —

$$7{,}5 - \left[(7{,}5 - 6{,}4)\frac{(1{,}9 - 1{,}8)}{(1{,}9 - 1{,}6)}\right] = 7{,}1\,\%.$$

Разумные требования к очистке угля. Измельчение до максимального размера 37,5 мм и разделение при относительной плотности 1,4 приводит к существенным потерям энергии. Измельчение до 9,5 мм и разделение при относительной плотности 1,8 обеспечивает воспроизводство до 96,8 % энергии. Однако измельчение до 9,5 мм приводит к получению большого количества очень мелкого угля, что ведет к слишком большим затратам на очистку. Вероятно, создать отвечающий нормативу уголь можно с помощью очистки, но необходимо детальное исследование проекта установки по очистке для экономической оценки с учетом различных вариантов в отношении различных размеров измельченного угля и условий очистки. Исследования, кроме того, должны учитывать возможности либо модификации установки, обеспечивающей очистку на уровне 2, либо создания новой установки. Кроме того, необходимо рассмотреть возможность использования других углей.

5.7.2. Задача 2

Цель приведения задачи 1 — показать, как производится оценка углей из различных источников, чтобы при их использовании удовлетворить требованиям, предъявляемым к топливу в данном месте. На Питтсбургском месторождении угля в Западной Виргинии имеется сырой уголь по подходящей цене. Средний параметр выброса этого угля составляет 1364 нг SO_2/Дж. Данные АУВ для эталонной выборки при ее размере 1088 т показывают, что $\widehat{OCO}_1 = 0{,}16$ и $\hat{\rho}_1 = 0{,}25$. Может ли этот уголь удовлетворять условиям, обеспечивающим выполнение норматива на выброс?

Как и в задаче 1, за время усреднения должны быть сожжены четыре эталонные выборки. Корреляционная функция сырого угля равна

$$\hat{\omega}_n(0{,}25;\ 4) = \left[\frac{1 - (0{,}25)^2 - 2\,(0{,}25)/4 + 2\,(0{,}25)^5/4}{(1 - 0{,}25)^2}\right]^{1/2} = 1{,}202.$$

Величина $\widehat{OCO}_n$ составляет

$$\widehat{OCO}_n = \frac{0{,}16 \cdot 1{,}202}{\sqrt{4}} = 0{,}0962.$$

Окончательно может быть определена величина $\hat{\mu}$:

$$\hat{\mu} = \frac{4{,}5}{1 + 0{,}0962} = 1561 \text{ нг } SO_2/\text{Дж}.$$

Для таких условий отбора проб нельзя показать, что будут удовлетворены требования к ограничениям выброса. Однако, увеличивая частоту отбора проб угля (уменьшая размер выборки), можно создать такие условия, чтобы это топливо отвечало требованиям на выброс. Например, в предположении, что эталонная выборка составляет 435 т, было найдено $\widehat{OCO}_1 = 0{,}17$ и $\hat{\rho}_1 = 0{,}35$. Требуемое значение $\hat{\mu}$ для этих условий при $n = 10$ можно вычислить из соотношения:

$$\hat{\omega}_n\,(0{,}35;\ 10) = 1{,}383;$$

$$\widehat{OCO}_n = 0{,}0743;$$

$$\hat{\mu} = 1634 \text{ нг } SO_2/\text{Дж}.$$

Очевидно, для этой частоты отбора проб сырой уголь Западной Виргинии отвечает требованиям, соответствующим нормативам на выбросы.

5.7.3. Особенности практического применения

В настоящей главе были рассмотрены использование угля и ограничения, связанные с его очисткой и методами удовлетворения требованиям на выбросы SO_2. Однако, как было показано, сделать наиболее экономичный выбор, чтобы при этом удовлетворить нормативам на выбросы в данной местности, достаточно сложно. Могут быть использованы разнообразные угли. Кроме того, может быть рассмотрен такой подход, который отвечает перемешиванию углей с большим и малым содержанием серы или перемешиванию очищенных и неочищенных углей. Окончательный выбор зависит от тщательного анализа всех вариантов, при этом особое внимание необходимо обратить на характерные условия местности. Когда имеющийся выбор достаточно сужен, можно выполнить предварительное проектирование, изучить эксплуатационные особенности и выполнить экономические расчеты, чтобы получить информацию, на основе которой могут быть приняты решения о капиталовложениях. На основе всех этих данных производится оценка данных о вымываемости угля и о потенциальной стоимости установки по предварительной обработке. Это исходный материал для выбора способа очистки угля. Цель информации, приведенной в настоящей главе, — подбор подходящих методов подавления выбросов в атмосферу.

Глава 18

ПОДАВЛЕНИЕ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды выбросами двигателей внутреннего сгорания привлекает все более пристальное внимание в последние годы из-за возросшей угрозы здоровью человека и окружающей среде. В табл. 1 перечислены источники антропогенных воздушных загрязнителей и их вклад в загрязнения перед тем, как началось подавление выбросов воздушных загрязнений и в самое недавнее время. Кроме того, представлена доля антропогенных

ТАБЛИЦА 1

ОЦЕНКИ ВЫБРОСОВ АНТРОПОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ [1, 2] В ВОЗДУШНЫЙ БАССЕЙН В ЦЕЛОМ ПО США, млн. т/год

Источник	Аэрозоли		Оксиды серы		Оксиды азота		Углеводороды	
	1960	1980	1960	1980	1960	1980	1960	1980
Транспортные средства . . .	0,7	1,4	0,4	0,9	4,6	9,1	10,2	7,8
Стационарные источники, сжигающие топливо	4,9	1,4	12,7	19,0	6,8	10,6	0,3	0,2
Промышленные источники . .	12,0	3,7	5,6	3,8	0,6	0,7	6,6	10,8
Ликвидация твердых отходов	0,9	0,4	0	0	0,3	0,1	1,4	0,6
Другие	1,7	0,9	0,5	0	0,4	0,2	3,1	2,4
Всего антропогенные источники	20,2	7,8	19,2	23,7	12,7	20,7	21,6	21,8
Доля антропогенных источников в выбросах в атмосферу, включая природные источники	50		82		20		23	

Источник	Оксид углерода		Всего из данного источника		Всего из данного источника, %	
	1960	1980	1960	1980	1960	1980
Транспортные средства . . .	63,4	69,1	79,3	88,3	48	55
Стационарные источники, сжигающие топливо	3,3	2,1	28,0	33,3	17	21
Промышленные источники . .	9,3	5,8	34,1	24,8	21	16
Ликвидация твердых отходов	5,1	2,2	7,7	3,3	5	2
Другие	9,7	6,2	15,4	9,7	9	6
Всего антропогенные источники	90,8	85,4	164,5	159,4	100	100
Доля антропогенных источников в выбросах в атмосферу, включая природные источники	9,1					

воздушных загрязнений по отношению к общему количеству загрязнений. В общем балансе транспортные средства представляют собой наиболее существенный источник, хотя основную долю этих загрязнений составляют относительно неядовитые оксиды углерода.

С учетом того, что вклад от транспортных источников в воздушные загрязнения наиболее существен, федеральной администрацией в начале 1968 г. были введены нормативы, касающиеся двигателей транспортных средств и энергетических установок. Штат Калифорния имеет свои собственные нормативы, которые в ряде случаев более строги, чем федеральные. Ниже в этой главе будут рассмотрены выбросы двигателей внутреннего сгорания, методы их подавления и процедуры проверки.

1.1. Выбросы двигателей внутреннего сгорания

Оценка основных выбросов различных транспортных средств как источников загрязнений дана в табл. 2. По сравнению с другими источниками, загрязнения на автострадах, исходящие от транспортных средств, составляют существенную долю, особенно это касается углеводородов, оксида углерода и оксидов азота.

Углеводороды — это широкий класс совершенно произвольных смесей углеводородных соединений. Они происходят из бензина, дизельного топлива и продуктов их сгорания. В состав этих топлив входят сотни углеводородных соединений. Чтобы упростить вопрос, обычно из углеводородов выделяют какое-то определенное соединение и оперируют в дальнейшем с ним, предполагая, что остальные эквивалентны ему. В качестве такого соединения выбирают обычно метан (CH_4), пропан (C_3H_8) или гексан (C_6H_{14}). Агентством по охране окружающей среды (АООС) в качестве такого соединения для испытаний выбран CH_x, где x принимает значения от 1,85 до 2,33.

ТАБЛИЦА 2

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ СРЕДИ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ В США В 1980 г., млн. т/год [2]

Транспортное средство	Аэрозоли	Оксиды серы	Оксиды азота	Углеводороды	Оксиды углерода
Автомобильный транспорт	1,1	0,4	6,6	6,4	61,9
Самолеты	0,1	0,0	0,1	0,2	1,0
Железнодорожный транспорт	0,1	0,1	0,7	0,2	0,3
Морской транспорт	0,0	0,3	0,2	0,5	1,5
Шоссейные средства . . .	0,1	0,1	1,5	0,5	4,4
Всего	1,4	0,9	9,1	7,8	69,1

ТАБЛИЦА 3

ТИПИЧНЫЙ СОСТАВ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

Тип двигателя	Холостой ход, млн$^{-1}$	Промежуточные нагрузки		Предельные нагрузки	
		млн$^{-1}$	г/(кВт·ч)	млн$^{-1}$	г/(кВт·ч)
Углеводороды, такие как $CH_{1,85}$					
КД	4 000	2 400	7,5	6 000	12
ДД	200	50	0,5	100	0,3
Оксид углерода					
КД	10 000	10 000	73	60 000	240
ДД	150	700	3,8	500	5
Оксид азота					
КД	100	2 500	17	500	2,2
ДД	50	1 700	14	1 400	14
Концентрация частиц дыма, г/м^3					
ДД	0,05	0,6	—	1,2	—

В инженерной терминологии для неизвестной смеси оксидов азота принято обозначение NO_x. Как правило, в выбросах NO_x доминирует оксид азота (NO) с небольшой примесью (<10 %) диоксида азота (NO_2). В атмосферных условиях NO превращается в NO_2. В федеральных нормативах ограничения, относящиеся к массовым выбросам NO_x, касаются обычно NO_2.

В табл. 3 приведены выбросы выхлопных газов, исходящие от типичных карбюраторных двигателей (КД) и дизельных двигателей (ДД). Эти величины не отражают дальнейших превращений выхлопных газов.

Заметим, что выбросы оксида углерода и углеводородов у КД существенно выше, чем у ДД. В табл. 4 приведены федеральные нормативы на выбросы выхлопных газов для легких автомобилей, легких грузовиков, мотоциклов, мощных двигателей транспортных средств. Автомобильные нормативы относятся к определенному году. Заметим, что нормативы для мощных двигателей выражены в граммах на киловатт-час. Разнообразие грузовых машин и их двигателей помешало увязать нормативы для мощных двигателей с транспортными средствами вообще. Чтобы достигнуть высокого уровня контроля для автомобилей, необходимо по крайней мере сократить на 96 % HC и CO, на 75 % NO_x и до 90 % выброс аэрозолей по сравнению с выбросами транспортных средств в отсутствие подавления. Такой высокий уровень подавления требует существенной модификации двигателей внутреннего сгорания, и для этого часто необходим компромисс с точки зрения экономичности топлива, режима эксплуатации и изменения режима вождения.

ТАБЛИЦА 4

ФЕДЕРАЛЬНЫЕ НОРМАТИВЫ НА ВЫБРОСЫ ВОЗДУШНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ТРАНСПОРТНЫМИ СРЕДСТВАМИ *

Годы	Методы испытания	Углеводороды	Оксид углерода	Оксид азота	Аэрозоли	Потери, г, за испытание за счет испарения
Легковые автомобили (общая масса менее 2720 кг)						
1981	ФИП *	0,25 г/км	2,1 г/км	0,62 г/км	—	2
1982—1984	ФИП	0,25 г/км	2,1 г/км	0,62 г/км	0,37	2
1985 и позднее	ФИП	0,25 г/км	2,1 г/км	0,62 г/км	1,2	2
Легкие грузовые автомобили (общая масса менее 3860 кг)						
1979—1983	ФИП	1,1 г/км	11 г/км	1,4 г/км	—	2
1984	ФИП	0,5 г/км	6 г/км	1,4 г/км	—	2
Мотоциклы (объем цилиндра 50 см³ и более)						
1980—1982	ФИП	3,1 г/км	7,5 г/км	—	—	—
1983—1984	ФИП	3,1 г/км	7,5 г/км	—	—	6
1985 и позднее	ФИП	3,1 г/км	7,5 г/км	—	—	2
Мощные карбюраторные и дизельные двигатели						
1979—1983	13-й способ (А)	2,0 г/(кВт·ч)	33,5 г/(кВт·ч)	Углеводороды плюс оксид азота 13,4 г/(кВт·ч)		
	(В)	Не нормировано	33,5 г/(кВт·ч)	6,7 г/(кВт·ч)		
1984	Промежуточный	1,74 г/(кВт·ч)	20,8 г/(кВт·ч) **	14,3 г/(кВт·ч)		

* ФИП — Федеральная испытательная процедура.
** Ограничение при холостом ходе на CO для карбюраторного двигателя составляет 0,47 %.

1.2. Источники

Выбросы двигателей внутреннего сгорания делятся на выбросы от карбюраторных и дизельных двигателей. Такое разделение связано с тем, что КД работают с однородными топливно-воздушными смесями, в то время как ДД — с гетерогенными смесями. Эти двигатели (КД и ДД) имеют существенные различия, поэтому они будут рассматриваться в различных разделах.

1.2.1. Карбюраторные двигатели внутреннего сгорания (КД)

Выбросы загрязнений от двигателей внутреннего сгорания карбюраторного типа включают углеводороды, оксиды углерода, оксиды азота и нерегулярные выбросы. Загрязнения возникают вследствие реакций в процессе горения в объеме и на поверхностях. Прорыв газов через поршневые кольца и выхлоп из цилиндра являются менее интенсивным источником выбросов загрязнений.

Для КД с хорошо отрегулированным режимом работы охлаждение смеси стенками — это основной источник неполного сгорания углеводородов, которое в свою очередь ведет к выбросу, соответствующему до 1 % от несгоревшего топлива, при этом образуется до 200 различных соединений углеводородов. Охлаждение стенками способствует затуханию процесса горения у поверхности камеры сгорания и в узких щелях, размер которых меньше 1,5 мм (обычно такая ситуация возникает в месте соединения поверхностей между собой). Охлаждение в щелях представляет собой доминирующую форму образования продуктов неполного сгорания. Кроме этого, адсорбция и десорбция летучих углеводородов топлива при образовании масляной пленки на стенках цилиндра двигателя могут вносить вклад в выбросы углеводородов, которые образуются на поверхностях. Точно так же в камере сгорания могут осаждаться частицы топлива, которые позднее как несгоревшие углеводороды будут составлять часть выбросов. Поверхностный эффект переохлаждения на стенках — источник продукта неполного сгорания — оксида углерода (CO). Образование CO происходит, когда двигатель работает на бедной смеси воздух — топливо, а распространение пламени, наоборот, полное. Стенки и щели представляют собой источник нерегулярных (непостоянных) выбросов самых различных продуктов частичного сгорания, в которые входят альдегиды и спирты.

Газофазные реакции в камере в обычных условиях представляют собой несущественный источник углеводородных выбросов, и здесь термодинамически предпочтительно теоретически полное сгорание топлива. Однако работа на богатой или бедной смеси, особенно, когда в выхлопных газах наблюдается значительное содержание несгоревшего топлива, будет способствовать неполному распространению пламени. Выбросы углеводородов при га-

зофазных реакциях связываются обычно с процессами, возникающими при трогании с места, разогреве двигателя или при режиме остановки двигателя. При неполном сгорании в объеме, кроме того, образуется большое количество CO. Если смесь обогащена, то неполное сгорание вызвано недостатком кислорода. Неполное распространение пламени представляет собой источник CO, если смесь настолько обеднена, что находится на грани возгорания (т. е. если она будет еще немного обеднена, то возгорание вообще невозможно).

Оксиды азота образуются в объеме при газофазных реакциях, и их количество зависит от температуры, времени и соотношения топливо — воздух. Механизм образования NO можно представить при помощи трех реакций Зельдовича:

$$O_2 = 2O; \quad (1)$$

$$O + N_2 = NO + N; \quad (2)$$

$$N + O_2 = NO + O. \quad (3)$$

NO образуется в горячих продуктах реакции, когда распространение и самовоспламенение уже прошли. Топливно-воздушные смеси, бедные относительно химических стехиометрических соотношений, дают наивысшие концентрации NO_x, поскольку в них имеется некоторое количество доступного кислорода при относительно высоких температурах горения. Уровни концентрации NO_x могут достигать величин до 1 % моля продуктов горения. В камере сгорания двигателя наивысшая концентрация NO_x возникает при горении первой порции смеси, поскольку для этой порции наибольшие время пребывания и градиент температуры, обусловленный развитием процесса горения в замкнутой камере сгорания. Блумберг и Куммер [3] создали теоретическую расчетную модель, способную предсказать образование NO_x в карбюраторных двигателях, причем в этой модели была использована модификация механизма Зельдовича.

Прорыв через поршневые кольца приводит к выбросам углеводородов в атмосферу. Прорыв газов может давать до 20—25 % всех углеводородных загрязнений от необорудованного автомобиля. Небольшое количество оксида углерода и оксидов азота также присутствует в этих газах.

Выход несгоревшего топлива — главный источник углеводородного загрязнения при двухтактных двигателях с воспламенением от искры, а для четырехтактных двигателей—турбонаддув или механический наддув. В этих случаях часть топливно-воздушной смеси проходит прямо из входного клапана в выхлоп, минуя стадию сгорания.

Из-за того, что бензин очень летуч, его испарение из системы подачи топлива представляет собой источник углеводородных выбросов.

В процессе старения двигателя выбросы его увеличиваются из-за ухудшения всех характеристик. При износе поршневых колец увеличивается прорыв через них. Утечки через выхлопной клапан могут стать основным источником выбросов углеводородов. Система зажигания, которая работает в неотрегулированном режиме, может тоже способствовать увеличению выброса НС.

1.2.2. Дизельные двигатели (ДД)

Основные выбросы загрязнений дизельных двигателей те же самые, что и карбюраторных двигателей (углеводороды, оксид углерода, оксиды азота, нерегулярные выбросы), но к ним добавляются частицы углерода (сажевый аэрозоль). Чтобы понять источники этих выбросов, необходимо рассмотреть процесс горения в дизельном двигателе. В этом разделе мы рассмотрим отдельно процесс горения и источники выбросов в двигателях ДД двух типов: однокамерных и двухкамерных.

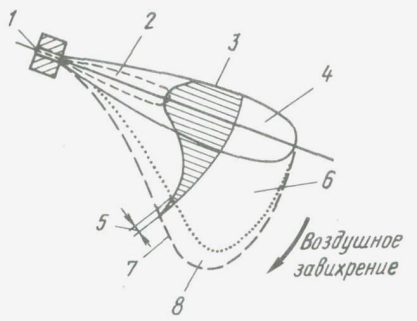


Рис. 1. Схема струи топлива, впрыскиваемой в воздушный закрученный поток. Длина линий заштрихованной области струи пропорциональна отношению F/A:
1 — сопло для впрыскивания топлива; *2* — хвост струи; *3* — передняя граница потока; *4* — ядро струи; *5* — граничная обедненная часть струи, которая способна еще воспламеняться; *6* — обедненная область пламени; *7* — нижняя граница потока; *8* — внешняя обедненная часть пламени

1.2.2.1. Однокамерные двигатели. В однокамерных двигателях топливо распыляется под высоким давлением, которое достигает 100000 кПа, в сжатый воздух в цилиндре. Впускаемая струя распыляется на капли, которые диспергируются воздушными завихрениями (рис. 1). Следовательно, соотношение топливо—воздух очень сильно изменяется в различных областях струи. Хенейн [4] разделил струю на четыре области: обедненная область пламени (ООП), обедненная внешняя область пламени (ОВОП), ядро струи, хвост струи. Исследование этих областей показывает, каким образом возникают выбросы загрязнений в однокамерных двигателях.

Обедненная область пламени названа так из-за того, что смесь в этом месте действительно обеднена. Воспламенение начинается на краю нижней части струи в зонах, где еще не произошло перемешивание, и затем происходит полное сгорание всей струи. Таким образом, выбросы углеводородов и оксида углерода пренебрежимо малы. Однако образование оксидов азота происходит в объеме из-за того, что там наблюдаются высокие температуры и имеется достаточно кислорода. Более того, поскольку горение начинается в этом районе, для образования NO_x по механизму, который рассматривался ранее в связи с обсуждением КД двигателя, достаточно много времени.

Обедненная внешняя область пламени расположена на дальней периферии струи. В этих ОВОП соотношение топливо—воздух слишком низко, чтобы обеспечить полное сгорания. Размер ОВОП изменяется и зависит от температуры и давления в камере сгорания, завихренности воздушного потока и летучести топлива. ОВОП уменьшается в размере с увеличением температуры и давления, что дает возможность более полного сгорания бедной смеси. Выбросы, которые образуются в этих областях, включают углеводороды, оксид углерода и другие промежуточные продукты неполного окисления, включая альдегиды.

Ядро струи содержит более крупные капли, чем области ОВОП. При увеличении температуры из-за горения в области ООП капли в ядре струи частично или полностью испаряются. Горение в этой области зависит от локального соотношения топливо—воздух, которое, в свою очередь, наиболее сильно зависит от взаимодействия между ядром струи и завихрениями воздуха в цилиндре. Области вблизи ядра струи обогащены не полностью, содержат достаточное количество кислорода для полного сгорания и, таким образом, служат источником NO_x. Ядро струи обогащено топливом, это служит предпосылкой образования углеводородов, оксида углерода, различных оксидных соединений и частиц углерода. В обогащенном ядре образуется очень мало NO_x.

Хвост струи представляет собой самые последние порции впрыскиваемого топлива. Обычно из-за того, что уменьшается давление, под которым происходит впрыск топлива, и увеличения давления в цилиндре образуются крупные частицы. Проникновение их в воздух и перемешивание воздуха с топливом становятся хуже. Высокая температура окружающего газа вызывает испарение и распад топлива в хвосте струи. В результате этого образуются выбросы углеводородов, оксида углерода, альдегидов и частиц углерода.

В некоторых системах используется так называемый «послевпрыск», который производится после того, как произошел основной впрыск, и исходит от гидравлической вспомогательной топливной линии. Количество впрыскиваемого топлива обычно бывает небольшим, но впрыск происходит в момент расширения, при этом имеет место плохое измельчение капель и плохое перемешивание. Топливо испаряется и разлагается, что в результате приводит к образованию углеводородов и частиц углерода.

Часть топлива может из струи осесть на стенках. Сгорание этого топлива зависит от скорости его испарения и от перемешивания топлива с кислородом. Если в окружающем газе кислорода недостаточно для сжигания топлива, то топливо будет испаряться, разлагаться, при этом будут образовываться продукты неполного сгорания углеводородов, частицы углерода и различные продукты неполного окисления.

1.2.2.2. Двухкамерные двигатели. Многие из тех механизмов образования загрязнений, которые характерны для двигателей с ПВ,

применимы для описания образования выбросов и в двигателях с непрямым впрыском.

В двухкамерных двигателях с непрямым впрыском распыление топлива в воздухе происходит в предкамерном объеме, который может занимать от 40 до 70 % полного объема сгорания. Входящий поток воздуха в предкамеру при такте сжатия создает турбулентность, в результате которой впрыскиваемое топливо и воздух перемешиваются. Сгорание здесь и начинается, за счет этого газы через узкое отверстие проходят в основную камеру. Турбулентность впускаемой струи вызывает дальнейшее перемешивание и сгорание в основной камере.

При увеличении нагрузки впрыскивается большее количество топлива, концентрация кислорода в предкамере уменьшается. Таким образом, распространение горения в предкамере сокращается, а это приводит к увеличению количества углеводородов и оксида углерода, которые образуются здесь. С учетом этого скорость окисления выбросов в основной камере увеличивается из-за более высоких средних температур. При высоких нагрузках, когда режим двигателя находится вблизи предела, свыше которого начинается дымовой выброс, реакции окисления в основной камере недостаточны для того, чтобы скомпенсировать увеличившееся количество углеводородов и оксида углерода в выбросах из предкамеры. В результате происходит увеличение выбросов НС и СО, а также аэрозолей.

Выбросы от двигателей с НВ ниже, чем от двигателей с ПВ. Это происходит в первую очередь из-за высокой эффективности реакции окисления в основной камере.

1.2.2.3. Общие замечания. Бензиновые и дизельные двигатели в отсутствие мер подавления выбрасывают относительно большое количество несгоревших углеводородов и оксидов азота. В хорошо спроектированных дизельных двигателях содержание оксида углерода и углеводородов в выхлопах достаточно низкое, так что специальные меры подавления не требуются. В то же время выбросы СО бензиновых двигателей требуют подавления даже тогда, когда используются бедные смеси. У дизельных двигателей возникает серьезная проблема, связанная с выбросом дымовых частиц и с характерным запахом смеси несгоревших компонентов топлива и продуктов неполного окисления. В подразделе 2.2 в общих чертах рассмотрены некоторые методы подавления выбросов дизельных двигателей.

В противоположность КД потери на испарение в системах подачи топлива дизельных двигателей и в баках не создают проблем. Низкая летучесть дизельного топлива предотвращает существенные потери из баков при нормальных температурах окружающей среды, а система впрыска топлива герметизирована.

Кроме этого, выбросы углеводородов из картера малы у ДД по сравнению с КД двигателями как из-за низкой летучести топлива, так и из-за малого количества топлива, осаждающегося

на стенках. Как нашли Хар и Бейнс [5], выбросы углеводородов из-за прорыва газа составляют только 3—4 % полного уровня выхлопов.

2. ПОДАВЛЕНИЕ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В этом разделе обсуждаются некоторые режимы работы двигателей и разнообразие конструкций, которые оказывают влияние на выбросы в выхлопных газах и могут быть использованы в различных комбинациях для подавления выбросов двигателей. Эти варианты режимов работы и конструкций классифицируются как методы «внутреннего подавления выбросов двигателя», которые следует отличать от методов «внешнего подавления выбросов двигателя», поскольку первые воздействуют только на процесс сжигания в самом цилиндре.

2.1. Двигатели КД

Характеристики режима работы и конструкции, которые оказывают влияние на выбросы в карбюраторных двигателях, включают следующие параметры:

1) коэффициент избытка воздуха;
2) нагрузка или уровень мощности;
3) скорость;
4) управление моментом;
5) образование нагара в камере сгорания;
6) температура поверхности;
7) противодавление выхлопа;
8) перекрытие клапанов;
9) давление во впускном трубопроводе;
10) соотношение между поверхностью и объемом;
11) рабочий объем цилиндра;
12) степень сжатия;
13) рециркуляция выхлопного газа;
14) конструкция камеры сгорания;
15) соотношение между ходом поршня и диаметром цилиндра.

2.1.1. Эксплуатационные параметры

Влияние соотношения между воздухом и топливом на содержание углеводородов и оксида углерода в выхлопе показано на рис. 2. Выбросы НС и СО увеличиваются при увеличении обогащения смеси. Содержание СО увеличивается из-за неполного сгорания, вызванного недостатком кислорода в смеси. Увеличение содержания НС проистекает в первую очередь из-за того, что увеличивается адсорбция топлива и усиливается действие механизма, связанного с влиянием щелей на неполное сгорание топлива. Бедные смеси

создают более низкие концентрации HC и CO в выбросе в результате их более полного сгорания. Когда же обеднение приближается к пределу горения, выбросы HC и CO увеличиваются благодаря неполному распространению пламени, при этом сгорает всего лишь часть смеси. Рис. 2 не иллюстрирует этот предельный район неполного сгорания; для того чтобы началось образование оксидов азота, необходимо наличие кислорода и высоких температур. В соответствии с этим богатые смеси создают низкие концентрации NO_x в выбросах, и лишь смеси, состав которых близок к стехиометрическому, дают высокие концентрации NO_x в выбросах.

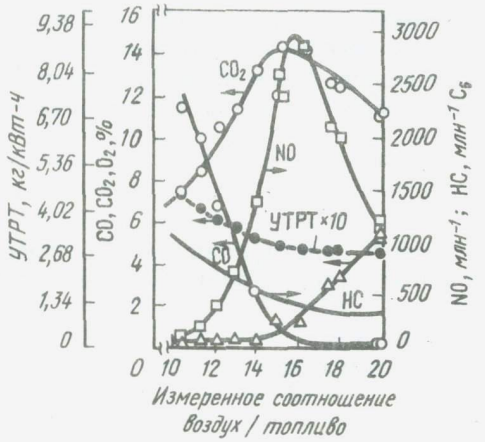


Рис. 2. Зависимость выбросов и удельного потребления топлива от отношения воздух—топливо для бензиновых двигателей [6]:
1 — УТРТ — удельный тормозной расход топлива

При очень бедных смесях выбросы NO_x сокращаются из-за того, что в этом случае наблюдаются низкие температуры горения. На рис. 2, кроме этого, показан удельный тормозной расход топлива (УТРТ). Он представляет собой массу топлива, необходимую для выполнения единицы работы. Одновременно это мера эффективности. Низкие значения УТРТ означают высокую эффективность. Обедненные смеси обеспечивают низкий УТРТ.

Когда применяется экономичное опережение зажигания, при фиксированной скорости и обогащении смеси нагрузка или уровень мощности оказывают несущественное воздействие на выход HC и CO в выхлопе. При увеличении выходной мощности объем потока через двигатель увеличивается, и таким образом увеличивается масса выбросов как HC, так и CO. Увеличение выходной мощности увеличивает максимальную температуру сгорания, таким образом увеличивается концентрация NO_x в выбросах.

При увеличении оборотов двигателя наблюдается тенденция уменьшения концентрации HC в выбросах. Этот эффект возникает из-за улучшения процесса горения в цилиндре в результате увеличения турбулизации смеси. Непрогоревшие углеводороды вблизи стенок располагают меньшим временем для того, чтобы быть вовлеченными в процессы, происходящие в объеме, и боль-

шая их часть остается в цилиндре. При увеличении оборотов двигателя температура его выхлопных газов увеличивается; это, в свою очередь, ускоряет дальнейшее сгорание и приводит к сокращению содержания HC и CO, если имеется достаточное количество кислорода. При дальнейшем увеличении оборотов температура в камере сгорания увеличивается, что приводит к ускорению образования NO_x. Для обедненных смесей, где сгорание и образование NO_x происходит медленно, концентрация NO_x в выбросах сокращается при увеличении скорости двигателя из-за того, что время образования оксида становится малым.

Более позднее зажигание уменьшает концентрацию HC в выбросах. Это сокращение возникает из-за того, что увеличивается температура выхлопных газов, а это, в свою очередь, ускоряет послекамерное окисление. Более позднее зажигание оказывает малое влияние на изменение концентрации CO для обогащенных смесей, и этот эффект аналогичен изменению концентрации HC в случае бедных смесей. Из-за увеличения полного рабочего потока массы топлива, необходимого, чтобы поддержать постоянной мощность при более позднем зажигании, масса выброса HC уменьшается не так сильно, как уровень концентрации HC в объеме. Опережение зажигания ведет к увеличению температуры цикла, что приводит к увеличению NO_x.

Нагар на стенках камеры сгорания образуется в первую очередь из-за примесей в топливе тетраэтилсвинца, который вводится как антидетонатор. Введение добавок масла, которое дает золу при сгорании, также увеличивает нагар. Нагар, особенно имеющий пористую структуру, увеличивает площадь поверхности и может действовать, как губка, захватывая капли топлива, которые без этого были бы удалены с выхлопными газами. Нагар увеличивает степень сжатия, что, в свою очередь увеличивает выбросы HC. Нагар не оказывает влияния на изменение выброса CO, если смесь обогащенная; при условии обедненной смеси он оказывает такое же влияние, что и на изменение HC. Использование неэтилированного бензина существенно уменьшает нагар в камере сгорания, таким образом устраняется фактор, ведущий к увеличению концентрации HC. Кроме того, это приводит к увеличению срока службы свечи зажигания и уменьшает возможности выброса HC, которые могут иметь место из-за неотрегулированного зажигания.

Рост температуры цилиндра, вызванный повышением температуры охлаждающей смеси, приводит к увеличению выбросов NO_x. Увеличивая температуру поверхности на 75 °C, Майер и Алкидас [6] наблюдали рост выбросов NO_x на 73 %. Кроме того, они заметили, что температура поверхности не оказывает влияние на выбросы CO. Более высокие температуры поверхности приводят к понижению выбросов HC. В одном из испытаний увеличение температуры охлаждающего вещества на 55,6 °C уменьшило на одну треть выбросы HC [7].

2.1.2. Варьируемые параметры конструкции

Количество выхлопных газов, оставшихся в камере сгорания после соответствующего цикла, оказывает влияние на выбросы как HC, так и NO_x. Самая последняя порция выхлопных газов, которая должна покинуть камеру сгорания, содержит большое количество несгоревших углеводородов. И если часть этой порции останется в цилиндре и будет участвовать в горении при следующем цикле, то концентрация HC в выбросе будет сокращена. На концентрацию HC оказывает влияние как увеличение давления в выхлопной трубе, так и плохо отрегулированная работа выхлопного клапана. Если же количество оставшихся газов в камере сгорания будет увеличиваться и дойдет до точки, при которой начинается неполное распространение пламени, концентрация HC в выбросе будет сильно увеличиваться. Увеличение количества остаточных газов в цилиндре уменьшает скорость распространения пламени и понижает максимальную температуру цикла. Это, в свою очередь, приводит к понижению концентрации NO_x в выбросе.

Перекрытие клапанов приводит к увеличению количества остаточных выхлопных газов в цилиндре. Сиверт [8] исследовал влияние изменения фаз газораспределения на выбросы HC, CO и NO_x. Он нашел, что наилучшее сокращение выбросов соответствует таким фазам газораспределения, при которых самая последняя порция выхлопных газов возвращается обратно в цилиндр во время такта впуска следующей порции топлива. К такому результату приводит либо более раннее открытие впускного клапана, что позволяет выхлопным газам частично войти во впускной трубопровод, либо более позднее закрытие выходного клапана; в результате выходной клапан остается открытым, когда уже начался следующий такт расширения. Большая степень перекрытия клапанов обусловливает грубую работу на холостом ходу из-за неполного сгорания смеси в результате плохого перемешивания. Если создать более богатую смесь, чтобы сгладить холостой ход, то увеличится концентрация HC и CO. Если увеличить открытие дросселя, чтобы компенсировать растущее разбавление остаточными газами, то выброс массы HC и CO может также увеличиться. В работах [9—11] представлены попытки использовать степень перекрытия клапанов для уменьшения выбросов и исключить проблему грубого холостого хода, при этом были опробованы переменные фазы газораспределения. Однако это не нашло широкого применения на практике из-за высокой стоимости и сложности всего этого оборудования.

Отношение величины площади к объему камеры сгорания S/V оказывает влияние на выбросы HC [12—13]. Для данного объема холостого хода уменьшение поверхности камеры (включая щели) приведет к уменьшению выбросов HC.

Форма камеры сгорания должна быть такой, чтобы уменьшались выбросы НС, конструкция камеры влияет на величину отношения площади к объему, как это показано на рис. 3. Для двигателей это отношение изменяется от величины 5 (низкое) до значения 10 (высокое), в зависимости от конструкции.

Количество остаточных выхлопных газов в цилиндре может быть увеличено при использовании рециркуляции выхлопных

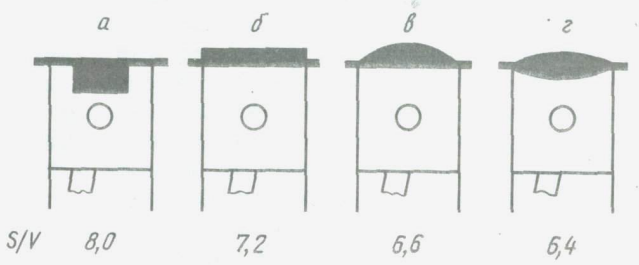


Рис. 3. Зависимость отношения площадь поверхности/объем (S/V) от формы камеры сгорания. Вычисления проведены для диаметра 101 мм, объема 5,7 л V-образного двигателя и степени сжатия 9 : 1:

а — углубление в поршне; *б* — плоское углубление в цилиндре; *в* — полусфера; *г* — двойная полусфера

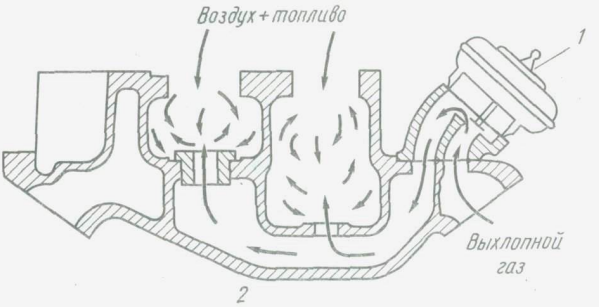


Рис. 4. Схема системы рециркуляции выхлопных газов. Контрольный клапан регулирует количество выхлопных газов, направляющихся во впускной патрубок для рециркуляции:

1 — контрольный клапан; *2* — узел входного патрубка

газов (РВГ). Система для рециркуляции выхлопных газов показана на рис. 4. Полный поток управляется клапаном РВГ, который реагирует на давление газа в выхлопной трубе, в карбюраторной трубке Вентури или на вакуум в трубопроводе. Клапан ограничивает поток при небольших нагрузках, когда количество остаточных газов достаточно высоко и РВГ привело бы к грубому холостому ходу или даже к отказу работы на холостом ходу. После прохождения клапана РВГ выхлопные газы поступают в систему распределения, смешиваются с порцией свежей смеси, готовой поступить в цилиндр, и затем поступают в цилиндр. Влияние РВГ на выбросы точно такое же, как и увеличение давления в выхлопной трубе или перекрытие клапанов. Выбросы NO_x уменьшаются

благодаря уменьшению скорости горения и понижению максимальной температуры в цикле. В зависимости от температуры смеси и от нагрузки 5 % РВГ может уменьшить NO_x более чем на 50 %, а 15 % РВГ — более чем на 74 % [14]. Превышение РВГ более чем на 15 % приводит к неполному сгоранию и увеличению выбросов НС и СО. При полных нагрузках РВГ обычно исключают, чтобы обеспечить максимальную мощность.

Более старые автомобили используют дополнительную трубку для понижения давления в картере, которое может быть вызвано прорывом газа из цилиндра. Это позволяет выпустить прорвавшиеся газы из картера прямо в атмосферу. С 1963 г. в автомобилях используется принудительная картерная вентиляционная система (ПКВ), которая в современной форме полностью исключает выбросы, возникающие из-за прорыва газа. Замкнутая система ПКВ показана на рис. 5. Система работает следующим образом. Газы, которые накапливаются в картере, выходят оттуда через клапан ПКВ, который ограничивает поток в зависимости от разрежения, создаваемого во входном патрубке. Этот клапан сконструирован таким образом, что он ограничивает поток при небольших нагрузках, что существенно обедняет смесь, при этом возникает грубая работа на холостом ходу. Фильтрованный воздух входит в картер и помогает процессу очистки. Когда двигатель изнашивается, и прорыв через поршневые кольца возрастает, вводится меньше фильтрованного воздуха.

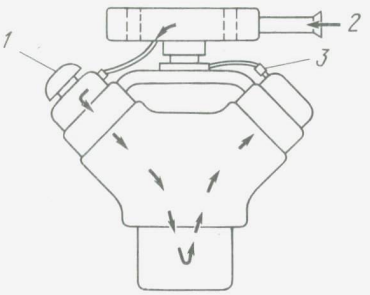


Рис. 5. Замкнутая положительная картерная вентиляционная система:
1 — колпачок, закрывающий отверстие для заполнения маслом (закрыт); *2* — патрубок для забора воздуха; *3* — клапан

2.1.2.1. Система подавления. Из предыдущего краткого обзора совершенно ясно, что изменения в конструкции двигателя и его эксплуатационных режимов влияют на выбросы бензинового двигателя довольно сложным и противоречивым образом. Применялось множество конструкций для управления опережением зажигания и параметрами карбюраторов в критических точках режимов эксплуатации. Приведем несколько примеров.

Регулирование температуры воздуха в карбюраторе. Использование тепла выхлопных газов позволяет поддерживать температуру воздуха в карбюраторе около 40 °С, что дает возможность сохранить более тонкую регулировку карбюратора.

Зажигание, управляемое трансмиссией. Исключает вакуумное опережение зажигания в процессе переключения передач, которое обеспечивает более позднее зажигание.

Клапан задержки зажигания. Уменьшает опережение зажигания при изменении нагрузки.

Термический переключатель зажигания. Обеспечивает максимальный вакуум на распределителе при холодном или перегретом двигателе.

Дроссельный измельчитель. Замедляет закрытие дроссельной заслонки при сбрасывании газа — ограничивает остаточное разбавление.

Соленоид холостого хода. Ограничивает минимальное положение дроссельной заслонки — контролирует остаточное разбавление при холостом ходе.

Электроклапан. Оптимизирует открытие воздушной заслонки при холодном запуске.

Впрыск топлива. Обеспечивает более точный контроль подачи топлива, особенно при холодном запуске и при снижении скорости, а также уменьшает необходимость обогащения при пуске и изменении нагрузки. Впрыск производится либо в каждый впускной патрубок, либо выше дроссельной заслонки (центральный впрыск топлива).

Компьютерный контроль двигателя. Обеспечивает наиболее оптимальные величины: обогащение смеси при данной мощности, опережение зажигания, а также регулировку устройств по сокращению токсичности, таких, как РВГ и ПКВ.

Входные данные получаются от датчиков окружающей среды и условий работы двигателя.

2.2. Двигатели ДД

Эксплуатационные и конструкторские параметры, влияющие на выбросы двигателей, в которых зажигание смеси происходит за счет сжатия, включают следующие характеристики:

1) коэффициент избытка воздуха;
2) опережение впрыска;
3) температура входящего воздуха;
4) состав топлива (включая присадки);
5) турбонаддув;
6) завихрение воздуха;
7) конструкция камеры сгорания;
8) характеристики форсунки и струи;
9) рециркуляция выхлопного газа;
10) система вентиляции картера.

Поскольку эти параметры воздействуют на выбросы по-разному для двигателей однокамерных и двухкамерных, эти два типа двигателей будут рассматриваться раздельно. Кроме того, поскольку существует множество различных конструкций двигателей каждого из типов, различные конструкции двигателей одного типа по-разному «отреагируют» на одни и те же конструкторские или эксплуатационные изменения. Цель приводимого ниже обсуждения — дать некоторый общий обзор современных

двигателей и показать зависимость их работы от изменения эксплуатационных и конструктивных параметров. Более детальные сведения приводятся в работе [4].

2.2.1. Эксплуатационные параметры

2.2.1.1. Коэффициент избытка воздуха. В дизельных двигателях мощность изменяется при изменении количества впрыскиваемого топлива. В результате изменяется распределение струи топлива, количество топлива, ударяющегося о стенку, давление в цилиндре, температура, а также продолжительность впрыскивания.

В однокамерных двигателях увеличение количества впрыскиваемого топлива (большие нагрузки) приводит к увеличению продолжительности впрыска и, если момент впрыска и его скорость остаются постоянными, то большая порция топлива впрыскивается в конце цикла. Самая последняя порция топлива имеет более короткое время для реакции, и для нее остается меньшая часть кислорода. Эти причины приводят к тому, что понижается скорость сгорания углеводородов и сажи. В то же время из-за того, что сгорает больше топлива, температуры в цикле повышаются. Это обусловливает большую скорость сгорания. В результате этих противоположных тенденций происходит изменение концентрации НС и сажи в выхлопах при изменении нагрузки. Рассмотрим рис. 1.

При небольших нагрузках струя не достигает стенок и концентрация топлива в ней остается невысокой; это же касается и ядра струи. Большая часть выбросов НС и альдегидов образуется в обедненной внешней области пламени (ОВОП). Когда увеличивается соотношение топливо—воздух, выбросы НС из ОВОП уменьшаются в результате увеличения температуры. При высоких нагрузках больше топлива оседает на стенках, и его концентрация в ядре струи увеличивается. В результате больше не полностью сгоревших углеводородов образуется в этих областях. При умеренных нагрузках имеется достаточное количество кислорода, и как результат этого здесь развиваются бóльшие температуры, а концентрации углеводородов и сажи в выбросе уменьшаются по сравнению с выбросами при малых нагрузках. При полной нагрузке увеличивается отношение топливо—воздух, при этом образуется больше несгоревших углеводородов на стенках и в ядре струи. Вклад области ОВОП в полный выброс невелик. Несмотря на то что развиваются высокие температуры, протекание реакции ограничено недостатком кислорода. Таким образом, концентрации углеводородов и сажи в выбросе при высоких нагрузках увеличиваются. Выбросы NO формируются в основном в обедненной области пламени (ООП) (сгорание смеси перед перемешиванием), и ее концентрация увеличивается с уменьшением коэффициента избытка воздуха. В некоторых двигателях масса выбросов NO

имеет тенденцию к прямо пропорциональному увеличению с увеличением сгоревшего топлива.

В двухкамерных двигателях больше топлива впрыскивается в предкамеру при увеличении нагрузки. Это ведет к более растянутому циклу впрыскивания, если опережение впрыска и скорость впрыска остаются постоянными. Концентрация кислорода уменьшается в предкамере, когда большее количество топлива впрыскивается и сгорает. Эти факторы ограничивают распространение горения в предкамере, особенно той порции топлива, которая была впрыснута последней. Таким образом, увеличение коэффициента избытка воздуха приводит к увеличению HC, CO и концентрации сажи в предкамере. Однако, когда увеличивается отношение топливо—воздух, температура в основной камере повышается, что приводит к увеличению скорости окисления продуктов реакции, при этом концентрация выбросов HC и CO уменьшается. При невысоких нагрузках NO образуется главным образом в предкамере, где сгорает большая часть топлива. При увеличении нагрузки смесь в предкамере становится более обогащенной и количество образованной NO существенно уменьшается. Когда температура в основной камере повышается с увеличением нагрузки, можно ожидать, что образование NO в основной камере будет возрастать. Однако в этом случае все происходит иначе, поскольку при увеличении нагрузки количество несгоревших составляющих смеси в предкамере увеличивается и увеличивается то их количество, которое переходит в основную камеру; следовательно, горение понижает концентрацию кислорода, содержащегося в основной камере. Таким образом, при увеличении нагрузки, как правило, концентрация NO уменьшается.

2.2.1.2. Опережение впрыска. Более ранний впрыск увеличивает выбросы несгоревших HC, а также NO. Более ранний впрыск приводит в результате к более длительной задержке зажигания. Это обеспечивает обогащение парами и более мелкими частицами струи по большему объему, при этом образуется более широкая зона ОВОП. Более ранний впрыск увеличивает количество топлива, которое осаждается на стенках, поскольку плотность воздуха не настолько велика в начальном этапе цикла. В работе [15] приводится утверждение о том, что более ранний впрыск обеспечивает дополнительное время горения во время такта расширения, при этом развиваются большие температуры горения. Как можно ожидать, при таких условиях увеличивается скорость горения углеродных частиц.

Задержка впрыска обычно приводит к уменьшению выбросов NO, но ценой увеличения выбросов HC, CO и дыма. Это — следствие того, что краткость задержки уменьшает горение перед перемешиванием. Для более детального ознакомления можно обратиться к работе [16].

2.2.1.3. Температура впускного воздуха. Повышение температуры впускного воздуха приводит к более высоким температурам

цикла. Это, в свою очередь, понижает проникновение капель, усиливает измельчение капель, их испарение и диффузию [4] при использовании топлив с обычной летучестью. Эти факторы сводятся к тому, что создается более обогащенная смесь в области, близкой к соплу, и увеличиваются дымовые выбросы. Однако если топливо обладает пониженной летучестью, то повышенные температуры облегчают реакции окисления, что в результате приводит к снижению выбросов аэрозолей. Но при любом повышении температуры будут расти выбросы NO_x.

2.2.1.4. Состав топлива (включая присадки). Цетановое число топлива оказывает существенное влияние на выброс аэрозолей. В работе [17] отмечено, что понижение октанового числа приводит к уменьшению выброса аэрозолей. Возможное объяснение этого явления: поскольку топлива с низким цетановым числом обладают более длительной задержкой воспламенения, то до воспламенения поступает большее количество топлива. Образуется меньше аэрозолей, поскольку меньше количество топлива, которое сгорало при гетерогенных условиях. В то же время увеличение порции топлива, которое сгорало перед перемешиванием, приводит к увеличению NO_x. Если задержка воспламенения слишком велика, то зона ОВОП расширяется, что приводит к увеличению выбросов НС. С другой стороны, увеличение или уменьшение выбросов НС может быть связано с изменением цетанового числа.

Введение добавок бария уменьшает выброс аэрозоля, но оказывает очень малое или вообще не оказывает влияния на мощность, запах и газообразные выбросы. В работе [18] сообщается, что в пределах интервала нагрузок вплоть до полной максимальное уменьшение количества аэрозоля составляет 40 %. Эти выводы находятся в противоречии с результатами работы [17], в которой утверждается, что уменьшение выброса аэрозоля совсем не означает аналогичного сокращения полной массы выбросов. Хотя добавки бария приводят к сокращению выброса аэрозоля, широкое использование этих добавок [19] в конечном счете повышает уровни образования аэрозоля из-за образования интенсивного нагара в камере сгорания. Механизм при воздействии бария на образование аэрозоля до сих пор не понятен. Существует потенциальное препятствие для использования бария, поскольку его продукты сгорания могут оказаться ядовитыми.

2.2.2. Варьируемые параметры конструкции

2.2.2.1. Турбонаддув. Турбонаддув увеличивает температуру цикла и, таким образом, усиливает окислительные реакции. Повышение температур выпускных газов расширяет область реакций на выпускную систему. Эти факторы приводят к сокращению выбросов НС. Чтобы уменьшить температуру цикла и таким образом сократить выброс NO, совместно с турбонаддувом может быть использовано промежуточное охлаждение.

2.2.2.2. Завихрение. Величина завихрения в двигателе с непосредственным впрыском воздействует на процесс смесеобразования. Слишком сильное завихрение приводит к большему распространению зоны ОВОП или перекрытию струй. Таким образом, для данного образца впрыскивания топлива слишком сильное завихрение приводит к увеличению выбросов НС и аэрозолей. Слишком малое завихрение также может увеличить выбросы из-за плохого смешения. Степень завихрения можно изменить, варьируя форму входного отверстия или отношение диаметра чаши к глубине. Клапаны с более глубокими чашами в общем дают более сильное завихрение.

2.2.2.3. Конструкция камеры сгорания. Конструкция камеры сгорания играет важную роль при формировании выброса. Наиболее существенное влияние на формирование выбросов в случае дизельного двигателя с непосредственным впрыском оказывает геометрия впадины поршня, а двухкамерного — геометрия предкамеры. Для дизельного двигателя с непосредственным впрыском Миддлемисс [20] провел тщательное исследование влияния различных параметров. Были изучены следующие параметры: диаметр впадины, степень сжатия, угол между боковыми поверхностями впадины, кромка днища поршня — его форма. Кроме того, было исследовано влияние «нароста» или выпуклости в центре впадины. Радованович и Дордевич [21] провели тщательное исследование влияния различных параметров на работу двухкамерного двигателя. При исследовании варьировались следующие параметры: геометрия задней части предкамеры, угол конуса форсунки, диаметр прохода, угол выхода, угол разбрызгивания, количество выходов и соотношение объемов предкамеры и камеры сгорания. Чтобы получить желательные выбросы, необходимо оптимизировать эти параметры.

2.2.2.4. Характеристики форсунки и струи. На выбросы оказывает влияние форсунка и образованная ею струя. В зазор между иглой и отверстием форсунки просачивается топливо во время такта расширения. У этого топлива мало шансов прореагировать полностью, поэтому оно дает вклад в образование сажи и выбросы НС. Поскольку это топливо представляет собой главный источник выбросов НС, то уменьшение объема, который занимает опора иглы, может существенно сократить выбросы НС. Кроме того, конструкция форсунки также оказывает существенное влияние на концентрацию дыма. Увеличение диаметра отверстия приводит к меньшему измельчению и, таким образом, увеличивает выброс аэрозоля. С другой стороны, Хамс с соавторами нашел [22], что увеличение диаметра сопла или уменьшение числа отверстий уменьшает концентрацию NO во всем интервале скорости работы двигателя и нагрузок; возможно, это происходит из-за того, что сокращается горение перед смешиванием.

2.2.2.5. Системы рециркуляции выхлопного газа. Рециркуляция выхлопного газа используется для того, чтобы сократить вы-

бросы NO. Концентрация NO сокращается из-за того, что происходит увеличение теплоемкости смеси при пониженных температурах. При этом снижаются выбросы HC, CO и NO, а концентрация аэрозоля при введении рециркуляции выхлопного газа (РВГ) увеличивается. Обычно может использоваться до 20 % рециркуляции выхлопного газа, чтобы сократился выброс NO, при этом оказывается влияние на выбросы HC и CO, но происходит увеличение выброса аэрозоля. Когда РВГ превышает 20 % при частичной нагрузке, то это приводит к резкому увеличению концентрации аэрозоля; при полной нагрузке резкое увеличение концентрации аэрозоля происходит, когда РВГ составляет 25 % и более [4]. Чтобы сократить выбросы NO, не увеличивая при этом выбросы других загрязнений, необходимо при увеличении нагрузки величину РВГ сокращать.

2.2.2.6. Системы вентиляции картера. Система принудительной вентиляции картера может быть использована там, где необходимо усилить подавление выбросов. Поскольку в дизельных двигателях прорывающиеся газы состоят большей частью из воздуха, прорыв вносит небольшой вклад в выбросы газа. В результате этого во многих дизельных двигателях в настоящее время используются системы вентиляции картера. В настоящее время в Агентстве по охране окружающей среды (AOOC) рассматриваются нормативы на прорыв газов в дизельном двигателе.

3. МЕТОДЫ ВНЕШНЕГО ПОДАВЛЕНИЯ ВЫБРОСОВ

Методы внешнего подавления выбросов двигателя могут быть классифицированы и по типу устройств, используемых для уменьшения выбросов из камеры сгорания. Эти устройства различны для бензиновых и дизельных двигателей, и поэтому они будут рассматриваться раздельно.

3.1. Двигатель, работающий на бензине

Для подавления выбросов из бензинового двигателя, как правило, используются внешние устройства.

3.1.1. Термические реакторы

Цель использования термических реакторов состоит в том, чтобы доокислить углеводороды и оксид углерода посредством некаталитических гомогенных газовых реакций. Эти устройства предназначены для окисления, поэтому они не приводят к удалению NO_x. Такие реакторы поддерживают повышенную температуру выхлопных газов (до 900 °C) в течение периода времени доокисления (в среднем до 100 мс), так что окислительные реакции продолжаются в выхлопных газах и после того, как они покинут цилиндр. Часто термический реактор представляет собой большой

хорошо теплоизолированный резервуар с перегородками, который устанавливается вместо обычной выхлопной трубы. Полный объем термического реактора может в 1,5—2 раза превышать рабочий объем двигателя. На двигателях с V-образным блоком цилиндров обычно используются два небольших реактора. Эксплуатационные температуры должны быть в пределах 800—900 °С, чтобы CO полностью окислился; таким образом, реакторы должны быть установлены ближе к двигателю. При более низких температурах углеводороды могут частично окислиться до CO и до альдегидов; таким образом, выброс этих веществ увеличится [23]. Возникает необходимость использования жаростойких материалов, обычно легированной стали; при этом необходимо учитывать тепловое расширение элементов конструкции. При неправильном срабатывании двигателя могут развиться более высокие температуры, что приведет к разрушению реактора.

Термические реакторы часто имеют перегородки внутри. Обычно используется большой объем перемешивания (реактор с последующим перемешиванием), чтобы обеспечить накопление и перемешивание выхлопных газов из каждого выпускного клапана. За этим объемом следует один или более проходов, где течение газа носит фронтальный характер. Объем перемешивания существен, если в выходное отверстие впускается воздух. Реакторы с тщательным перегораживанием обеспечивают минимальный «проскок» и могут дать 100 %-ную конверсию HC и CO при высокотемпературной работе. Однако сложность внутренней структуры замедляет скорость подогрева. При работе двигателя на богатой смеси существенное количество HC и CO может быть окислено и в обыкновенных традиционных выхлопных трубах, если подавать свежий воздух в область входа в выхлопную трубу. Таким образом, выхлопная труба сама по себе может рассматриваться как небольшой реактор. В самодвижущихся системах, там, где важна скорость подогрева, приходится искать компромисс между массой реактора и его стационарной эффективностью [24].

Есть два типа термических реакторов для обогащенной или обедненной воздушно-топливной смеси, на которой работает двигатель. Чтобы обеспечить достаточное количество воздуха, необходимого для дожигания смеси в реакторе для богатой смеси, требуется вторичная система впуска воздуха. Как правило, считается, что уровень кислорода в пределах 1—2 % — это оптимальная его концентрация, а это требует дополнительного потока воздуха от 20 до 30 % для двигателя. Создание такого большого потока требует дополнительного насоса и дополнительной затраты энергии. Основное различие реакторов для богатой и бедной смесей состоит в том, что входные концентрации водорода и CO составляют обычно несколько процентов для реакторов для богатой смеси и лишь небольшую долю процента для реакторов для бедной смеси. Сжигание одного процента водорода или CO дает по-

вышение температуры выхлопных газов на 80 °С. Таким образом, реактор может «очиститься» и при этом работать при относительно высоких температурах. Эксплуатационная температура реактора для бедной смеси определяется в основном температурой выхлопных газов. Как правило, реакторы для бедной смеси работают при более низких температурах. Это в результате приводит к понижению эффективности преобразования по сравнению с реактором для богатой смеси. Пониженные температуры работы реакторов для бедных смесей дают определенные преимущества им, а именно — повышают износостойкость реактора и устраняют лишние заботы, связанные с охлаждением. У реакторов для бедных смесей ниже стоимость; они проще, чем реакторы для богатых смесей, так как им не требуется система вторичного обогащения свежим воздухом. Двигатели с реактором для богатых смесей обладают повышенным потреблением топлива; следовательно, эти реакторы малопривлекательны, за исключением того, что они обеспечивают быстрое «очищение» во время старта машины и ее разогрева. Благодаря этому свойству они могут найти применение как очищающиеся каталитические реакторы.

Система впуска вторичного воздуха играет основную роль в эффективности превращения в реакторе для богатой смеси [25]. Эффективность преобразования может быть существенно улучшена, если вторичный воздушный поток будет пропорционален потоку воздуха в двигателе. Более того, степень смещения вторичного воздуха с выхлопным газом оказывает существенное влияние на эффективность преобразования [26, 27]. Как было установлено, простой впуск воздуха через открытый патрубок дает плохое перемешивание, так как повышенное давление выхлопных газов прерывает струю воздуха в момент выхода выхлопных газов. В результате в реактор поступают отдельные порции выхлопных газов и отдельные порции воздуха в неперемешанном виде, и только в реакторе происходит их перемешивание. Использование разбрызгивающей трубы, имеющей радиальные отверстия, вместо одного простого отверстия улучшает перемешивание и завершение реакции. Если вторичный воздух впускается непрерывно, то реактор охлаждается и эффективность его падает в момент такта двигателя, во время которого выходной клапан закрыт. Чтобы преодолеть этот недостаток, следует рассмотреть систему синхронизации впуска воздуха. Кроме этого, минимизировать эффекты, связанные с этим охлаждением, поможет предварительный нагрев впускаемого воздуха.

Херрин [28] проверил некоторые параметры, которые могут увеличить эксплуатационные температуры реактора для бедной смеси. К этим параметрам относятся — изоляция, увеличение скорости двигателя, задержка синхронизации зажигания, обогащение смеси, опережение открытия выхлопного клапана, использование вкладыша в выхлопном отверстии.

Разработка эффективных каталитических реакторов понизила интерес к термическим реакторам вследствие того, что катализаторы работают при более низких температурах; это, в свою очередь, позволяет свести к минимуму снижение эффективности двигателя. Однако термические реакторы относительно устойчивы к воздействию антидетонационных добавок, что дает им некоторые преимущества.

3.1.2. Каталитические реакторы

Каталитические реакторы устанавливаются в выхлопной системе, которая часто несколько удалена от двигателя и, в зависимости от конструкции, используется для удаления не только HC и CO, но, кроме того, и NO_x. Для автомобильных транспортных средств используются такие катализаторы, как платина и палладий, для окисления HC и CO. Для уменьшения содержания оксидов азота в качестве катализатора используется родий. Как правило, используется всего 2—4 г благородных металлов. Основные металлические катализаторы могут быть эффективными при использовании спиртовых топлив, но их каталитическая активность быстро падает при использовании традиционных углеводородных топлив. Применяются два вида носителей катализаторов: таблетки (γ-оксид алюминия) или монолиты (кордиерит или коррозионностойкая сталь). Кордиерит при применении его в качестве носителя покрывают γ-оксидом алюминия перед нанесением каталитического металла.

Для того чтобы каталитическое окисление происходило нормально, окисляющие катализаторы требуют некоторого количества кислорода, а восстанавливающие катализаторы — некоторого количества CO, HC или H_2. На рис. 6 приведены типичные системы и реакции. В зависимости от селективности катализатора в процессе восстановления оксидов азота может образоваться некоторое количество аммиака, который затем снова окисляется в NO, что приводит к снижению эффективности разрушения NO_x. Крайне нежелательным промежуточным продуктом может оказаться серная кислота. Для почти стехиометрической смеси сосуществуют как окисляющиеся, так и восстанавливающиеся составляющие в выхлопных газах, что позволяет использовать катализаторы, на которых происходит три типа процессов.

На рис. 7 показан график зависимости эффективности преобразования от соотношения воздух — топливо для типичного катализатора из благородных металлов. Системы с двойным каталитическим слоем (рис. 8) можно применять как для обогащенных, так и для обедненных смесей одновременно, при этом в лучшем случае может быть достигнута почти 100 %-ная эффективность разрушения каждого из загрязняющих веществ. Для бифункциональных трехкомпонентных катализаторов (см. рис. 7) на рис. 9 приведены данные для однослойного варианта;

при этом эффективность ниже оптимальной. Окислительные системы эффективны для примесей HC и CO, но не для NO_x.

Двойные системы больше по размерам, тяжелее, более дороги и более эффективны по сравнению с однослойными. При применении бифункциональных трехкомпонентных катализаторов требуется использование богатых смесей для уменьшения выбросов в окружающую среду, при этом в случае применения двойной

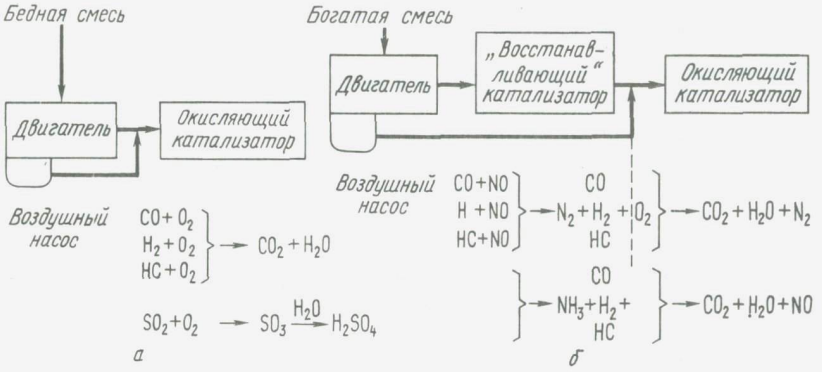


Рис. 6. Схемы каталитического окисления (*а*) и двойного катализа (*б*)

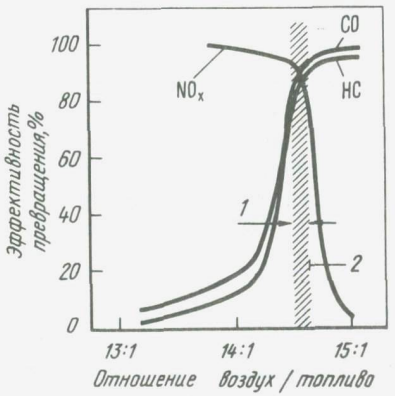


Рис. 7. Зависимость эффективности каталитического преобразования от отношения воздух/топливо для типичных разогретых катализаторов из благородных газов [29]:
1 — оптимальная область для бифункционального трехкомпонентного катализатора в трех направлениях; *2* — стехиометрическая область

каталитической системы снижается экономия топлива. Каталитическое дожигание при работе на бедной смеси позволяет достичь более экономичной эксплуатации, но при этом возникает необходимость подавления образования NO_x в самом двигателе. В зависимости от требований подавление выбросов NO_x при помощи катализаторов трех направлений или при помощи двойных систем может обеспечить решение, при котором будет наилучшая экономия топлива, поскольку использование только внутреннего подавления может снизить экономию топлива даже в большей мере.

Эффективность катализаторов может быть снижена в присутствии соединений металлов, которые могут поступать в выхлопные газы из топлива, добавок смазывающих материалов, а также вследствие износа металлов. Это явление известно под названием отравления катализатора. Особенно существенно понижают активность катализатора антидетонационные добавки тетраэтилсвинца

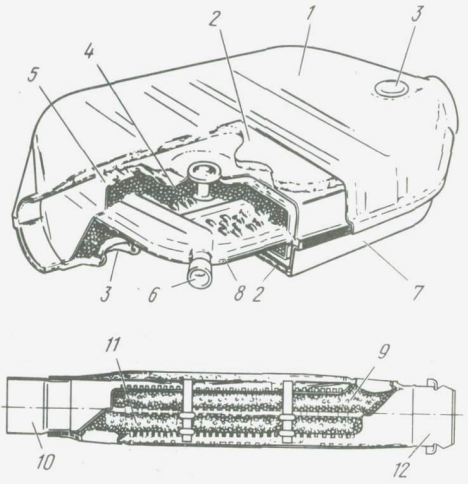


Рис. 8. Поперечное сечение двойного преобразователя с использованием гранул. Выхлопные газы проходят в верхнюю часть устройства, где в результате химических реакций сокращается содержание NO_x. Вместе с вводимым воздухом эти газы проходят в нижнюю часть устройства, где происходит окисление HC и CO [29]:

1 — внешняя оболочка из нержавеющей стали; *2* — изоляция; *3* — герметизирующий колпачок; *4* — катализатор; *5* — держатель; *6* — воздухозаборник; *7* — внешняя оболочка; *8* — объем, заполненный воздухом; *9* — восстанавливающий слой; *10* — вход; *11* — окисляющий слой; *12* — выход

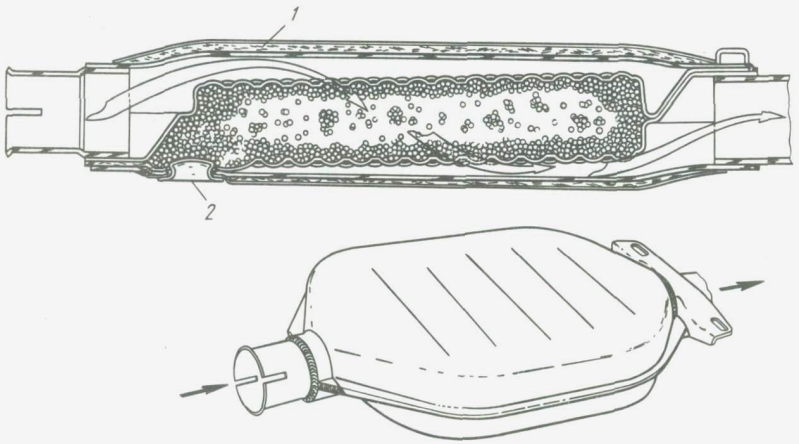


Рис. 9. Поперечное сечение преобразователя, осуществляющего окисление или работающего в трех направлениях, основанного на гранулах:

1 — изоляция; *2* — заглушка отверстия для наполнения

(ТЭС) и, таким образом, по возможности следует использовать бензин без свинца. Использование металлических субстратов может увеличить допуски на ТЭС.

Катализаторы из благородных металлов относительно эффективны при температурах выше 250 °С. Таким образом, по сравне-

нию с использованием термического реактора эффективность двигателя может быть оптимизирована в больших пределах. Более низкие температуры понижают требования к конструкционным материалам и тепловым нагрузкам. По сравнению с тепловыми реакторами каталитические реакторы могут нагреваться более медленно из-за их более высокой внутренней массы. Эти ограничения важны в тех случаях, когда необходимо подавление выбросов при запуске двигателя.

3.1.3. Системы контроля подачи топлива с обратной связью

Системы контроля подачи топлива с обратной связью могут быть использованы для более точного регулирования соотношения топливо — воздух, которое существенно для правильной эксплуатации бифункционального трехкомпонентного катализатора. Для этого в поток выхлопных газов помещают датчик, который измеряет концентрацию кислорода. Датчик состоит из элемента оксида циркония (ZrO_2) или оксида титана (TiO_2), который покрыт платиной. На рис. 10 показана вставка циркониевого датчика.

При достаточно высокой температуре эта электрохимическая ячейка создает напряжение свыше 1 В в зависимости от содержания кислорода в выхлопных газах (рис. 11). Эта характеристика используется для того, чтобы определить, когда соотношение топливо — воздух приблизится к своему стехиометрическому значению. Это напряжение обеспечивает сигналом процессор, который, в свою очередь, посылает корректирующий сигнал на впрыск топлива или в карбюраторную систему. После этого либо наблюдаемое напряжение сравнивается с желаемым опорным и достигается регулировка подачи топлива, либо возникают колебания между пределами обогащения и обеднения топлива, вызванные этим сигналом. В этом последнем случае время регулировки подачи топлива определяется установлением граничного значения обедненной смеси при среднем начальном значении этой величины. Чтобы поддерживать соотношение топливо — воздух в оптимальном интервале значений при изменении положения дроссельной заслонки двигателя и изменении скорости, используется как пропорциональное, так и интегральное регулирование. Поскольку датчики не работают при низких температурах, то при старте и начале движения используется режим без обратной связи до тех пор, пока температура датчика не достигнет температуры выше 350 °С. Схема системы представлена на рис. 12. Наиболее существенное преимущество контроля подачи топлива с обратной связью состоит в том, что в этом случае возникает возможность адаптировать карбюратор на изменение стехиометрической точки, что связано с применением различных промышленных бензиновых топлив.

Кроме описанного сенсора на кислород в выхлопных газах, в работе [30] представлены другие датчики, которые могут быть

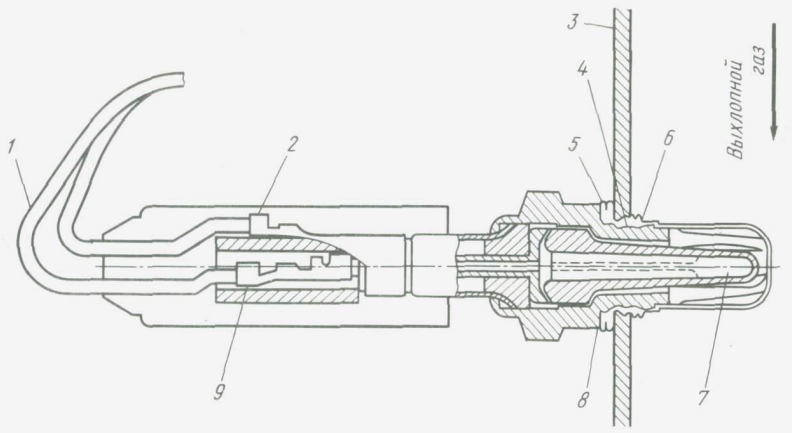
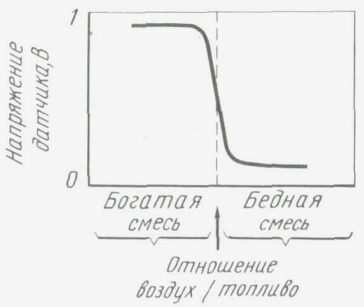


Рис. 10. Датчик содержания кислорода в выхлопных газах [29]:
1 — напряжение сигнала обратной связи; *2* — заземленный контакт; *3* — стенка трубопровода; *4* — прокладка из оксидов титана или циркония; *5* — корпус сальника; *6* — внешний электрод и защитное покрытие; *7* — внутренний электрод; *8* — плоская шайба; *9* — сигнальный контакт

Рис. 11. Характеристика выходного сигнала датчика, определяющего содержание кислорода в выхлопных газах



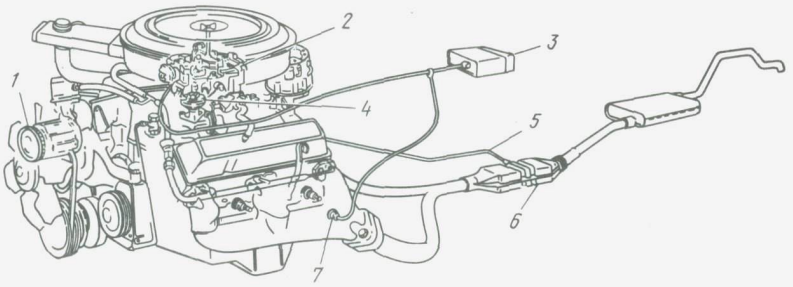


Рис. 12. Каталитическая система двойного действия в одном корпусе [29]:
1 — воздушный насос; *2* — карбюратор, управляемый электронной системой; *3* — электронный контроллер; *4* — рециркуляция выхлопных газов; *5* — воздушная линия; *6* — двойной элемент монолитного преобразователя; *7* — датчик содержания кислорода в выхлопных газах

использованы для облегчения подавления выбросов. Эти датчики включают индикатор положения кривошипа двигателя, температуры воздуха, положения дроссельной заслонки, а также датчики температуры охлаждающей смеси. Информация от этих устройств обрабатывается электронным контроллером и может быть использована для того, чтобы уточнить параметры работы двигателя, такие, как скорость подачи топлива, скорость подачи воздуха, рециркуляция выхлопных газов и синхронизация зажигания. Для более детального ознакомления с этими приборами и оборудованием следует обратиться к работам [31—34].

3.1.4. Подавление испарения

На рис. 13 представлена система подавления выбросов углеводородов, которые вызваны, в свою очередь, испарением бензина из системы снабжения топливом. При работе в режиме горячего

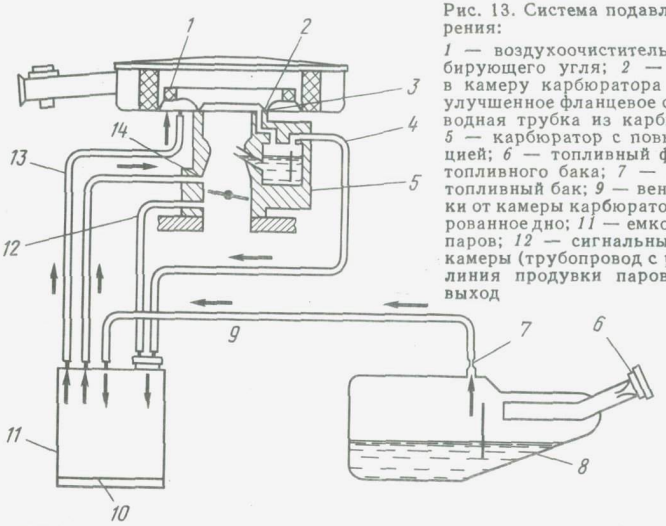


Рис. 13. Система подавления выброса испарения:
1 — воздухоочиститель с насадкой адсорбирующего угля; *2* — входное отверстие в камеру карбюратора (внутреннее); *3* — улучшенное фланцевое соединение; *4* — выводная трубка из карбюраторной камеры; *5* — карбюратор с повышенной герметизацией; *6* — топливный фильтр на заглушке топливного бака; *7* — ограничитель; *8* — топливный бак; *9* — вентиль отводной трубки от камеры карбюратора; *10* — герметизированное дно; *11* — емкость для накопления паров; *12* — сигнальный клапан отвода от камеры (трубопровод с разрежением); *13* — линия продувки паровой емкости; *14* — выход

засоса топлива пары испаряются из топливного бака или из поплавковой камеры карбюратора, а затем выбираются из потока и накапливаются на поверхности гранулированного древесного угля, который содержится в канистре, расположенной вблизи двигателя. Сужение центрального бензинопровода вблизи верхней крышки обеспечивает одинаковый расход паров бензина из бака независимо от уровня бензина. Колпачок предотвращает попадание жидкого топлива при тепловом расширении в канистру для паров.

На рис. 13 показана замкнутая система, в которой пары, вытесненные в период горячего всасывания, задерживаются угольным элементом воздушного очистителя. Питание подается

через продувное отверстие с использованием фильтрованного воздуха, пропускаемого через линию продувки канистры. Клапан, который приводится в движение сигналом о разрежении, регулирует расход через выходное отверстие камеры карбюратора.

При эксплуатационном режиме потери в виде паров поступают в двигатель и сгорают. Такая ситуация имеет место тогда, когда верхушка дроссельной заслонки подвергает продувное отверстие разрежению. При этом исключается продувка на холостом ходу и на очень малых нагрузках, при которых добавки паров могут вызвать существенное увеличение выброса НС через выхлопную трубу и даже затруднить управление автомобилем.

Если использовать рециркуляцию, то древесный уголь может накапливать и удерживать от 30 до 200 г топлива на 100 г древесного угля. Как правило, транспортные средства могут испускать от 100 до 200 г топлива в день в зависимости, в первую очередь, от окружающих условий, изменений температуры транспортного средства, летучести топлива, объема паров в бензобаке и объема топливной камеры карбюратора [12]. Обычная фильтровальная коробка автомобиля может вместить до 1000 г древесного угля. Если возникает необходимость удерживать большее количество паров, вырвавшихся во время заполнения бензобака, то требуется существенно увеличить емкость для содержания угля.

Потери дизельного топлива на испарение очень малы (очень низка их летучесть), поэтому нет необходимости в их подавлении.

3.2. Улавливание аэрозолей, выбрасываемых дизельным двигателем

К настоящему времени не существует устройств, которые могли бы осуществлять внешнее подавление выбросов дизельного двигателя. Выбросы НС и СО достаточно малы при процессе горения; таким образом, не возникает необходимости во внешних устройствах, способствующих доокислению продуктов неполного сгорания в выхлопных системах. Кроме того, низкие температуры выхлопных газов по существу исключают применение внешних устройств, действующих непрерывно. Однако в настоящее время находятся в стадии разработки внешние устройства для подавления выброса аэрозолей. Ниже в настоящем разделе рассматриваются такие устройства.

Сущность проблемы, связанной с улавливанием частиц сажи из потока выхлопных газов, состоит в том, что эти частицы очень малы — диаметр половины из них $<0{,}5$ мкм; плотность их также очень низка — 0,05 г/см^3. Как правило, выход аэрозоля составляет от 0,1 до 0,5 % массы топлива. Следовательно, традиционные фильтры будут быстро забиваться.

В работе [35] описано устройство, в котором на первой стадии используются сетки, предназначенные для агломерации частиц. За этим следует вторая стадия, на которой происходит инерцион-

ное осаждение частиц. Улавливаемые частицы должны периодически удаляться, чтобы исключить сильное увеличение сопротивления из-за забивания ими прохода.

Альтернативный метод состоит в использовании фильтра для улавливания частиц, а сам фильтр периодически регенерируется. Одна из таких ловушек показана на рис. 14 [36]. В этом устройстве используются сетки из коррозионностойкой стали, за которыми следует керамический фильтр. В керамическом фильтре имеются заменяемые блоки, таким образом, поток выхлопных газов должен проходить через пористую структуру. Частицы

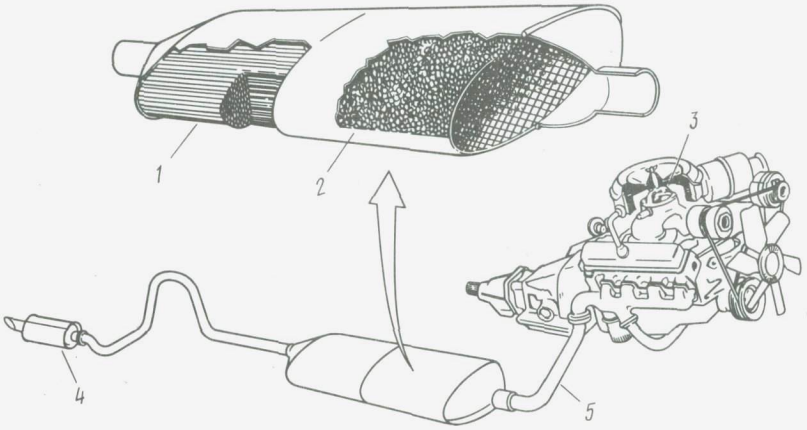


Рис. 14. Прототип дизеля с окислителем, улавливающим и аэрозольные частицы [36]: *1* — монолитная ловушка; *2* — окисляющая насадка; *3* — дросселированный входящий воздушный поток; *4* — стандартный резонатор

могут доокисляться, если температура выхлопных газов выше 600 °С, а время пребывания — несколько минут. Это существенно выше обычной температуры выхлопных газов дизельного двигателя. Одна из возможностей достижения высоких температур выхлопных газов состоит в том, чтобы периодически увеличивать обороты [37]. Введение каталитических добавок в топливо или в ловушки в настоящее время исследуется как средство понижения температур воспламенения. Хотя эти ловушки выглядят в настоящее время довольно обещающими, требуется большая их доработка, пока они смогут найти промышленное применение.

4. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ НА ВЫБРОС

Во всем мире широко используется множество методов испытаний выбросов мототранспортных средств и стационарных двигателей. В США применяют федеральную испытательную процедуру (ФИП) для проверки выхлопных газов и выбросов вследствие испарения при легких и средних нагрузках. Эту процедуру иногда

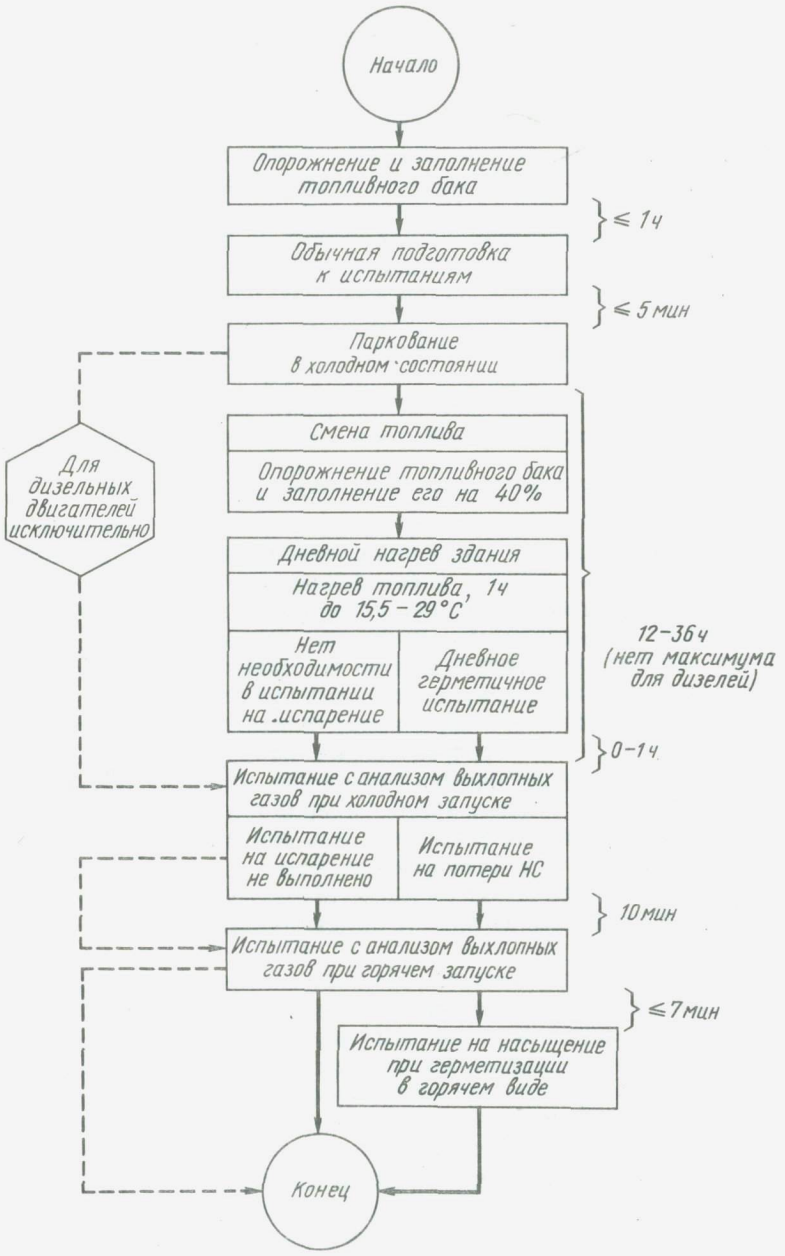


Рис. 15. Последовательность действий при Федеральной испытательной процедуре (ФИП) в США [42].

называют «городским циклом». Испытания на выброс при предельных нагрузках проводят при помощи 13-режимного динамометра для двигателей (подробно см. [38]) или методом переходного цикла, который в настоящее время находится в стадии разработки [39, 40]. При измерениях этим методом определяют концентрацию как аэрозолей, так и газовых составляющих. Краткое описание методов испытания транспортных средств на выброс, которые не применяются в США, можно найти в работе [41].

Испытания ФИП выхлопных газов и выбросов испарений топлива проводят при небольших нагрузках для карбюраторных и дизельных двигателей, установленных на легковых автомобилях, грузовых автомобилях массой до 3856 кг, а также на тяжелых транспортных средствах (ТТС). На рис. 15 приведена диаграмма, показывающая отдельные этапы испытания. Результаты выражены в граммах на километр для загрязнений выхлопными газами и в граммах на одно испытание при испарении топлива.

4.1. Выбросы выхлопных газов легковых автомобилей

Количество несгоревших углеводородов, оксида углерода и оксидов азота в выбросах выхлопных газов измеряют при работе двигателя с динамометром, укрепленным на шасси. Кроме этого, измеряют содержание диоксида углерода, чтобы рассчитать экономическую эффективность топлива. Динамометрическую нагрузку, которая прикладывается к транспортному средству, определяют либо по формуле, при этом учитывают фронтальную площадь автомобиля, его аэродинамические характеристики, тип колес и массу, либо непосредственно на дороге при движении по инерции. Динамометрическая мощность соответствует скорости движения 80 км/ч. Используется инерционная масса для моделирования нагрузок при ускорении или замедлении. Приращения инерционной массы соответствуют классам: приращение в 228 кг — массе свыше 2500 кг; 114 кг — массе 1818—2500 кг; 57 кг — массе меньше 1818 кг. Более детальное описание методики можно найти в работе [42].

Для определенности использовали специальный испытательный бензин «Индолин». При его спецификации определяли соотношение между водородом и углеродом, исследовали октановое число, плотность, давление паров, уровень очистки, содержание свинца, серы, фосфора и присутствующий наиболее тяжелый углеводород. Дизельная спецификация включала цетановое число, плотность, точку воспламенения, а также вязкость в добавление к уровню очистки и содержанию серы. Дизельное топливо — это горючее типа 2-D. Использование смазочных материалов ограничивалось только теми из них, которые были определены изготовителем, при этом они должны были быть в общедоступном наличии и иметь разумную цену.

При испытании ФИП на выбросы в выхлопных газах транспортное средство испытывали в течение 1372-с цикла (рис. 16). Испы-

тания проводил профессиональный водитель, а не ЭВМ. Определялись различные правила движения. Если водитель не справлялся с режимом вождения, установленным в работе [42], то испытание исключалось.

Испытанию подвергали транспортное средство, которое было стабилизировано в течение 12 ч при 20—30 °С (запуск без прогрева), причем все испытание вели при температуре холодного запуска. Схема установки для выборки постоянного объема (ВПО) с системой изменения состава выборки приведена на рис. 17. При помощи этой системы производится разбавление выхлопных газов до соотношения 1 : 10. Для отбора выхлопных газов использовали изготовленные из фторопласта-4 емкости объемом 0,143 м³.

Отбор газов производили во время запуска двигателя, трогания с места и в течение 5 с после того, как выключалось зажигание. В одну емкость отбирали порцию выхлопных газов, соответствующую «переходу от холодного» режима при трогании с места при холодном двигателе; это испытание продолжалось в течение 505 с. После работы в течение 505 с выхлопные газы отбирали во вторую емкость, которая соответствовала порции выхлопных газов «стабилизированного холодного» режима работы; испытание это продолжалось в течение 1372 с. После того как рабочий цикл заканчивался, двигатель выключался. Спустя 10 мин двигатель запускали вновь, и заново повторяли цикл, воспроизводящий первые 505 с. Эта порция отобранных выхлопных газов носит название «горячего переходного» режима работы. Во время этих испытаний выхлопные газы отбирали в третью емкость. Стабилизированный горячий режим работы не повторялся (505—1372 с), поскольку предполагалось, что порция выхлопных газов этого режима будет соответствовать стабилизированной части холодного пускового режима.

В каждой из емкостей определяли концентрацию НС, СО и NO_x методами пламенной ионизации, инфракрасной спектроскопии и хемилюминесцентного анализа соответственно. Массу каждой из составляющих рассчитывали по закону идеальных газов, принимая во внимание, что полный объем составлен выхлопными газами и разбавляющим чистым воздухом в определенном соотношении, установленном системой ВПО. Частицы, отобранные на фильтр из дизельных выхлопных газов, взвешивали. При определении величины грамм на километр для каждого компонента оказалось, что вклад выбросов при холодном старте в массу аэрозоля составляет 43 %, а при горячем старте 57 %.

Нормативы на выброс требуют, чтобы каждое транспортное средство удовлетворяло нормам на выброс при 80 000-км пробеге. Сокращение пробега усреднением не допускается. Испытанию подлежат те транспортные средства, которые имеют пробег 6400 км, и их выбросы экстраполируются на 80 000 км с учетом износа на имеющемся пробеге. Чтобы рассчитать этот износ, несколько автомобилей прогоняли на 80 000 км, при этом несколько раз

проводили испытания на выброс. Чтобы определить фактор износа, между точками, соответствующими пробегам 6400 и 80 000 км, проводили прямую линию так, чтобы она наилучшим образом удовлетворяла всему полю точек.

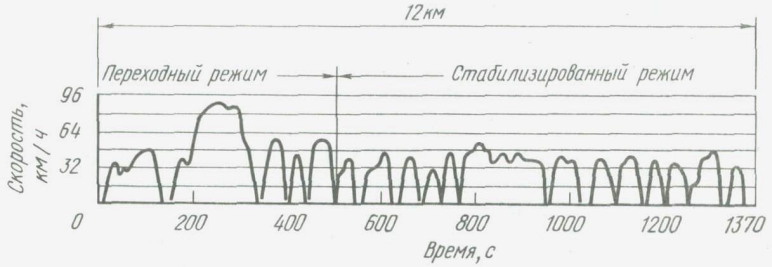


Рис. 16. Цикл вождения автомобиля при испытании ФИП в США

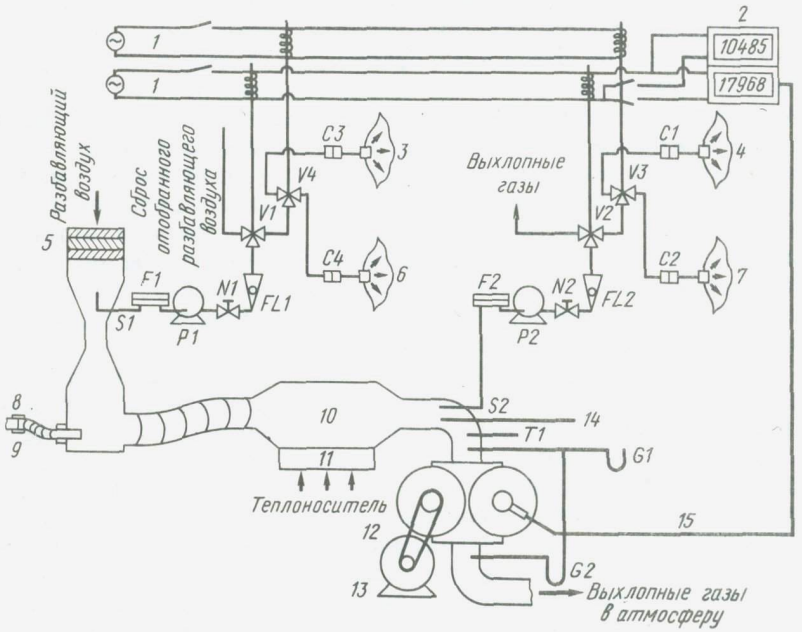


Рис. 17. Система отбора проб при постоянном объеме при испытании ФИП в США. Предназначена для карбюраторных двигателей:

S — линии отбора проб; *F* — фильтры; *P* — насосы; *N* — вентили, контролирующие потоки; *FL* — измерители расхода газа; *C* — соединители; *V* — двухходовые краны; *T* — термопары; *G* — манометр; *1* — выключатель; *2* — счетчики; *3* — «переходный режим» — отбор разбавляющего воздуха В; *4* — резервуар отбора выхлопных газов при переходном режиме; *5* — устройство, фильтрующее воздух; *6* — отбор разбавляющего воздуха при стабилизированном режиме; *7* — отбор выхлопных газов при стабилизированном режиме; *8* — выхлопная труба автомобиля; *9* — гибкий трубопровод; *10* — теплообменник; *11* — предварительный нагреватель; *12* — роторный насос; *13* — двигатель насоса; *14* — линия для непрерывного отбора пробы; *15* — датчик счетчика числа оборотов

Испытания ФИП показали, насколько сложна проблема воспроизводимости. На рис. 18 представлены параметры испытания ФИП и их относительный вклад в изменение параметров испытания. В работе [43] изменения параметров выброса во время испытания обсуждаются более детально.

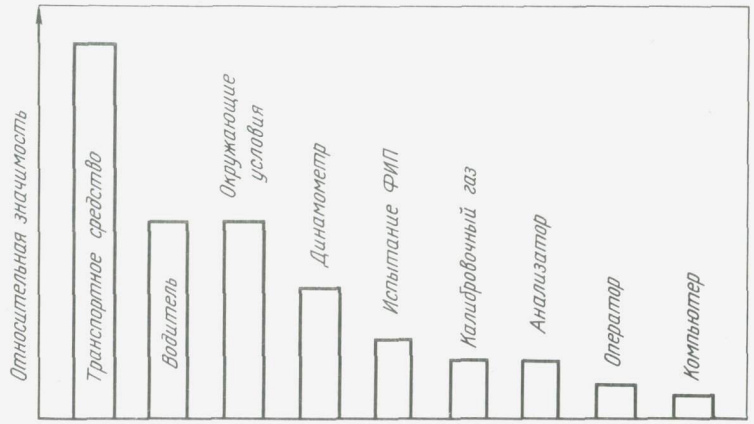


Рис. 18. Относительная значимость факторов, оказывающих влияние на изменение испытаний на выброс при проведении ФИП в США:

1 — транспортное средство; *2* — водитель; *4* — окружающие условия; *4* — динамометр; *5* — испытание ФИП; *7* — калибровочный газ; *8* — анализатор; *9* — оператор; *10* — компьютер

4.2. Выбросы вследствие испарения

Испытания на выбросы вследствие испарения проводят только применительно к транспортным средствам, работающим на бензине, поскольку дизельное топливо нелетуче. Эти испытания носят название испытаний на герметичность по отношению к испарению (ИГИ). Это испытание состоит из двух этапов. Этап, который предшествует ФИП, — каждодневные испытания. После ФИП осуществляют второй этап испытаний после включения горячего двигателя.

Во время этого испытания автомобиль помещают в герметизированное помещение, при этом у него в бензобаке находится свежий охлажденный бензин; наполнение бака осуществляется на 40 %. Затем на бак помещают греющее покрывало и топливо начинает нагреваться с постоянной скоростью от 15,6 до 28,9 °С в 1 ч. При необходимости применяют продувку герметизированного помещения. Концентрацию углеводородов измеряют в начале и конце испытания при помощи пламенно-ионизационного детектора. Как правило, двигателем выбрасывается около 50 г паров. Результаты испытания очень чувствительны к наиболее летучей части топлива, а также к объему бензобака, занятого парами.

Испытание в герметизированном помещении проводится и с прогретым двигателем. Спустя 7 мин после окончания испыта-

ния на выхлопные газы с прогретым двигателем транспортное средство помещают в герметизированное помещение еще раз. Измеряют концентрацию углеводородов в герметизированном помещении в начале и в конце испытания. Выбросы испарений во время испытаний исходят непосредственно из камеры карбюратора, где может происходить кипение, поскольку температура там может достигать 80 °С (если испытания производятся с прогретым двигателем). Как правило, выбрасывается до 12 г паров топлива; эта величина зависит от степени очистки топлива, максимальной температуры в камере карбюратора и от объема.

Федеральные стандарты США ограничивают потери при одном испытании до 2 г. В работе [42] дается более детальное описание методики проведения испытаний и приводятся соответствующие расчеты.

Глава 19

ПОДАВЛЕНИЕ ВЫБРОСОВ МУСОРОСЖИГАТЕЛЕЙ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

1. СЖИГАНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРОДСКИХ ОТХОДОВ

1.1. Характеристики твердых городских отходов

Твердые городские отходы (ТГО) — это несколько собирательное название разнообразных материалов, в первую очередь предметов домашнего обихода, отходов коммерческих и других предприятий, уличного мусора, строительных отходов и руин старых конструкций, но сюда в ограниченном количестве могут входить и чисто промышленные отходы. Количество и состав ТГО существенно зависит от географического положения населенного пункта. Кроме того, этот состав непрерывно изменяется для данного места в течение дня, недели или месяца. Ниже дано краткое сравнение параметров сжигания угля из штата Айова и ТГО из г. Сент-Луиса, штат Миссури — относительная изменчивость параметров угля и ТГО (представленные цифры — это коэффициенты изменчивости, выраженные в процентах) [8, 16]:

	Уголь, штат Айова	Твердые городские отходы, г. Сент-Луи
Максимальная теплота сгорания	5,2	14,5
Содержание углерода	2,7	10,6
Зольность	5,8	21,7

Оказывается, что изменение теплоты сгорания ТГО относительно этой же величины для угля составляет 179 %, изменение содержания углерода 292 %, изменение содержания золы — 247 %.

Как правило, по сравнению с углем, ТГО содержат большее количество золы, кислорода, влаги, металлов и хлора, а теплота сгорания, содержание серы, углерода и водорода у ТГО меньше.

Ниже приведены интервалы значений наиболее существенных составляющих ТГО (в скобках даны «типичные» значения) [8, 16, 18, 32]:

Максимальная теплота сгорания, ккал/кг	1560—3500 (2500)
Приблизительный анализ, массовая доля, %:	
влага	8—40 (28)
летучие вещества	37—65 (45)
связанный углерод	0,6—15 (9)
зольность	11—39 (21)
Окончательный анализ, массовая доля, %:	
углерод	15—37 (26)
кислород	15—35 (21)
водород	2—5 (3,5)
азот	0,5—0,7 (0,6)
Массовая доля хлора (всего), %:	
хлор, растворимый в воде	0,03—0,41 (0,08)
органический хлор	0,01—0,31 (0,09)
Сера	0,06—0,28 (0,10)
Массовая доля металлов, %:	
Fe	0,2—6,6 (1,1)
Al	0,5—2,4 (0,8)
C	0,01—0,22 (0,04)
Pb	0,02—0,21 (0,06)
Ni	0,01—0,05 (0,02)
Zn	0,02—0,22 (0,06)

Интервалы содержания составляющих ТГО отражают большую изменчивость его состава. Эта изменчивость оказывает непосредственное влияние на выбросы, которые исходят из ТГО, либо прямым изменением состава ТГО и соответственно выбросов, либо косвенным образом, изменяя требования к процессу горения.

1.2. Большие системы для сжигания твердых городских отходов

При больших производительностях, когда в сутки сжигается более 50 т твердых городских отходов, наиболее часто используют прямоугольные топки с непрерывной подачей топлива (в виде ТГО). Кроме того, используют некоторое количество вращающихся печей, сконструированных специально для этих целей. Более старые системы сжигания представляют собой «вигвамы» или конические печи, открытые котлованы, а также вертикальные цилиндрические печи. Обычно прямоугольные топки имеют две секции или более, которые установлены рядом, имеют общую камеру вторичного дожигания и общий бункер для золы. В большинстве топочных устройств мусор неподвижен на решетке в процессе сжигания. Исключение составляют вращающиеся печи, аналогичные применяемым для обжига известняка. Решетки

обычно подвижны и могут быть различных типов: передвижная колосниковая решетка, возвратно-поступательная решетка, обратимая возвратно-поступательная решетка, решетка со встряхиванием, вибрирующая колосниковая решетка, инерционная колосниковая решетка. Основная часть несгоревших отходов остается на решетке, и затем их удаляют из топки, остальные проваливаются в отверстия решетки или уносятся отходящими газами в дымоход. Несгоревшие остатки в топке обычно гасят и охлаждают перед удалением в бункер для хранения. Из мест хранения отправляют на грузовиках на свалки или туда, где их можно использовать в качестве удобрений. Провалившиеся остатки и золу, осевшую в дымоходе, удаляют или смывают сильной струей воды.

Воздух, который проходит сквозь колосниковую решетку или находится вокруг этой решетки, обычно называют «подпламенным», а тот, который входит в печь над колосниковой решеткой сбоку или через свод, — «надпламенным». Последний используют для разбавления и дожигания горючих газов, источником которых служат горящие ТГО, и обеспечения оптимальных условий горения, а также для охлаждения выбрасываемых газов и, следовательно, защиты стенок печи. Для охлаждения высокотемпературных отходящих газов используют также разбрызгивание воды. Вентиляторы принудительной тяги направляют отходящие газы на улавливание. В печах более старых конструкций тяга, необходимая для удаления дымовых газов, обеспечивалась высокими вытяжными трубами или дымоходами, однако современные устройства подавления выбросов в атмосферу, как правило, требуют установки вентиляторов перед дымоходом. Вторичные зоны сжигания в мусоросжигателях ТГО представляют собой камеры, соединяющиеся с камерами первичного горения ТГО, но разграничение зон горения редко бывает четким. Вторичные камеры служат для улучшения степени сгорания.

Существует два типа стенок печи: огнеупорные и охлаждаемые водой. Более старые мусоросжигатели, используемые в США, практически все имеют изнутри огнеупорную облицовку, поскольку раньше не уделяли особого внимания подавлению выбросов и выяснению причин, обусловливающих повышенный выброс. Не уделялось также достаточного внимания конструкциям теплообменников (исключение составляют мусоросжигатели, расположенные в наиболее индустриально развитых районах страны). Водяное охлаждение стенок достигается размещением в них трубок из конструкционной стали, по которым циркулирует вода. Благодаря теплообмену между водой в трубках и нагретыми стенками обеспечивается создание пара и понижается температура в печи. Количество избыточного воздуха, необходимого для охлаждения печи, таким образом, существенно уменьшается, и исключается необходимость в охлаждении дымовых газов. Количество воздуха, которое необходимо вводить в мусо-

росжигающие печи, является главным фактором, определяющим размер оборудования. При использовании мусоросжигателей без водяного охлаждения для поддержания нормального режима в зоне горения требуется в два-три раза больше воздуха, чем это определяется теоретическими расчетами с учетом полного сгорания ТГО, или 6,4—9,6 т воздуха на 1 т сжигаемых отходов. Чтобы понизить потребность в используемом воздухе, необходимо либо отводить тепло из зоны горения, как это делается в печах с водяным охлаждением, либо работать при высоких температурах, когда зола находится в расплавленном виде. Однако к настоящему времени процесс ошлакования для непиролитических мусоросжигателей ТГО недостаточно разработан.

Кроме рассмотренных выше мусоросжигателей, предназначенных для сжигания ТГО в крупных масштабах, существует еще несколько представляющих интерес систем.

Одна из мусоросжигающих печей является модификацией печи с водяным охлаждением (используется в г. Гамильтоне, Онтарио). Твердые отходы насыпают на дно котлована (котлован имеет конвейер, на котором мусор располагается слоем толщиной 1,2 м), откуда их направляют на измельчение (предварительно вручную отсортировывают отходы, которые с трудом измельчаются, — тряпки, матрацы, обрывки материи и т. д.). Такая схема позволяет исключить необходимость в подъемном кране. Измельченные материалы транспортируются в бункер, откуда переправляются в печь. Согласно публикациям, примерно 60 % измельченного материала сгорает в воздухе во взвешенном состоянии, несгоревшая часть остается догорать на перемещающейся колосниковой решетке.

Для печей другого типа, используемых в Хемпстеде, штат Нью-Йорк, необходима предварительная обработка ТГО перед сжиганием: гидропульпирование, или измельчение твердых отходов в жидком растворе, из которого извлекается твердая фракция, содержащая черные и цветные металлы, стекло. Затем при помощи магнита отделяют черные металлы. После этого отделяют алюминий, а оставшееся стекло отсортировывают по цвету. Легкая фракция проходит через экстрактор, где содержание влаги в ней понижается до 45 %, и подается в бункер, откуда пневматически поставляется на два воздушных распылителя топки печи с водяным охлаждением (такие печи используют также в лесной промышленности), при этом приблизительно 50 % материала сжигается во взвешенном состоянии.

В системе Торракса происходит процесс пиролитического шлакования. Центральное место в системе занимает газификатор, или шахтная печь. Печь работает по принципу противотока: в верхней части печи отходы высушиваются газами, а затем опускаются вниз, нагреваются и пиролизуются. Пиролитический газ имеет много составляющих, наиболее важные из них — это водород, оксид углерода и метан. Пиролитический углерод, оставшийся

после пиролиза отходов, полностью сгорает в горне печи. Несгоревшие инертные остатки образуют шлаки, которые удаляют. Предварительно подогретый воздух с добавочным топливом подается в горн через фурму. Этот воздух поддерживает горение в горне. Аналогичная система, мало используемая в настоящее время из-за своей неэкономичности, — это конвертор Пурокса. Отличие процессов, которые там происходят, состоит в том, что вместо чистого воздуха для поддержания горения подается кислород и отходы представляют собой куски грунта, из которых извлекают черные металлы. Газы, выходящие из конвертора Пурокса, свободны от масляного тумана и избытка водяных паров, поскольку их пропускают через рециркулированный мокрый скруббер и электрофильтр. Различные углеводороды и другие примеси в твердом или жидком виде выделяются в мокром скруббере и направляются в печи для уничтожения. Чистый продукт, выделенный скруббером, освобождают от органических примесей и сливают в канализацию.

1.3. Основные концепции сжигания твердых городских отходов: крупные системы

Наиболее важные элементы, содержащиеся в ТГО и подлежащие сжиганию, — это углерод, водород, а также сера, хлор и азот, в количествах меньших, но значительных. В результате эффективного сжигания углерод, содержащийся в ТГО, переходит в диоксид углерода, а водород — в воду. Сера превращается в оксиды серы (преимущественно в SO_2), некоторое количество азота превращается в оксиды азота, а хлорорганические вещества переходят в хлористый водород. Последний, а также аэрозоли составляют основную долю воздушных загрязнителей, исходящих при сжигании ТГО.

Процесс сжигания мусора можно разделить на три стадии, каждая из которых происходит в различных частях печи.

Первая стадия. Тепло от процесса горения используется для удаления влаги с поверхности и из внутренних областей ТГО.

Вторая стадия. ТГО длительно нагревается, при этом происходит пиролиз.

Третья стадия. Кислород воздуха реагирует как с горючими материалами твердых городских отходов, так и с газами, которые выделяются при пиролизе ТГО, при этом высвобождается большое количество тепла. При правильном конструировании мусоросжигателя на каждой стадии должны быть обеспечены оптимальные время, температура и турбулентность. Только при этом гарантируется такое насыщение кислородом горючих материалов, при котором происходит их достаточно полное сгорание. Это же относится к уничтожению шлама, образующегося в результате очистки сточных вод, и к промышленным отходам, что

будет обсуждено в последующих подразделах. Любая установка, для которой эти параметры не оптимальны, может давать выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, а также вызывать другие проблемы.

Время сгорания определяется конструкцией мусоросжигающих печей через объем камеры сгорания. Этот объем должен быть таким, чтобы поток газа оставался в нем в течение времени, необходимого для полного сгорания ТГО, а также для вывода выделенных при пиролизе газов.

Температура — наиболее важный из перечисленных параметров, поскольку тепло используется для поддержания горения. Во многих случаях для того, чтобы тепла было достаточно, используют дополнительное топливо для предварительного подогрева мусоросжигающей печи или для поддержания горения очень влажных материалов, обладающих довольно низкой теплотой сгорания. Температура сгорания 890 °С обеспечивает образование достаточно стерильного остатка. Выбрасываемые газы при этой температуре в камере будут свободны от неприятного запаха при правильной конструкции печи, и эксплуатация ее будет происходить без превышения скорости подачи топлива.

В некоторых установках необходимая турбулентность обеспечивается установкой перегородок или применением других конструктивных мер. К турбулентности приводит изменение направления (из-за присутствия перегородок) потока, увеличение или уменьшение его скорости (из-за сужений или расширений), в результате чего происходит перемешивание продуктов сгорания с воздухом (кислородом), необходимым для горения. В тех случаях, когда турбулизация не предусмотрена конструкцией, будет наблюдаться разделение или расслоение газов. При этих условиях некоторые газы будут проходить через мусоросжигающие печи, не участвуя в процессе горения. Поскольку ТГО — существенно неоднородный материал, необходимо учитывать эти особенности.

Воздух, вводимый в мусоросжигающие печи, выполняет несколько важных функций. Он поставляет кислород, необходимый для горения, переносит продукты сгорания и удаляет воду из мусоросжигающей печи, способствует возникновению турбулентности в печи, и охлаждает жизненно важные ее элементы; наконец, воздух и отходящие дымовые газы поглощают тепло реакций горения и отводят его из зоны горения. В мусоросжигающие печи воздух вводят с избытком, чтобы гарантировать полное сгорание и контролировать температуру мусоросжигателя. Потребности в избыточном воздухе зависят от содержания влаги в ТГО: чем больше влаги в отходах, тем меньше требуется избыточного воздуха. Многие мусоросжигающие печи спроектированы таким образом, чтобы температура эксплуатации составляла 1000 °С: при этой температуре устраняется запах (минимальная температура, при которой это происходит при прочих оптимальных условиях, 830 °С), а также предохраняется от разрушения об-

лицовочная огнеупорная плитка (как правило, растрескивание огнеупорных материалов начинается при 1110 °С). Типичные отходы горят при 1000 °С, если избыток воздуха около 135 %. Если избыток воздуха больше, то в мусоросжигающей печи устанавливается более низкая температура.

1.4. Небольшие системы для сжигания твердых городских отходов

Мусоросжигатели с контролируемым (минимальным) количеством подаваемого воздуха и производительностью меньше 50 т/сут изготовляют на заводе и поставляют к месту работы в виде законченной системы. Для сжигания городских отходов мусоросжигатели устанавливают в виде идентичных модулей, благодаря чему достигается желаемая мощность установки. В нормальных условиях ТГО могут быть сожжены в мусоросжигающих печах без предварительной подготовки (например, без измельчения). Загружают эти печи отдельными партиями с 24-ч циклом. Длительность загрузки составляет 7—8 ч, затем производят сжигание с использованием дополнительного топлива в течение приблизительно 3 ч, после этого в течение ночи печь остывает. Остаток несгоревших веществ в виде золы оператор извлекает каждое утро перед тем, как начать новый 24-ч цикл.

Конструкция этих установок основана на фиксировании подачи воздуха. Для процесса сжигания используют две теплоизолированные, выложенные огнеупорным материалом, камеры — «первичную» и «вторичную». Для вывода газообразных продуктов сгорания в атмосферу используют трубу, облицованную огнеупорным материалом. ТГО загружают непосредственно в первичную камеру, где и происходит сжигание. Как только устанавливаются заданные температурный и временной режимы, подача дополнительного топлива в первичную камеру сгорания автоматически прекращается (в качестве дополнительного топлива используют либо природный газ, либо нефтепродукты, либо пропан).

В первичную камеру подается небольшое количество воздуха (количество кислорода недостаточно для полного сгорания отходов). Скорость потока остается невысокой, чтобы минимизировать унос частиц потоком газов. Этот газ, содержащий значительное количество несгоревшего топлива, вводят во вторичную камеру через зону турбулизации воздушного потока, где продолжается процесс горения. Во вторичной камере сгорания поддерживается избыток воздуха, чтобы обеспечить дальнейшее окисление горючих материалов в газе. Продукты сгорания из второй камеры проходят в дымовую трубу через секцию, куда подается свежий воздух. Такое дополнительное разбавление необходимо для охлаждения горячих газов и продуктов сгорания перед тем, как они выйдут из системы. В первичной камере, кроме того, применяют систему распыления воды для более точного поддержания необходимой температуры. При эксплуатации установки

поддерживают в ней несколько пониженное давление, что гарантирует подсос газа в систему в случае небольшой разгерметизации.

В газовых выбросах мусоросжигательных печей с фиксированной подачей воздуха существенно снижается концентрация аэрозолей, в том числе металлов, вследствие повышенной температуры во вторичной камере благодаря использованию дополнительного топлива; при этом не применяют механических систем или устройств улавливания загрязнений. Следовательно, системы преобразования энергии, которые разработаны для использования в сочетании с этими мусоросжигательными печами, используют поток горячего газа, выходящего из камеры догорания, как источник тепла для котла, совмещенного с мусоросжигателем.

Что же касается мусоросжигательных печей, применяемых в жилых домах, то они, как правило, представляют собой либо одно-, либо двухкамерные конструкции с неподвижной колосниковой решеткой. В основной камере используется большое количество подпламенного и надпламенного воздуха; во второй камере, если таковая имеется, применяется дополнительное топливо и производится дожигание. Дымовые газы иногда очищают в мокром скруббере.

1.5. Нормативы на загрязняющие вещества, выбрасываемые мусоросжигателями ТГО

На устройства по термической обработке сжигаемых отходов с содержанием более 50 % ТГО, изготовленные после 23 декабря 1971 г. и имеющие производительность более 50 т/сут в расчете на твердые отходы, распространены федеральные нормативы, регламентирующие выброс аэрозолей. Эти нормативы запрещают выбросы в атмосферу, если концентрация аэрозолей в дымовых газах превышает 0,184 г/м^3 при 21 °С и давлении 1 ат в пересчете на сухой поток при объемной доле диоксида углерода 12 % и двухчасовом временном усреднении. Выбросы частиц следует измерять в соответствии с установленным Агентством по охране окружающей среды США Методом 5 «Определение выбросов частиц из стационарных источников» (Стандарты EPA NSPS, 36 FR 24 880 ff, 23 декабря 1971 г.); при использовании этих методов аэрозоли улавливаются только при «сухом захвате». Туда же включены требования на регистрацию скорости горения, продолжительность эксплуатации и все измерения выбросов аэрозолей, которые выполнены.

На уровне штатов существуют аналогичные нормативы для новых и действующих установок, однако предельно допустимые концентрации, определение понятия «аэрозоля» [1], а также методы

[1] С целью стандартизации качества воздуха под термином «аэрозоль» понимают материальный объект, содержащийся в воздухе, который может быть отфильтрован из воздуха и остаться на фильтре при температуре окружающей среды от 15 до 35 °С.

улавливания аэрозолей могут существенно различаться. В штате Мэриленд, например, для аэрозолей установлена ПДК в отходящих газах, равная 0,185 г/м³ при 12 % CO_2. Кроме того, нормативы штата могут запрещать видимые выбросы аэрозолей. Эти нормативы могут регламентировать особые характеристики, например мутность (обычно 20 %) или эквивалентную плотность дыма (например, по карте Рингельманна № 1), или запретить все визуально наблюдаемые выбросы.

Кроме нормативов, основанных на оценке концентрации загрязняющих веществ или объема выбросов из печей для сжигания отходов и визуальном определении мощности выбросов, допустимые концентрации аэрозолей в выбросах зависят от чистоты воздуха в районе, на который воздействуют выбросы из мусоросжигателей. Поправки 1970 г. к Закону о чистом воздухе требуют от Агентства по охране окружающей среды (АООС) установить два уровня стандартов на качество окружающего воздуха: первичные стандарты направлены на защиту здоровья человека; вторичные, более строгие, — на защиту благосостояния населения (т. е. призваны предотвратить ущерб, который может быть причинен урожаю сельскохозяйственных культур, домашним животным, зданиям и т. д.). АООС выпустило первичные и вторичные стандарты для семи наиболее важных загрязнений воздуха: оксидов серы (SO_x), аэрозолей, оксида углерода (CO), углеводородов, оксидов азота (NO_x), озона и свинца. Требования этих стандартов приведены в табл. 1 и 2.

Хотя эти нормативы неспецифичны для мусоросжигателей, тем не менее их нельзя превышать, так как до сих пор не существует достаточно эффективного улавливания на новых и действующих установках. Требования вторичных стандартов должны быть достигнуты в течение неоговоренного «разумного» периода времени.

Другим фактором является критерий на «основные» источники. Это ограничение требует, чтобы для любого «основного» источника, который хотят построить в грязном округе, должен быть найден способ улучшить качество воздуха в этом округе. «Основ-

ТАБЛИЦА 1

НАЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ
НА ВЫБРОС АЭРОЗОЛЕЙ, мкг/м³ [15]

Первичные стандарты	Вторичные стандарты
а. 75 мкг/м³, среднее геометрическое в течение года б. 260 мкг/м³, максимальная концентрация в течение 24 ч не должна превышаться чаще, чем один раз в год	а. 60 мкг/м³, среднее геометрическое за год (для руководства при оценке планов внедрения, направленных на достижение 24-ч стандарта) б. 150 мкг/м³, максимальная концентрация в течение 24 ч не должна превышаться чаще, чем один раз в год

ТАБЛИЦА 2

ПЕРВИЧНЫЕ (I) И ВТОРИЧНЫЕ (II) ФЕДЕРАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ ДЛЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ [15]

	I	II
Оксид углерода	а. 10 мг/м³ (9 млн$^{-1}$) — максимальная концентрация в течение 8 ч	Тот же, что и первичный
	б. 40 мг/м³ (35 млн$^{-1}$) — максимальная концентрация в течение 1 ч	То же
Углеводороды	160 мкг/м³ (0,24 млн$^{-1}$) — максимальная концентрация в течение 3 ч (6—9 ч до полудня)	»
Озон	235 мкг/м³ (0,12 млн$^{-1}$)	»
Оксиды серы (такие, как SO_2)	а. 80 мкг/м³ (0,03 млн$^{-1}$) — среднее арифметическое за год	1300 мкг/м³ (0,5 млн$^{-1}$) — максимальная концентрация в течение 3 ч
	б. 365 мкг/м³ (0,14 млн$^{-1}$) — максимальная концентрация в течение 24 ч (не чаще одного раза в год)	То же
Диоксид азота	100 мкг/м³ (0,05 млн$^{-1}$) — среднее арифметическое значение за год	Тот же, что и первичный
Свинец	1,5 мкг/м³, максимальное значение среднего арифметического, если усреднение проводилось за один календарный квартал	То же

ные» источники определяются уровнями выбросов, указанными ниже, т/год:

Аэрозоли	90,7	Углеводороды, за вычетом метана (органика)	90,7
Оксиды серы	90,7		
Оксиды азота	90,7	Оксид углерода	907

Полагают, что мусоросжигающие печи подпадают под определение основного источника по выбросам озона и оксида углерода.

В настоящее время не существует официальных нормативов, ограничивающих выбросы ртути из печей для сжигания ТГО, однако АООС созданы национальные стандарты на выброс ртути для оборудования, предназначенного для термической обработки сточных вод. Это ограничение составляет 3200 г/сут. Но даже при максимальной мощности мусоросжигательных печей при обработке ТГО выбрасывается только 1530 г/сут, что меньше, чем установлено нормативом.

Пока не существует и единого национального норматива на выбросы из небольших печей для сжигания ТГО. Потенциаль-

ными нежелательными выбросами из них могут быть запахи, вредные газы, а также аэрозоли. Выбросы запаха можно легко устранить, если производить сжигание при достаточно высоких температурах, например в интервале 890—1000 °С. Современные мусоросжигательные печи малого масштаба редко создают избыточное количество загрязняющих газообразных выбросов, и, как правило, не возникает проблем, связанных с превышением требований стандартов на газовые составляющие выбросов. Основная проблема, связанная с мелкомасштабными мусоросжигающими печами, состоит в превышении выбросов аэрозолей. Нормативы на выбросы аэрозолей из мусоросжигательных печей попадают в одну из двух следующих категорий:

1. Требования налагаются АООС на все установки, которые принадлежат федеральным властям или финансируются ими независимо от расположения этих установок.

2. Требования, налагаемые администрацией штатов или местными властями на все установки, отличные от тех, которые принадлежат федеральной администрации.

Следует заметить, что нормативы штата или местной администрации на определенное оборудование, принадлежащее федеральной администрации, имеют приоритет, если они более строги, чем нормативы АООС. Нормативы АООС для мелкомасштабных мусоросжигающих печей содержат стандарты как на видимые дымовые выбросы, так и на концентрацию аэрозоля. Ниже приведены нормативы, принятые Управлением по делам ветеранов войны (США), причем эти нормативы более строгие, чем любые другие, принятые федеральной администрацией.

Нормативы АООС и Управления ветеранов (УВ) на выбросы небольших мусоросжигающих печей [15]:

АООС	УВ
Нормативы на видимый дым	
За исключением периода запуска и загрузки топлива, видимые дымовые выбросы в атмосферу не должны превышать плотность карты № 1 по шкале Рингельманна или должны соответствовать руководству по проверке дымовых загрязнений службой здравоохранения	Видимые дымовые выбросы не должны превышать карту № 0 по шкале Рингельманна или карту № 1 в течение 3 мин во время любого часа работы
Нормативы на аэрозоли	
а. Мусоросжигающие печи со скоростью сжигания, равной или более 91 кг/ч, не должны выбрасывать аэрозолей более 0,41 г/м³ в отработанном сухом газе с поправкой на 12 %-ное содержание CO_2, а также выбрасываемый дым не должен содержать частицы размером более 60 мкм	Выбросы в виде аэрозолей не должны превышать 0,23 г/м³ с поправкой на 12 %-ное содержание CO_2 при сжигании отходов службы здравоохранения или эквивалентных отходов и 0,46 г/м³ при сжигании отходов 4-го типа при той же методике измерений
б. Мусоросжигающие печи, мощность которых менее 91 кг/ч, не должны	Кроме этого, УВ нормативы на выбросы должны выполняться без очистки

выбрасывать в окружающий воздух более 0,69 г аэрозолей на кубический метр сухого отработанного газа с учетом коррекции на 12 %-ное содержание CO_2

в скрубберах. Как и в случае нормативов АООС, если местные нормативы или нормативы штата более жесткие, то должны выполняться последние

В масштабе всей страны, как и в случае крупных мусоросжигающих печей, можно наблюдать существенную разницу в ограничениях на выбросы как для различных штатов, так и для различных местностей. Кроме того, существует большое разнообразие методов контроля выбросов различных источников загрязняющих веществ. Некоторые методики предписывают, чтобы выброс аэрозолей определяли либо на основе 12 %-ной концентрации CO_2, либо на основе отношения общей массы выброшенных в атмосферу аэрозолей к общей массе отходов. Наиболее часто применяемые ограничения следующие: 0,46 и 0,23 г/м^3 сухого дымового газа, скорректированного на 12 %-ное содержание CO_2, а также 0,2 и 0,1 кг аэрозолей на 100 кг сжигаемых отходов. Точный перевод единицы «килограмм на 100 кг» сжигаемых отходов в грамм на кубический метр при 12 %-ном содержании CO_2 зависит от состава отходов, а также от эксплуатационных условий и режима работы мусоросжигающей печи. Если воспользоваться приведенными в табл. 3 коэффициентами перевода одних единиц в другие, то получим: 0,2 кг/100 кг = 0,488 г/м^3 и 0,1 кг/100 кг = 0,244 г/м^3 при 12 %-ном содержании CO_2. Коэффициенты основаны на представительном наборе данных, полученных при наиболее общих эксплуатационных условиях и наиболее распространенном составе отходов; эти данные типичны для твердых городских отходов. Мелкомасштабные мусоро-

ТАБЛИЦА 3

ПРИБЛИЗИТЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫХОДА АЭРОЗОЛЯ ПРИ СЖИГАНИИ ТВЕРДЫХ ГОРОДСКИХ ОТХОДОВ [20]

	кг/т отходов	кг/1000 кг отработанного газа при 50 %-ном избытке воздуха	кг/1000 кг *1 отработанного газа при 12 %-ном содержании CO_2	г/м^3 при нормальных условиях и 7 %-ном содержании CO_2
кг/тонну отходов . .	1	0,045	0,05	0,034
кг/1000 кг отработанного газа при 50 %-ном избытке воздуха	22,22	1	1,12	0,74
кг/1000 кг отработанного газа при 12 %-ном содержании CO_2	20,0	0,89	1	0,66
г/м^3 при нормальных условиях при 7 %-ном содержании CO_2 *2	29,4	1,36	1,53	1

*1 При 20 °С и давлении 0,1 МПа.
*2 При 0° С и давлении 0,1 МПа.

сжигающие печи, у которых выброс аэрозолей меньше 0,46 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2, будут удовлетворять ограничениям на выброс в 21 штате; те печи, у которых выброс меньше 0,23 г/м³ при 12 % CO_2, будут удовлетворять ограничениям на выброс уже в 32 штатах. Однако ограничения на выброс довольно быстро меняются, и учреждения, которые ведают контролем чистоты воздуха в штате, должны обеспечивать текущей информацией всех потребителей, когда в этом возникает необходимость.

1.6. Выбросы аэрозолей: крупные мусоросжигающие печи

В настоящее время не все газовые выбросы мусоросжигающих печей привлекают одинаковое внимание. Пожалуй, наиболее сильно беспокоят выбросы аэрозолей. Эти выбросы измеряют в различных единицах, из которых наиболее широко известна такая единица, как «килограмм на тонну», при этом в тоннах измеряют количество сжигаемых отходов. Однако часто регламентирующие документы составлены так, чтобы ограничить концентрации аэрозолей в выбросах, при этом применяют специальные величины, связанные с эксплуатационным режимом мусоросжигающих печей. Рассчитывают количество воздуха, который в конечном итоге будет содержать 12 % CO_2, исключая вклад от сжигания дополнительного топлива, если его применяли; считают, что в дымовых газах влага отсутствует. Кроме этого, применяют и другие единицы. Для быстрого и не очень точного определения коэффициентов перехода достаточно использовать данные, приведенные в табл. 3.

Выбросы аэрозолей в отсутствие улавливания зависят от конструкции и режима эксплуатации оборудования, а также от природы самих отходов. В среднем они составляют от 8,5 до 17,5 кг/т. При этом следует заметить, что если выбросы аэрозолей из печей с водяным охлаждением стенок будут аналогичны выбросам из печей с огнеупорными облицовочными покрытиями в случае расчетов на 1 т сжигаемого топлива, то в случае расчетов на основе измерения концентраций при равных условиях выбросы из первых печей будут значительно выше, поскольку там существенно ниже воздушные потоки. Перечислим наиболее существенные параметры: содержание золы в ТГО, подпламенные и надпламенные потоки воздуха, скорость горения, температура печи, встряхивание колосниковой решетки, конструкция камеры сгорания. Принято считать, что за образование выбросов частиц ответственны три основных процесса:

1) механическое увлечение частиц из горящего слоя;
2) крекинг, или пиролиз газов;
3) испарение солей металлов или оксидов.

Первый процесс типичен для отходов с высоким содержанием высокодисперсной золы, а также при высоких скоростях надпламенного воздуха или при действии других факторов, обуслов-

ливающих большие скорости газовых потоков в горящем слое. Второй процесс преобладает в тех случаях, когда отходы содержат легкоиспаряющиеся вещества, которые образуют при пиролизе газы с высоким содержанием углерода, и когда в камере сгорания не допускается выгорание частиц кокса, образовавшихся при крекинге легколетучих веществ. Третий процесс преобладает в тех случаях, когда отходы содержат большое количество металлов, образующих летучие оксиды, а горение происходит при высоких температурах.

Состав аэрозолей в выбросах зависит от конструкции мусоросжигающей печи ТГО, а также от режима ее эксплуатации, и, кроме того, от состава золы отходов. Если в конструкции печи допущены просчеты или она эксплуатируется не по правилам, то она может стать источником выброса углеродных частиц (сажи), при этом неорганическая (минеральная зола) будет составлять существенную долю в продуктах сгорания. Как правило, аэрозоли содержат от 6 до 40 % горючих веществ. В табл. 4 приведено содержание неорганических веществ в золе в пробах и для старых печей со стенками, выложенными огнеупорными материалами, и для более новых печей со стенками, охлаждаемыми водой. Однако по составу аэрозольные частицы, которые выбрасываются вместе с продуктами сгорания, отличаются от частиц собранной летучей золы (табл. 5). Таким образом, вклад мусоросжигательных печей ТГО в городские аэрозоли надо оценивать, учитывая элементный состав выбрасываемых частиц, а не основываться только на анализе летучей золы. В табл. 6 приведен анализ двух проб аэрозолей. Одна взята из мусоросжигающей печи, которая оборудована достаточно хорошей системой очистки (механические сепараторы и электрофильтр), а другая — из печи с несовершенной системой очистки (только система разбрызгивания воды). Установлено, что мелкие частицы преимущественно содержат Na, Cs, Cl, Br, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W и Pb. Массовая доля этих элементов, как правило, составляет до 75 % при размере частиц меньше 2 мкм. В более крупных частицах содержатся другие элементы: Ca, Al, Ti, Sc и La, и в мелких, и в крупных частицах имеются V, Cr, Mn, Fe, Co и Se. Мусоросжигающие печи могут быть основным источником выброса Zn, Cd и Sb, а также значительного выброса Ag, Sn и In в атмосферу. Несмотря на то что содержание свинца в сжигаемых ТГО довольно высокое, в атмосферу его попадает много меньше, чем от сжигания этилированного бензина. То же самое относится и к брому. Обычно морские аэрозоли и этилированный бензин рассматривают как основные источники выброса хлора в атмосферу. Значительное его количество выбрасывается также вместе с аэрозолями при сжигании ТГО в мусоросжигающих печах; в газовой фазе его содержание может быть существенно выше.

Для пылеуловителей наиболее существенными параметрами являются распределение частиц по размерам и относительная

ТАБЛИЦА 4

КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЕ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ТГО. КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫРАЖЕНЫ В мкг/г, ЕСЛИ НЕ УКАЗАНЫ % [14, 23]

Элемент	Вашингтон, округ Колумбия *1	Александрия, штат Виргиния *1	Брейнтри, штат Миннесота *2	Гамильтон, Онтарио *2
K, %	—	—	1,0	8,3
Si, %	—	—	1,0	5,9
Ca, %	5,0	4,3	0,8	4,8
Na, %	1,5	1,5	0,6	4,2
Al, %	13,5	10,9	0,9	3,4
Zn, %	2,4	1,1	1,0	2,7
Fe, %	2,5	5,2	0,4	1,0
Pb, %	—	0,4	1,0	0,6
Ti, %	2,9	3,2	0,6	0,4
Mg, %	1,3	1,3	0,4	0,1
Cd	185	42	1100	1400
Mn	2100	4300	770	1200
B	—	—	120	110
Sn	2400	1430	4400	1100
Cu	950	980	1800	700
Ni	—	740	—	670
Cr	780	1330	270	600
Hg	—	—	—	300
Sr	280	610	970	120
Ba	3200	2800	540	50
Mo	—	—	43	40
Zr	—	—	31	30
Sb	580	270	1000	30
Bi	—	—	1900	30
V	140	135	39	20
Co	27	35	38	10
Ag	220	85	165	10
Ga	—	—	38	10
As	59	40	120	10
P	—	—	4400	—

*1 Печь, выложенная огнеупором.
*2 Печь с охлаждаемыми водой стенками.

ТАБЛИЦА 5

СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЕ И В АЭРОЗОЛЯХ, ВЫБРАСЫВАЕМЫХ ИЗ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТГО [14]

	Александрия, штат Виргиния *1		Вашингтон, округ Колумбия *2	
	зола	аэрозоли	зола	аэрозоли
Zn, %	1,1	12,0	2,4	14,0
Ag, мкг/г	85	390	220	1000
Cd, мкг/г	42	1100	185	1900
In, мкг/г	0,7	6,5	1,0	3,6
Sn, %	0,14	1,07	0,24	1,08
Pb, %	0,4	9,7	7,8	6,7

*1 Использована система разбрызгивания воды.
*2 Механический сепаратор и электрофильтр.

ТАБЛИЦА 6

КОНЦЕНТРАЦИИ (мкг/г) НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В АЭРОЗОЛЯХ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ТГО [14]

Элемент	*A* *1	*B* *2	Элемент	*A* *1	*B* *2
Na, %	9,8±2,8	6,5±1,3	As	210±100	310±160
Cs	3,1±1,7	5,5±2,2	Se	32±21	39±29
Mg, %	0,68±0,25	0,36±0,07	Ag	390±360	1000±800
Ca, %	2,3±1,1	1,1±0,3	Cd	1100 400	1900±700
Sr	<1000	<1000	In	6,5±5,4	3,6±0,7
Ba	890±570	990±410	Sn, %	1,07±0,15	1,08±0,11
Cl, %	20±5	14±3	Sb	2400±2400	2400±1100
Br	2600±140	920±520	La	3,8±2,6	4,3±1,1
I	<100	~40	Ce	11±9	18±2
Al, %	1,6±0,8	2,1±1,0	Sm	~0,8	0,62±0,15
Sc	1,0±0,8	1,6±0,4	Eu	~0,5	<0,3
Ti, %	0,29±0,14	0,36±0,20	Lu	<0,2	~1
V	22±12	40±20	Yb	~2	~0,2
Cr	490±350	870±370	Th	1,8±1,4	~3
Mn	1500±1400	410±110	Hf	0,96±0,57	~1
Fe, %	0,90±0,33	0,71±0,14	Ta	<1	~4
Co	12±7	5,4±2,5	W	17±11	22±8
Ni	200±80	170±70	Au	0,77±0,71	0,70±0,06
Cu	2000±1200	1500±500	Pb, %	9,7±2,6	7,8±1,1
Zn, %	12±6	14±5			

*1 *A* — система разбрызгивания воды.
*2 *B* — механический сепаратор и электрофильтр.

плотность этих частиц. Улавливание более мелких частиц требует более сложного и более дорогого оборудования, чтобы обеспечить выполнение норматива на ограничение выброса. В табл. 7 приведены данные о размерах частиц и их свойствах. Отбор частиц производили между камерой сгорания и газоочистной системой. Данные приведены для трех мусоросжигающих печей с камерой сгорания, выложенной огнеупорным материалом (ряды 1, 2 и 3), и для двух современных мусоросжигающих печей со стенками, охлаждаемыми водой (ряды 4 и 5). Существенных различий в данных о распределении частиц по размерам для печей обоих типов нет. Однако общий объем выбросов аэрозолей и общее их распределение по размерам изменяются в широком диапазоне. Следует отметить, что большая часть факторов, воздействующих на общий выброс аэрозолей, оказывает такое же влияние и на их размер.

Для электрофильтра, который часто используют в современных мусоросжигающих печах для улавливания частиц, очень важное значение имеет электрическое сопротивление. При высоком электрическом сопротивлении частиц падает эффективность их улавливания, а в случае низкого электрического сопротивления возможен унос осажденных частиц с газовым потоком. Электрическое сопротивление зависит от природы самих частиц, а также от

ТАБЛИЦА 7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ, ВЫБРАСЫВАЕМЫХ МУСОРОСЖИГАЮЩИМИ ПЕЧАМИ [3, 29]

	Тип камеры сгорания				
	огнеупорный материал			охлаждение водой	
	1	2	3	4	5
Плотность, г/см³	2,65	2,70	3,77	—	—
Плотность сплошного вещества, г/см³	—	0,499	0,152	—	—
Массовая доля потерь на воспламенение при 750 °С, %	18,5	8,15	30,4	—	—
Массовая доля (%) фракций, мкм:					
0,3	—	—	—	14,6	12,0
2	13,5	14,6	23,5	23,9	42,2
4	16,0	19,2	30,0	26,7	55,6
6	19,0	22,3	33,7	30,4	64,0
8	21,0	24,8	36,3	34,9	70,0
10	23,0	26,8	38,1	39,2	76,3
15	25,0	31,1	42,1	—	87,2
20	27,5	34,6	45,0	—	—
30	30,0	40,4	50,0	—	—
Объем выбросов аэрозолей, кг/т отходов	6,2	12,6	4,6	13,8	5,7
Объем выбросов аэрозолей, кг/ч	70,8	109	20,9	188	27
То же, г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2	1,26	1,58	0,87	3,34	0,82
Производительность мусоросжигающей печи, т/сут	227	227	110	330	110

состава и температуры газового потока, в котором они находятся. Присутствие в газовом потоке влаги и даже низких концентраций таких химических веществ, как триоксид серы или аммиак, может существенно повлиять на электрическое сопротивление осадка частиц и, следовательно, на эффективность работы электрофильтра. Поскольку электрическое сопротивление слоя частиц, зависящее от температурного режима работы электрофильтра, изменяется с изменением состава сжигаемых отходов, то очевидно, что для получения осадка с требуемым сопротивлением (от 10^6 до $2 \cdot 10^{10}$ Ом·см), необходимо правильно выбрать этот температурный режим.

1.7. Газовые выбросы: крупные мусоросжигающие печи

Дымовые выбросы из мусоросжигающих печей ТГО состоят в основном из относительно безвредных газообразных продуктов сгорания: диоксида углерода и воды, не полностью прореагировавшего кислорода и инертного азота из используемого для сжигания воздуха. Абсолютные и относительные количества каждой из этих газовых составляющих в первую очередь зависят от состава отходов, избыточного количества используемого воздуха, выходящего через дымоход и места утечки, и количества

воды и (или) воздуха, используемых для охлаждения дымовых газов и их очистки. Как правило, эти газы редко имеют значение, за исключением тех случаев, когда избыток их приводит к возникновению шлейфов водяного пара, а также, когда существуют определенные ограничения на состав отходящих газов (например, объемная доля CO_2 и O_2 в выбросах 12 и 7 % соответственно). Образование шлейфов водяного пара, связанных с присутствием воды в дымовых выбросах, не регламентируется, однако относительно них имеются чисто практические соображения, поскольку возможно обледенение вблизи дорог и зданий, образование тумана над дорогами. Кроме того, шлейфы тумана оказывают неблагоприятное психологическое воздействие, связанное с визуальной видимостью выброса. Это требует хотя бы минимального нормирования содержания воды в выбросах. В табл. 8 приведены типичные составы газовых выбросов для нескольких типов мусоросжигательных печей.

Неполное сгорание может в результате привести к выбросам оксида углерода, углеводородов, продуктов окисления углеводородов и других сложных соединений. Некоторые из этих выбросов могут иметь неприятный запах, что характерно для более старых технологий мусоросжигания. Обработка и хранение ТГО, а также утечки из печи сжигания, которые могут быть обнаружены в непосредственной близости к зоне обработки, а также в близлежащих жилых и промышленных кварталах, могут служить источниками запахов. В табл. 9 приведены результаты некоторых измерений, выполненных на старых мусоросжигательных печах,

ТАБЛИЦА 8

СОСТАВ ГАЗА ДЛЯ ОТДЕЛЬНЫХ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ С ОГНЕУПОРНЫМИ СТЕНКАМИ И СТЕНКАМИ, ОХЛАЖДАЕМЫМИ ВОДОЙ [3, 6, 12, 23, 28]

	Мусоросжигающие печи *				
	1	2	3	4	5
Теплота сгорания отходов, ккал/кг	2915	2422	2722	2440	—
Скорость горения отходов, т/ч	12,3	15,1	13,7	4,4	8,3
Избыток воздуха, %	—	71,7	84	400	180
Температура отработанных дымовых газов, °С	132	211	221	198	67
Объемная доля сухого газа и воды, %:					
CO_2	8,6	10,5	10,4	4,2	4,8
O_2	11,5	9,0	9,5	16,1	13,0
N_2	79,9	80,5	80,1	—	82,2
H_2O	13,4	13,3	—	6,3	28,4
Поток, $м^3$/мин	2740	2372	—	996	2094

* 1, 2, 3 и 4 — печи с охлаждаемыми стенками; 5 — печь с огнеупорными стенками. В печи 1 используют в качестве топлива измельченный материал отходов в твердом виде.

ТАБЛИЦА 9

ВЫБРОСЫ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПРИ СЖИГАНИИ ТГО В МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ («ТИПИЧНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ ДАНЫ В СКОБКАХ) [3, 5, 6, 12, 13, 23]

Составляющие, млн$^{-1}$	Огнеупорное покрытие стен	Водяное охлаждение стен
Оксид углерода	0—3000 (440)	0—501 (209)
Углеводороды	0—240 (30)	9—1250 (358)
Продукты окисления углеводородов:		
альдегиды	0,3—9,2 (5,3)	0,4—21 (9)
органические кислоты	0,1—1,6 (1,1)	6—19 (13)

где очистка газов производится с помощью скрубберов или камер разбрызгивания, а также на двух современных печах со стенками, охлаждаемыми водой. Как видно, мокрыми способами очистки можно извлечь из потока газа лишь малую часть перечисленных выше веществ.

Выброс CO зависит от способа использования воздуха, необходимого для сжигания, в частности, от распределения его по камере сгорания и от количества кислорода в зоне сгорания. Содержание углеводородов, как и CO, в дымовых выбросах мусоросжигающих печей обычно довольно низкое. При этом, оказывается, для выброса углеводородов не имеет существенного значения изменение скорости подачи топлива, интервал между внесением порций мусора, распределение воздуха, необходимого для сжигания, или массы топлива на одну закладку. Альдегиды образуются в мусоросжигающих печах в минимальных количествах, причем их образование зависит прежде всего от температуры газов в печи, в свою очередь зависящей от избытка воздуха и от количества подпламенного воздуха. Как правило, при увеличении избыточного воздуха, который понижает температуру в печи, количество выбрасываемых альдегидов возрастает. В табл. 9 приведены типичные интервалы концентраций этих веществ, которые выбрасываются мусоросжигающими печами при сжигании ТГО.

При сжигании ТГО, содержащих серу, азот, галогены (хлор, бром и фтор), образуется минимальное количество оксидов серы, аммиака, галогенидов. Оксиды азота могут образовываться в результате сжигания отходов, содержащих соединения азота, а также в результате окисления при высоких температурах азота воздуха. Выбросы диоксида азота (NO_2) возрастают при увеличении количества избыточного воздуха; процессы мокрой очистки также способствуют некоторому увеличению образования NO_2. Количество подпламенного воздуха оказывает существенное воздействие на образование NO_2. Это является результатом измене-

ния количества потребляемого кислорода и времени его контакта с подпламенным воздухом.

Другая величина, которая существенно влияет на образование оксидов азота, — это скорость подачи топлива. Заметного влияния на образование NO_2 не оказывает масса подаваемого топлива, интервал между закладками отходов, относительное количество подпламенного воздуха. Выбросы оксида серы из мусоросжигающих печей при сжигании ТГО практически ничтожны, так как массовая доля серы в отходах составляет в среднем всего около 0,1 %. Для сравнения можно напомнить, что массовая доля серы в сжигаемом на электростанциях и в энергетических установках угле в среднем составляет от 1 до 2,5 %. Если концентрацию SO_2 в дымовых газах измерять как долю объема, приходящегося на миллион частей воздуха, то количество воздуха, вводимого непосредственно в печь для разбавления, будет прямым образом воздействовать на выбросы SO_2. Мусоросжигающие устройства, оснащенные дополнительными горелками для использования теплоты сгорания мусора или для сжигания низкокалорийного мусора, часто используют топлива с высокой концентрацией серы; к таким топливам относятся уголь и нефть. В мусоросжигающих печах такого типа выбросы SO_2 значительно выше, и в таких случаях их надо учитывать.

Как и следовало ожидать, все рассматриваемые вопросы имеют непосредственную, хотя, может быть, и неколичественную связь с концентрацией соответствующих элементов в сжигаемых отходах. В табл. 10 показаны типичные количества некоторых выбрасываемых веществ. Концентрации хлорида водорода, в частности, непосредственно имеют значение для здоровья человека, поскольку его выбросы возросли из-за увеличения количества идущего в отходы поливинилхлорида (ПВХ), других пластиков и аэрозольных баллончиков, содержащих галогениды. Предполагается, что более 50 % Cl, содержащегося в ПВХ, при сжи-

ТАБЛИЦА 10

ВЫБРОСЫ ДИОКСИДА СЕРЫ, РТУТИ, АММИАКА, ОКСИДА АЗОТА И ГАЛОГЕНИДОВ ИЗ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРОДСКИХ ОТХОДОВ (ТГО) [13, 23, 32]

Составляющие, млн$^{-1}$	Огнеупорное покрытие стен	Водяное охлаждение стен
Оксид азота	3—92 (35) *	0—200 (76)
Диоксид серы (SO_2)	15—40 (26)	114—236 (117)
Аммиак	(29)	—
Хлориды (HCl)	12—732 (227)	47—259 (166)
Фториды (HF)	0,6—2,3 (1,1)	1,0—2,4 (1,6)
Ртуть	—	0,015—1,230 (0,200)

* В скобках приведены типичные значения.

гании превращается в HCl, но некоторая часть HCl реагирует с частицами и ее извлекают из потока с помощью пылеулавливающих устройств. Однако газовые выбросы мусоросжигающих печей, во всяком случае в настоящее время, не следует рассматривать как основной источник загрязнений атмосферы. По сравнению с другими источниками сжигающие ТГО мусоросжигатели относительно мало загрязняют атмосферу. Именно по этой причине в таких печах ТГО установлена в основном аппаратура для улавливания пыли, а не газообразных загрязнений.

1.8. Выбросы из шлакообразующих печей для сжигания ТГО

В табл. 11 приведена информация о шлакообразующих системах Торракс и Пурокс. Характеристики пиролитических газов, образующихся в этих двух печах, существенно различаются, по-

ТАБЛИЦА 11

ВЫБРОСЫ ИЗ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТГО [22, 25]

	Печь Торракс	Печь Пурокс
Объемная доля в пересчете на сухой газ, %:		
H_2	15,4	26
CO	14,8	40
CH_4	2,6	5
C_2H_6	1,5	5
CO_2	14,3	23
O_2	2	0
N_2	49,4	1
Выход на единицу электроэнергии, г/Дж:		
SO_2	0,099	—
NO_x	0,103	—
аэрозолей	2,07	—
Выброс аэрозолей, г/м³, при 12 %-ном содержании CO_2	—	0,046—0,11

скольку в последней используют чистый кислород в качестве газа для сжигания. В случае печи Торракс выбросы SO_2 и NO_x существенно ниже нормативов АООС, касающихся новых стационарных сжигающих источников, и соответственно равны 519,9 и 558,9 нг/Дж. Выбросы аэрозолей из печи Пурокс после улавливания также существенно ниже нормативов АООС на источники сжигания ТГО и составляют 0,183 г/м³ при 12 % CO_2.

1.9. Выбросы из малых печей для сжигания ТГО

Согласно имеющимся данным, печи для сжигания с улавливанием выбросов в атмосферу вызывают менее значительные загрязнения, чем печи жилых домов. При всех измерениях, кроме одного,

ТАБЛИЦА 12

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ (кг/т) ТИПИЧНЫХ ВЫБРОСОВ ИЗ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ЖИЛЫХ ДОМОВ [9]

Составляющая	Необработанный дым	Дожигатель на крыше	Дожигатель в подвале	Многокамерный дожигатель в подвале
Пыль	16,5	2,25	3,15	2,4
Органические кислоты	4,76	—	2,8	1,95
Оксиды азота . . .	3	—	5,06	1,05
Альдегиды	0,75	—	1,25	0,25
Углеводороды . . .	1,0	—	—	1,35

выбросы составили величины, ниже нормы 0,46 г/м³, а большая часть результатов была ниже нормы 0,23 г/м³. Такая ситуация была достигнута без использования аппаратов для дополнительной обработки дымовых газов, а именно при помощи скрубберов, электрофильтров или циклонов. Далее следует заметить, что если ограничения на выброс будут произвольно уменьшены до 0,184 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2, то примерно 40 % устройств для очистки пылегазовых выбросов не смогут обеспечить выполнения этих более строгих требований без дополнительного оборудования для пылеулавливания. Как показали исследования, печи для сжигания мусора, установленные в жилых домах, не отвечают федеральным требованиям, предъявляемым к малым установкам, для которых нормативы на выброс составляют 0,46 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2. Остальные данные для мусоросжигающих печей, установленных в жилых домах, приведены в табл. 12.

Хотя, согласно имеющимся данным, для печей с устройствами для улавливания не существует корреляции между выбросами частиц и типом сжигаемых твердых отходов, в табл. 13 приведены данные для трех мусоросжигающих печей с улавливанием выбросов в атмосферу, перерабатывающих менее 45 т отходов в сутки. Содержание CO_2 в дымовых газах этих печей ниже, чем в аналогичных газах печей большей мощности с охлаждаемыми водой стенками; кроме того, ниже выбросы SO_x, NO_x, хлоридов, фторидов и углеводородов. Дымовые выбросы из этих мусоросжигающих печей составляют от 0,0687 до 0,353 г аэрозолей в 1 м³ сухого газа (приведено к 12 %-ному содержанию CO_2). При этом пока не будет сожжено значительное количество дополнительного топлива для поддержания достаточно высокой температуры во вторичной камере, эти устройства будут с некоторыми трудностями удовлетворять федеральным нормативам на выбросы аэрозолей из больших мусоросжигающих печей (0,183 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2), однако они вполне удовлетворяют менее строгим ограничениям на выброс аэрозолей для малых мусоросжигающих печей (0,229 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2).

ТАБЛИЦА 18

ВЫБРОСЫ ИЗ МАЛЫХ ПЕЧЕЙ, ОСНАЩЕННЫХ СИСТЕМАМИ УЛАВЛИВАНИЯ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРОДСКИХ ОТХОДОВ [11]

	Мусоросжигающие печи				
	I	II	III	IV *1	V
Теплота сгорания, ккал/кг	1338	2143	2418	2418	2654
Влажность отходов, %	49,9	34,0	20,8	20,8	23,0
Метод охлаждения воздуха	Разбрызгивание воды и принудительное			Разбрызгивание воды и бойлер	
Проектная производительность, т/сут	7,7	11,3	9,5	9,5	22,7
Действительная скорость сжигания, кг/ч	554	972	693	751	858
Температура дымовых выбросов, °С	519	529	705	129	126
Объемная доля в пересчете на сухой газ, %:					
CO_2	5,6	6,5	6,6	3,1	3,3
O_2	12,4	12,1	13,5	15,9	17,1
N_2	81,1	80,8	79,9	81,0	—
H_2O	12,8	13,4	4,5	6,9	6,7 *2
Поток, $м^3$/мин	262	362	253	234	623
CO, $млн^{-1}$	0,4	0	25	10	28,4
SO_x, $млн^{-1}$	—	—	—	—	5
NO_x, $млн^{-1}$	—	—	—	—	68
Хлориды, $млн^{-1}$	—	—	—	—	284,7
Фториды, $млн^{-1}$	—	—	—	—	26,4
Углеводороды, $млн^{-1}$	—	—	—	—	1,1
Мутность, %	—	—	—	—	24
Дополнительное топливо (нефть), кг/т отходов	57	—	—	—	—
Дополнительное топливо (газ), кг/т отходов	—	31,6	0,25	0,85	0,001
Выброс аэрозолей (сухой отбор), кг/т отходов	0,94	0,94	0,25	0,18	1,8
Выброс аэрозолей (сухой отбор), $г/м^3$ при 12 %-ном содержании CO_2	0,149	0,192	0,085	0,069	0,353

*1 Печь IV подобна печи III, но снабжена паровым котлом.
*2 Поток для двух печей, дым от которых попадает в одну трубу.

1.10. Очистка выбросов из печей для сжигания ТГО

Исходя из данных о размерах частиц (см. табл. 7), становится ясно, что для достижения 90 %-ной эффективности очистки необходимо удалить из газового потока все частицы размером более 1—3 мкм. В связи с этим требованием нельзя использовать простые системы очистки выбрасываемых дымовых газов, которые традиционно использовали в мусоросжигающих печах ТГО (например, осадительные камеры, системы разбрызгивания воды, циклоны и скрубберы с малым перепадом давления). Впрочем, использование одной из таких систем, хотя бы на первой стадии

очистки, могло бы дать определенные преимущества. Неэффективность этих простых систем подтверждается данными табл. 14, где приведены значения выбросов аэрозолей для семи печей старой конструкции для сжигания отходов, в которых использовались указанные устройства. Выбросы ни одной из этих печей не обеспечивают выполнения норматива 0,183 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2.

Только электрофильтры и, возможно, скрубберы некоторых типов из имеющихся на рынке могут обеспечить нормативы на выброс из печей для сжигания ТГО. Более новые типы этих систем, включая скрубберы с электрической зарядкой и хроматографическими системами, могут иметь определенные преимущества перед традиционным оборудованием, но это не было продемонстрировано в промышленных масштабах на печах для сжигания ТГО. Хроматографические системы в промышленных масштабах были применены для обработки отходящих газов из отражательной печи для получения алюминия, а также из печей для бутылочного стекла и печей для получения стекловолокна. Эти сухие системы одновременно выводят частицы и кислые газы из горячих отходящих газов аналогично тому, как это происходит в печах для сжигания ТГО. Газы охлаждают во влажной камере до 204 °С. Охлаждение производят с использованием суспензии, в которой содержатся недорогие реагенты. Кислые газы нейтрализуют в этой же емкости на 70—90 %, что предотвращает коррозию оборудования. Охлажденные газы вступают в контакт с нефелиновым сиенитом (естественный минерал) в особой системе. Там происходят два процесса: завершается нейтрализация кислых газов и субмикрометровые частицы сорбируются нефелиновым сиенитом. После этого агломерированные до 10 мкм частицы улавливаются рукавным фильтром.

Ионизирующая система легко компонуется со скрубберной, при этом выбросы становятся менее 0,916 г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2. Газообразные отходы из мокрых скрубберов, которыми преимущественно оснащены маломощные установки, содержат субмикрометровые частицы и остатки кислых газов. В мокром скруббере с ионизирующей системой происходит ионизация газа. Заряженные частицы осаждаются на орошаемой насадке благодаря возникновению зеркальных сил, действующих на заряженные частицы. Остаточные кислые газы абсорбируются на этой же секции. Таким образом, действие мокрого скруббера с ионизацией аналогично действию электрофильтра. В то же время мокрый контакт с неметаллической поверхностью позволяют обойти проблемы наслоения масла, коррозию и избежать обратного выделения кислых газов. В табл. 15 сопоставлены характеристики скрубберных систем, электрофильтров и мультициклонов.

В табл. 16 частично показаны характеристики электрофильтров, там же приведены проектные параметры. В табл. 17 даны значения выбросов и эффективности, которые могут быть достиг-

ТАБЛИЦА 14

ДАННЫЕ О ВЫБРОСАХ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ СТАРЫХ, НЕ ОБОРУДОВАННЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРАМИ МУСОРОСЖИГАЮЩИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ТГО [1, 2]

Мусоросжигающая печь	Метод очистки воздуха	Выбросы аэрозолей					CO_2, %	Температура в дымовой трубе, °С	Скорость выхода газа, м³/мин
		дата испытания	г/м³ при 12 %-ном содержании CO_2	кг/1000 кг при 50 %-ном избытке воздуха	кг/ч	кг/т загруженных отходов			
A	Мокрый скруббер колонного типа	1968	1,26	1,06	55,4	5,26	4,6	236	1954
B	Мокрый экранный скруббер	1968	2,56	—	84,4	7,26	3,5	307	3668
C	То же	1968	1,05	0,85	78,5	4,4	5,0	252	3360
D *	Брызгальные экранные скрубберы	1968	1,67	1,19	108	4,3	5,0	152	5208
E *	То же	1968	1,65	1,18	—	6,26	3,9	185	4620
F	Сухой циклон и мокрый экранный скруббер	1969	3,09	2,70	175	10,2	3,2	260	3640
G	Скруббер	1975	0,39	0,29	21,8	1,6	10,4	221	2740

* Типа роторной печи для обжига известняка.

ТАБЛИЦА 15

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ УЛАВЛИВАНИЯ ВЫБРОСОВ [29]

	Электрофильтры	Мультициклоны	Мокрые скрубберы с большим потреблением энергии	Мокрые скрубберы с малым потреблением энергии	Хроматографические скрубберы	Мокрые скрубберы с ионизацией
Выбросы аэрозолей, г/м³, при 12 %-ном содержании CO_2	0,045—0,34	0,46—0,92	0,11—0,92	0,23—1,14	0,069	0,14—0,18
Выбросы кислых газов, млн$^{-1}$	20—200	20—200	5—20	2—20	3	2
Эксплуатационные расходы	Высокие	Умеренные	Высокие	Низкие	Низкие	Низкие
Капитальные затраты, долл/(т·сут)	4850—9700	551—1100	2200—5510	1100—4400	4740	3750

ТАБЛИЦА 16

ЧАСТИЧНОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ, УСТАНОВЛЕННЫХ НА МУСОРОСЖИГАЮЩИХ ПЕЧАХ ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ТГО [4]*

Установка	Производительность, т/сут	Тип печи**	Скорость газового потока, м³/мин	Температура газа, °С	Скорость газа, м/с	Время пребывания в устройстве, с	Расход на единицу площади, (м³/мин)/м²	Мощность, кВ·А	Перепад давления, мм вод. ст.	Эффективность, %
Монреаль	3,6×300	ВО	3136	280	1,1	3,3	1,9	35	1,27	95,0
Саут Шо, Нью-Йорк	0,9×250	ОУ	3808	316	1,7	3,3	2,1	33	1,27	95,0
Дейд Сити, Флорида	0,9×300	ОУ	8008	299	1,2	4,0	1,7	48	1,0	95,6
Чикаго, Иллинойс	3,6×400	ВО	3080	232	0,88	4,6	1,7	40	0,51	96,9
Брейнтри, Миннесота	1,8×120	ВО	896	316	0,95	4,5	1,7	19	1,0	93,0
Гамильтон, Онтарио	1,8×300	ВО	2268	307	1,1	5,4	1,2	70	1,27	98,5
Вашингтон, округ Колумбия	5,4×250	ОУ	3640	288	1,3	3,9	1,5	77	1,0	95,0
Гаррисбург, Пенсильвания	1,8×360	ВО	2800	210	1,1	5,1	1,5	40	0,51	96,8

* В описание включены проектные параметры.
** ВО — стенки с водяным охлаждением; ОУ — огнеупорные стенки.

ТАБЛИЦА 17

ФАКТИЧЕСКИЕ ВЫБРОСЫ И ЭФФЕКТИВНОСТИ, ДОСТИГАЕМЫЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ МУСОРОСЖИГАЮЩИХ ПЕЧЕЙ [4, 10]

Установка	Дата испытания	Тип печи *1	Скорость потока газа, м³/мин		Температура дымовых газов, °С	Аэрозоли, г/м³, при 12 %-ном содержании CO_2		Эффективность электрофильтра, %
			проектная	фактическая		на входе	на выходе	
Дес Карриерс, Монреаль	1970	ВО	3136	2310	282	5,56	0,03	99,45
	1971	ВО	3136	—	282	2,84	0,018	93,5
Саут ШО, Нью-Йорк	1970	ОУ	3808	2690	316	2,04	0,128	93,7
Дейд Сити, Флорида	1970	ОУ	8008	5572	299	0,44	0,062	86,0
Брейнтри, Миннесота	1971	ВО	896	1120	—	1,4	0,248	82,1
	1977 (Б1) *2	ВО	896	—	—	—	0,096	—
	1978 (Б1)	ВО	896	—	—	—	0,096	—
	1978 (Б2)	ВО	896	—	—	—	0,215	—
	1978 (Б1)	ВО	896	1051	198	0,78	0,19	73,6
Чикаго, Иллинойс	1971	ВО	3080	—	—	2,43	0,060	97,5
Квебек Сити	1974	ВО	2800	—	260	—	0,218	—
Гамильтон, Онтарио	1976	ВО	2268	2740	269	15,4	1,56	90,0
Вашингтон, округ Колумбия	1972	ОУ	3640	3611	288	0,69	0,133	80,0
Гаррисбург, Пенсильвания	1973	ВО	2800	—	274	0,00	0,098	95,6
Филадельфия, Пенсильвания	1974	ОУ	6140	—	288	—	0,094	—
Меррик, Хемпстед, Нью-Йорк	1974	ОУ	4144	—	316	0,23	0,037	83,7
Согус, Миннесота	—	ВО	—	—	—	—	0,115	—
Нашвилл, Теннесси	—	ВО	—	—	—	—	0,055	—
Норфолк, Виргиния	—	ВО	—	—	—	—	0,092	—

*1 ВО — водяное охлаждение, ОУ — огнеупорные стенки.
*2 Б — бойлер.

нуты на этих установках; там же приводятся дополнительные данные о результатах действительных испытаний, выполненных на других печах для сжигания отходов. Следует отметить, что почти на всех новых печах для сжигания ТГО, построенных после 1969 г., использовали электрофильтры. Хроматографические системы и системы мокрых скрубберов с заряженными каплями слишком новы, чтобы здесь говорить об их эффективности.

Выбросы оксида углерода и углеводородов, включая ароматические, можно эффективно улавливать при оптимальной конструкции камеры сгорания и тщательном контроле условий эксплуатации. Запахи, которые возникают при хранении и обработке отходов, можно устранять, пропуская воздух, содержащий эти запахи, через камеру дожигания. Во избежание утечек запахов в окружающую среду в печи необходимо поддерживать разрежение.

Концентрации неорганических газовых выбросов относительно низки, и определенные нормативы отсутствуют, однако следует отметить, что в результате очистки с помощью скрубберов выводятся значительные количества HCl, SO_2 и NO_2, но не оксидов азота, а также то, что электрофильтр удаляет только незначительные количества этих веществ.

Единственно реальные методы подавления шлейфов водяного пара — увеличение температуры выходящих через трубы дымовых газов или сокращение в них концентрации воды. При первом методе используют устройство, обеспечивающее горение непосредственно в дымовой трубе, откуда горячие газы поступают в трубу и выбрасываются в атмосферу. При этом происходит их перемешивание с подогретыми газами от других источников или увеличение температуры в результате теплообмена с источниками тепла (например, с паром или дымовыми газами печи). Понижения концентрации воды можно добиться разбавлением. При использовании указанных методов увеличиваются потребности в дополнительном топливе, а в связи с возрастающим газовым потоком может возникнуть необходимость в большей дымовой трубе. Подогрев отходящих газов печи требует увеличения поверхности теплообмена. Если же поверхность теплообмена расположена так, что тепло отбирается непосредственно из зоны горения, то теоретически возможно уменьшить количество избыточного воздуха, который необходим для нормальной работы печей. Косвенный теплообмен не сокращает содержания влаги; фактически оно может даже возрасти, если избыток воздуха будет уменьшен. Подавление шлейфов водяного пара путем уменьшения влажности дымовых выбросов ставит больше проблем, нежели оно того заслуживает. Поэтому для уменьшения содержания паров воды можно использовать промежуточный контроль с применением топлива в те периоды, когда атмосферные условия в непосредственной близости к источнику неблагоприятны (например, голо-

лед). Правильное размещение мусоросжигателей, конечно же, может исключить многие нежелательные последствия.

Наконец, даже при современных устройствах очистки выбросов в атмосферу, дымовые трубы все еще необходимы, чтобы рассеивать остаточные загрязнения. Используя сложные методы моделирования рассеяния загрязняющих веществ, проводимого, как правило, при помощи вычислительных машин, можно предсказать результирующую чистоту воздуха в случае дымовых труб различной высоты и различного диаметра, при этом можно избежать загрязнения от «нисходящих потоков» вследствие характера застройки и ландшафта местности. Водяные шлейфы, возникающие из-за конденсации водяных паров, могут быть рассеяны дымовыми трубами до того, как они достигнут поверхности, где вызовут неблагоприятные явления, связанные с обледенением или конденсацией воды.

2. СЖИГАНИЕ ШЛАМА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

2.1. Характеристики шлама городских сточных вод

Основные факторы, которые воздействуют на характеристики шлама городских сточных вод (ШГСВ), следующие:

1) характеристики сточных вод;
2) степень обработки;
3) тип процесса, дающего сточные воды;
4) конструкция технологической установки, дающей сток;
5) режим эксплуатации.

Первый фактор существенно влияет на качественный состав шлама. Состав этот, в свою очередь, зависит от многих факторов — таких, как вклад промышленных источников загрязнений, присутствие отходов измельчения мусора, характеристики подаваемой воды, включения естественных сточных вод и т. д. Твердые составляющие сточных вод бытовых источников отходов бывают двух типов: взвешенные вещества и вещества, растворимые в воде. При этом 60 % массы взвешенных веществ оседает, а 40 % массы образует коллоидный раствор. Часть отходов, которые всплывают или оседают, попадая в городскую канализацию, в основной своей массе удаляют при первичной обработке и направляют непосредственно в систему захоронения шлама. При этой обработке без применения коагулянтов удаляют от 50 до 60 % взвешенных твердых частиц и от 30 до 35 % биохимических потребителей кислорода (БПК). При вторичной обработке удаляют и преобразуют в биологические твердые вещества большую часть (от 90 до 95 %) массы БПК. Хотя состав шлама сточных вод меняется в широких пределах и зависит сложным образом от множества факторов, в табл. 18 приведены усредненные характеристики твердой части шлама сточных вод. Первичный шлам имеет большую теплоту сгорания, чем биологический, поскольку

ТАБЛИЦА 18

УСРЕДНЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАМА СТОЧНЫХ ВОД [2]

Материал	Сгораемая часть, %	Зола, %	ккал/кг
Жиры и пена	88,5	11,5	9306
Твердая фракция сырых сточных вод	74,0	26,0	5714
Мелкая фракция после просеивания	86,4	13,6	4995
Уличный мусор	84,8	15,2	4581
Твердая часть пищевых отходов и уличный мусор	49,6	50,4	4456
Шлам вареных пищевых отходов . .	59,6	40,4	2939
Песок с мусором	30,2	69,8	2222

в него входят жиры и масла; таким образом, с экономической точки зрения более выгодно сжигать шлам, не подвергнутый обработке в автоклаве, нежели обработанный.

2.2. Обработка шлама городских сточных вод перед сжиганием

Как правило, предварительная обработка включает удаление песка, добавление присадок, сгущение, установление требуемого состава и удаление воды. Песок необходимо удалять для того, чтобы предохранить насосы и другое оборудование от износа. Кроме этого, как следует из данных табл. 19, благодаря этой процедуре повышается теплота сгорания шлама из-за увеличения содержания летучих соединений. Когда производится обработка шламов различного типа, смешение разных шламов облегчает сгущение, а также удаление воды и сжигание. Сгущение шлама, которое сопровождается обычно такими процессами, как гравитационное отстаивание, всплывание или центрифугирование, предназначено в первую очередь для уменьшения объема шлама, который подлежит обработке. Цель обработки шлама — уменьшение количества поверхностной и связанной воды обычно путем тепловой обработки, химической обработки, а также использования полимера.

Воду удаляют при помощи центрифугирования, вакуумной фильтрации, фильтрации под давлением и отжима. В результате содержание влаги в шламе сокращается на 75 %, при этом минимизируется потребность в топливе для сжигания. Следует отметить, что при использовании химических веществ на предварительных этапах обработки увеличивается общая масса шлама более чем на 10 %, а поскольку эти химические составляющие инертны, то общая теплота сгорания шлама соответственно снижается. Освобождение от воды вторичных шламов вызывает затруднения, при этом образуется брикет из шлама, содержащий

большое количество влаги и имеющий низкую теплоту сгорания. Добавление большого количества вторичных шламов, которое образовалось в результате улучшенной обработки сточных вод, к подаваемому в печь шламу ухудшает горючесть шлама в целом, что в свою очередь требует увеличения количества дополнительного топлива, а твердый остаток обладает значительной топливной ценностью.

2.3. Печи для сжигания шлама городских сточных вод

Системы для сжигания шлама можно разделить на следующие основные типы:

1) многоочаговые печи;
2) печи кипящего слоя;
3) устройства для резкой осушки в сочетании с печью, в которой сжигаются ископаемые топлива или отходы;
4) циклонные реакторы;
5) печи влажного окисления (процесс Зимпро);
6) печи сжигания распыленной суспензии;
7) печи одновременного пиролитического сжигания с отходами.

Наиболее широко используемый тип системы для сжигания шлама — многоочаговая печь. Такие установки просты, долговечны, а также достаточно универсальны — в них можно сжигать разнообразные материалы при достаточно широком диапазоне скорости подачи сжигаемых материалов. Печь состоит из цилиндрической стальной оболочки, внутри которой находятся очаги сжигания, выложенные огнеупорными материалами. В печи имеется центральный стержень, к которому прикреплены скребки. В нижней части каждого очага расположены отверстия, которые позволяют шламу проваливаться из верхних очагов в нижние. Центральный стержень со скребками охлаждается воздухом. Скребки выполняют очень важную роль при сжигании шлама, поскольку они дробят его, в результате увеличивается площадь соприкосновения между горячими газами и поверхностью сжигаемых комков, что облегчает и ускоряет процесс. Освобожденный от воды шлам небольшими партиями непрерывно подается в верхние очаги, которые образуют зону охлаждения и сушки. В зоне сушки происходит испарение свободной влаги и охлаждение газообразных продуктов сгорания в результате теплообмена между горячими газами и поступающим шламом. Промежуточные очаги образуют высокотемпературную зону горения, в которой и происходит основное сгорание летучих газов и твердых отходов. Самый нижний очаг горения представляет собой зону, где догорают остатки, в которых основная часть связанного углерода выгорела. На долю самого нижнего очага выпадают функции охлаждения остатков продуктов сгорания и предварительного нагрева воздуха. Там охлаждается зола, передаваемая при этом свое тепло воздуху, охлаждающему центральный стержень. Этот

воздух после подогрева возвращается в печь. Температура у самого дна печи примерно 330 °С, в зоне средних очагов от 890 до 1000 °С, на самом верху — около 555 °С. Выходящие из зоны горения газы подогревают, используя дополнительное топливо, до достаточно высокой температуры, чтобы разрушить запахи и избавиться от неудобств, с ними связанных. Выбрасываемые из печи газы, как правило, проходят через скруббер для удаления летучей золы при мокром скруббировании.

Система кипящего слоя также широко применяется в практике. Перечислим некоторые преимущества такого слоя: идеальное перемешивание шлама с газами, поддерживающими горение; отсутствие подвижных частей; может работать по 4—8 ч в день с небольшим подогревом при новом цикле сжигания, поскольку тот же самый слой является источником тепла; не требуется механической системы для удаления золы, поскольку зола удаляется вместе со сгоревшими газами из реактора. Материал кипящего слоя — кварцевый песок. Принцип действия печи состоит в том, что частицы, взвешенные в восходящем потоке газов, перемешиваются со сжигаемыми материалами и ведут себя, как жидкая среда. Для поддержания песка во взвешенном состоянии используют вполне определенное количество воздуха, которое не выносит этот песок из реактора. Интенсивное принудительное перемешивание твердых взвесей и газов обеспечивает однородное распределение температуры, состава и размера частиц по всему кипящему слою. Теплообмен между газами и твердыми взвешенными частицами происходит исключительно быстро, так как поверхность теплообмена очень велика. Частицы кипящего слоя удерживают органические частицы до тех пор, пока они не уменьшаются по размеру до зольного остатка; благодаря принудительному движению слоя зольный материал измельчается и тем самым предотвращается образование зольных агломератов. В результате этого мелкие зольные частицы постоянно вырываются из слоя восходящими потоками газов.

Резкое осушение основано на мгновенном удалении влаги из твердого шлама при введении его в горячий газовый поток. В этой системе отчетливо различаются четыре цикла, которые могут быть скомбинированы для придания системе максимальной гибкости, в результате чего система могла бы отвечать необходимым требованиям: цикл резкой осушки; цикл горения топлива; цикл отходящих газов; цикл обработки удобрения. Перечислим некоторые преимущества системы: шлам может быть осушен и сожжен в соответствии с текущими потребностями практически немедленно; конечное содержание влаги можно контролировать очень строго, поскольку в системе одновременно обрабатывается относительно небольшое количество шлама; система может быть запущена и остановлена за короткий период времени, и нет необходимости в дополнительном топливе, поддерживающем горение, если шлам не подвергался обработке. Главным недостатком яв-

ляется отсутствие рынка сбыта для удобрения — высушенных стоков, т. е. отсутствие гибкости системы сушки или сжигания. Как установка для сжигания система резкой сушки обладает тем недостатком, что сложна в эксплуатации, а также представляет источник загрязнения мелкими частицами. Хотя система улавливания воздушных загрязнений легко применима на установках для резкого осушения — сжигания, она по сравнению с другими печами для сжигания шлама сложнее.

Циклонные реакторы представляют собой идеальную систему для уничтожения шлама на малых установках по обработке сточных вод. Они довольно просты в обращении и универсальны в эксплуатации. Механизм действия циклонных реакторов состоит в том, что предварительно нагретый от продуктов сгорания воздух с высокой скоростью тангенциально вводится в цилиндрическую камеру сгорания. Концентрированный шлам разбрызгивается радиально в направлении интенсивно нагретых стенок камеры сгорания и немедленно подхватывается быстрым циклонным потоком горячих газов; в результате сгорание происходит настолько быстро, что материалы не успевают прилипнуть к стенкам. Зольный остаток подхватывается циклонным потоком и выносится из реактора. Рабочие характеристики циклонного реактора зависят от: поля течения в циклоне; дисперсности подаваемого топлива; температуры стенок камеры сгорания. Циклонные реакторы высокоэффективны, что достигается вихревым потоком.

Процесс влажного окисления основан на том, что любое вещество, которое горит, может быть окислено в присутствии воды при температурах от 140 до 390 °С. Строго говоря, этот процесс нельзя сравнивать с обычным сжиганием, поскольку он в первую очередь предназначен для стерилизации. При окислении в присутствии воды не происходит образования летучей золы и пыли. Не образуется при этом и диоксида серы и оксидов азота, а устранение запахов может быть обеспечено дожиганием образующихся газов. Основной недостаток процесса влажного окисления — высокая стоимость конструкции и эксплуатации. Кроме того, возможны выбросы запахов из-за утечек газов, а также выброс золы из ловушек, куда могут попадать газы, содержащие золу. Очистку выбросов можно осуществлять каталитическим дожиганием при высоких температурах, причем дополнительная стоимость этого процесса неизвестна. Другой недостаток систем влажного сжигания — сложность обрабатывающего и очистного оборудования, что требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

Метод сжигания распыленной суспензии предназначен для высокотемпературной обработки шламов сточных вод (при низком давлении). В этих системах обработку производят таким образом, что шлам превращается в безвредную золу, а бактерии и запахи уничтожаются. В общем случае этот процесс включает следующие этапы:

1) сгущение подаваемого шлама до 8 %-ного и большего содержания твердых веществ;

2) измельчение шлама до размера частиц не более 25 мкм;

3) распыление шлама в верхней части реактора, чтобы образовалась «распыленная суспензия»;

4) сушка и сжигание шлама в реакторе;

5) улавливание золы из горячих газов.

Эти системы обладают следующими преимуществами: универсальность в обработке шлама; небольшие габариты; быстрое превращение сырого шлама в безвредную золу, пар и CO_2; отсутствие неудобств для окружающих.

2.4. Нормативы на воздушные загрязнения, применимые к печам для сжигания шлама городских сточных вод

Нормативы Агентства по охране окружающей среды (АООС), применимые к печам по сжиганию шлама, приведены ниже [15]:

Аэрозоли, г/кг подаваемого сухого шлама	0,65	Ртуть, г/сут	3200
Мутность, %	20	Свинец, нг/м³	1500
Бериллий, г/сут	10	Кадмий	Нормы нет *

* В качестве будущей нормы обсуждалась величина 100 нг/м³.

В стандартах АООС нет ограничений на выбросы оксидов азота или серы, поскольку количества и концентрации этих составляющих низки по сравнению с другими источниками. Нормативы на выбросы частиц различны в разных районах страны. До 1970-х годов на практике ограничения на выброс составляли 0,85 кг вылетающей золы на 1000 кг дымового газа с учетом 50 %-ного избытка воздуха (429,9 нг/Дж). Большинство производителей печей старались ограничить выброс аэрозолей до 0,20—0,28 кг/1000 кг отходящих газов при 50 %-ном избытке воздуха. Однако если появятся более строгие нормативы на выброс аэрозолей, то можно будет использовать электрофильтры или скрубберы высокой эффективности.

2.5. Выбросы из печей для сжигания шлама городских сточных вод

В табл. 19 и 20 приведены данные по выбросу аэрозолей из 10 печей для сжигания шлама городских сточных вод (ШГСВ), причем две из них представляют печи кипящего слоя, а остальные — многоочаговые печи. Четыре из представленных печей для удаления частиц из потока работают в сочетании с двух- или трехтарелочными скрубберами с барботажными колпачками; одна печь снабжена циклоном для улавливания пыли, а остальные пять печей имеют скрубберы Вентури, за которыми следуют двух- или трехтарелочные скрубберы с барботажными колпачками.

ТАБЛИЦА 19

ПОЛНЫЕ ВЫБРОСЫ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ШЛАМА СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ ОЧИСТКИ В СКРУББЕРЕ С ТАРЕЛКАМИ [31]

Установка	A	B	C	D	K *1
Выбросы, г/кг сухого шлама	0,72	0,40	0,67	0,74	5,9
Эффективность работы скруббера, %	83	92	92	99	78
Перепад давления, Па	250	480	420	150	—
Год создания или позднейшей модификации скруббера	1974	1972	—	1972	1966
Тип печи	МО *2	МО *2	МО *2	МО *2	МО *2
Производительность, кг сухого шлама в 1 ч	1280	1398	2443	2711	778

*1 Без скруббера, только сухой циклон.
*2 МО — многоочаговые печи.

Их емкость составляет от 90 до 2700 кг/ч, в пересчете на сухое вещество.

Данные этих таблиц показывают, что три из пяти печей, оборудованные как скрубберами типа Вентури, так и скрубберами с барботажными тарелками, отвечают стандартам (см. табл. 20) и лишь одна из пяти печей, оборудованная только скруббером с барботажными тарелками, отвечает этому стандарту (см. табл. 19). Скруббер на этой печи (установка B) имеет макси-

ТАБЛИЦА 20

ВЫБРОСЫ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ШЛАМА СТОЧНЫХ ВОД, ПОСЛЕ ОЧИСТКИ В СКРУББЕРЕ ВЕНТУРИ И СКРУББЕРЕ С КОЛПАЧКОВЫМИ ТАРЕЛКАМИ [31]

Установка	E	F	G	H	J
Выбросы, г/кг сухого шлама	0,13	0,59	2,6	0,87	0,036
Эффективность скруббера, %	93	93	96	96	97
Перепад давления, Па	510	510	—	—	410
Год создания или позднейшая модификация	1960	1976	1973	1976	1970
Тип печи	МО *1	МО *1	КС *2	МО *1	КС *2
Производительность, кг сухого шлама в 1 ч	1597	936	93	640	1340

*1 МО — многоочаговые печи.
*2 КС — горение в кипящем слое.

мальный перепад давления (установка К не имеет прибора, который измерял бы давление). Печь, оборудованная сухим циклоном, не отвечала стандарту. Приведенные результаты не дают возможности строго сравнить эффективности при сочетании скрубберов двух типов и при одном скруббере тарелочного типа, однако можно сделать вывод, что эксплуатационные характеристики при сочетании скрубберов имеют преимущества.

То, что в настоящее время ни одна из этих печей не отвечает нормам на выброс, не означает, что, если их должным образом отрегулировать, они не достигнут необходимого уровня. Фактически бóльшая часть печей в какой-то период удовлетворяла нормам на выброс аэрозолей во время испытаний. На результаты работы существенное влияние оказывают скорость потока шлама, содержание влаги, перепад давления в используемом скруббере.

В этих десяти печах были отобраны твердые остатки и проанализированы на содержание основных тяжелых металлов. Следовательно, относительное извлечение любого определенного металла можно рассчитать на любой стадии этого процесса. Данные о соотношениях массы металлов, которые выносятся с газообразными продуктами сгорания, выходящими из скруббера, и массы металлов, подаваемых в печь, приведены в табл. 21. Очевидно, что улавливание частиц свинца и кадмия гораздо хуже, чем аэрозолей железа и никеля. Большие потери свинца и кадмия обусловлены тем, что они в большей пропорции содержатся в самых мелких частицах, которые плохо захватываются улавливающими системами. Как и все улавливающие системы, скрубберы захватывают более мелкие частицы с меньшей эффективностью, чем более крупные; таким образом, выход из потока свинца и кадмия ниже, чем можно было бы ожидать на основании данных о полной эффективности. В табл. 22 показано распределение массы каждого из четырех металлов в частицах размером от 0,1 до 1,0 мкм относительно общей массы металла в каждой из фрак-

ТАБЛИЦА 21

ДОЛЯ МЕТАЛЛА, КОТОРЫЙ ВЫНОСИТСЯ ИЗ СКРУББЕРА, % ОТ ЗАГРУЗКИ [31]

Установка	Тип скруббера *1	Выбрасываемый металл/металл в загрузке (100)				Установка	Тип скруббера *1	Выбрасываемый металл/металл в загрузке (100)			
		Cd	Fe	Ni	Pb			Cd	Fe	Ni	Pb
A	БТ	29,4	0,006	0,38	3,8	F	В-БТ	6,0	4,16	0,08	5,6
C	БТ	35,9	0,02	0,14	3,5	H	В-БТ	16,0	0,12	0,28	14,7
D	БТ	14,2	0,05	0,35	13,8	J	В-БТ	0	0,02	1,1	0
E	В-БТ *2	9,1	0,01	0,12	4,5	K	Ц *3	14,7	0,40	1,5	16,9

*1 БТ — с барботажными тарелками.
*2 В-БТ — Вентури и с барботажными тарелками.
*3 Ц — сухой циклон.

ТАБЛИЦА 22

ДОЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ РАЗМЕРОМ 0,1—1,0 мкм, % [31]

Установка	С		Н	
Тип скруббера	БТ *1		В-БТ *2	
Место на скруббере	Вход	Выход	Вход	Выход
Металлы:				
Cd	86	99	68	97
Fe	24	83	5	19
Ni	38	89	10	18
Pb	42	99	68	44

*1 БТ — с колпачковыми тарелками.
*2 В-БТ — Вентури и с колпачковыми тарелками.

ций (здесь приведены данные для двух установок). Во всех случаях большее относительное количество кадмия и свинца сконцентрировано в более мелкой фракции частиц, входящих в скруббер.

Важное значение имеет полный выброс загрязняющих веществ за день, но не менее важное — местное воздействие выброса аэрозолей на концентрацию загрязнения на уровне земли. Концентрации металлов можно рассчитать, если смоделировать процессы переноса в дымовых шлейфах. По данным табл. 19—22 были рассчитаны среднегодовые уровни концентраций кадмия, железа, никеля и свинца на уровне земли. Затем было произведено сопоставление расчетных концентраций с фактическими в окружающем воздухе. В большинстве случаев максимальные рассчитанные усредненные концентрации кадмия на почве для каждого из мест испытания были меньше, чем в окружающей атмосфере. Для свинца они, как правило, не превышали 2 % от нормы НС в окружающем воздухе. Рассчитанные максимальные усредненные годовые концентрации свинца составили около 2 % нормы, предусмотренной федеральным стандартом, которая составляла 1500 нг/м^3. Для кадмия они составляли около 1,5 % от 100 нг/м^3 в окружающем воздухе. Этот уровень концентрации обсуждался в качестве рекомендованного стандарта для кадмия. Такие низкие концентрации в выбросах не заслуживают внимания.

2.6. Улавливание выбросов из печей для сжигания шлама городских сточных вод

Для улавливания аэрозольных частиц, как правило, используют циклоны и мокрые скрубберы. Эффективность циклонов составляет 75—80 %. Их применение удобно при температурах дымовых газов от 343 до 371 °С. Скрубберы менее чувствительны к нагрузкам и температурам газа; кроме того, они извлекают из потока

значительную часть конденсирующихся газов. Вообще говоря, природа аэрозолей, выбрасываемых из печей для сжигания шламов, не подходит для улавливания в циклонах, и в большинстве систем используют мокрые скрубберы различных типов, включая Вентури, с перегородками, колонного типа и тарельчатого с барботажными колонками. Эти скрубберы имеют существенное преимущество, которое сказывается в абсорбции значительного количества газов, включая оксиды серы и дурно пахнущие органические соединения.

Запахи могут быть разрушены в самом источнике или извлечены из потока очистными устройствами. Основные требования, выполнение которых предотвратит утечку запахов, состоят в правильной конструкции установки и в правильной эксплуатации. Инфекционное воздействие шлама может быть предотвращено, если для его содержания применять закрытые бункера и правильно производить перекачку. Запахи в случае выделения могут быть разрушены одним из перечисленных ниже методов с соответствующими ограничениями: сжигание; химическое окисление; абсорбция; разбавление; маскировка.

Каждый из этих пяти методов обладает полезными качествами при подавлении запахов, но практически при сжигании шлама в мусоросжигателях используют два метода. Основной и наиболее успешный подход состоит в том, чтобы создать условия, при которых происходит гарантированное выдерживание всех газов, образованных при сжигании в системе, при достаточно высокой температуре и в течение достаточно продолжительного времени, что в свою очередь обеспечивает удовлетворительное окисление всех органических веществ. Принято считать, что, если газы выдерживаются при температуре 780 °С, то за несколько секунд произойдет окисление. Таким образом, если газы выдерживаются при 780 °С от 10 до 60 с, то никаких запахов в дымовых выбросах не должно быть. Однако если печь плохо сконструирована или неправильно эксплуатируется и не поддерживается на должном эксплуатационном уровне, а такое бывает часто, дымовые газы будут иметь неприятный запах, что является серьезной проблемой.

Реже применяемый метод подавления состоит в том, чтобы отводить газы в камеру для вторичного сжигания. В этих камерах газы проходят через пламя, образованное природным газом или нефтепродуктами (чаще применяется первое). При этом в пламени происходит ускоренное разрушение органических веществ. В качестве альтернативного метода газы могут быть пропущены через каталитическую систему, где окисление может происходить при пониженных температурах, поскольку каталитическая поверхность понижает энергетический «барьер» окисления. В обоих случаях химические процессы идентичны тем, которые были описаны при обсуждении сжигания с добавлением избытка воздуха, необходимого для гарантии полного сгорания.

3. СЖИГАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

3.1. Промышленные системы сжигания

Этот раздел посвящен современному состоянию сжигания промышленных отходов. Здесь описаны шесть методов: вращающиеся печи для обжига, печи с впрыском жидкости, системы с кипящим слоем, многоочаговые печи, многокамерные печи и каталитические сжигающие устройства.

3.1.1. Вращающиеся печи для сжигания

Вращающиеся печи для обжига представляют собой цилиндрические оболочки, выложенные огнеупорным материалом. Установлены они обычно слегка наклонно. Вращение оболочки вызывает перемешивание материала с воздухом, необходимым для горения, обеспечивая тем самым турбулизацию и встряхивание, что способствует более полному сгоранию. Приведем несколько примеров веществ, которые могут быть разрушены во вращающихся печах для обжига: поливинилхлорид, отходы полихлорбифенильного производства, нитрохлорбензоловые смолы, отходы производства хлортолуола, а также анилинового производства и производства алкилированных фенолов. Вращающиеся печи для обжига предназначены для работы при температурах свыше 1400 °С, что делает их очень удобными для разрушения ядовитых соединений, которые термическими методами разрушаются с трудом. Эти печи хорошо приспособлены для работы совместно с мокрым скруббером, и, если большая часть тепла получается при сжигании дополнительного топлива, то отходы могут поступать непосредственно в печь без дополнительной обработки — такой, как предварительный нагрев, перемешивание и т. д. Если же большая часть тепла создается при сжигании самих отходов и если теплоты сгорания различных видов отходов существенно разнятся, то желательно перемешивание, чтобы избежать теплового взрыва. Кроме того, в этих печах происходит непрерывное удаление золы, которая не мешает дальнейшему окислению отходов. В то же время капиталовложения в эти системы высоки, особенно если скорость подачи отходов мала. Выбросы аэрозолей при работе этих печей велики, а тепловая эффективность низка.

3.1.2. Печи с впрыском жидкости

Печи с впрыском жидкости представляют собой универсальные устройства, которые могут быть использованы для уничтожения фактически любых горючих жидких отходов. Наиболее важная деталь системы впрыска жидкости — устройство для распыления отходов или сопло (горелка). Поскольку устройство для сжигания жидкостей разбрызгивает жидкость перед сжиганием, то эффек-

тивное и полное сгорание будет происходить только тогда, когда эти жидкие отходы хорошо распыливаются и смешиваются с газами, содержащими кислород. Распыление производят при помощи вращающегося диска или пневматических форсунок, использующих газ и пар. Атмосферные выбросы при сжигании химических соединений подавляются, как правило, системой дожигания или с помощью скруббера.

Печи сжигания с впрыском жидкости нашли широкое применение для сжигания химических отходов. Типичные химические вещества, которые могут быть уничтожены в таких системах, — это фенолы, цианиды, химические составы для покрытия хромом, разбавители, растворители, соединения додецилмеркаптана, гексахлорциклопентадиен и фторированные гербициды.

3.1.3. Печи кипящего слоя

Мусоросжигатели с кипящим слоем представляют собой простые устройства, состоящие из емкостей, выложенных огнеупорным материалом и содержащие инертный гранулированный материал. Через гранулированный материал продуваются газы со скоростью, достаточной для того, чтобы вызвать эффективное увеличение объема этого материала. Газы, которые впрыскивают в систему через сопла, поднимают этот слой, но ограничивают возможность частиц, его образующих, падать на дно. Отходы подаются в слой через сопла, расположенные либо сверху слоя, либо в самом слое. Предварительный нагрев слоя перед началом процесса сжигания осуществляют горелкой; струя направлена вниз, в слой.

Печи кипящего слоя, как правило, применяют для уничтожения горючих твердых веществ, жидкостей и газообразных отходов. Они просты в устройстве и не требуют подвижных частей в зоне горения. Однако возникают трудности при удалении веществ и остатков горения из слоя. Кроме того, температура сжигания ограничена 830 °С. Стоимость эксплуатации относительно велика, в частности велики энергозатраты.

3.1.4. Каталитическое сжигание

Каталитическое сжигание применяют к газообразным отходам, содержащим небольшие концентрации горючих веществ и воздуха. В качестве катализаторов используют, как правило, благородные металлы — платину и палладий. Катализатор устанавливают в потоке содержащего отходы горячего газа таким образом, чтобы максимально большая поверхность катализатора пришла в контакт с этими отходами, при этом обеспечиваются условия, при которых реакция протекает на поверхности катализатора. В результате образуются нетоксичные дымовые газы — диоксид углерода, азот, пары воды. Поскольку большая часть газообраз-

ных отходов промышленности обычно имеет температуры до 170 °С, необходим предварительный нагрев, чтобы довести температуру газа до той, при которой начинается реакция. Производят предварительное нагревание газообразных отходов перед экспозицией на катализаторе до 330—555 °С. Основной процесс горения происходит при прохождении потока через каталитический слой, который работает при максимальных температурах от 555 до 890 °С.

Технология применялась для сжигания газообразных веществ, которые образуются при производстве мономера винилхлорида. Этот процесс более экономичен, чем непосредственное сжигание в пламени, однако каталитические системы восприимчивы только к веществам, которые не отравляют катализатор и не понижают его активности.

3.1.5. Многоочаговые печи

Типичная многоочаговая печь представляет собой вертикальный цилиндр, который состоит из выложенной огнеупорным материалом оболочки, центрального вращающегося стержня, целого ряда плоских поддонов, представляющих собой очаги, ряда скребков с прорезями для каждого очага, воздуходувки, горелок с подведенным топливом, закрепленных на стенках, системы для удаления золы, системы для подачи отходов. Шлам и (или) гранулированные горючие твердые отходы подают через верхнюю крышку печи при помощи винтового питателя или ленточного транспортера с клапаном. Вращающийся центральный стержень, охлаждаемый холодным воздухом, при помощи скребков с прорезями, укрепленными на стержне и также охлаждаемыми холодным воздухом, обеспечивает перемешивание отходов, лежащих на поддонах. При этом постоянно часть отходов проваливается сквозь отверстия из очага в очаг, перемещаясь сверху вниз; на дно выпадает зола, оставшаяся от горения отходов и шлама. Отходы постоянно перемешиваются и разрыхляются при передвижении, при этом в контакт с горячими газами приходят свежие частицы.

Эта технология имеет ограниченное применение для сжигания химических отходов. Они удобны для сжигания таких отходов, как осадок от перегонки изофталевой и терефталевой кислот, твердых остатков производства ароматических аминов, осадков от изготовления поливинилхлорида. Время пребывания отходов в такой печи больше, чем в любых других печах. Эффективность сгорания высокая, и может быть испарено большое количество воды. В то же время из-за того, что вещества отходов слишком долго находятся в печи, температура, которая там устанавливается, как правило, довольно низка. Обслуживание печи обходится довольно дорого, поскольку имеются подвижные части.

3.1.6. Многокамерные печи

Многокамерные печи можно разделить на три отдельные зоны: зона воспламенения или первичная камера горения, камера перемешивания с нисходящей тягой и вторичная камера горения с восходящим потоком. Твердые отходы подаются вручную или автоматически в мусоросжигатель через входное устройство, расположенное в нижней части камеры воспламенения. Здесь отходы высыхают, воспламеняются, возгоняются и частично окисляются, превращаясь в газы и аэрозоль. Когда в систему загружено много сжигаемого материала, то партия горящего вещества продвигается дальше вдоль очага по направлению к бункеру для золы. Количество золы, которая покидает печь в виде аэрозоля, и количество золы, попадающей в бункер для золы, в первую очередь зависит от соотношения между потоками надпламенного и подпламенного воздуха.

Многокамерные печи обычно используют для сжигания твердых отходов. Эти печи обычно непригодны для уничтожения твердых химических отходов из-за плохого перемешивания твердых материалов и плохого температурного контроля. Исключение составляют фенольные смолы, поливинилхлорид, резина.

3.1.7. Новые методы

Среди новых методов сжигания можно выделить следующие способы: пиролиз, влажное окисление, микроволновое плазменное разрушение, сжигание при обедненной подаче воздуха, расплавы соли, совместное сжигание. Использование этих методов для уничтожения химикатов не получило распространения.

3.2. Выбросы от сжигания промышленных отходов: общие положения

В табл. 23 приведены некоторые типичные продукты реакции, получающиеся в результате сжигания особых отходов промышленности. Кроме самого мусоросжигателя, может выбрасывать продукты переработки и загрязнять воздух дополнительно используемое оборудование. Обработка материалов может сопровождаться пылением. Эксплуатация систем обдува паром для очистки сточных вод может вызвать выбросы летучих соединений в воздух. Химические добавки в воду скруббера могут, вполне вероятно, вступить в реакцию с различными химическими соединениями и образовать газообразные выбросы.

Выбросы из труб химических мусоросжигательных печей состоят из аэрозолей и разнообразных газов. Эти выбросы заключены в газоходы и, следовательно, могут быть направлены на очистные установки. Местные выбросы в открытое пространство представляют собой загрязнения, связанные с разнообразными

ТАБЛИЦА 23

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ [19]

Химическая характеристика	Пример состава или типы отходов	Основные продукты реакции
Органические соли + неорганические соли	Na_2SO_4, фталаты	Неорганические оксиды, неорганические карбонаты
Галоген- (Cl, Br, F) содержащие составы	Полихлорбифенилы, хлорированные углеводороды, пестициды и гербициды	Кислоты галогенов (HCl, HBr, HF) и газы (Cl_2, Br_2)
Соединения, содержащие серу	Пестициды, гербициды, взрывчатые вещества	SO_2/SO_3, следы H_2S
Соединения, содержащие азот	Отходы производства, цианиды, HNO_3, NH_3	Цианиды, NO_x
Соединения, содержащие фосфор	Взрывчатые вещества, пестициды и гербициды	H_3PO_4 в газовом состоянии, P_2O_5
Органические соединения, содержащие тяжелые металлы, органометаллические соединения	Краски, красители, пестициды и гербициды	Pb, Fe, Zn, Ni, Hg в различных формах

источниками, отличными от дымовых труб. Поскольку унос пыли происходит в открытое пространство, подавление этих выбросов более сложно, чем выбросов из дымовых труб. Их либо можно улавливать традиционным оборудованием для улавливания загрязнений, осаждать на месте распылением воды или другими методами, либо исключить выброс из источника путем затяжки фланцев в месте утечки, изменения процесса и т. д.

Если процесс горения чистых углеводородов проходит до самого конца, то образуются только CO_2 и H_2O. Однако отходы промышленного производства часто представляют собой сложные химические соединения органического состава, в которые входят элементы различных структур. Эффективность сгорания на практике может быть не очень высокой. В результате этого продукты выброса мусоросжигателей могут содержать некоторые соединения первоначальных отходов, а также новые продукты, образованные в результате частичного и полного сгорания отходов, и примесные элементы. В некоторых случаях в результате сжигания ядовитых отходов могут образоваться более опасные продукты их сгорания.

Вообще говоря, чтобы произвести полное и эффективное сжигание, необходимо добавлять топливо и воздух. Продукты сгорания, как правило, включают CO, CO_2, H_2O в виде паров, аэрозоли, NO_x, углеводороды и SO_2 (от серы топлива и отходов). В зависимости от таких факторов, как эффективность сжигания в мусоросжигателе и химического состава отходов, могут образовываться и другие соединения. В результате неполного сгорания

отходов могут образовываться выбросы CO, альдегидов, аминов, органических кислот, углерода, частично разложившихся первоначальных отходов, частично окисленных продуктов, а также непрореагировавших отходов. В продуктах полного сгорания могут присутствовать опасные вещества, такие, как As_2O_3 и P_2O_5.

Проверка списков химических отходов показывает, что приблизительно 75 % из них, пригодных к уничтожению в мусоросжигателях, попадают в один из следующих трех классов:

1. C—H- и C—H—O-соединения; в результате полного сгорания дают CO_2 и H_2O.
2. C—H—N- и C—H—O—N-соединения; в результате полного сгорания дают CO_2, H_2O и NO_x.
3. C—H—Cl- и C—H—O—Cl-соединения; в результате полного сгорания дают CO_2, H_2O и первоначально HCl.

В пределах каждого класса характеристики горения могут отличаться при переходе от одного вещества к другому. Тем не менее конечные продукты сгорания зависят в первую очередь не только от элементного состава поступающих отходов, но и от элементного состава дополнительного топлива.

В добавление к этим трем классам поступающие отходы могут содержать фторорганику, броморганику, фосфорорганические составы, сероорганические составы, кремнийорганику и органические отходы, содержащие значительные количества неорганических солей и оксидов, которые также можно уничтожать в мусоросжигателях. Таким образом, дымовые газы мусоросжигателей могут содержать фтористый водород (HF), бромистый водород (HBr), бром (Br), пентоксид фосфора (P_2O_5), диоксид серы (SO_2), триоксид серы (SO_3) и множество минеральных солей и оксидов. Кроме того, следует назвать продукты неполного сгорания отходов и дополнительного топлива, которые в газообразном виде загрязняют атмосферу.

Выбросы аэрозолей из промышленных мусоросжигателей, образующиеся при сгорании отходов, включают частицы минеральных веществ, а также минеральных веществ, содержащих включения несгоревших горючих веществ, сажи, тяжелых смол и, кроме того, негорючие аэрозоли, такие, как серная кислота (H_2SO_4) или туманы соляной кислоты (HCl).

3.3. Выбросы NO_x

Оксиды азота (NO_x) — это общее название, используемое в основном для двух газообразных оксидов азота — оксида азота (NO) и диоксида азота (NO_2). Оксид азота образуется при реакции азота с кислородом в присутствии тепла: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$. В результате следующей реакции оксида азота с кислородом образуется диоксид азота: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

При процессах сжигания или прокаливания появление азота и кислорода с образованием NO_x будет зависеть от наличия то-

плива, подаваемого в систему (например, газа, угля, нефти), избытка воздуха, поступающего в систему и (или) от вещества сжигаемых отходов. Такие характеристики, как температура пламени или печи, концентрация N_2 и O_2, химическое образование вещества отходов, перепад давлений в печи, каталитическое действие примесных элементов и соединений, а также количество избыточного воздуха определяют количество образованных в системе NO_x.

NO_x будет образовываться при сжигании продуктов отхода, содержащих азот, таких, как шлам перегонных процессов, а также стоков скрубберов, работающих с установками нитрования органических соединений. Атмосферный азот, который содержится в избыточном воздухе, подаваемом в систему, а также азот сжигаемого топлива и отходов будет соединяться с кислородом и образовывать оксиды азота. Кислород содержится и в воздухе, и в некоторых отходах.

Оксид азота (II) образуется в первую очередь в местах пламени с наивысшей температурой. Например, при пребывании продуктов сгорания более 0,5 с при температуре свыше 1860 °С концентрация азота будет превышать 500 млн$^{-1}$ в установках, где сжигаются нефть и газ.

Количество избыточного воздуха, впускаемого в систему, будет воздействовать на образование NO_x. В установках, где производят сжигание нефти в горизонтальном и тангенциальном пламени, например, выбросы NO_x уменьшаются с относительным уменьшением кислорода в дымовых газах. При сокращении содержания кислорода в дымовых газах с 4 до 2 % в тангенциальном пламени происходит сокращение выбросов NO_x на 28 %, а в установках с горизонтальным пламенем — на 36 %. Что же касается других различных источников выбросов NO_x, то эти выбросы из промышленных мусоросжигателей городских отходов составляют только небольшую часть от полного количества загрязнений, выбрасываемых в стране. Однако заранее не следует исключать возможности выделения очень больших количеств NO_x за короткие промежутки времени из мусоросжигателей в специфических условиях.

3.4. Воздействие мусоросжигателя промышленных отходов на выбросы других критериальных загрязнителей

Тип и количество критериальных загрязнителей, создаваемых мусоросжигателями химических отходов, в большой степени зависят от состава этих отходов до сжигания. Напомним, какие загрязняющие вещества относятся к критериальным согласно списку Агентства по охране окружающей среды (АООС):

1. Аэрозоли.
2. Диоксид серы.
3. Свинец.

4. Оксид углерода.
5. Фотохимические оксиданты.
6. Углеводороды (кроме метана).
7. Оксиды азота.

Выбросы критериальных загрязнителей могут производиться непосредственно самим мусоросжигателем, за исключением фотохимических оксидантов, которые, как правило, образуются при реакциях в нисходящих потоках между углеводородами и оксидами азота в присутствии солнечного излучения. Например, свинец может быть выброшен при сжигании продуктов отходов и шламов красильной промышленности, к этим отходам относятся органосвинцовые соединения. При неполном сгорании отходов органических веществ образуется большое количество аэрозолей, CO, а также углеводородов (кроме метана). В процессе прокаливания в результате реакций отходов, содержащих серу и азот, с воздухом могут быть образованы диоксид серы и оксиды азота.

Аэрозоли могут образовываться в результате физических и химических процессов. Пыль может быть выброшена при непосредственном встряхивании определенных отходов или остатков сгорания этих отходов, при захвате газовым потоком осадка, осевшего на стенках дымовых труб или вторичных камер сгорания, а также на стенках различных проходов и т. д. Шлейфы из дымовых труб могут возникать при неполном сгорании продуктов сжигания.

3.5. Нормативы, относящиеся к сжиганию промышленных отходов

Большая часть существующих нормативов была уже упомянута в подразделах 1 и 2 этой главы. Однако из наиболее важных следует отметить нормативы, в частности, предусмотренные Законом о сохранении и восстановлении ресурсов воздуха (СВРВ). Эти нормативы содержат следующие положения:

1. Ограничивают концентрацию частиц в дымовых газах мусоросжигателей в зависимости от содержания CO_2 или избыточного воздуха. Это помогает определить требуемую эффективность извлечения из потока галогенидов водорода и диоксида серы.

2. Позволяют определить допустимые уровни оксида углерода и продуктов неполного сгорания в дымовых газах, а также необходимую эффективность разрушения ядовитых газовых составляющих.

3. Требуют создания мониторинга для дымовых газов при испытательных сжиганиях по основным вредным компонентам загрязнения, продуктам неполного сгорания, галогенидам водорода, CO, CO_2, O_2 и аэрозолям.

4. Требуют почасового визуального наблюдения за цветом шлейфа и его мутностью при нормальных режимах, а также суточного наблюдения за утечками, прорывами, уносом из откры-

тых источников. Кроме этого, во время сжигания отходов должен вестись мониторинг концентрации оксида углерода, кислорода и параметров устройств, улавливающих загрязнения.

5. Ограничивают концентрации воздушных загрязнений над растительностью, фермами или в целях соблюдения требований нормативов OSHA. Если нормативы OSHA включают два или более газов, то не должна превысить единицы сумма:

$$E_m = C_i/L_i + \cdots + C_n/L_n,$$

где E_m — эквивалентное воздействие смеси; C_i — концентрация определенного загрязнения; L_i — норма OSHA на данное загрязняющее вещество.

По требованию Закона о чистом воздухе мусоросжигатели, сжигающие отходы, содержащие бериллий, должны:

— не выбрасывать за одни сутки более 10 г бериллия;

— за период работы в 30 дней не превышать концентрацию бериллия 0,01 мкг/м³ в окружающем воздухе в районе действия установки.

Согласно Закону о контроле ядовитых веществ, для уничтожения полихлорбифенилов (ПХБ) необходима работа мусоросжигателей с эффективностью 99,9 %. Для тех установок, где сжигается ПХБ в твердом состоянии, необходимо, чтобы выбросы не превышали 0,0001 г на 1 кг сжигаемого ПХБ. Определены минимальные температуры и минимальное время пребывания в камере сгорания, поставлены требования контроля HCl. Необходимо также установить системы перекрытия подачи ПХБ, если не удовлетворены определенные ограничения на его выброс.

3.6. Оборудование для улавливания воздушных загрязнений

3.6.1. Общие положения

Наиболее распространенное очистное оборудование, которое пригодно для сокращения выбросов частиц и газов из источников сжигания промышленных отходов, — это мокрые скрубберы, электрофильтры, рукавные фильтры. В установках для сжигания промышленных отходов, предназначенных для обработки разнообразного твердого и жидкого материала, чаще всего применяют мокрые скрубберы Вентури и насадочные скрубберы.

Кроме того, иногда применяют новые установки — мокрые электрофильтры, усиленные электрозарядкой скрубберы, а также сухой отбор на тканевые фильтры с химическими добавками. Последние находят применение для улавливания в особых условиях в качестве вторичных аппаратов понижения уровня выбросов. Выбор наиболее подходящей технологии улавливания должен быть основан на физических и химических характеристиках системы выброса мусоросжигателя. В качестве наиболее общих положений могут быть выбраны следующие рекомендации:

1. *Электрофильтры.* Эффективны для удаления мелких частиц, но не в состоянии удалять ядовитые газы, а также плохо работают при улавливании частиц с высоким электрическим сопротивлением.

2. *Тканевые фильтры.* Кроме всего остального, эффективны для удаления частиц минимальных размеров, но не в состоянии удалять ядовитые газы. Возникают также проблемы при захвате гигроскопических, липких частиц, а также частиц, которые имеют тенденцию к затвердеванию при осаждении на волокнистом материале.

3. *Мокрые скрубберы.* Абсорбционные колонны, такие, как скрубберы с насадкой, наиболее пригодны для удаления ядовитых газов, но не рекомендуются для газовых потоков с высокой концентрацией аэрозоля; скрубберы Вентури обладают высокой эффективностью при отборе частиц из потока и имеют преимущества при захвате ядовитых газов, которые растворимы или вступают в реакцию со скрубберным раствором.

3.6.2. Рекомендации для принятия решения

Использование оборудования или системы оборудования для улавливания воздушных загрязнений в определенных газоочистных сооружениях зависит от эксплуатационных характеристик этого оборудования, от физико-химических характеристик потока, который необходимо обрабатывать, и от норм на выбросы, определяющих степень улавливания. Многочисленное оборудование, имеющееся к настоящему времени, предназначенное для улавливания выбросов, может быть разделено по способу работы на две категории: мокрые и сухие устройства улавливания. Каждая отличительная эксплуатационная характеристика может оказаться преимуществом при обработке в определенных условиях. Оборудование сухого улавливания включает циклоны, электрофильтры и тканевые фильтры. Оборудование мокрого улавливания включает пневматические устройства (Вентури, форсунки, вращающийся диск, на который подается жидкость), системы, в которых производится предварительное разбрызгивание (эжекторные системы Вентури, оросительные колонны), а также скрубберы тарельчатого и насадочного типов.

Основные преимущества и недостатки, связанные с выбранной системой улавливания, коротко перечислены в табл. 24. Сухие устройства обладают явным преимуществом, связанным с непосредственным отбором загрязнений из потока без образования шлама и обработки использованной воды. Как правило, сухие устройства улавливания эффективны для удаления мелких частиц (диаметром менее 1 мкм) при небольшом или умеренном перепаде давлений (менее 2 кПа). В то же время они не в состоянии удалять из потока газообразные загрязнения, если в них нет сорбирующего материала. Введение сорбирующего материала исполь-

ТАБЛИЦА 24

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ОТДЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ УЛАВЛИВАНИЯ ВЫБРОСОВ

Устройство	Преимущества	Недостатки
Циклон	Способен непрерывно удалять сухую и мокрую пыль; удобен для работы при повышенных температурах; можно применять при больших и малых запыленностях	Как правило, неэффективен для улавливания частиц размером 5 мкм; чувствителен к изменениям скорости прокачки; не способен улавливать газовые составляющие
Электрофильтр	Улавливает сухую пыль; невысокий перепад давлений и невысокая эксплуатационная стоимость; эффективное улавливание мелких частиц; удобен в условиях высоких температур	Относительно высокие капитальные затраты; чувствителен к изменению скорости прокачки; электрическое сопротивление частиц влияет на эффективность улавливания и увеличивает затраты на электроэнергию; не способен улавливать газовые загрязнения; изменяется потенциал при улавливании налипающих частиц
Тканевые фильтры	Улавливают сухую пыль; высокая эффективность при малых или умеренных перепадах давлений; эффективное улавливание мелких частиц	Температура газа не может превышать 290 °С; волокна могут быть восприимчивы к воздействию химических реагентов; фильтры могут портиться при улавливании кислотных туманов, из-за конденсации, при улавливании липких частиц; не в состоянии улавливать газовые загрязнения
Тканевые фильтры с сорбентом	Одновременное улавливание газовых загрязнений и аэрозольных частиц; высокая эффективность улавливания газов и аэрозольных частиц; сухое улавливание аэрозольных частиц и сорбированных материалов	Потенциальная возможность забивания на входе; возможна проблема вторичного пыления при захоронении
Пневматическое распыление	Одновременная адсорбция газов и удаление пыли; удобно при работе с высокими температурами, высокими влажностями и при сильных загрязнениях; можно улавливать частицы диаметром 0,5 мкм; можно менять эффективность улавливания	Проблемы коррозии и эрозии; пыль улавливается в мокром состоянии; посредственная эффективность при высоких перепадах давлений; требует удаления осаждаемого тумана
Предварительное распыление	Одновременная адсорбция газа и улавливание частиц; удобно при работе с высокими температурами, высокими влажностями, при сильной запыленности; эффективность улавливания может изменяться	Высокая эффективность может потребовать создания высоких разрежений; пыль улавливается в мокром виде; сопла могут забиваться; требует улавливания тумана на выходе

Продолжение табл. 24

Устройство	Преимущества	Недостатки
Скрубберы тарельчатого и насадочного типа	Одновременная адсорбция газа и улавливание частиц; высокая эффективность улавливания газовых и аэрозольных загрязнений; применимы для невысоких и умеренных перепадов давлений	Низкая эффективность улавливания мелких частиц; не применимы для высоких температур или при высоких запыленностях; требуют улавливания тумана на выходе
Мокрый скруббер с ионизацией	Одновременная адсорбция газа и улавливание частиц; низкое потребление энергии; можно улавливать частицы диаметром 0,5 мкм	Неприменим при высоких запыленностях; пыль улавливается в мокром виде
Мокрый электрофильтр	Одновременное улавливание частиц и абсорбция газа; низкое потребление энергии; зависит от сопротивления частиц; эффективное улавливание мелких частиц	Низкая эффективность абсорбции газов; чувствителен к изменению газового потока; пыль улавливается в мокром виде

зуется преимущественно в рукавных фильтрах. В таблице этот подход назван «тканевые фильтры с сорбентом». Здесь также следует соблюдать меры предосторожности, связанные с уничтожением сухих фильтров, чтобы предотвратить проблему вторичных выбросов. В устройствах мокрой очистки удаление загрязнений из системы производится непрерывно, однако здесь возникают сложности, связанные с уничтожением и обработкой шлама. Традиционные мокрые устройства улавливания загрязнений работают при умеренных и высоких перепадах давлений, чтобы обеспечить отсекание спектра диаметров удаляемых частиц при наименьших его значениях (диаметр отсекания — диаметр, при котором частицы выводятся из потока с 50 %-ной эффективностью); обычно он составляет 0,3—1 мкм.

В зависимости от физико-химических характеристик газового потока с мусоросжигателем могут работать многие различные устройства и системы устройств. Для самых разнообразных характеристик газовых потоков мусоросжигателей в табл. 25 приведены потенциальные конфигурации, которые могут быть использованы. Газовые загрязнения, в состав которых входят HCl, Cl_2, HF, HBr, Br_2, P_2O_5 и (или) SO_x, могут достигать существенных концентраций, при этом требуется их контроль. Уровни концентраций загрязнений, при которых требуется улавливание, определены различными местными, штатными и федеральными нормативами. Невысокие выбросы аэрозолей обычно характерны

ТАБЛИЦА 25

НЕКОТОРЫЕ УСТРОЙСТВА ПО ОЧИСТКЕ ГАЗОВ, ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ С ПЕЧАМИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫМИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ [19]

Характеристики газового потока		Устройство улавливания частиц *1	Улавливание распыла	Абсорбционное устройство	Улавливание распыла
Существенных газовых загрязнений нет *2	Высокие или низкие концентрации частиц	Циклон; электрофильтр; тканевый фильтр	Не требуется	Не требуется	Не требуется
		Скруббер с пневматическим распылением *3; скруббер с механическим распылением	Требуется	» »	» »
		Мокрый электрофильтр	Не требуется	» »	» »
Присутствуют газовые загрязнения *2 в существенных количествах	Высокие или низкие концентрации частиц	Циклон	Не требуется	Пневматическое распыление жидкости	Требуется
		Электрофильтр		Механическое распыление жидкости	
				Скруббер тарельчатого типа	
				Насадочный скруббер	
				Рукавный фильтр, набитый сорбентом	Не требуется
				Мокрый скруббер с зарядкой	
		Скруббер с пневматическим распылением *3; скруббер с механическим распылением	Не обязательно	Тарельчатого типа скруббер (не обязательно)	Требуется
				Насадочный скруббер (не обязательно)	
				Рукавный фильтр, набитый сорбентом (не обязательно)	Не требуется
				Мокрый скруббер с зарядкой (не обязательно)	
				Мокрый электрофильтр (устройство для окончательного доведения)	
		Рукавный фильтр, набитый сорбентом	Не требуется	Не требуется	» »
	Низкие концентрации частиц	Скруббер тарельчатого типа *3	Требуется	» »	» »
		Насадочные скрубберы *3		» »	» »
		Мокрый скруббер с зарядкой	Не требуется	» »	» »

*1 Улавливание аэрозолей может потребовать сочетания приведенных устройств в зависимости от концентрации, распределения по размерам и из экономических соображений.

*2 Понятие существенных газовых загрязнений подразумевает включение HCl, Cl_2, HF, HBr, Br_2, P_2O_5 и (или) SO_x.

*3 Существующие в настоящее время сжигающие устройства используют эти системы улавливания.

для мусоросжигателей, в которых происходит подача сжигаемого материала в жидком виде, высокие выбросы аэрозолей — для мусоросжигателей, в которых сжигание производится в твердом виде или в кипящем слое. В мусоросжигателях с кипящим слоем имеют место высокие выбросы аэрозолей из-за того, что материал этого слоя увлекается потоком, независимо от того, сжигается твердый или жидкий материал.

Уловители распыла можно рассматривать как отдельные устройства, которые необходимы для нисходящих потоков в любом традиционном мокром скруббере; однако их можно выбирать по вкусу, если за одним мокрым скруббером следует другой. Мокрые скрубберы с зарядкой и мокрые электрофильтры, как правило, содержат встроенный уловитель распыла и не требуют применения отдельного устройства.

Во многих мусоросжигателях для уничтожения ядовитых веществ в настоящее время используются либо скрубберы Вентури, либо последовательно скруббер Вентури и скрубберы насадочного или тарельчатого типа. При использовании таких систем возможно применение дополнительного охлаждения, поскольку скруббер Вентури может быть использован в качестве эффективного охладителя газа. Такие системы с успехом могут быть применены для обработки самых различных газовых составов, включающих пылевые частицы. В нескольких системах для сжигания материала с впрыском жидкости используются охлаждение газа и скрубберы тарельчатого и насадочного типа. Это специальные системы и предназначены они для потоков с невысоким содержанием аэрозолей. Системы, которые не в состоянии обеспечить удаление из потока ядовитых газовых компонентов или работать с существенно запыленными потоками, следует применять только в некоторых мусоросжигателях, у которых умеренные постоянные уровни выбросов.

3.6.3. Подавление выбросов NO_x

Выбор методов подавления выбросов NO_x из мусоросжигателей отходов затруднен необходимостью компромиссных решений. Например, попытки увеличения эффективности уничтожения вредных веществ путем повышения температуры и увеличения времени пребывания при этой повышенной температуре вызывают увеличение выбросов NO_x. Катализ увеличивает скорость разложения NO_x, при этом одновременно катализатор может вступить в реакцию с другими компонентами отходов и образовать ядовитые соединения.

Полное перечисление методов подавления NO_x дано в табл. 26. В эту таблицу не включены методы, в которых вместо воздуха, поддерживающего горение, может быть использован кислород.

МЕТОДЫ ПОДАВЛЕНИЯ ВЫБРОСОВ NO_x [19]

ТАБЛИЦА 26

Метод	Принцип действия	Статус разработки	Ограничения	Применение	
				краткосрочные	долгосрочные
Модификация сжигания	Подавление термического образования NO_x уменьшением температуры пламени, понижением уровня концентрации O_2; подавление образования NO_x при помощи установления задержки образования смеси топливо — воздух или понижением уровня концентрации O_2 в первичной зоне пламени	Исследовательский для точечных источников; опытный и промышленный для комбинированных модификаций, исследовательских проблем и проектных разработок, касающихся площадных источников	Степень подавления ограничена исследовательскими проблемами	Использование в самолетах, промышленных котлах, газовых турбинах, при модернизации проектов в новых котельных	Оптимизация размещения на площадях точечных источников
Отходящий газ/обработка негорючих остатков	Дополнительная адсорбция с переводом NO_x в HNO_3; превращение NO_x в NH_4NO_3; сокращение NO_x превращением в N_2 каталитическими средствами	Исследовательский для существующих и новых заводов по производству азотной кислоты, чтобы отвечать требованиям стандартов функционирования новых источников; опытный для исследования традиционных сжигающих устройств	Новый мокрый метод в стадии внедрения; старый каталитический метод дорогостоящ и связан с серой и соединениями металла	Источники, не связанные с горением (заводы по производству азотной кислоты)	Возможно применение к модификациям, связанным с горением; одновременное удаление SO_x/NO_x
Смена топлива	Одновременное подавление выбросов NO_x и SO_x; применение очищенного топлива; синтетический газ или нефть из угля; SRC; метанол; водород	Опытный на заводах по производству синтетического топлива	Разница в стоимости топлива и угля может превышать стоимость подавления NO_x, SO_x	Пренебрежимо малое использование	Новые точечные источники (комбинированный цикл); преобразование источников на площадях (жилые дома)
Добавки к топливу	Сокращение или подавление образования NO каталитическим действием добавок к топливу	Неактивный; предварительно проведенные исследования выявили плохую эффективность	Большая подача добавок, чтобы был ощутимый эффект; добавки могут присутствовать в выбросах	То же	Нет особенных перспектив
Денитрификация топлива	Удаление составляющих топлива предварительной обработкой	Обессеривание сопровождается частичной денитрификацией	Эффективность для угля сомнительна; не оказывает влияния на термическое образование NO_x	»	Применима к системам, использующим сжигание
Каталитическое сжигание	Гетерогенные каталитические реакции позволяют понизить температуру горения, низкий уровень NO_x	Опытные установки для каталитического дожигания; исследования	Ограниченно используется в самолетах, требует очистки топлива	Небольшие отопительные установки	Возможно использование для обогревателей жилищ, в небольших котельных, газовых турбинах
Сжигание в кипящем слое	Сжигание угля в твердом состоянии в слое приводит к низким температурам горения, низкому уровню NO_x	Исследования на опытной установке в атмосфере и в герметизированной системе; акцент на улавливание серы	Преобразование азота топлива может потребовать большого расхода известнякового абсорбента для улавливания SO_2	Пренебрежимо малое использование	В промышленных котельных; возможно комбинированное использование при сжигании отходов в виде топлива

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К ГЛАВЕ 2

1. Mansfield, T.A. (ed.)(1976), *Effects of Air Pollutants on Plants,* Cambridge University Press, Cambridge, 209 pages, illus.
2. Treshow, M. (1980), Pollution Effects on Plant Distribution, *Environ. Conserv.* 7, 279—286.
3. National Acadimy of Sciences (1978), *Sulfur Oxides,* Committee on Sulfur Oxides, National Research Council, Washington, D.C., 209 pages.
4. Taylor, O.C., Thompson, C.R., Tingey, D.T., and Reinert, R.A. (1975), Oxides of Nitrogen, pp. 122—140, in *Responses of Plants to Air Pollutants* (J.B. Mudd and T.T. Kozlowski, eds.), Academic Press, New York, 383 pages.
5. Hursh, C.R. (1948), *Local Climate in the Copper Basin of Tennessee as Modified by Removal of Vegetation.* U.S. Dept. of Agriculture Circ. 774, 38 pages, illus.
6. Treshow, M. (1970), *Environment and Plant Response,* McGraw-Hill, New York, 422 pages.
7. Linzon, S.N. (1978), Effects of Airborne Sulfur Pollutants on Plants, pp. 109—162, in *Sulfur in the Environment. Part II. Ecological Inpacts* (J.O. Nriagu, ed.), Wiley, New York.
8. Heath, R.L. (1980), Initial Events in Injury to Plants by Air Pollutants, *Ann. Rev. Plant Physiol.* 31, 395—431.
9. Biggs, A.R., and Davis, D.D. (1980), Stomatal Response of Three Birch Species Exposed to Varying Acute Doses of SO_2, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 105(4), 514—516.
10. Ziegler, I. (1975), The Effect of SO_2 Polluton on Plant Metabolism, *Residue Rev.* 56, 79—105.
11. Malhotra, S.S., and Hocking, D. (1976), Biochemical and Cytological Effects of Sulphur Dioxide on Plant Metabolism, *New Phytol.* 76, 227—237.
12. Wellburn, A.R., Majernick, O., and Wellburn, F.A. M. (1972), Effects of SO_2 and NO_2, Polluted Air on the Ultrastructure of Chloroplasts, *Environ. Pollut.* 3, 37—49.
13. Silvius, J.E., Ingle, M., and Baer, C.H. (1975), Sulfur Dioxide Inhibition of Photosynthesis in Isolated Spinach Chloroplasts, *Plant Physiol.* 56, 434—437.
14. Rao, D.N., and Leblanc, F. (1961), Effects of Sulfur Dioxide on Lichen Algae with Special References to Chlorophyll, *Bryologist,* 69—75.
15. Horsman, D.C., and Wellburn, A.R. (1976), Appendix II. Guide to Metabolic and Biochemical Effects of Air Pollutants on Higher Plants, pp. 185—199, in *Effects of Air Pollutants on Plants* (T.A. Mansfield, ed.), Cambridge University Press, Cambridge.
16. Mudd, J.B. (1975), Sulfur Dioxide, pp. 9—22, in *Responses of Plants to Air Pollutants* (J.B. Mudd and T.T. Kozlowski, eds.), Academic Press, New York, 383 pages.
17. Stewart, D., Treshow, M., and Harner, F.M. (1973), Pathological Anatomy of Conifer Needle Necrosis, *Can. J. Bot.* 51, 983—988.
18. McCune, D.C., and Weinstein, L.H. (1971), Metabolic Effects of Atmospheric Fluorides on Plants, *Environ. Pollut.* 1, 169—174.
19. Thomas, M.D. (1958), Air Pollution with Relation to Agronomic Crops, I. General Status of Research on the Effects of Air Pollution on Plants, *Agron. J.* 50, 545—550.
20. Ballantyne, D.J. (1972), Fluoride Inhibition of the Hill Reaction in Bean Chloroplasts, *Atmos. Environ.* 6, 267—273.
21. Chang, C.W. (1975), Fluorides, Chapter 4, pp. 57—95, in *Responses of Plants to Air Pollutants* (J.B. Mudd and T.T. Kozlowski, eds.), Academic Press, New York, 383 pages.
22. Runeckles, V.C., and Rosen, P.M. (1977), Effect of Ambient Ozone Pretreatment on Transpiration and Susceptibility to Ozone Injury, *Can. J. Bot.* 55, 193—197.
23. Heath, R.L. (1975), Ozone, Chapter 3, pp. 23—56, in *Responses of Plants to Air Pollutants* (J.B. Mudd and T.T. Kozlowski, eds.), Academic Press, New York, 383 pages.

24. Rabe, R., and Kreb, K.H. (1979), Enzyme Activities and Chlorophyll and Protein Content in Plants as an Indicator of Air Pollution, *Environ. Pollut.* 19, 119—137.
25. Mudd, J. B. (1973), Biochemical Effects of Some Air Pollutants on Plants, *Advan. Chem. Ser.* 122, 31—47.
26. Tingey, D.T., Fites, R.C., and Wickliff, C. (1973), Ozone Alteration of Nitrate Reduction on Soybean, *Physiol. Plant* 29, 33—38.
27. Jacobson, J.S., and Hill, A.C. (1970), *Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas,* Air Pollution Control Association, Pittsburgh, Pennsylvania.
28. Lacasse, N.L., and Treshow, M. (1976), *Diagnosing Vegetation Injury Caused by Air Pollution,* Environmental Protection Agency, 139 pages plus illus. and appendix.
29. Ferry, B.W., Baddeley, M.S., and Hawksworth, D.L. (eds.) (1973), *Air Pollution of Lichens,* University of Toronto Press, Toronto, Canada.
30. Keller, T. (1977), The Effect of Long Duration Low SO_2 Concentrations upon Photosynthesis of Conifers, pp. 81—83, in *Proc. 4th Int. Clean Air Congress.*
31. National Academy of Sciences (1971), *Fluorides,* Committee on Biological Effects of Air Pollutants, National Research Council, Washington, D.C., 195 pages.
32. Facteau, T.J., Wang, S.Y., and Rowe, K.E. (1973), The Effect of Hydrogen Fluoride on Pollen Germination and Pollen Tube Growth in *Prunus avium* L.C.V. "Royal Ann," *J. Amer. Soc. Hort. Sci* 98(3), 234—236.
33. Hill, A.C., Heggestad, H.E., and Linzon, S.N. (1970), Ozone, in *Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas* (J.S. Jacobson and A.C. Hill, eds.), Air Pollution Control Association, Pittsburgh, Pennsylvania.
34. Thomson, W.W., Duggar, W.M., and Palmer, R.L. (1965), Effects of Peroxyacyl Nitrate on Ultrastructured Chloroplasts, *Bot. Gaz.* (Chicago) 126, 66—72.
35. Reinert, R.A., Heagle, A. S., and Heck, W. W. (1975), Plant Responses to Pollutant Combinations, pp. 159—178, in *Responses of Plants to Air Pollutanas* (J.B. Mudd and T. T. Kozlowski, eds.), Academic Press, New York, 383 rages.
36. Heagle, A. S., Body, D. E., and Neely, G. E. (1974), Injury and Yield Responses of Soybeans to Chronic Doses of Ozone and Sulfur Dioxide in the Field, *Phytopathol.* 64, 132—136.
37. Costonis, A. C. (1973), Injury of Eastern White Pine by Sulfur Dioxide and Ozone Alone and in Mixtures, *Eur. J. Forest Pathol.* 3, 50—55.
38. Bennett, J. H., Hill, A. C., Soleimani, A., Soleimani, A., and Edwards, W.H. (1975), Acute Effects of Combinations of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide on Plants, *Environ. Pollut.* 9, 127—132.
39. Matsushima, J., and Brewer, R. F. (1972), Influence of Sulfur Dioxide and Hydrogen Fluoride as a Mix or Reciprocal Exposure on Citrus Growth and Development, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 22, 710—713.
40. Weinstein, L. H. (1977), Fluoride and Plant Life, *J. Occup. Med.* 19, 49—78.
41. Mandl, R. H., Weinstein, L. H., and Keveny, M. (1975), Effects of Hydrogen Fluoride on Sulfur Dioxide Alone and in Combination on Several Species of Plants, *Environ. Pollut.* 9, 133—143.
42. Likens, G. E., Wright, R. F., Galloway, J. N., and Butler, T. J. (1979), Acid Rain, *Sci. Amer.* 241, 43—51.
43. Liljestrand, H. M., and Morgan, J. J. (1979), Error Analysis Applied to Indirect Methods for Precipitation Acidity, *Tellus* 31, 421—431.
44. Overrein, L. (1980), Results of the Norwegian Study of the Effects of Acidic Precipitation on Forest and Fish Resources. Effects of Air Pollutants on Mediterranean and Temperate Forest Ecosystems: An International Symposium, Riversium, Riverside, California, June 22—27, 1980.
45. Evans, L. S., Gmur, N. F., and Dacosta, F. (1977), Leaf Surface and Histological Perturbations of Leaves of *Phaseolus vulgaris* and *Helianthus annuus* After Exposure to Simulated Acid Rain, *Amer. J. Bot.* 64, 903—913.
46. Lee, J. J., Neely, G. E., and Perrigan, S. C. (1980), *Sulfuric Acid Rain Effects on Crop Yield and Foliar Injury,* EPA-60013-80-016.

47. Heggestad, H. E., Heagle, A. S., Bennett, S. H., and Koch, E. J. (1978), *The Effects of Photochemical Oxidants on the Yield and Quality of Crops,* 71st Am. Mtg. Air Poll. Cont. Assoc., Houston, Texas, June 25—30, 1978.
48. Jones, H. C., Lacasse, N. L., Liggett, W. S., and Weatherford, F. (1977), *Experimental Air Exclusion System for Field Studies of SO_2 Effects on Crop Productivity,* TVA E-L-P-77-5, EPA-600/7-77-122, 67 pages.
49. Thompson, C. R., and Taylor, O. C. (1969), Effects of Air Pollutants on Growth, Leaf Drop, Fruit Drop and Yield of Citrus Trees, *Environ. Sci. & Tech.* 3, 934—940.
50. Thompson, C. R., Hensel, E. G., and Kats, G. (1969), Effects of Photochemical Oxidants on Zinfandel Grapes, *Hort. Sci.* 4, 222—224.
51. Howell, R. K., Koch, E. J., and Rose, L. P. (1979), Field Assessment of Air Pollution-Induced Soybean Yield Losses, *Agron. J.* 71, 285—288.
52. Howell, R. K. (1975), *Air Resources and Land Use Planning. Effects of Air Pollution on Food Production,* 30th Ann. Meg. Soil Cons. Soc. Amer., Aug. 10—13, 1975, San Antonio, Texas.
53. MacLean, D. C., and Schneider, R. E. (1976), Photochemical Oxidants in Yonkers, New York; Effect on Yield of Bean and Tomato, *J. Environ. Quality* 5, 75—78.
54. Oshima, R. J., Poe, M. P., Braegelmann, P. K., Baldwin, D. W., and Vanway, V. (1976), Ozone Dosage—Crop Loss Function for Alfalfa; A Standardized Method for Assessing Crop Losses from Air Pollutants, *J. Air Poll. Control Assoc.* 26, 862—865.
55. Bradshaw, A. D. (1976), Pollution and Evolution, pp. 135—138; in *Effects of Air Pollutants on Plants* (T. A. Mansfield, ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 209 pages.
56. Bell, J. N. B., and Mudd, C. H. (1976), Sulphur Dioxide Resistance in Plants: A Case Study of *Lolium perenne,* pp. 87—105, in *Effects of Air Pollutants on Plants* (T. A. Mansfield, ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 209 pages.
57. Winner, W. E., and Bewley, J. D. (1978), Contrasts Between Bryophyte and Vascular Plant Responses in an SO_2-Stressed White Pine Association in Central Alberta, *Oecologia* 33, 311—325.
58. Rosenberg, C. R., Hutnik, R. J., and Davis, D. D. (1979), Jorest Composition at Varying Distances from a Coal-Burning Power Plant, *Environ. Pollut.* 19, 307—317.

К ГЛАВЕ 3

1. Evelyn, J., *Fumifugium: Or the Smoake of London Dissipated 1661,* National Smoke Abatement Society Reprint, 1933.
2. Yocom, J. E., and Upham, J. B., Effects on Economic Materials and Structures, *Air Pollution,* Vol. 2, 3rd edition (A. C. Stern, ed.), Academic Press, New York, 1977, pp. 65–116.
3. "Air Quality Criteria for Particulate Matter and Sulfur Oxides," Vol. 3, *Welfare Effects, External Review Draft No. 1,* U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, April 1980.
4. Vernon, W. H. J., *Trans. Faraday Soc.* **31,** 1668 (1935).
5. Nriagu, J. O., *Sulfur in the Environment, Pt. II: Ecological Impacts,* Wiley, Toronto, 1978.
6. Johnson, J. B., Elliott, P., Winterbottom, M. A., and Wood, G. C., Short-Term Atmospheric Corrosion of Mild Steel at Two Weather and Pollution Monitored Sites, pp. 691–700, *Corrosion Science,* Vol. 17, Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1977.
7. Sydberger, T., "Influence of Sulphur Pollution on the Atmospheric Corrosion of Steel," University of Gothenburg, Department of Inorganic Chemistry, Sweden, 1976.
8. Haynie, F. H., Spence, J. W., and Upham, J. B., "Effects of Gaseous Pollutants on Materials—A Chamber Study," EPA-600/3-76-015, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, February 1976.
9. Upham, J. B., Atmospheric Corrosion Studies in Two Metropolitan Areas, *J. Air Poll. Control Assoc.* **17,** 398–402 (1967).
10. Haynie, F. H., and Upham, J. B., Effects of Atmospheric Pollutants on Corrosion Behavior of Steels, *Mater. Prot. Perform.* **10,** 18–21 (1971).

11. Haynie, F. H., and Upham, J. B., Correlation Between Corrosion Behavior of Steel and Atmospheric Pollution Data, *Corrosion in Natural Environments,* ASTM STP 558, American Society for Testing and Materials, 1974, pp. 33–51.
12. Chandler, K. A., and Kilcullen, M. B., Survey of Corrosion and Atmospheric Pollution in and Around Sheffield, *Br. Corros. J.* **3,** 80–84 (1968).
13. Guttman, H., and Sereda, P. J., Measurement of Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Metals, *Metal Corrosion in the Atmosphere,* ASTM STP 435, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 325–359.
14. Mansfeld, F. B., "Regional Air Pollution Study. Effects of Airborne Sulfur Pollutants on Materials," EPA-600/4-80-007, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, January 1980.
15. Gerhard, J., and Haynie, F. H., "Air Pollution Effects on Catastrophic Failure of Metals," EPA-650/3-74-009, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, November 1974.
16. American Society for Testing and Materials, *Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals,* held in Atlantic City, NJ, June 29, 1955. ASTM STP 175, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1955.
17. Sydberger, T., and Vannenberg, N. G., The Influence of the Relative Humidity and Corrosion Products on the Adsorption of Sulfur Dioxide on Metal Surfaces, *Corros. Sci.* **12,** 775–784 (1972).
18. Guttman, H., Effects of Atmospheric Factors on the Corrosion of Rolled Zinc, *Metal Corrosion in the Atmosphere,* ASTM STP 435, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 223–239.
19. Haynie, F. H., and Upham, J. B., Effects of Atmospheric Sulfur Dioxide on the Corrosion of Zinc, *Mater. Prot. Perform.* **9**(8), 35–40 (1970).
20. Cavendar, J. H., Cox, W. M., Georgevich, M., Huey, N., Jutze, G. A., and Zimmer, C. E., "Interstate Surveillance Project: Measurement of Air Pollution Using Static Monitors," APTD-0666, U.S. Environmental Protection Agency, Air Pollution Control Office, Research Triangle Park, NC, May 1971.
21. Holbrow, G. L., Atmospheric Pollution: Its Measurement and Some Effects on Paint, *J. Oil Color Chem. Assoc.* **45,** 701–718 (1962).
22. Campbell, G. G., Shurr, G. G., Slawikowski, D. E., and Spence, J. W., Assessing Air Pollution Damage to Coatings, *J. Paint Tech.* **46,** 59–71 (1974).
23. Spence, J. W., Haynie, F. H., and Upham, J. B., Effects of Gaseous Pollutants on Paints: A Chamber Study, *J. Paint Tech.* **47,** 57–63 (1975).
24. Brysson, R. S., Trask, B. J., Upham, J. B., and Booras, S. G., The Effects of Air Pollution on Exposed Cotton Fabrics, *J. Air Poll. Control Assoc.* **17,** 294–298 (1967).
25. Zeronian, S. H., *Text. Res. J.* **40,** 695–698 (1970).
26. Zeronian, S. H., Alger, K. W., and Omaye, S. T., *Proceedings of the Second International Clean Air Congress* (H. M. Englund and W. T. Beery, eds.), Academic Press, New York, 1971, pp. 468–476.
27. *Proceedings of the Second International Symposium on the Deterioration of Building Stone,* Athens, Greece, September 27–October 1, 1976.
28. *International Meeting on the Restoration of the Erechthion,* Athens, Greece, December 8–9, 1977.
29. Yocom, J. E., Air Pollution Damage to Buildings on the Acropolis, *J. Air Poll. Control Assoc.* **29,** 333–338 (1979).
30. Schaffer, R. J., The Effects of Air Pollution on Buildings and Metalwork, *Air Pollution* (M. W. Thring, ed.), Butterworths Scientific Publications, London, 1957.
31. Feilden, B., The Care of Cathedrals and Churches, *J. Royal Soc. Arts* (*London*) **123** (5224), 196–215 (1975).
32. Luckat, S., Investigations concerning the Protection against Air Pollutants of Objects of Natural Stone, *Staub-Reinhaltung der Luft* **32**(5), 30–33 (1972).
33. Longinelli, A., and Bartelloni, M., Atmospheric Pollution in Venice, Italy, as Indicated by Isotopic Analysis, *Water, Air and Soil Pollution* **10,** 335–341 (1978).
34. Riederer, J., The Lack of Effect of Air Pollutants on Stone Decomposition, *Staub-Reinhaltung der Luft* **23,** 15–19 (1973).
35. Hansen, J., Ailing Treasures, *Science* **80** (September/October), 59–61 (1980).
36. Specialties Help Restore Glory to the Glass, *Chemical Week* **125,** 82–84 (December 19, 1979).

37. Sanyal, B., and Singhania, G. K., Atmospheric Corrosion of Metals: Part I, *J. Sci. Indus. Res. (India)* **15B,** 448–455 (1956).

38. Giles, C. H., The Fading of Colouring Matter, *J. Appl. Chem.* **15,** 541–550 (1965).

39. Rowe, F. M., and Chamberlain, K. A. J., The "Fading" of Dyeings on Cellulose Acetate Rayon—The Action of "Burnt Gas Fumes" (Oxides of Nitrogen, and so Forth, in the Air) on Cellulose Acetone Rayon Dyes, *J. Soc. of Dyers and Colourists* **53,** 268–278 (1937).

40. Upham, J. B., and Salvin, V. S., Effects of Air Pollutants on Textile Fibers and Dyes, *Ecological Research Series,* EPA-650/3-74-008, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1975.

41. Salvin, V. S., Paist, W. D., and Myles, W. J., Advances in Theoretical Practical Studies of Gas Fading, *Am. Dyestuff Reporter* **41,** 297–302 (1952).

42. Salvin, V. S., Relation of Atmospheric Contaminants and Ozone to Light Fastness, *Am. Dyestuff Reporter* **53,** 33–41 (1964).

43. Beloin, N. J., A Field Study—Fading of Dyed Fabrics by Air Pollution, *Text. Chem. Color* **4,** 43–48 (1972).

44. Beloin, N. J., A Chamber Study—Fading of Dyed Fabrics Exposed to Air Pollutants, *Text. Chem. Color* **5**(7), 29–34 (1973).

45. Upham, J. B., Haynie, F. H., and Spence, J. W., Fading of Selected Drapery Fabrics by Air Pollution, *J. Air Poll. Control Assoc.* **26**(8), 790 (1976).

46. Morris, M. A., "Effect of Weathering on Cotton Fabrics," Bulletin No. 823, California Agricultural Experiment Station, Davis, CA, 1966.

47. Jellinek, H. H. G., Flajeman, F., and Kryman, F. J., Reaction of SO_2 and NO_2 with Polymers, *J. App. Polym. Sci.* **13,** 107–116 (1969).

48. Jellinek, H. H. G., Chain Scission of Polymers by Small Concentrations (1–5 ppm) of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide, Respectively, in the Presence of Air and Near UV Radiation, *J. Air Poll. Control Assoc.* **20,** 672–674 (1970).

49. Jellinek, H. H. G., "Degradation of Polymers at Low Temperatures by NO_2, O_3, and Near-Ultraviolet Light Radiation," USN TIS AD 782950/OGA, Cold Regions Research Engineering Laboratories, Hanover, NH, 1974.

50. "Air Quality Criteria for Oxides of Nitrogen," External review draft, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, June 1979.

51. Hermance, H. W., Russell, C. A., Bauer, E. J., Egan, T. F., and Wadlow, H. V., Relation of Air-Borne Nitrate to Telephone Equipment Damage, *Environ. Sci. Tech.* **5,** 781–789 (1971).

52. McKinney, N., and Hermance, H. W., Stress Corrosion Cracking Rates of a Nickel-Brass Alloy Under Applied Potential, *Stress Corrosion Testing,* ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1967, pp. 274–291.

53. Hermance, H. W., Combatting the Effects of Smog on Wire-Spring Relays, *Bell Lab. Rec.* **44,** 48–52 (1966).

54. "Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants," EPA-600/8-78-004, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, April 1978.

55. Williams, I., Oxidation of Rubber Exposed to Light, *Ind. Eng. Chem.* **18,** 367–369 (1926).

56. Rossem, A. van, and Talen, H. W., The Appearance of Atmospheric Cracks in Stretched Rubber, *Kautschuk* **7,** 79–86, 115–117 (1931).

57. Norton, F. J., Action of Ozone on Rubber, *Rubber Age* **47,** 87–90, New York (1970).

58. Newton, R. G., Mechanism of Exposure-Cracking of Rubbers, with a Review of the Influence of Ozones, *J. Rubber Res.* **14,** 27–39, 41–62 (1945).

59. Crabtree, J., and Biggs, B. S., Cracking of Stressed Rubber by Free Radicals, *J. Polymer Sci.* **11,** 280–281 (1953).

60. Crabtree, J., and Kemp, A. R., Accelerated Ozone Weathering Test for Rubber, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18,** 769–774 (1946).

61. Bradley, C. E., and Haagen-Smit, A. J., The Application of Rubber in the Quantitative Determination of Ozone, *Rubber Chem. Technol.* **24,** 750–755 (1951).

62. Mueller, W. J., and Stickney, P. B., "A Survey and Economic Assessment of the Effects of Air Pollution on Elastomers," NAPCA Contract No. CPA-22-69-146. Work performed by Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, June 1970.

63. Edwards, D. C., and Storey, E. B., A Quantitative Ozone Test for Small Specimens, *Chem. in Canada* **11**(11), 34–38 (1959).

64. Salvin, V. S., Ozone Fading of Dyes, *Text. Chem. Color* **1**, 245–251 (1969).

65. Bogarty, H. S., Campbell, K. S., and Appel, W. D., The Oxidation of Cellulose by Ozone in Small Concentrations, *Text. Res. J.* **22**, 81–83 (1952).

66. Kerr, N., Morris, M. A., and Zeronian, S. H., The Effect of Ozone and Laundering on a Vat-dyed Cotton Fabric, *Am. Dyestuff Reporter* **58**, 34–36 (1969).

67. Robinson, J. M., and others, "Engineering and Cost Effectiveness Study of Fluoride Emissions Control," Resources Research, Inc., and TRW Systems Group. Prepared for Office of Air Programs, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, Contract No. EHSD 71–14, January 1972.

68. Spence, J. W., and Haynie, H. F., "Paint Technology and Air Pollution: A Survey of Economic Assessment," Pub. No. AP-103, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, February 1972.

69. Salmon, R. L., *Systems Analysis of the Effects of Air Pollution on Materials*, Midwest Research Institute (APTD-0943), Kansas City, MO, January 1970.

70. Michelson, I., and Tourin, B., "Report on Study of Validity of Extension of Economic Effects of Air Pollution Damage from Upper Ohio River Valley to Washington, D.C. Area," Environmental Health and Safety Research Association, August 1967.

71. Booz, Allen and Hamilton, Inc., "Study to Determine Residential Soiling Costs of Particulate Air Pollution," APTD-0715, NAPCA, Washington, D.C., October 1970.

72. Bennett, L. H., Kruger, J., Parker, R. L., Passaglia, E., Reimann, C., Ruff, A. W., and Yakowitz, H., Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, *Part I: A Report to the Congress by the National Bureau of Standards*, NBS Special Publication 511-1, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C., May 1978.

73. Fink, F. W., Buttner, F. H., and Boyd, W. K., "Technical Economic Evaluation of Air Pollution Corrosion Costs on Metals in the United States," Final Report, prepared for the Air Pollution Control Office, Environmental Protection Agency (APTD-0654), Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, 1971.

74. Robbins, R. C., "Inquiry into the Economic Effect of Air Pollution on Electrical Contacts," Stanford Research Inst. Contract PH-22-68-35, April 1970.

75. Upham, J. B., and Salvin, V. S., "Effects of Air Pollutants on Textile Fibers and Dyes," Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Ecological Research Series, EPA-650/3-74-008, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1975.

К ГЛАВЕ 4

1. Huschke, R. E. (ed.), *Glossary of Meteorology*, American Meteorological Society, Boston, Massachusetts, 1959.

2. Lewis, W. H., Jr., Protection Against Visibility Impairment Under the Clean Air Act, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **30**(2), 118–120 (1980).

3. Horne, J., Visibility Regulations, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **30**(2), 120–122 (1980).

4. Middleton, W. E. K., *Vision through the Atmosphere*, University of Toronto Press, Ottawa, Canada, 1952.

5. Koschmieder, H., Theorie der Horizontalen Sichtweite, *Beitr. Phys. frei. Atmos.* **12**, 33–35, 171–181 (1924).

6. Waldram, J. M., Measurement of the Photometric Properties of the Upper Atmosphere, *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* **71**, 319–336 (1945).

7. Robinson, E., Effect (of air pollution) on the Physical Properties of the Atmosphere, Chapter 1, in *Air Pollution*, Vol. 2, 3rd edition (A. C. Stern, ed.), Academic Press, New York, 1977.

8. Friedlander, S. K., *Smoke, Dust, and Haze—Fundamentals of Aerosol Behavior*, Wiley, New York, 1977.

9. Charlson, R. J., Covert, D. S., Tokiwa, Y., and Mueller, P. K., Multiwave Nephelometer Measurements in Los Angeles Smog Aerosol, III. Comparison to Light Extinction by NO_2, in *Aerosols and Atmospheric Chemistry* (G. M. Hidy, ed.), Academic Press, New York, 1972.

10. Ursenbach, W. O., Hill, A. C., Edwards, W. H., and Kunen, S. M., "Atmospheric Particulate Sulfate in the Western United States," Paper No. 76–7, Air Pollution Control Association, 1976 Annual Meeting, Portland, Oregon, June 1976.

11. Mie, G., Beitrage zur Optak Truber Medien, speziell kolloidaler Metallosugen, *Ann. der Phys.* **25**, 377–445 (1908).

12. McCartney, E. J., *Optics of the Atmosphere*, Wiley, New York, 1976.

13. van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles,* Wiley, New York, 1957.
14. Holzworth, G. C., and Maga, J. A., A Method for Analyzing the Trend in Visibility, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **10,** 430–435 (1960).
15. Butcher, S. S., and Charlson, R. J., *An Introduction to Air Chemistry,* Academic Press, New York, 1972, pp. 195–206.
16. U.S. Department of Commerce, *Climatic Atlas of the United States,* U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1968.
17. Korshover, J., "Climatology of Stagnating Anticyclones East of the Rocky Mountains," 1936–1965, U.S. Public Health Service, Pub. No. 999-AP-34, Cincinnati, Ohio, 1967.
18. Holzworth, G. C., Some Effects on Visibility in and Near Cities, in *Air Over Cities—A Symposium,* Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, SEC Tech. Report A62-5, Cincinnati, Ohio, 1962, pp. 69–88.
19. Miller, M. E., Canfield, N. L., Ritter, T. A., and Weaver, C. R., Visibility Changes in Ohio, Kentucky, and Tennessee from 1962 to 1969, *Mon. Weather Rev.* **100,** 67–71 (1962).
20. Trijonis, J., and Yuan, K., "Visibility in the Northeast," EPA-600/3-78-075, Environmental Sciences Research Lab., Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, August 1978.
21. Hall, F. P., Jr., Durhon, C. E., Lee, L. G., and Hagan, R. R., Long-Range Transport of Air Pollution: A Case Study, August 1970, *Mon. Weather Rev.* **101,** 404–411 (1973).
22. Husar, R. B., Gillani, N. V., Husar, J. D., Paley, C. C., and Turcu, P. N., Long-Range Transport of Pollutants Observed Through Visibility Contour Maps, Weather Maps and Trajectory Analysis, *American Meteorological Society Preprints,* Third Symposium on Atmospheric Turbulence, Diffusion, and Air Quality, Raleigh, NC, October 1976, pp. 344–347.
23. Lyons, W. A., and Husar, R. B., SMS/GOES Visible Images Detect a Synoptic-Scale Air Pollution Episode, *Mon. Weather Rev.* **104,** 1623–1626 (1976).
24. Hewson, E. W., Meteorological Measurements, Chapter 11, in *Air Pollution,* Vol 1, 3rd edition (A. C. Stern, ed.), Academic Press, New York, 1977.
25. Tombach, I., and Allard, D., Intercomparison of Visibility Measurement Methods, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **30**(2), 134–142 (1980).
26. Steffens, C., Measurement of Visibility by Photographic Photometry, *Ind. Eng. Chem.* **41,** 2396–2399 (1949).
27. Ahlquist, N. C., and Charlson, R. J., A New Instrument for Evaluating the Visual Quality of Air, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **17,** 467–479 (1967).
28. Charlson, R. J., Atmospheric Visibility Related to Aerosol Mass Concentration, a Review, *Environ. Sci. Technol.* **3,** 913–918 (1969).
29. Samuels, H. J., Twiss, S., and Wong, E. W., "Visibility, Light Scattering and Mass Concentration of Particulate Matter," Air Resources Board, State of California, Sacramento, California, 1973.
30. Wallace, J. M., and Hobbs, P. V., *Atmospheric Science,* Academic Press, New York, 1977, 467 pages.
31. Ogden, T. L., The Effect on Rainfall of a Large Steelworks, *J. Appl. Meteorol.* **8,** 585–591 (1969).
32. Hobbs, P. V., Radke, L. F., and Shumway, S. E., Cloud Condensation Nuclei from Industrial Sources and Their Apparent Influence on Precipitation in Washington State, *J. Atmos. Sci.* **27,** 81–89 (1970).
33. Hidy, G. M., Green, W., and Alkegweeny, A., Inadvertent Weather Modification and Los Angeles Smog, in *Aerosols and Atmospheric Chemistry* (G. M. Hidy, ed.), Academic Press, New York, 1972, pp. 339–344.
34. Junge, C. E., *Air Chemistry and Radioactivity,* Academic Press, New York, 1963.
35. Cogbill, C. V., The History and Character of Acid Precipitation in Eastern North America, *Water, Air, and Soil Pollut.* **6,** 407–413 (1976).
36. Galloway, J. N., Likens, G. E., and Edgerton, E. S., Acid Precipitation in the Northeastern United States: pH and Acidity, *Science* **194,** 722–724 (1976).
37. Husar, R. B., Patterson, D. E., Husar, J. D., Gillani, N. V., and Wilson, W. E., Sulfur Budget of a Power Plant Plume, *Atmos. Environ.* **12,** 549–568 (1978).
38. Woodwell, G. M., The Carbon Dioxide Question, *Sci. Amer.* **238,** 34–43 (1978).
39. Schneider, S. H., On the Carbon Dioxide-Climate Confusion, *J. Atmos. Sci.* **32,** 2060–2066 (1975).
40. Bolin, B., and Charlson, R. J., On the Role of the Tropospheric Sulfur Cycle in the Shortwave Radiative Climate of the Earth, *Ambio* **5,** 47–54 (1975).

41. Mitchell, J. M., Jr., The Effect of Atmospheric Aerosols on Climate with Special Reference to Temperature Near the Earth's Surface, *J. Appl. Meteorol.* **10,** 702–714 (1971).
42. Schneider, S. H., and Dennett, R. D., Climatic Barriers to Long-Term Energy Growth, *Ambio* **4**(2), 65–74 (1975).
43. Molina, M. J., and Rowland, F. S., Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalysed Destruction of Ozone, *Nature* **249,** 810 (1974).
44. National Academy of Science, *Stratospheric Ozone Depletion by Halocarbons,* Chemistry and Transport, Washington, D.C., 1979, 25 pages.
45. Robinson, E., Atmospheric Trace Gases of Antarctic Ocean Areas, *Antarctic Journal of the United States* **15,** 176–177 (1980).
46. Lovelock, J. E., Maggs, P. J., and Wade, R. J., Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic, *Nature* **241,** 194 (1973).
47. Singh, H. B., Salas, L. J., Shigeishi, H., and Scribner, E., Atmospheric Halocarbons, Hydrocarbons, and Sulfur Hexafluoride: Global Distribution, Sources, and Sinks, *Science* **203,** 899 (1979).
48. Bates, D. R., and Witherspoon, A. E., The Photo-Chemistry of Some Minor Constituents of the Earth's Atmosphere, *Mon. Notices Roy. Astron. Soc.* **112,** 101–124 (1952).

К ГЛАВЕ 5

1. *Air Quality Criteria for Sulfur Oxides,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-50, Washington, D.C., 1970.
2. *Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-84, Washington, D.C., 1971.
3. *Air Quality Criteria for Carbon Monoxide,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-62, Washington, D.C., 1970.
4. *Air Quality Criteria for Hydrocarbons,* U.S. Department of Health. Education and Welfare, AP-64, Washington, D.C., 1970.
5. Committee on Sulfur Oxides, *Sulfur Oxides,* National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1978.
6. Adams, D. F., Farwell, S. O., Robinson, E., and Pack, M. R., *Biogenic Sulfur Emissions in the SURE Region,* EPRI, EA-1516, Palo Alto, CA, 1980.
7. Rasmussen, R. A., What Do the Hydrocarbons from Trees Contribute to Air Pollution? *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **22,** 537–543 (1972).
8. Robinson, E., Hydrocarbons in the Atmosphere, *Pageoph 116,* 372–384 (1978).
9. Dimitriades, B., The Role of Natural Organics in Photochemical Air Pollution, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **31,** 229–235 (1981).
10. Bhatia, S. P., Organosulfur Emissions from Industrial Sources, in *Sulfur in the Environment* (J. O. Nriagu, ed.), Wiley, New York, 1978.
11. Granat, L., Rodhe, H., and Hallberg, R. O., The Global Sulfur Cycle, in *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur—Global Cycles* (B. Svensson and R. Soderlund, eds.), SCOPE Report 7, Ecol. Bullet. No. 22, Stockholm, 1975.
12. Moss, M. R., Sources of Sulfur in the Environment: The Global Sulfur Cycle, in *Sulfur in the Environment* (J. O. Nriagu, ed.), Wiley, New York, 1978.
13. Altshuller, A. P., Regional Transport and Transformation of Sulfur Dioxide to Sulfate in the U.S., *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **26,** 318–324 (1976).
14. Semrau, K., Controlling the Industrial Process Sources of Sulfur Oxides, in *Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes* (J. B. Pfeiffer, ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1975.
15. Hobbs, P. V., Radke, L. F., Eltgroth, M. W., and Hegg, D. A., Airborne Studies of the Emissions from the Volcanic Eruptions of Mount St. Helens, *Science* **211,** 816–818 (1980).
16. Farwell, S. O., Gluck, S. J., Bamesberger, W. L., Schutte, T. M., and Adams, D. F., Determination of Sulfur-Containing Gases by a Deactivated Cryogenic Enrichment and Capillary Gas Chromatographic System, *Anal. Chem.* **51,** 609–615 (1979).
17. Attar, A., and Corcoran, W. H., Sulfur Compounds in Coal, *Ind. Eng. Chem.* **16,** 168 (1979).
18. Meyer, B., *Sulfur, Energy, and Environment,* Elsevier, New York, 1977.
19. Cullis, C. F., and Mulcahy, M. F. R., The Kinetics of Combustion of Gaseous Sulfur Compounds, *Comb and Flame* **18,** 225 (1972).

20. Kramlich, J. C., "The Fate and Behavior of Fuel-Sulfur in Combustion Systems," Ph.D. Thesis, Washington State University, Pullman, WA, 1980.
21. *Control Techniques for Sulfur Oxide Air Pollutants,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-52, Washington, D.C., 1969.
22. Galloway, J. N., and Whelpdale, D. M., An Atmospheric Sulfur budget for Eastern North America, *Atmos. Environ.* **14,** 409–418 (1980).
23. Cullis, C. F., and Hirschler, M. M., Atmospheric Sulfur: Natural and Man-made Sources, *Atmos. Environ.* **14,** 1263–1278 (1980).
24. Adams, D. F., Farwell, S. O., Pack, M. R., and Robinson, E., Biogenic Sulfur Gas Emissions from Soils in Eastern and Southeastern United States, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **31,** 1083–1089 (1981).
25. Postgate, J. R., The Sulphur Cycle, in *Inorganic Sulphur Chemistry* (G. Nickless, ed.), Elsevier, New York, 1968.
26. Senning A. (ed.), *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry,* Vols. 1–3, Dekker, New York, 1971.
27. Oae, S., *Organic Chemistry of Sulfur,* Plenum Press, New York, 1977.
28. Drake, R. L., Hales, J. M., Mishima, J., and Dreurs, D. R., *Mathematical Models for Atmospheric Pollutants, Appendix B: Chemical and Physical Properties of Gases and Aerosols,* EPRI, EA-1131, Palo Alto, CA, 1980.
29. Saunders, W., "Concentrations of Fluorotrichloromethane and Nitrous Oxide in the North American Troposphere and Lower Stratosphere," M.S. Thesis, Washington State University, Pullman, WA, 1978.
30. Cotton, F. A., and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry,* Interscience Publishers, New York, 1966.
31. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, *Nitrogen Oxides,* National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
32. McFarland, M., Kley, D., Drummond, J. W., Schmeltekopf, A. L., and Winkler, R. H., Nitric Oxide Measurements in the Equatorial Pacific Region, *Geophys. Res. Let.* **6,** 605–607 (1979).
33. Platt, U., Perner, D., and Pätz, H. W., Simultaneous Measurement of Atmospheric CH_2O, O_3, and NO_2 by Differential Optical Absorption, *J. Geophys. Res.* **84,** 6329–6335 (1979).
34. Singh, H. B., and Hanst, P. L., Peroxyacetylnitrate (PAN) in the Unpolluted Atmosphere: An Important Reservoir for Nitrogen Oxides, *Geophys. Res. Let.* **8,** 941–944 (1981).
35. Subcommittee on Ammonia, *Ammonia,* National Research Council, University Park Press, Baltimore, 1979.
36. Palmer, H. B., and Seery, D. J., Chemistry of Pollutant Formation in Flames, in *Ann. Rev. Phys. Chem.* **24** (H. Egring, C. J. Christensen, and H. S. Johnston, eds.), Annual Reviews, Inc., Palo Alto, CA, 1973.
37. *Control Techniques for CO, NO_x, and HC—Mobile Sources,* U.S. Department of Health, Education, and Welfare, AP-66, Washington, D.C., 1970.
38. Vogt, R. A., and Laurendeau, N. M., Preliminary Measurements of Fuel Nitric Oxide Formation in a Pulverized Coal Transport Reactor, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **28,** 60–62 (1978).
39. *Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-67, Washington, D.C., 1970.
40. Judeikis, H. S., Siegel, S., Stewart, T. B., Hedgpeth, H. R., and Wren, A. G., Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of Oxides of Nitrogen, in *Nitrogenous Air Pollutants* (D. Grosjean, ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1979.
41. Lewis, W. H., *Nitrogen Oxides Removal,* Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1975.
42. Environmental Protection Agency, *Federal Register* **43,** 121, 26962–68. See also Fontijn, A., Subadell, A. J., and Ronco, R. J., Homogeneous Chemiluminescence Measurement of Nitric Oxide with Ozone, *Anal. Chem.* **42,** 6 (1976).
43. Seinfeld, J. H., *Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals,* McGraw-Hill, New York, 1975.
44. Jones, M. E., Ammonia Equilibrium Between Vapor and Liquid Aqueous Phases at Elevated Temperatures, *J. Phys. Chem.* **67,** 1113–1115 (1963).
45. Morgan, O. M., and Maass, O., An Investigation of the Equilibria Existing in Gas-Water Systems Forming Electrolytes, *Can. J. Res.* **5,** 162–199 (1931).
46. Polak, J., and Lu, B. C. Y., Vapor-Liquid Equilibria in System Ammonia-Water at 14.69 and 65 psia, *J. Chem. Eng. Data* **20,** 182–183 (1975).

47. Jones, K., Ammonia, in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, eds.), Pergamon Press, New York, 1973.
48. McConnell, J. C., Atmospheric Ammonia, *J. Geophys. Res.* **78,** 7812–7821 (1973).
49. Holliday, A. K., Hughes, G., Walker, S. M., Green, M. L. H., and Powell, P., *The Chemistry of Carbon: Organometalic Chemistry,* Pergamon Press, Oxford, 1975.
50. Singer, S. F. (ed.), *The Changing Global Environment,* D. Reidel Publishing Co., Boston, 1975.
51. Baes, C. F., Jr., Goeller, H. E., Olson, J. S., and Rotly, R. M., Carbon Dioxide and Climate: The Uncontrolled Experiment, *Am. Sci.* **65,** 310–320 (1977).
52. Climate Modeling, *Environ. Sci. Tech.* **14,** 501–507 (1980).
53. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, *Carbon Monoxide,* National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
54. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules,* Van Nostrand, New York, 1950.
55. Jaffe, L. S., Carbon Monoxide in the Biosphere: Sources, Distributions, and Concentrations, *J. Geophys. Res.* **78,** 5293–5305 (1973).
56. Robinson, E., and Moser, C., Global Gaseous Pollutant Emissions and Removal Mechanisms, in *Proceedings of the Second International Clean Air Congress* (H. Englund and W. Beery, eds.), Academic Press, New York, 1971.
57. Stevens, C., Krout, L., Walling, D., Venters, A., Engelkemeir, A., and Ross, L. E., The Isotopic Composition of Atmospheric Carbon Monoxide, *Earth Planet. Sci. Lett.* **16,** 147–165 (1972).
58. Weinstock, B., and Niki, H., Carbon Monoxide Balance in Nature, *Science* **176,** 290–292 (1972).
59. Jaffe, L. S., The Global Balance of Carbon Monoxide, in *The Changing Global Environment* (S. F. Singer, ed.), D. Reidel Publishing Company, Boston, 1975.
60. Lynn, P. A., Tabor, E., Ott, W., and Smith, R., Present and Future Commuter Exposures to Carbon Monoxide, Paper no. 67-5 presented at the 60th Annual Meeting of the Air Pollut. Contr. Assoc., Cleveland, 1967.
61. Seiler, W., and Junge, C., Carbon Monoxide in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.* **75,** 2217–2226 (1970).
62. Junge, C., Seiler, W., and Warneck, P., The Atmospheric ^{12}CO and ^{14}CO Budget, *J. Geophys. Res.* **76,** 2866–2879 (1971).
63. Cadle, R. D., Atmospheric Carbon Monoxide, in *Carbon and the Biosphere* (G. M. Woodwell and E. V. Pecan, eds.), U.S. Atomic Energy Commission, NTIS CONF-720510, 1973.
64. Lamb, S. I., Petrowski, C., Kaplan, I. R., and Simoneit, B. R. T., Organic Compounds in Urban Atmospheres: A Review of Distribution, Collection, and Analysis, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **30,** 1098–1115 (1980).
65. Office of Research and Development, *Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants,* U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/8-78-004, Research Triangle Park, NC, 1978.
66. Zimmerman, P., *Testing of Hydrocarbon Emissions from Vegetation, Leaf Litter, and Aquatic Surfaces, and Development of a Methodology for Compiling Biogenic Emission Inventories,* U.S. Environmental Protection Agency, EPA-450/4-79-004, Research Triangle Park, NC, 1979.
67. Westberg, H., personal communication, 1982.
68. Faust, W. J., and Sterba, M. J., Minimizing Exhaust Emissions—A Realistic Approach, in *Effect of Automotive Emission Requirements on Gasoline Characteristics,* American Society for Testing and Material, ASTM Pub. No. 487, Philadelphia, PA, 1970.
69. Doelling, R. P., Gerber, A. F., and Walsh, M. P., Effect of Gasoline Characteristics upon Automotive Exhaust Emissions, in *Effect of Automotive Emission Requirements on Gasoline Characteristics,* American Society for Testing and Material, ASTM Pub. No. 487, Philadelphia, PA, 1970.
70. *Chemical and Engineering News,* June 11, 1979, p. 35.
71. Sittig, M., *Petroleum Refining Industry Energy Saving and Environmental Control,* Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1978.
72. *Control Techniques for Hydrocarbon and Organic Solvent Emissions from Stationary Sources,* U.S. Department of Health, Education and Welfare, AP-68, 1970.
73. Sonnichsen, T. W., Taback, H. J., and Brunetz, N., Hydrocarbon Emissions from Petroleum Production Operations in California's South Coast Air Basin, Paper 78-36.3 presented at 71st Annual Meeting of the Air Pollut. Contr. Assoc., Houston, 1978.
74. Kugler, E. L., and Steffgens, F. W. (eds.), *Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen,* American Chemical Society, *Advances in Chemistry* **178,** Washington, D.C., 1979.

75. Morrison, R. T., and Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, 2nd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1966.
76. Pedco Environmental, Inc., *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants*, EPA-340/1-78-008, Washington, D.C., 1978.
77. Singh, H. B., Salas, L. J., Smith, A., Stiles, R., and Shigeishi, H., *Atmospheric Measurements of Selected Hazardous Organic Chemicals*, Project Summary, EPA-600/53-81-032, Research Triangle Park, NC, 1981.
78. Mara, S. J., and Lee, S. S., *Assessment of Human Exposures to Benzene*, EPA Contract 68-02-2835, Stanford Research Institute Report 30R, Menlo Park, CA, 1978.
79. Howard, P. H., and Durkin, P. R., *Benzene, Environmental Sources of Contamination, Ambient Levels, and Fate*, EPA 560/5-75-005, NTIS PB 244 139, Springfield, VA, 1974.
80. Sax, N. I., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1968.
81. Sittig, M., *Vinyl Chloride and PVC Manufacture, Process and Environmental Aspects*, Noyes Data Corporation, NJ, 1978.
82. Graedel, T. W., *Chemical Compounds in the Atmosphere*, Academic Press, New York, 1978.
83. Friberg, L., and Vostal, J. (eds.), *Mercury in the Environment*, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972.

К ГЛАВЕ 6

1. Hatch, T., and Choate, S. (1929), *J. Frankl. Inst.* 207, 369.
2. Mugele, R. A., and Evans, H. D. (1951), Droplet Size Distribution in Sprays, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1318.
3. Hesketh, H. (1979), *Air Pollution Control*, Ann Arbor Science, Ann Arbor MI.
4. Calvert, S. et al. (1972), *Scrubber Handbook*, NTIS PB 213—016.
5. Calvert, S. (1977), *Chemical Engineering*, August 29.
6. Fuchs, N. A. (1964), *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, New York.
7. Oglesby, S., Jr., and Nichols, G. B. (1970), *A Manual of Electrostatic Precipitator Technology*, Part 1, Southern Research Institute, Birmingham, AL, p. 75.
8. Chou, K. H., Lee, P. S., and Shaw, D. T. (1981), *J. Colloid. Interface Sci.* 83—2, 335—353.
9. Waldmann, L. (1959), *Z. Naturforsch* 14A, 589.
10. Epstein, P. (1929), *Z. Phys.* 54, 537.
11. Brock, J. R. (1962), *J. Colloid Sci.* 17, 768.
12. Derjaguin, B. V., and Bakanov. S. P. (1962), *Dokl. Akad. Nauk. USSR (Phys. Chem.)* 147, 139.
13. Goldsmith, P., and May, F. G. (1966), *Aerosol Science* (C. N. Davies, ed.), Academic Press, New York.
14. Waldmann, L., and Schmitt, K. (1960), *Z. Naturforsch* 15A, 843.
15. Bakanov, S. P., and Derjaguin, B. V. (1960), *Discuss. Faraday Soc.* 30, 130.
16. Smoluchowski, M. (1916), *Z. Phys.* 17, 557, 585.
17. Smoluchowski, M. (1917), *Z. Phys. Chem.* 92, 129.
18. Green, H. L., and Lane, W. R. (1964), *Particulate Clouds: Dusts, Smokes, and Mists*, 2nd edition, Van Nostrand, Princeton, NJ.
19. Schumann, T. (1940), *Quart. J. Roy. Met. Soc.* 66, 195.
20. Levich, V. (1962), *Physiochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
21. Saffman, P., and Turner, J. (1956), *J. Fluid Mech.* 1, 16.
22. Hidy, G. M., and Brock, J. R. (1970), *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*, Pergamon Press, New York.
23. Brandt, O., and Hiedemann, E. (1936), *Trans. Faraday Soc.* 32, 1101.
24. St. Clair, H. W., Spendlove, M. J., and Potter, E. V. (1968), U. S. Bureau of Mines R. I. 4218.
25. Banghali, D. H., and Saweris, Z. (1938), *Trans. Faraday Soc.* 34, 554.
26. Torgeson, W. L., Paper J-1057, Applied Science Division, Litton Systems, Inc., St. Paul, MN. Volmer, M. (1939), *Kinetic der Phasenbildung*, Steinkopff, Leipzig.
27. Fletcher, N.H. (1958), *J. Chem. Phys.* 29, 572.
28. Howell, J. (1949), *Meteorology* 6, 134.

29. Fuchs, N.A. (1959), *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media,* Pergamon Press, New York.
30. Birks, J., and Bradley, R.S. (1949), *Proc. Roy Soc.* 198A, 226.
31. Gillespie, G.R., and Johnstone, H.F. (1955), *Chem. Eng. Prog* 51, 74F.
32. Friedlander, S.K. (1977), *Smoke, Dust and Haze,* Wiley-Interscience, New York.
33. Hidy, G.M., and Brock, J.R. (1971), *Topics in Current Aerosol Research,* Pergamon Press, New York.
34. Hidy, G.M., and Brock, J.R. (1972), *Topics in Current Aerosol Research,* Part 2, Pergamon Press, New York.
35. Sell, W. (1931), *Ver. Deut. Ing. Forschungsheft* 347.
36. Albrecht, F. (1931), *Z. Physik* 32, 48.
37. Langmuir, I., and Blodgett, K. (1946), Army Air Force, Tech Rep. No. 5418.
38. Bosanquet, C.H. (1950), *Trans. Inst. Chem. Engry. (London)* 28, 130. Appendix to paper by C.J. Stairmand.
39. Davies, C.N. (1952), *Proc. Inst. Mech. Engrg.* 1B, 185.
40. Glanert, M., Aeronautical Research Comm. Report No. 2025 (London), H.M.S.O.
41. Pearcy, T., and Hill, G.W. (1957), *Quart. J. Royal Met. Soc.* 83, 77.
42. Das. P.K. (1950), *Indian J. Met. Geophys.* 1, 137.
43. Hocking, L.M. (1959), *Quart. J. Royal Met. Soc.* 85, 44.
44. Pemberton, C.S. (1960), *Int. J. Air Pollution* 3, 168.
45. Picknett, R.G. (1960), *Int. J. Air Pollution* 3, 160.
46. Walton, H.W., and Woolcock, A. (1960), *Int. J. Air Pollution* 3, 129.
47. Whitby, K.T. (1965), *ASHRAE Journal,* September.
48. Wong, J.B., and Johnstone, J.F. (1953), University of Illinois, Eng. Exptl. Sta. Tech. Report No. 11 (October).
49. Ranz, W., and Wong. J. (1952), *Ind. Eng. Chem.* 44, 1371.
50. Ranz, W.E. (1953), Technical Report No. 8, January 1, University of Illinois, Eng. Exptl. Sta.
51. Langmuir, I. (1948), *J. Met.* 5, 175.
52. Einstein, A. (1905), *Ann. Physik.* 17, 549.
53. Levich, V. (1952), Physico-Chem. Hydrodyn. Acad. Sci. USSR, Moscow.
54. Akselrud, G. (1953), *Zh. Fiz. Khim.* 27, 1445.
55. Garner, F., and Suckling, R. (1958a), *A.I. Ch. E. Journal* 4, 114.
56. Garner, F., and Keey, R. (1958b), *Chem. Eng. Sci.* 9, 119.
57. Perry, R.H. (ed.)(1973), *Chemical Engineer's Handbook,* 5th edition, McGraw-Hill, New York.
58. Landt, E. (1956), *Gasundheits Ing.* 77, 139.
59. Langmuir, I. (1942), O.S.R.P. Report No. 865.
60. Natanson, G.L. (1957), *Dokl. Akad. Nauk. USSR (Phys. Chem.)* 112, 100, English edition 112, 21.
61. Kraemer, H.F., and Johnstone, H.F. (1955), *Ind. Eng. Chem.* 47, 2426.
62. Lundgren, D.A. (1962), Masters Thesis, Universuty of Minnesota, MN.
63. Whitby, K.T., and Lindgen, D.A. (1964), Presented 1964 Ann. Meeting Amer. Soc. of Agricultural Engrs., Ft. Collins, CO (June 21—24).

К ГЛАВЕ 7

1. Frankenberg, T. T., Sulfur Removal for Air Pollution Control, *Mech. Eng.* **87**, 36–41 (Aug. 1965).
2. Crocker, B. B., Removal of Hazardous Organic Vapors from Vent Gases, in *Proceedings: Control of Specific Toxic Pollutants,* APCA Specialty Conference, Gainesville, Fla., Feb. 1979, Air Poll. Control Assn., Pittsburgh, 1979, pp. 360–376.
3. Stern, A. C. (ed.), *Air Pollution,* 3rd edition, Vol. IV, Academic Press, New York, 1977, p. 270.
4. Crocker, B. B., Novak, D. A., and Scholle, W. A., Air Pollution Control Methods, in *Encyclopedia of Chemical Technology,* 3rd edition, Vol. 1, Wiley, New York, 1978, p. 654.
5. Grant, H. O., Pollution Control in a Phosphoric Acid Plant, *Chem. Eng. Prog.* **60**, 53–55 (Jan. 1964).
6. Teller, A. J., Control of Gaseous Fluoride Emissions, *Chem. Eng. Prog.* **63**, 75–79 (Mar. 1967).
7. Cabibbo, S. V., and Teller, A. J., The Crossflow Scrubber—A Digital Model for Absorption, Paper No. 69–186, APCA 62 Annual Meeting, New York, N.Y. (June 22–26, 1969).
8. Leva, M., *Tower Packings and Packed Tower Design,* 2nd edition, U.S. Stoneware Co., Akron, OH., 1953.

9. Bhatia, M., Packed Tower and Absorption Design, in *Air Pollution Control and Design Handbook*, Part 2, Dekker, New York, 1978, Chapter 24.
10. Treybal, R. E., *Mass Transfer Operations*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1980.
11. Sherwood, T. K., Pigford, R. L., and Wilke, C. R., *Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1975.
12. Sherwood, T. K., and Pigford, R. L., *Absorption and Extraction*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1952.
13. Wilke, C. R., and Von Stockar, V., Absorption, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition, Vol. 1, Wiley, New York, 1978, pp. 53–96.
14. Perry, R. H., and Chilton, C. H. (eds.), *Chemical Engineers' Handbook*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 1973, pp. 18–3 through 18–58.
15. See Ref. 4, p. 656.
16. Lunde, K. E., Performance of Equipment for Control of Fluoride Emissions, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 293–298 (1958).
17. Jewell, J. P., and Crocker, B. B., Control of Fluoride Emissions, *Proc. 8th Annual Sanitary and Water Resources Engineering Conf.*, Vanderbilt University, Nashville, Tenn., 1969, pp. 211–228.
18. See Ref. 13, pp. 268–277.
19. Nonhebal, G., *Gas Purification Processes*, George Newness Ltd., London, 1964, pp. 219–228.
20. Smith, J. M., and Van Ness, H. C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1975.
21. Edwards, T. J., Newman, J., and Prausnitz, J. M., Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.* **21**, 248–259 (1975).
22. Edwards, T. J., Newman, J., and Prausnitz, J. M., Thermodynamics of Vapor–Liquid Equilibria for the Ammonia–Water System, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**, 264–269 (1978).
23. Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., and Prausnitz, J. M., Vapor–Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.* **24**, 966–976 (1978).
24. Prausnitz, J. M., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New York, 1969.
25. Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., and Andersen, L. B., *Principles of Unit Operations*, 2nd edition, Wiley, New York, 1980.
26. Higbie, R., The Rate of Absorption of Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure, *Trans. AIChE* **31**, 365–389 (1935).
27. Danckwerts, P. V., Significance of Liquid Film Coefficients in Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1460–1467 (1951).
28. Whitman, W. G., The Two-Film Theory of Gas Absorption, *Chem. & Met. Eng.* **29**, 146–148 (1923).
29. See Ref. 10, p. 117.
30. *Design Information for Packed Towers*, Bulletin DC-11, Norton Co., Akron, OH, 1977.
31. EPA Flue Gas Desulfurization Pilot Study Reports NTIS Pub PB-295001/2BE, PB-295002/OBE, PB-295003/8BE, PB-295004/6BE, PB-295006/1BE, PB-295007/9BE, PB-295008/7BE, PB-295010/3BE, PB-295011/1BE, 1979.
32. Rosenberg, H. S., How Good Is Flue Gas Desulfurization?, *Hydrocarbon Processing* **57**(5), 132–135 (May 1978).
33. Campbell, I. E., State of the Art of Flue Gas Desulfurization Technology, Am. Min. Congr., Session Paper, set n-5, Environ. Controls 1 & 2, Las Vegas, Nev., Oct. 9–12, 1978, Am. Min. Cong., Washington, D.C., 1978.
34. *Definitive SO_2 Control Process Evaluation: Limestone Double Alkali, and Citrate FGD Process*, EPA Pub. EPA-600/7-79-177, Aug. 1979.
35. Kerlson, H. T., and Rosenberg, H. S., Technical Aspects of Lime/Limestone Scrubbers for Coal Fired Power Plants, *JAPCA* **30**, 710–714 (1980).
36. Bakke, E., Application of the Lime/Limestone Flue Gas Desulfurization Process to Smelter Gases, *JAPCA* **30**, 1157–1160 (1980).
37. Getler, J. L., Shelton, H. L., and Furlong, D. A., Modeling the Spray Absorption Process for SO_2 Removal, *JAPCA* **29**, 1270–1274 (1979).
38. Murthy, K. S., Rosenberg, H. S., and Engdahl, R. B., Status and Problems of Regenerable Flue Gas Desulfurization Processes, *JAPCA* **26**, 851–855 (1976).
39. Slack, A. V., Flue Gas Desulfurization: An Overview, *CEP* **72**, 94–97 (Aug. 1976).

40. *Proceedings, EPA Flue Gas Desulfurization Symposium,* New Orleans, March 1976, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1976.
41. *Proceedings, Symposium on Flue Gas Desulfurization,* Atlanta, GA, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1974.
42. Pyler, E. L., and Maxwell, M. A. (eds.), *Proceedings, Flue Gas Desulfurization Symposium—1973,* New Orleans, Pub. EPA-650/2-73-038, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1973.
43. Rai, C., and Siegel, R. D. (eds.), Air II, Control of NO_x and SO_x Emissions, *AIChE Symp. Ser.* **71**(148), AIChE, New York, 1975.
44. *Sulfur Dioxide Processing,* AIChE, New York, 1975.
45. *Control Technology: Gases and Odors,* APCA, Pittsburgh, 1973.
46. Nannen, L. W., West, R. E., and Kreith, F., Removal of SO_2 from Low Sulfur Coal Combustion Gases by Limestone Scrubbing, *JAPCA* **24,** 29–39 (1974).
47. Slack, A. V., Lime-Limestone Scrubbing: Design Considerations, *CEP* **74,** 71–75 (Feb. 1978).
48. Grimm, C., et al., The Colstrip Flue Gas Cleaning System, *CEP* **74,** 51–57 (Feb. 1978).
49. Murthy, B. N., Harris, D. B., and Philips, J. L., SO_2 Absorption Studies with EPA In-House Pilot-Scale Venturi Scrubber, in *Proceedings, 2nd Intern. Lime/Limestone Wet Scrubbing Symp.,* New Orleans, LA, Nov. 1971, Vol. 2, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1972. Also: Bondor, F. S., Jones, G., and Saleem, A., Flue Gas Desulfurization in Venturi Scrubbers and Spray Towers, in 2nd Pap. Intern. Conference **1,** III, Univ. Salford, Salford, England, 1976.
50. Epstein, M., Leivo, C. C., and Rowland, C. H., Mathematical Models for Pressure Drop, Particulate Removal, and SO_2 Removal in Venturi, TCA, and Hydrofilter Scrubbers, in *Proceedings, 2nd Intern. Lime/Limestone Wet Scrubbing Symp.,* New Orleans, LA, Nov. 1971, Vol. 2, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1972. Also: Wen, C. Y., and Chang, C. S., Absorption of SO_2 in Lime and Limestone Slurry: Pressure Drop Effect on Turbulent Contact Absorber Performance, *Environ. Sci. Technol.* **12**(6), 1978. Also: Wen, C. Y., and Fong, F. K., Analysis and Simulations of Recycle SO_2–Lime Slurry in TCA, U.S. NTIS Rpt. PB-266104, 1977.
51. Lehle, W. W., in *The Manufacture of Sulfuric Acid* (W. W. Duecker and J. R. West, eds.), Reinhold, New York, 1959, pp. 348–352.
52. Koehler, G. R., Alkaline Scrubbing Removes SO_2, *CEP* **70**(6), 63–65 (June 1974).
53. Djololian, C., and Billand, D., Absorbing Fluorine Compounds from Waste Gases, *CEP* **74,** 46–51 (Nov. 1978).
54. Mayland, B. J., and Heinze, R. C., Continuous Catalytic Absorption for NO_x Emission Control, *CEP* **69,** 75–76 (May 1973).
55. See Ref. 19, Chapter 8, Solid Chemical Absorbents for Gases, pp. 275–327.
56. Turk, A., Catalytic Reactivation of Activated Carbon in Air Purification Systems, *Ind. Eng. Chem.* **47,** 966–971 (1955).
57. Strauss, W., *Industrial Gas Cleaning,* 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 138, from Union Carbide published data.
58. See Ref. 14, pp. 16–5 and 16–6.
59. See Ref. 4, p. 658.
60. Bienstock, D., Field, J. H., Katell, S., and Plants, K. D., *JAPCA* **15,** 459–464 (1965).
61. Bienstock, D., Field, J. H., and Myers, J. G., *J. Eng. Power* **86**(3), 353 (1964).
62. Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering,* Wiley, New York, 1969, pp. 31–33.
63. Anon., Beaded Carbon Ups Solvent Recovery, *Chem. Eng.* **84,** 39–40 (Aug. 29, 1977).
64. See Ref. 3, pp. 341, 342, and 345.
65. Brunauer, S., *The Adsorption of Gases and Vapors,* Princeton University Press, Princeton, NJ, 1943.
66. Michaels, A. S., Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem.* **44,** 1922–1930 (1952).
67. Hougan, O. A., and Marshall, W. R., Jr., Adsorption from a Fluid Stream Flowing Through a Stationary Granular Bed, *Chem. Eng. Prog.* **43,** 197–208 (1947).
68. Fair, J. R., Sorption Processes for Gas Separation, *Chem. Eng.* **76,** 90–110 (July 14, 1969).
69. Ufrecht, R. H., Sommerfeld, J. T., and Lewis, H. C., Design of Adsorption Equipment in Air Pollution Control, *JAPCA* **30,** 1348–1352 (1980).
70. Kiovsky, J. R., Koradia, P. B., and Hook, D. S., Sulfur Compound Cleanup: Molecular Sieves for SO_2 Removal, *Chem. Eng. Prog.* **72,** 98–103 (Aug. 1976).

71. Grandjacques, B., Carbon Adsorption Can Provide Air Pollution Control with Savings, *Poll. Eng.* **9**, 28–31 (Aug. 1977).

72. Perry, R. H., Chilton, C. H., and Kirkpatrick, S. D., *Chemical Engineers' Handbook*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 11–8.

73. See Ref. 14, p. 11–23.

74. Crocker, B. B., Water Vapor in Effluent Gases: What to Do About Opacity Problems, *Chem. Eng.* **75**, 109–116 (July 15, 1968).

75. McAdams, H. M., *Heat Transmission*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1954, pp. 356–365.

76. Jakob, M., *Heat Transfer*, Vol. II, Wiley, New York, 1957, pp. 342–354.

77. Sherwood, T. K., and Reed, C. E., *Applied Mathematics in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1939, p. 68.

78. McAdams, H. M., *Heat Transmission*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1942, p. 289.

79. Fair, J. R., Designing Direct-Contact Coolers/Condensers, *Chem. Eng.* **79**, 91–100 (June 12, 1972).

80. Fair, J. R., Process Heat Transfer by Direct Fluid-Phase Contact, *AIChE Symp. Ser.* **68**(118), 1–11 (1972).

81. See Ref. 14, Chapter 10.

82. Rohsenow, W. M., and Hartnett, J. P., *Handbook of Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1973.

83. See Ref. 75, pp. 355–356.

84. See Ref. 82, pp. 12–29 through 12–33.

85. Mizushina, T., in *Heat Exchangers: Design and Theory Sourcebook* (N. Afgan and E. J. Schlunder, eds.), McGraw-Hill, New York, 1974.

86. Bell, K. J., and Ghaly, M. A., An Approximate Design Method for Multicomponent/Partial Condensers, *AIChE Symp. Ser.* **69**(131), 72–79 (1973).

87. Ward, D. J., How to Design a Multiple Component Partial Condenser, *Petrol./Chem. Eng.* **32**, C-42 (1960).

К ГЛАВЕ 9

1. Bartok, W., Non-Catalytic Reduction of NO_x with NH_3, in *Proceedings of the Second Stationary Source Combustion Symposium: Volume II*, EPA-600/7-77-073b (NTIS-PB 271 756), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1977, pp. 145–161.

2. Hunter, S. C., and Robinson, J. M., NO_x Controls in Industrial Boilers and Furnaces, presented to the American Flame Research Committee International Symposium on NO_x Reduction, Houston, TX, October 22–23, 1979.

3. Lyon, R. K., Communication to the Editor: The NH_3-NO-O_2 Reaction, *International Journal of Chemical Kinetics* **8**, 315–318 (1976).

4. Hurst, B. E., and Schleckser, C. E., Jr., Applicability of Thermal DeNO_x to Large Industrial Boilers, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume V*, EPA/IERL-RTP-1087, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 441–470.

5. Muzio, L. J., et al., *Homogeneous Gas Phase Decomposition of Oxides of Nitrogen*, EPRI Report FP-253 (NTIS-PB 257 555), Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, August 1976.

6. Mason, H. B., NO_x Control in Utility Boilers, presented to the ASME Joint Power Generation Conference, Phoenix, AZ, September 30, 1980.

7. Castaldini, C., et al., *Technical Assessment of Thermal DeNO_x Process*, EPA-600/7-79-117 (NTIS-PB 297 947), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, May 1979.

8. *Non-Catalytic NO_x Reduction Process Applied to Large Utility Boilers*, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokyo, Japan, November 1977.

9. Mobley, J. D., Assessment of NO_x Flue Gas Treatment Technology, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume II*, EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 1–23.

10. Faucett, H. L., et al., *Technical Assessment of NO_x Removal Processes for Utility Application*, EPRI Report AF-568, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, March 1978.

11. Cichanowicz, J. E., and Giovanni, D. V., Empirical Evaluation of Selective Catalytic Reduction as an NO_x Control Technique, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume V,* EPA/IERL-RTP-1087, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 322–349.
12. Nakabayaski, Y., et al., Development of Flue Gas Treatment in Japan, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume V,* EPA/IERL-RTP-1087, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 350–399.
13. Johnson, L. W., et al., Status of SCR Retrofit at Southern California Edison Huntington Beach Generating Station Unit 2, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume II,* EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 24–46.
14. Itoh, H., and Kajibata, Y., Countermeasures for Problems in NO_x Removal Process for Coal-Fired Boilers, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume II,* EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 47–69.
15. Pohlenz, J. B., et al., Treating Flue Gas from Coal-Fired Boilers for NO_x Reduction with the Shell Flue Gas Treating Process, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control: Volume V,* EPA/IERL-RTP-1087, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 400–411.
16. Wiener, R. S., et al., The Hitachi Zosen NO_x Removal Process Applied to Coal-Fired Boilers, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion No_x Control: Volume II,* EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 70–105.
17. Narita, T., et al., Babcock-Hitachi NO_x Removal Process for Flue Gases from Coal-Fired Boilers, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion No_x Control: Volume II,* EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 106–128.
18. Aoki, N., and Cvicker, J. S., Test Summary of an Integrated Flue Gas Treatment System Utilizing the Selective Catalytic Reduction Process for a Coal-Fired Boiler, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion No_x Control: Volume II,* EPA/IERL-RTP-1084, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 129–153.
19. Sengoku, T., et al., The Development of a Catalytic NO_x Reduction System for Coal-Fired Steam Generators, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion No_x Control: Volume V,* EPA/IERL-RTP-1087, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 412–440.
20. Ando, J., *NO_x Abatement for Stationary Sources in Japan,* EPA-600/7-79-205 (NTIS-PB 80-113 673), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, August 1979.
21. Kiovsky, J. R., et al., Evaluation of a New Zeolitic Catalyst for NO_x Reduction with NH_3, *Industrial Engineering Chemistry R&D* **19,** 218–225 (1980).
22. Maxwell, J. D., et al., *Preliminary Economic Analysis of NO_x Flue Gas Treatment Processes,* EPA-600/7-80-021 (NTIS-PB 80-176 456), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, February 1980.
23. Hightower, J. W., Catalysts for Automobile Emission Control, in *Preparation of Catalysts* (B. Delmon et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 1976.
24. *Buick Chassis Service Manual,* General Motors Corporation, Warren, MI, January 1980.
25. Grandy, D. M., and Reese, R. E., *Proposed Strategy for the Control of Oxides of Nitrogen Emissions from Stationary Internal Combustion Engines,* California Air Resources Board, Sacramento, CA, October 1979.
26. Cherry, S. S., and Hunter, S. C., *Cost and Cost Effectiveness of NO_x Control in Petroleum Industry Operations,* API Publication No. 4331, American Petroleum Institute, Washington, D.C., October 1980.
27. *Avco/Ebara E-Beam Dry Scrubber,* Avco Everett Research Laboratory, Inc., Everett, MA, 1980.
28. Kawamura, K., et al., Pilot Plant Experiment on the Treatment of Exhaust Gas from Sintering Machine by Electron Beam Irradiation, *Environmental Science and Technology* **14,** 288–293 (1980).
29. *Annual Report to Congress 1979, Volume Three: Projections,* DOE/EIA-0173(79)/3, U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, Washington, D.C., 1979.

30. Maloney, K. L., et al., Sulfur Capture in Coal Flames, presented to the AIChE 87th National Meeting, Boston, MA, August 19–22, 1979.
31. Giammar, R. D., et al., Evaluation of Emissions and Control Technology for Industrial Stoker Boilers, in *Proceedings of the Third Stationary Source Combustion Symposium: Volume I,* EPA-600/7-79-050a (NTIS-PB 292 539), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, February 1979, pp. 3–34.
32. Giammar, R. D., et al., Evaluation of Emissions and Control Technology for Industrial Stoker Boilers, in *Proceedings of the Joint Symposium on Stationary Combustion No_x Control: Volume III,* EPA/IERL-RTP-1085, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1980, pp. 1–38.
33. *NO_x Control Review, Volume 5,* U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, Fall 1980, pp. 1–2.
34. Blythe, G. M., et al., *Survey of Dry SO_2 Control Systems,* EPA-600/7-80-030 (NTIS-PB 80 166853), U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, February 1980.

К ГЛАВЕ 10

1. Calvert, S., Goldshmid, J., Leith, D., and Mehta, D., *Wet Scrubber System Study, Vol. I: Scrubber Handbook,* NTIS #PB 213-016, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1972.
2. Perry, R. H. (ed.), *Chemical Engineers' Handbook,* 4th edition, McGraw-Hill, New York, 1963.
3. Nonhebel, G., *Process for Air Pollution Control,* Butterworth and Co., London, 1972.
4. Lapple, C. E., and Kamack, H. J., Performance of Wet Dust-Scrubbers, *Chem. Eng. Prog.* **51,** 110–121 (1955).
5. Semrau, K. T., Correlation of Dust Scrubber Efficiency, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **10,** 200–207 (1960).
6. Calvert, S., Source Control by Liquid Scrubbing, in *Air Pollution,* Vol. III, 2nd edition (A. C. Stern, ed.), Academic Press, New York, 1968, pp. 457–496.
7. Leith, D., and Cooper, D. W., Venturi Scrubber Optimization, *Atm. Envir.* **14,** 657 (1980).
8. Calvert, S., Yung, S.-C., Barbarika, H., Monahan, G., Sparks, L., and Harmon, D., Field Evaluations of Fine Particle Scrubbers, in *Second EPA Fine Particle Scrubber Symposium,* NTIS PB 273-828, 1977.
9. Calvert, S., Yung, S.-C., Barbarika, H., and Patterson, R. G., *Evaluation of Four Novel Fine Particulate Collection Devices,* EPA-600/2-78-062, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1978, 106 pages.
10. Yung, S.-C., Chmielewski, R., and Calvert, S., *Mobile Bed Flux Force/Condensation Scrubbers,* EPA-600/7-79-071, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1979, 241 pages.
11. Yung, S.-C., Curran, J., and Calvert, S., *Spray, Charging, and Trapping Scrubber for Fugitive Particle Emission Control,* EPA-600/7-81-125, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1981.
12. Walton, W. H., and Woolcock, A., The Suppression of Airborne Dust by Water Spray, *International Journal of Air Pollution* **3,** 129–153 (1960).
13. Yung, S.-C., Calvert, S., and Barbarika, H. F., Venturi Scrubber Performance Model, *Environmental Science and Technology* **12,** 456–459 (1978).
14. Yung, S.-C., Barbarika, H. F., and Calvert, S., Pressure Loss in Venturi Scrubbers, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **27,** 348–351 (1977).
15. Nukiyama, S., and Tanasawa, Y., *Transactions of the Society of Mechanical Engineers, Tokyo* **4,** 86 (1938).
16. Boll, R. H., Particle Collection and Pressure Drop in Venturi Scrubbers, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **12,** 40 (1973).
17. Behie, S. W., and Beekmans, J. W., On the Efficiency of a Venturi Scrubber, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **51,** 430 (1973).
18. Calvert, S., and Gandhi, S., *Fine Particle Collection by a Flux-Force/Condensation Scrubber: Pilot Demonstration,* EPA-600/2-77-238, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1977, 777 pages.
19. Whitmore, P. J., Diffusiophoretic Particle Collection under Turbulent Conditions, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, 1976.
20. Kraemer, H. F., and Johnstone, H. F., Collection of Aerosol Particles in the Presence of Electric Fields, *Industrial and Engineering Chemistry* **47,** 2426 (1955).

21. Nielsen, K. A., *Effect of Electrical Forces on Target Efficiencies for Spheres,* Engineering Research Institute, Technical Report 74127, Iowa State University, 1979.
22. Goldshmid, Y., and Calvert, S., Small Particle Collection by Supported Liquid Drops, *AIChE J.* **9,** 352 (1963).
23. Calvert, S., Yung, S., and Leung, J., *Entrainment Separators for Scrubbers—Final Report,* EPA-650/2-74-119b, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1975.
24. Conkle, H. N., Rosenberg, H. S., and Di Novo, S. T., *Guidelines for the Design of Mist Eliminators for Lime/Limestone Scrubbing Systems,* EPRI FP-327, December 1976.
25. First EPA Fine Particle Scrubber Symposium, *JAPCA* **24**(10) (1974).
26. *Second EPA Fine Particle Scrubber Symposium,* EPA-600/2-77-193, NTIS PB 273-828, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1977.
27. *Symposium on the Transfer and Utilization of Particulate Control Technology,* EPA-600/7-79-044c, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1978.
28. *Second Symposium on the Transfer and Utilization of Particulate Control Technology,* EPA-600/9-80-093c, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1980.
29. McIlvaine, R., *The McIlvaine Scrubber Manual,* The McIlvaine Co., Northbrook, IL, 1974.
30. Rosenberg, H. S., et. al., *Construction Materials for Wet Scrubbers,* EPRI CS-1736, 1981.
31. Rimberg, D. B., *Management and Technical Procedures for Operation and Maintenance of Air Pollution Control Equipment,* EPA-905/2-79-002, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1979.
32. Sittig, M., *Particulates and Fine Dust Removal—Processes and Equipment,* Noyes Data Co., Park Ridge, NJ, 1977.

К ГЛАВЕ 11

1. Bradway, R. M., and Cass, R. W., *Fractional Efficiency of a Utility Boiler Baghouse—Nucla Generating Plant,* Report No. EPA-600/2-75-013a, NTIS No. PB 240 641/AS, August 1975.
2. Cass, R. W., and Bradway, R. M., *Fractional Efficiency of a Utility Boiler Baghouse: Sunbury Steam-Electric Station,* Report No. EPA-600/2-76-077a, NTIS No. PB 253 943/AS, March 1976.
3. Dennis, R., and Wilder, J., *Fabric Filter Cleaning Studies,* Report No. EPA-650/2-75-009, NTIS No. PB 240 372/AS, January 1975.
4. Williams, C. E., Hatch, T., and Greenburg, L., Determination of Cloth Area for Industrial Air Filters, *Heating, Piping and Air Conditioning* **12,** 259 (1940).
5. Dennis, R., and Klemm, H. A., *Fabric Filter Model Format Change; Volume I. Detailed Technical Report,* Report No. EPA-600/7-79-043a, NTIS No. PB 293 551/AS, February 1979.
6. Danielson, J. A. (ed.), *Air Pollution Engineering Manual,* 2nd edition, Report No. AP-40 (U.S. EPA), May 1973.
7. Tomaides, M., as reported in *Handbook of Fabric Filter Technology, Volume I, Fabric Filter Systems Study,* p. 2–83, by C. E. Billings and J. Wilder, NTIS No. PB 200 648, December 1970.
8. *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practices,* Committee on Industrial Ventilation, P. O. Box 16153, Lansing, MI, 1980.
9. Dennis, R., et al., *Filtration Model for Coal Fly Ash with Glass Fabrics,* Report No. EPA-600/7-77-084, NTIS No. PB 276 489/AS, August 1977.
10. Donovan, R. P., Daniel, B. E., and Turner, J. H., *EPA Fabric Filtration Studies: 4. Bag Aging Effects,* Report No. EPA-600/7-77-095a, NTIS No. PB 271 966/AS, August 1977.
11. Dennis, R., Klemm, H. A., and Battye, W., *Fabric Filter Model Sensitivity Analysis,* Report No. EPA-600/7-79-043c, NTIS No. PB 297 755/AS, April 1979.
12. Dennis, R., and Klemm, H. A., *Fabric Filter Model Format Change; Volume II. User's Guide,* Report No. EPA-600/7-79-043b, NTIS No. PB 249 042/AS, February 1979.
13. *Federal Register,* August 18, 1977, Part II, Vol. 42, No. 160, p. 41754 and Vol. 43 (160), pp. 41776–41782.
14. *Determining Dust Concentration in a Gas Stream,* ASME Pamphlet, PTC 27, 1957.
15. *Standardized Method for Particle Size Determination and Collection Efficiency,* Industrial Gas Cleaning Institute, Publication M-5.
16. Van Osdell, D. W., *Proceedings: Seminar on In-Stack Particle Sizing for Particulate Control Device Evaluation,* Report No. EPA-600/2-77-060, February 1977.

17. Billings, C. E., and Wilder, J. *Handbook of Fabric Filter Technology, Volume I. Fabric Filter Systems Study,* NTIS No. PB 200 648, December 1970.
18. Bergman, L., New Fabrics and Their Potential Application, *JAPCA* **24**(12), 1187–1192 (1974).

К ГЛАВЕ 12

1. Cottrell, F. G., Problems in Smoke, Fume, and Dust Abatement, *Smithsonian Report for 1913,* Publication 2307, 653–685 (1914).
2. Sales data provided by Industrial Gas Cleaning Institute (IGCI), Alexandria, VA. Sales shown are for flange-to-flange hardware only.
3. Pauthenier, M. M., and Moreau-Hanot, M., La Charge des Particles Spherique dans un Champ Ionisé, *Journal de Physique et le Radium* **3,** 590 (1932).
4. White, H. J., Particle Charging in Electrostatic Precipitation, *Trans. Am. Inst. El. Engrs.* **70,** 1189 (1951).
5. Smith, W. B., and McDonald, J. R., Development of a Theory for the Charging of Particles by Unipolar Ions, *J. Aerosol Science* **7,** 151 (1976).
6. Hewitt, G. W., The Charging of Small Particles for Electrostatic Precipitation, *Trans. Am. Inst. El. Engrs.* **76,** 300 (1957).
7. Smith, W. B., et al., Experimental Investigations of Fine Particle Charging—A Review, *J. Aerosol Science* **9,** 101 (1978).
8. McDonald, J. R., et al., Charge Measurements on Individual Particles Exiting Laboratory Precipitators with Positive and Negative Corona at Various Temperatures, *J. Applied Physics* **51,** 3632 (1980).
9. White, H. J., Modern Electrostatic Precipitation, *Ind. and Eng. Chem.* **47,** 932 (1955).
10. White, H. J., *Industrial Electrostatic Precipitation,* Addison-Wesley, Reading, MA, 1963, pp. 185–190.
11. Deutsch, W., *Ann. der Physik* **68,** 335 (1922).
12. EPA Report, *A Mathematical Model of Electrostatic Precipitation* (EPA-650/2-75-037), April 1975. Report prepared by Southern Research Institute, Birmingham, AL.
13. EPA Report, *A Manual for the Use of Electrostatic Precipitators to Collect Fly Ash Particles* (EPA-600/8-80-025), Section 12, May 1980. Report prepared by Southern Research Institute, Birmingham, AL
14. Matts, S., and Ohnfeldt, P., *Efficient Gas Cleaning with SF Electrostatic Precipitators,* Bulletin of AB Svenska Flaktfabriken, Stockholm, Sweden, 1963.
15. Allander, C., and Matts, S., The Effect of Particle Size Distribution in Electrical Precipitators, *Staub* **52,** 738 (1957).
16. Heinrich, D. O., Electrostatic Precipitators with Wide Collector Spacing, Inst. El. Engrs. Colloquium on Corona Discharges, London, December 1979.
17. Burton, C. L., and Willison, R. E., Application of Model Studies to Industrial Gas Flow Systems, Paper 59-A-280, Am. Soc. Mech. Eng., Atlantic City, NJ, December 1959.
18. White, H. J., *Industrial Electrostatic Precipitation,* Addison-Wesley, Reading, MA, 1963, Chapter 8.
19. Air Pollution Control Association, *Proceedings of Specialty Conference on Operation and Maintenance of Electrostatic Precipitators,* published by APCA, Pittsburgh, PA, 1978.
20. Katz, J., *The Art of Electrostatic Precipitation,* Precipitator Technology, Inc., Munhall, PA, 1980.
21. High resistivity is treated *in extenso* in White, H. J., Resistivity Problems in Electrostatic Precipitation, *J. Air Poll. Contr. Assoc.* **24,** 314 (1974).
22. Ibid, p. 333.
23. Walker, A. B., and Gawreluk, G., Performance Capability and Utilization of Electrostatic Precipitators Past Future, *Proceedings of International Conference on Electrostatic Precipitation,* Monterey, CA, October 1981.
24. Nichols, G. B., Sodium Conditioning Tests to Combat the Time Dependent Performance Degradation in Hot Side ESP, *Proceedings of the Institute of Electrostatics Japan* **6,** 48 (1982).

К ГЛАВЕ 13

1. Fuchs, N. A., *The Mechanical of Aerosols,* Pergamon Press, New York, 1964, p. 33.
2. Licht, W., *Air Pollution Control Engineering,* Dekker, New York, 1980, p. 140.
3. TerLinden, A. J., *Tonindustrie-Zeitung* **22**(iii), 49 (1953).
4. Alexander, R. McK., *Proc. Austral. Inst. Min. and Met. (N.S.),* **152/3,** 202 (1949).
5. Licht, W., *Air Pollution Control Engineering,* Dekker, New York, 1980, p. 177.
6. Kalen, R., and Zenz, F. A., *AIChE Symposium Ser.* **70**(137), 388 (1974).
7. Leith, D., and Licht, W., *AIChE Sympos. Ser.* **68**(126), 196 (1972).
8. Licht, W., *Air Pollution Control Engineering,* Dekker, New York, 1980, p. 243.
9. Baxter, W. A., in *Air Pollution Control—Vol. IV,* 3rd edition (A. Stern, ed.), Academic Press, New York, 1977, Chapter 3, p. 124.
10. Leith, D., *Handbook of Pollution Abatement Engineering,* Humana Press, Clifton, NJ, 1978.
11. Shepherd, G. B., and Lapple, G. E., *Ind. Eng. Chem.* **31,** 972 (1939).
12. Strauss, W., *Industrial Gas Cleaning,* 3rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 263.
13. Licht, W., loc. cit., p. 250.
14. Neveril, R. B., Price, J. V., and Engdahl, K. L., *J. Air Poll. Contr. Assoc.* **28,** 963 (1978).

К ГЛАВЕ 14

1. *The Clean Air Act as Amended, August 1977* (serial no. 95-11), Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1977.
2. Laseke, B. A., and Devitt, T. W., Status of Flue Gas Desulfurization, *Chemical Engineering Progress,* 37–50 (February 1979).
3. Godfrey, R. S. (ed.), *Building Construction Cost Data,* 35th annual edition, R. S. Means, Duxbury, MA, 1977.
4. Vatavuk, W. M., and Neveril, R. B., Estimating Costs of Air-Pollution Control Systems, Part II: Factors for Estimating Capital and Operating Costs, *Chemical Engineering,* 157–162 (November 3, 1980).
5. Peters, M. S., and Timmerhaus, K. D., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers,* 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1980.
6. Humphries, K. K., and Katell, S., *Basic Cost Engineering,* Dekker, New York, 1981.
7. Chauvel, A., et al., *Manual of Economic Analysis of Chemical Processes,* McGraw-Hill, New York, 1980.
8. Vatavuk, W. M., and Neveril, R. B., Estimating Costs of Air-Pollution Control Systems, Part III: Estimating the Size and Cost of Pollutant Capture Hoods, *Chemical Engineering,* 111–115, (December 1, 1980).
9. *Industrial Ventilation,* 10th edition, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Lansing, MI, 1968.
10. Vatavuk, W. M., and Neveril, R. B., Estimating Costs of Air-Pollution Control Systems, Part IV: Estimating the Size and Cost of Ductwork, *Chemical Engineering,* 71–73 (December 29, 1980).
11. *Ibid,* Part V: Estimating the Size and Cost of Gas Conditioners, *Chemical Engineering,* 127–132 (January 26, 1981).
12. Grove, D. J., Cyclones, in *Control of Particulate Emissions,* Institute for Air Pollution Training, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1972.
13. Vatavuk, W. M., and Neveril, R. B., Estimating Costs of Air-Pollution Control Systems, Part VI: Estimating Costs of Dust-Removal and Water-Handling Equipment, *Chemical Engineering,* 223–228 (March 23, 1981).
14. *Ibid,* Part VII: Estimating Costs of Fans and Accessories, *Chemical Engineering,* 171–177 (May 18, 1981).
15. *Capital Costs of Free-Standing Stacks,* EPA Contract 68-02-0299, Cincinnati, Vulcan-Cincinnati, August 1973.
16. Vatavuk, W. M., and Neveril, R. B., Estimating Costs of Air-Pollution Control Systems, Part VIII: Estimating Costs of Exhaust Stacks, *Chemical Engineering,* 129–130 (June 15, 1981).
17. *Ibid,* Part IX: Costs of Electrostatic Precipitators, *Chemical Engineering,* 139–140 (September 7, 1981).

18. *Ibid,* Part X: Estimating the Size and Cost of Venturi Scrubbers, *Chemical Engineering,* 93–99 (November 30, 1981).
19. *McIlvaine Scrubber Manual,* The McIlvaine Co., Northbrook, IL, 1974.
20. Rheinfrank, L., Particulate Collection on Outside of Bags Offers Cost and Maintenance Savings on Large Volume Exhausts, *Pollution Engineering,* 48–50 (October 1977).
21. Neveril, R. B., *Capital and Operating Costs of Selected Air Pollution Control Systems,* EPA-450/5-80-002, GARD, Inc., Niles, IL, 1978.
22. Price data from Fuller Company, Catasaqua, PA, 1977.
23. Bergmann, L., Baghouse Filter Fabrics, *Chemical Engineering,* 177–178 (October 19, 1981).
24. Dennis, R., et al., *Fabric Filter Model Sensitivity Analysis: Energy/Environment R & D Program Report,* EPA-600/7-79-043c, GCA Corporation, Bedford, MA, April 1979.
25. Fraser, M. D., and Foley, G. J., Cost Models for Fabric Filter Systems, *Transactions of the 67th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association,* June 1974.
26. Blackburn, J. W., *Emissions Control Options for the Synthetic Organic Chemicals Manufacturing Industry, Control Device Evaluation: Thermal Oxidation,* Contract 68-02-2577, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, December 1979.
27. Key, J. A., *Emissions Control Options for the Synthetic Organic Chemicals Manufacturing Industry, Control Device Evaluation: Catalytic Oxidation,* Contract 68-02-2577, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, June 1980.
28. Straitz, J. F., III, Flaring with Maximum Energy Conservation, *Pollution Engineering,* 47–49 (February 1980).
29. Mulet, A., et al., Estimate Costs of Distillation and Absorption Columns via Correlations, *Chemical Engineering,* 77–82 (December 28, 1981).
30. Barrett, O. H., Installed Cost of Corrosion-Resistant Piping, *Chemical Engineering,* 97–102 (November 2, 1981).
31. Grant, R. J., et al., Adsorption of Normal Paraffins and Sulfur Compounds on Activated Carbon, *AIChE Journal,* 403–406 (1962).
32. *Adsorption Handbook,* Pittsburgh Activated Carbon Division, Calgon Corporation, 1980.
33. Price data from Calgon Corporation, Pittsburgh, PA, 1980.
34. Mascio, N. E., Predict Costs Reliably via Regression Analysis, *Chemical Engineering,* 115–121 (February 12, 1979).

К ГЛАВЕ 15
Подраздел 2

1. Considine, D. M., *Energy Technology Handbook,* McGraw-Hill, New York, 1977, pp. 9–38.
2. *Steam—Its Generation and Use,* 38th edition, Babcock and Wilcox Company, Barberton, Ohio, 1975, p. 6-2.
3. Annual Book and ASTM Standards, ASTM-D388, American Society for Testing and Materials, 1977.
4. Annual Book and ASTM Standards, ASTM-D396, American Society for Testing and Materials, 1980.
5. Marks and Baumeister, *Standard Handbook for Mechanical Engineers,* ASME, New York, 1967.
6. *Gas Engineers' Handbook,* American Gas Association, 1965.
7. Singer, J. G., *Combustion—Fossil Power Systems,* 3rd edition, 1981, p. 4-2.
8. Harju, J. B., Coal Combustion Chemistry, *Pollution Engineering* **12**(5), 54 (1980).
9. Center for Professional Advancement, North American Combustion Short Training Course Material, Applied Combustion Technology, 1979.
10. Ref. 2, p. 6-10.
11. Babcock and Wilcox Company.
12. Ref. 2.
13. *Useful Tables for Engineers and Steam Users,* 13th edition, Babcock and Wilcox Company, Barberton, Ohio, 1978, p. 68.

Подраздел 3

1. *The Population and Characteristics of Industrial/Commercial Boilers,* EPA-600/7-79-178a, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1979.

Подраздел 4

1. *National Emissions Estimates, 1970–78,* EPA-450/4-80-002, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, January 1980.
2. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors,* 3rd edition, Office of Air and Waste Management. OAQPS, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, Publication No. AP-42, April 1980.
3. *Reasonably Available Control Measures for Fugitive Dust Sources,* Ohio Environmental Protection Agency, Office of Air Pollution Control, Division of Engineering, Columbus, OH, September 1980.

Подраздел 5

1. Ardell, M. Future Use of Air Pollution Control Equipment on Industrial Boilers, The McIlvaine Co., presented at the 73rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Montreal, Quebec, June 22–27, 1980.
2. Nichols, G. B., and McCain, J. D., *Particulate Collection Efficiency Measurements on Three Electrostatic Precipitators,* Southern Research Institute, EPA-600/2-74-056, October 1975.
3. Ref. 1.
4. Bradway, R. W., and Cass, R. W., *Fractional Efficiency of a Utility Boiler Baghouse, Nucla Generating Plant,* NTIS Document No. PB 245541, August 1975.
5. Ref. 1.
6. Szabo, M. F., and Gerstle, R. W., *Operation and Maintenance of Particulate Control Devices on Coal-Fired Utility Boilers,* EPA-600/2-77-129, July 1977.
7. Ref. 1.
8. Boubel, R. W., *Control of Particulate Emissions from Wood-Fired Boilers,* PEDCo Environmental, Inc., EPA Contract No. 68-02-1375, 1977.
9. Ref. 8.
10. Bruck, N., and Melia, M., *EPA Utility FGD Survey: October–December 1981* (preliminary draft), U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Contract No. 68-02-3173, Task 71, February 1982, p. xxi.
11. Smith, M. P., et al., Recent Trends in Utility Flue Gas Desulfurization, PEDCo Environmental, Inc., presented at the 6th Symposium on Flue Gas Desulfurization, Houston, Texas, October 28–31, 1980, p. 2-4.
12. Ref. 11, p. 2-3.
13. Ref. 10.
14. Devitt, T. W., et al., *Flue Gas Desulfurization Systems Capabilities for Coal-Fired Steam Generators,* U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA-600/7-78-0326, March 1978, Vol. II, pp. 3–98.
15. *Electric Utility Steam Generating Units, Background Information for Proposed SO_2 Emission Standards,* U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-450/2-78-007a, July 1978, pp. 4–95.
16. Pedroso, R., *An Update of the Wellman–Lord Flue Gas Desulfurization Process,* U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA-600/2-76-136a, May 1976, p. 720.
17. *The FGS Newsletter,* Number 24, The McIlvaine Company, Northbrook, IL, April 30, 1980, p. 2.

Подраздел 6

1. Neveril, R. B., *Capital and Annual Costs of Selected Air Pollution Control Systems,* EPA-450/5-80-002, December 1978.
2. Bruck, N., and Melia, M., *EPA Utility FGD Survey: October–December 1981* (preliminary draft), U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Contract No. 68-02-3173, Task 71, February 1982, p. A-8.
3. Ref. 2, p. A-7.

1. Anon., Producing and Burning d-RDF, *NCRR Bulletin,* 86–90 (December 1980).
2. Keller, R., A New Look at an Old Energy Source, *Energy Report II,* No. 5, The National Energy Research and Information Institute, May 1981, pp. 1–4.
3. Hayes, E. T., Energy Resources Available to the United States, 1975 to 2000, *Combustion,* 12–19 (April 1979).
4. Stabenow, G., Performance of the New Chicago Northwest Incinerator, *Proceedings, 1972 National Incinerator Conference,* New York, June 4–7, 1972, American Society of Mechanical Engineers, pp. 178–194.
5. Reilly, T., et al., Resource Recovery Facilities—Part 4: Adapting a Proven Technology—Saugus, MA, *Solid Wastes Management,* 30–35 (July 1981).
6. Sutin, G. L., The East Hamilton Solid Waste Reduction Unit, *Engineering Digest* **15**(7), 45–51 (1969).
7. Reilly, T., et al., Resource Recovery Facilities—Part 3: Improving Systems in Shakedown—Akron, OH, *Solid Wastes Management,* 50–56 (June 1981).
8. Anon., *Evaluation of the Ames Solid Waste Recovery System—Part I—Summary of Environmental Emissions: Equipment, Facilities and Economic Evaluations,* EPA-600/2-77-205, November 1977.
9. Musselwhite, R. W., Resource Recovery in Madison, *NCRR Bulletin,* 76–81 (December 1980).
10. Rueth, N., A Solid Waste Package Deal—Energy and Materials from Garbage, *Mech. Eng.,* 24–29 (December 1977).
11. Beningson, R. M., et al., Production of Eco-Fuel-II from Municipal Solid Waste CEA/ADL Process, *Proceedings, First International Conference, Conversion of Refuse to Energy,* Montreux-Switzerland, November 1975, IEEE Catalog No. 75CH1008-2 CRE, pp. 14–21.
12. Kleinhenz, N. J., *Coal: dRDF Demonstration Test in an Industrial Spreader Stoker Boiler. Use of Coal: dRDF Blends in Stoker-Fired Boilers,* Vol. I, PB 82-100 868, Vol. II, PB 82-100 876, NTIS, Springfield, VA, October 1981.
13. Weinstein, N. J., and Toro, R. F., *Thermal Processing of Municipal Solid Waste for Resource and Energy Recovery,* Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1976, 179 pp.
14. Serper, A., Resource Recovery Field Stands Between Problems, Solutions, *Solid Waste Management,* 16 (continued on p. 86) (May 1980).
15. Berry, E. E., et al., *Experimental Burning of Waste Oil as a Fuel in Cement Manufacture,* Report No. EPS 4-WP-75-1, Environment Canada, June 1975.
16. Hitchcock, D. A., Solid-Waste Disposal: Incineration, *Chem. Eng.,* 185–194 (May 21, 1979).
17. Sittig, M., *Incineration of Industrial Hazardous Wastes and Sludges,* Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1979, 348 pp.
18. Manson, L., and Unger, S., *Hazardous Material Incinerator Design Criteria,* EPA-600/2-79-198, October 1979.
19. Anon., *Compilation of Air Pollutant Emission Factors,* Publ. No. AP-42, U.S. Environmental Protection Agency, August 1977 (plus Supplements through No. 12, April 1981).
20. Coe, W. W., Combustion: Efficiency vs No_x, *Hydrocarbon Processing,* 130–134 (May 1980).
21. England, G. C., et al., Control of NO_x Emissions, *Hydrocarbon Processing,* 167–171 (January 1980).
22. Edwards, L. O., et al., *Trace Metals and Stationary Conventional Combustion Processes,* PB 80-216 161, NTIS, Springfield, VA, February 1981.
23. Anon., EPA Says no Dioxin Risk for Incinerators, *Chem. & Eng. News,* 20 (November 30, 1981).
24. RECON Systems, Inc., *Used Oil Burned as a Fuel,* SW-892, U.S. Environmental Protection Agency, 1980, 213 pp.
25. Duckett, E. J., Health Aspects of Resource Recovery—Part II: Air Pollution, *NCRR Bulletin,* 105–112 (Fall 1978).
26. 40 CFR 50-67, July 1, 1982.
27. 40 CFR 61, July 1, 1982.
28. Jenkins, D. W., *Biological Monitoring of Toxic Trace Metals,* Vol. I, PB 81-103 475, Vol. 2, Parts I, II, III, PB 81-103 483, PB 81-103 491, PB 81-103 509, NTIS, Springfield, VA, February 1981.
29. 40 CFR 51, July 1, 1982.

30. FR 44, 31514, May 31, 1979.
31. 40 CFR 261 to 267, July 1, 1982.
32. Lane, W., Will the Spray-Drier System Meet the SO_2 Removal Requirements in Your Plant?, *Power*, 43–45 (December 1979).
33. Anon., Commercial-Scale Dry Scrubbing Holds Promise for SO_2 Control, *Power*, 26–29 (July 1980).
34. Robinson, J. M., et al., *Environmental Aspects of Fluidized-Bed Combustion*, PB 81-217 630, NTIS, Springfield, VA, August 1981.
35. Anon., *Controlling Nitrogen Oxides*, EPA-600/8-80-004, February 1980.
36. Hill, H. L., SCR Process Cuts No_x Emissions, Hydrocarbon Processing, 141–143 (February 1981).
37. Parkinson, G., Catalytic Burning Tries for NO_x Control Jobs, *Chem. Eng.*, 51–55 (June 15, 1981).
38. Yaverbaum, L. H., *Nitrogen Oxides Control and Removal*, Noyes Data Corp., 1979, 388 pp.
39. Strauss, S. D., Wood-Burning Provides Energy Stability, *Power* 126–127 (September 1981).
40. Berry, R. I., An Ancient Fuel Provides Energy for Modern Times, *Chem. Eng.*, 73–76 (April 21, 1981).
41. Steere, D. E., et al., Tar Sands Products Bring Changes, *Hydr. Proc.*, 263–268 (September 1981).
42. Anon., Steam Plant Fueled with Anthracite Culm, *Chem. & Eng. News*, 25 (November 2, 1981).
43. Meyer, H. E., *Contribution of Residential Wood Combustion to Local Airshed Pollutant Concentrations*, CONF-810674-1, Oak Ridge National Lab., TN, 1981, 12 pp.

К ГЛАВЕ 17

1. Leonard, J. W. (ed.), *Coal Preparation*, 4th edition, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 1979.
2. Anon., *Demonstrated Reserve Base of Coal in the United States on January 1, 1979*, DOE/EIA-0280(79), U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, Washington, D.C., May 1981.
3. Stach, E., et al., *Stach's Textbook of Coal Petrology*, 2nd edition, Gebruder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1975.
4. Attar, A., Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulfur in Coal-Gas Reactions: A Review, *FUEL* **57** (April 1978).
5. Mezey, E. J., Singh, S., and Hissong, D. W., *Fuel Contaminants, Vol. 1, Chemistry* (*Battelle Columbus Laboratory*), EPA-600/2-76-177a, NTIS PB 256020, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1976.
6. Gluskoter, H. J., et al., *Trace Elements in Coal: Occurrence and Distribution* (*Illinois State Geological Survey*), EPA-600/7-77-064 (NTIS PB 270922), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, June 1977.
7. Wells, M. A., et al., *Coal Resources and Suflur Emission Regulations: A Background Document, Draft Report* (*Teknekron Research, Inc.*), EPA Contract 68-02-3136, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, February 1980.
8. Cavallaro, J. A., Johnston, M. T., and Deurbrouck, A. W., *Sulfur Reduction Potential of U.S. Coals: A Revised Report of Investigations* (*U.S. Bureau of Mines, RI 8118*), EPA-600/2-76-091 (NTIS PB 252965), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, April 1976.
9. Buroff, J., et al., *Technology Assessment Report for Industrial Boiler Applications: Coal Cleaning and Low Sulfur Coal* (*Versar, Inc.*), EPA-600/7-79-178c (NTIS PB 80-174055), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, December 1979.
10. Nunenkamp, D. C., *Coal Preparation Environmental Engineering Manual* (*J. J. Davis Assoc.*), EPA-600/2-76-138 (NTIS PB 262-716/AS), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, May 1976.
11. Phillips, P. J., *Coal Preparation for Combustion and Conversion*, Electric Power Research Institute, EPRI AF-791, Palo Alto, CA, May 1978.
12. Buder, M., et al., *Environmental Control Implications of Generating Electric Power from Coal, 1977 Technology Status Report, Appendix A, Part 1, Coal Preparation and Cleaning Assessment Study: Report for Department of Energy* (*Bechtel Corp.*), December 1977.

13. Onursal, B., et al., *Assessment of Coal Cleaning Technology: An Evaluation of Dense-Medium Cyclone Circuits for Removal of Sulfur from Fine Coal, Draft Report (Versar, Inc.)*, EPA Contract 68-02-2199, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, December 1980.

14. Fuerstenau, D. W., *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 1962.

15. Wheelock, T. D., and Markuszewski, R., *Physical and Chemical Coal Cleaning, Conference on the Chemistry and Physics of Coal Utilization*, Energy Research Center, West Virginia University, Morgantown, WV, June 1980.

16. Miller, K. J., *Coal-Pyrite Flotation: A Modified Technique Using Concentrated Second-Stage Pulp*, U.S. Bureau of Mines, TPR 91 (1975).

17. Onursal, B., and McCandless, L. C., *Assessment of Coal Cleaning Technology: An Evaluation of Froth Flotation Circuits for Removal of Sulfur from Coal, Draft Report (Versar, Inc.)*, EPA Contract 68-02-2199, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1980.

18. Abel, W. T., et al., *Removing Pyrite from Coal by Dry-Separation Methods, Report of Investigations 7732*, U.S. Bureau of Mines, 1973.

19. Rich, S. R., *Economic Analysis and Evaluation of Sulfur and Ash Reduction Capability of the Advanced Energy Dynamics Dry Electrostatic Coal Cleaning System—Tested on 27 Bituminous Coals (Advanced Energy Dynamics, Inc.), Draft Final Report*, EPA Contract 68-02-3563, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, June 1981.

20. Wechsler, I., Doulin, J., and Eddy, R., *Coal Preparation Using Magnetic Separation, Volume 3 (Sala Magnetics, Inc.)*, EPRI CS-1517, Vol. 3, Electric Power Research Institute, July 1980.

21. Hise, E. C., Wechsler, I., and Doulin, J. M., *Separation of Dry Crushed Coals by High-Gradient Magnetic Separation*, ORNL-5571, Oak Ridge National Laboratory, October 1979.

22. Karlson, F. V., et al., *Coal Preparation Using Magnetic Separation, Volume 5: Evaluation of Magnetic Coal Desulfurization Concepts (Bechtel National, Inc.)*, EPRI CS-1517, Vol. 5, Electric Power Research Institute, July 1980.

23. Contos, G. Y., Frankel, I. F., and McCandless, L. C., *Assessment of Coal Cleaning Technology: An Evaluation of Chemical Coal Cleaning Processes (Versar, Inc.)*, EPA-600/7-78-173a (NTIS PB 289493), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, August 1978.

24. Stambaugh, E. P., et al., *Process Improvement Studies on the Battelle Hydrothermal Coal Process (Battelle Columbus Laboratories)*, Draft Final Report on EPA Contract 68-02-2187, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, June 1980.

25. Kilgroe, J. D., Coal Cleaning for Compliance with SO_2 Emission Regulations, *Proceedings of the Fourth Symposium on Coal Utilization*, NCA/BCR Coal Conference and Expo IV, October 1977.

26. Tarkington, T. W., Kennedy, F. M., and Patterson, J. G., *Evaluation of Physical/Chemical Coal Cleaning and Flue Gas Desulfurization (TVA)*, EPA-600/7-79-250 (NTIS PB 80-147622), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, November 1979.

27. Lemon, A. W., Jr., et al., *Environmental Assessment of Coal Cleaning Processes: Final Report (Battelle Columbus Laboratories)*, EPA-600/7-82-024 (NTIS PB 82-222910), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, April 1982.

28. U.S. Environmental Protection Agency, Coal Mining Point Source Category: Effluent Limitation Guidelines for Existing Sources, Standards of Performance for New Sources and Pretreatment Standards (Proposed Regulation), 40 CFR Part 434, 46 FR 3136, January 13, 1981.

29. U.S. Environmental Protection Agency, *Guidelines and Standards for Coal Mining*, 40 CFR 434, June 27, 1980.

30. Wewerka, E. M., et al., *Environmental Contamination from Trace Elements in Coal Preparation Wastes: A Literature Review and Assessment (Los Alamos Scientific Laboratory)*, EPA-600/7-76-007 (NTIS PB 267339), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, August 1976.

31. Wewerka, E. M., et al., *Trace Element Characterization of Coal Wastes—Second Annual Progress Report (Los Alamos Scientific Laboratory)*, EPA-600/7-78-028a (NTIS PB 284450), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1978.

32. Wewerka, E. M., et al., *Trace Element Characterization of Coal Wastes, Third Annual Progress Report (Los Alamos Scientific Laboratory)*, EPA-600/7-79-144 (NTIS PB 80-166150), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, June 1979.

33. Moore, J. C., and Kilgroe, J. D., Federal Environmental Regulations for Coal Preparation Plants, *Proceedings of the 4th International Coal Utilization Exhibition and Conference*, Houston, TX, November 1981.

34. Kilgroe, J. D., and Lagemann, R. C., The Technology and Costs of Physical Coal Cleaning for Controlling Sulfur Dioxide Emissions, paper prepared for the Third Seminar on Desulphurization of Fuels and Combustion Gases, Salzburg, Austria, May 1981.

35. Buder, M. K., et al., *Impact of Coal Cleaning on the Cost of New Coal-Fired Power Generation (Bechtel National, Inc.)*, EPRI CS-1622, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, March 1981.

36. Chapman, R. A., and Wells, M. A., *Coal Resources and Sulfur Emission Regulations: A Summary of Eight Eastern and Midwestern States (Versar, Inc.)*, EPA-600/7-81-086 (NTIS PB 81-240319), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, May 1981.

37. Holt, E. C., Jr., *An Engineering/Economic Analysis of Coal Preparation Plant Operation and Cost (Hoffman-Muntner Corp.)*, EPA-600/7-78-124 (NTIS PB 285251), U.S. Environmental Protection Agency, Office of Energy, Minerals and Industry, Washington, D.C., July 1978.

38. *1980 Keystone Coal Industry Manual*, McGraw-Hill, New York, 1980, p. 719.

39. Phillips, P. J., and Cole, R. M., Economic Penalties Attributable to Ash Content of Steam Coals, presented at the Coal Utilization Symposium, AIME Annual Meeting, New Orleans, LA, February 1979.

40. *Impact of Cleaned Coal on Power Plant Performance and Reliability*, CS1400, Research Project 1030-6, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, April 1980.

41. Isaacs, G., Ressl, R., and Spaite, P., *Cost Benefits Associated with the Use of Physically Cleaned Coal (PEDCo Environmental, Inc.)*, EPA-600/7-80-105 (NTIS PB 81-113953), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, May 1980.

42. Blackmore, G., A Discussion on Coal Economics as It Relates to Electric Utilities and Energy Independence, presented at the Consolidation Coal Company's Annual Management Meeting, August 19–20, 1980.

43. Barrett, R. E., Holt, E. C., and Cole, R. M., Examining Relationships Between Coal Characteristics and the Performance of TVA Power Plants, Part 1: Approach and Some Early Results, presented at the 1980 Joint Power Conference, Phoenix, AZ, September 29–October 2, 1980.

44. Barrett, R. E., and Frank, R. L., Examining Relationships Between Coal Characteristics and the Performance of TVA Power Plants, Part 2: Boiler Efficiency, presented at the 1981 American Power Conference, Chicago, Illinois, April 27–29, 1981.

45. Barrett, R. E., and Frank, R. L., Examining Relationships Between Coal Characteristics and the Performance of TVA Power Plants, Part 3: Boiler Availability, presented at the 1981 Joint Power Generation Conference, St. Louis, Missouri, October 4–8, 1981.

46. Holt, E. C., and Barrett, R. E., Examining Relationships Between Coal Characteristics and the Performance of TVA Power Plants, Part 4: Maintenance Costs, presented at the 1981 Joint Power Generation Conference, St. Louis, Missouri, October 4–8, 1981.

47. Holt, E. C., Effect of Coal Quality on Maintenance Costs at Utility Plants. *Mining Congress Journal* (May 1982).

48. Hoffman, L., Aresco, S. J., and Holt, E. C., Jr., *Engineering/Economic Analyses of Coal Preparation with SO_2 Cleanup Processes for Keeping High Sulfur Coals in the Energy Market (Hoffman-Muntner Corporation for U.S. Bureau of Mines, Contract JO155171)*, EPA-600/7-78-002 (NTIS PB 276769), U.S. Environmental Protection Agency, Office of Energy, Minerals and Industry, Washington, D.C., January 1978.

49. Kilgroe, J., Combined Coal Cleaning and FGD, in *Proceedings: Symposium on Flue Gas Desulfurization—Las Vegas, Nevada, March 1979; Volume I (Research Triangle Institute)*, EPA-600/7-79-167a (NTIS PB 80-133168), U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1979.

50. Hazard, H. R., *Influence of Coal Mineral Matter on Slagging of Utility Boilers (Battelle Columbus Laboratories)*, EPRI CS-1418, Electric Power Research Institute, June 1980.
51. The Clean Air Act, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., December 1970.
52. The Clean Air Act as amended August 1977, Serial 95-11, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., November 1977.
53. Woodard, K. R., Quidley, D., and Hester, C., *Analysis of State and Federal Sulfur Dioxide Emission Regulations for Combustion Sources*, EPA-450/2-81-079, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Control Programs Development Division, Research Triangle Park, NC, November 1981.
54. U.S. Environmental Protection Agency, *Standards of Performance for New Stationary Sources*, 42 CFR 466, August 17, 1971.
55. U.S. Environmental Protection Agency, *New Stationary Sources Performance Standards; Electric Utility Steam Generating Units*, 40 CFR 60, June 11, 1979.
56. Anon., *Concept Paper: Emission Reduction Banking and Trading Concepts*, OPA-113-0, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Planning and Evaluation, Washington, D.C., June 1980.
57. Maxwell, J. D., et al., *Physical Coal Cleaning Computer Economics (Tennessee Valley Authority)*, EPA Draft Project Report on Interagency Agreement 79DX0511, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, July 1982.
58. Cheng, B., et al., *Variability and Correlation in Coal, Draft Report (Versar, Inc.)*, EPA Contract 68-02-2199, U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, October 1981.
59. Box, G. E. P., and Jenkins, G. M., *Time Series Analysis: Forecasting and Control*, revised edition, Holden-Day, San Francisco, 1976.
60. Cheng, B. H., et al., Time Series Analysis of Coal Data from Preparation Plants, working draft of paper submitted to *Journal of the Air Pollution Control Assoc.*, Versar, Inc., Springfield, VA, August 1981.
61. Sargent, D. H., et al., *Effect of Physical Coal Cleaning on Sulfur Content and Variability (Versar, Inc.)*, EPA-600/7-80-107 (NTIS PB 80-210529), U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, May 1980.
62. Warhlic, G. H., et al., *A Statistical Study of Coal Sulfur Variability and Related Factors (Foster Associates, Inc.)*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, May 1980.

К ГЛАВЕ 18

1. Myers, P. S., Automobile Emissions—A Study in Environmental Benefits Versus Technological Costs, *SAE Paper 700182* (1970).
2. *National Air Pollutant Emission Estimates 1940–1980*, EPA Report 450/4-82-001, 1982.
3. Blumberg, P., and Kummer, J., Prediction of NO Formation in Spark Ignited Engines, *Comb. Sci. & Tech.* **14**, 73–95 (1971).
4. Henein, N. A., Analysis of Pollutant Formation and Control and Fuel Economy in Diesel Engines, *Prog. Energy Combus. Sci.*, Vol. 1, Pergamon Press, 1976, pp. 165–207.
5. Hare, C. T., and Baines, T. M., Characterization of Diesel Crankcase Emissions, *SAE Paper 770719* (1977).
6. Myers, J. P., and Alkidas, A. C., Effects of Combustion-Chamber Surface Temperature on the Exhaust Emissions of a Single-Cylinder Spark Ignition Engine, *SAE Paper 780642* (1978).
7. Wentworth, J. T., Effect of Combustion Chamber Surface Temperature on Exhaust Hydrocarbon Concentrations, *SAE Paper 710587* (1971).
8. Siewert, R. M., How Individual Valve Timing Events Affect Exhaust Emissions, *SAE Paper 710609* (1978).
9. Freeman, M. A., and Nicholson, R. C., Valve Timing for Control of Oxides of Nitrogen (NO_x), *SAE Paper 720121* (1978).
10. Schiele, C. A., Denagel, S. F., and Bennethum, J. E., Design and Development of A' Variable Valve Timing (VVT) Camshaft, *SAE Paper 740102* (1974).
11. Anon., Variable Camshaft Boosts Engine Efficiency, *Automotive Engineering* **81**(12), 11–13 (1973).
12. Patterson, D. J., and Henein, N. A., *Emissions from Combustion Engines and Their Control*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1972.

13. Sheffler, C. E., Combustion Chamber Surface Area, A Key to Exhaust Hydrocarbons, *SAE PT-12,* 60–70 (1963–1966).
14. Benson, J. D., Reduction of Nitrogen Oxides in Automotive Exhaust, *SAE Paper 690019* (1969).
15. Bryzik, W., and Smith, C. O., Relationships Between Exhaust Smoke Emissions and Operating Variables in Diesel Engines, *SAE Paper 770718* (1977).
16. Pischinger, R., and Cartellieri, W., Combustion System Parameters and Their Effect upon Diesel Engine Exhaust Emissions, *SAE Paper 720750* (1972).
17. Kittelson, D. B., Dolan, D. F., Diver, R. B., and Aufderheide, E., Diesel Exhaust Particulate Size Distributions—Fuel and Additive Effects, *SAE Paper 780787* (1978).
18. Apostolescu, N. D., Matthew, R. D., and Sawyer, R. F., Effects of a Barium-Based Fuel Additive on Particulate Emissions from Diesel Engines, *SAE Paper 770828* (1977).
19. Marshall, W. F., and Hurn, R. W., Factors Influencing Diesel Emissions, *SAE Paper 680528* (1968).
20. Middlemiss, I. D., Characteristics of the Perkins "Squish lip" Direct Injection Combustion System, *SAE Paper 780113* (1978).
21. Radovanovic, R. S., and Djordjevic, M. S., Diesel Precombustion Chamber Design and Its Influence on the Engine Performance and Pollutants, *SAE Paper 790496* (1979).
22. Hames, R. J., Merrion, D. F., and Ford, H. S., Some Effects of Fuel Injection Systems Parameters on Diesel Exhaust Emissions, *SAE Paper 710671* (1971).
23. Sakai, Y., Nakagawa, Y., Tange, S., and Maruyama, R., Fundamental Study of Oxidation in a Lean Thermal Reactor, *SAE Paper 770297* (1977).
24. Patterson, D. J., et al., Warmup Limitations on Thermal Reactors, *SAE Paper 730201* (1973).
25. Pozniak, D. J., and Siewert, R. M., Continuous Secondary Air Modulation—Its Effect on Thermal Manifold Reactor Performance, *SAE Paper 730493* (1973).
26. Herrin, R. J., The Importance of Secondary Air Mixing in Exhaust Thermal Reactor Systems, *SAE Paper 750174* (1975).
27. Kadlec, R. H., et al., Limiting Factors on Steady State Thermal Reactor Performance, *SAE Paper 730202* (1973).
28. Herrin, R. J., Lean Thermal Reactor Performance Characteristics—A Screening Study, *SAE Paper 760319* (1976).
29. Zemke, B. E., and Gumbleton, J. J., General Motors Progress Towards the Federal Research Objective Emission Levels, *SAE Paper 800398* (1980).
30. Reddy, J. N., Application of Automotive Sensors to Engine Control, *SAE Paper 780210* (1978).
31. Seiter, R. E., and Clark, R. J., Ford Three-Way Catalyst and Feedback Fuel Control System, *SAE Paper 780203* (1978).
32. McDonald, W. R., Feedback Carburetor Control Electronic Design for Improved System Performance, *SAE SP-441 and Paper 780654* (1978).
33. Esper, M. J., Logothetis, E. M., and Chu, J. C., Titania Exhaust Gas Sensor for Automotive Applications, *SAE Paper 790140* (1979).
34. Sensors for Automotive System, *SAE SP-458* (1980).
35. Springer, K. J., and Stahman, R. C., Removal of Exhaust Particulate from a Mercedes 300D Diesel Car, *SAE Paper 770716* (1977).
36. Winsor, R., Diesel Particulates, *Combustion Engine Performance, Economy and Emissions,* Univ. of Mich. Engr. Sum. Conf., July 7–11, 1980.
37. Wade, W. R., Diesel Particulate Trap Regeneration Techniques, *SAE Paper 810118* (1981).
38. Heavy-Duty Engines for 1979 and Later Model Years, *Federal Register,* Part III, Vol. 42, No. 174, Sept. 8, 1977.
39. Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines: Particulate Regulations for Heavy-Duty Diesel Engines, *Federal Register,* Part III, Vol. 46, No. 4, Jan. 7, 1981.
40. Gaseous Emission Regulations for 1984 and Later Model Year Heavy-Duty Engines, *Federal Register,* Part II, Vol. 45, No. 14, Jan. 21, 1980.
41. Simanaitis, D. J., Emission Test Cycles Around the World, *Automotive Engineering* **85**(8) (1977).
42. Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines, *Federal Register,* Part III, Vol. 42, No. 124, June 28, 1977.
43. Junija, W. K., Horchler, D. D., and Haskew, H. M., A Treatise on Exhaust Emission Test Variability, *SAE Paper 770136* (1977).

1. Achinger, W. C., and Daniels, L. E., An Evaluation of Seven Incinerators, *Proceedings of the 1970 National Incinerator Conference,* ASME, Cincinnati, OH, May 1970, pp. 32–61.
2. Balakrishnan, S., Williamson, D. E., and Okey, R. W., *State of the Art Review on Sludge Incineration Practice,* Water Pollution Control Research Series, 17070DIV, U.S. Dept. of the Interior, Federal Water Quality Administration, 1970.
3. Bozeka, C. G., Nashville Incinerator Performance Tests, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA, May 1976, pp. 215–227.
4. Bump, R. L., The Use of Electrostatic Precipitators on Municipal Incinerators in Recent Years, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA, May 1976, pp. 193–201.
5. Carotti, A. A., and Smith, R. A., *Gaseous Emissions from Municipal Incinerators,* Publication SW-18c, U.S. Environmental Protection Agency, 1974.
6. Ellison, W., Control of Air and Water Pollution from Municipal Incinerators with the Wet-Approach Venturi Scrubber, *Proceedings of the 1970 National Incinerator Conference,* ASME, Cincinnati, OH, May 1970, pp. 157–166.
7. Environmental Protection Agency Standards of Performance for New Stationary Sources, *Federal Register* **36,** 24,880ff (December 23, 1971).
8. Fiscus, D. E., et al., *St. Louis Demonstration Final Report: Refuse Processing Plant; Equipment, Facilities, and Environmental Evaluations,* EPA-600/2-77-155a, U.S. Environmental Protection Agency, 1977.
9. Fogiel, M. (ed.), Incineration, in *Modern Pollution Control Technology,* Research and Education Association, New York, 1978.
10. Freeman, H., Pollutants from Waste to Energy Conversion Systems, *Environmental Science and Technology,* **12**(12), 1252–1256 (November 1978).
11. Frounfelker, R., *Small Modular Incinerator Systems with Heat Recovery,* SW 177c, U.S. Environmental Protection Agency, November 1979.
12. Gilardi, E. F., and Schiff, H. F., Comparative Results of Sampling Procedures Used During Testing of Prototype Air Pollution Control Devices at New York City Municipal Incinerators, *Proceedings of the 1972 National Incinerator Conference,* ASME, New York, June 1972, pp. 102–110.
13. Golembiewski, M., et al., *Environmental Assessment of a Waste to Energy Process,* Revised Final Report, EPA Contract No. 68-02-2166, April 1979.
14. Greenberg, R. R., et al., Composition and Size Distributions of Particles Released in Refuse Incineration, *Environmental Science and Technology* **12**(5), 566–573 (1978).
15. Greenwood, D. R., Kinsbury, G. L., and Cleland, J. G., *A Handbook of Key Federal Regulations and Criteria for Multimedia Environmental Control,* EPA-600/7-79-175, U.S. Environmental Protection Agency, 1979.
16. Hall, J. L., et al., *Evaluation of the Ames Solid Waste Recovery System, Part III: Environmental Emissions of the Stoker Fired Steam Generators,* EPA-600/7-79-222, U.S. Environmental Protection Agency, 1979.
17. Hoffman, R., *Small Modular Incinerator Systems with Heat Recovery,* SW 177c, U.S. Environmental Protection Agency, November 1979.
18. Hollander, H. I., et al., A Comprehensive Municipal Refuse Characterization Program, presented at the Ninth ASME National Waste Processing Conference, Washington, D.C., May 11–14, 1980.
19. Klee, A. J., State of the Art Review of the Air Pollution Aspects of the Incineration of Industrial Waste, *Proceedings of the APCA Speciality Meeting, Waste Treatment and Disposal Aspects: Combustion and Air Pollution Control Processes,* Charlotte, NC, February 9–11, 1981.
20. Niessen, W. R., and Sarofim, A. F., Incinerator Air Pollution: Facts and Speculation, *Proceedings of the 1970 National Incinerator Conference,* ASME, Cincinnati, OH, May 1970, pp. 167–181.
21. Page, F. J., Torrax—A System for Recovery of Energy from Solid Waste, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA, May 1976, pp. 109–116.
22. Paige, S. F., *Environmental Assessment: At-Sea and Land-Based Incineration of Organochlorine Wastes,* EPA-600/2-78-087, U.S. Environmental Protection Agency, 1978.
23. Reid, R. S., and Heber, D. H., Flue Gas Emissions from a Shredded Municipal Refuse-Fired Steam Generator, *Proceedings of the 1978 National Waste Conference,* ASME, May 1978, pp. 167–178.

24. Rinehart, R., Complete Conversions Among the Regulatory Incineration Particulate Emission Definitions, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA, May 1976, pp. 185–191.

25. Rivers, J. R., et al., The Purox System, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA, May 1976, pp. 125–132.

26. Rubel, F. N., *Incineration of Solid Wastes,* Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1974.

27. Smith, L. T., et al., Emission Standards and Emissions from Small-Scale Solid Waste Incinerators, *Proceedings of the 1976 National Waste Processing Conference,* ASME, Boston, MA. May 1976.

28. Stabenow, G., Performance of the New Chicago Northwest Incinerator, *Proceedings of the 1972 National Incinerator Conference,* ASME, New York, June 1972, pp. 178–194.

29. Teller, A. J., New Systems for Municipal Incinerator Emission Control, *Proceedings of the 1978 National Waste Processing Conference,* ASME, Chicago, IL, May 1978, pp. 179–187.

30. Walker, A. B., and Schmitz, F. W., Characteristics of Furnace Emissions from Large, Mechanically Stoked Municipal Incinerators, *Proceedings of the 1966 National Incinerator Conference,* ASME, May 1966, pp. 64–73.

31. Wall, H. O., and Farrell, J. B., Particulate Emissions from Municipal Wastewater Sludge Incinerators, *Proceedings of the Mid-Atlantic States Section Semi-Annual Conference of Air Quality Impacts of Ocean Disposal Alternatives,* APCA, Newark, NJ, April 27, 1979.

32. Weinstein, N. J., and Toro, R. F., *Municipal Scale Thermal Processing of Solid Wastes,* Publication SW-133c, U.S. Environmental Protection Agency, 1977.

The following are suggested as general information sources regarding the incineration of wastes.

1. Publications of the U.S. Environmental Protection Agency, in particular: (a) Office of Solid Waste (OSW Publications Distribution, EPA, 26 West St. Clair, Cincinnati, OH 45268), and (b) Office of Research and Development (Mailing List Manager, Washington, D.C., 20460).
2. Publications of the American Society of Mechanical Engineers (United Engineering Center, 345 East 47th Street, New York, NY 10017), particularly their *Proceedings of the National Waste Processing Conferences* (formerly *National Incinerator Conferences*).
3. Publications of the Air Pollution Control Association (P.O. Box 2861, Pittsburgh, PA 15230), including the *APCA Reprint Series, Proceedings of Specialty Conferences,* and the *Journal of the Air Pollution Control Association.*

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбенты жидкие 217, 247, 248
— твердые 251
Абсорберы, затраты труда 474
— проектирование 226, 269
— с насадкой 215, 220
— тарелочные 534
— центробежный 226
Абсорбция 213, 233
— области применения 246
— утилизация и удаление отходов 249
— эффективность 249
Автотранспортные средства:
нормативы на выбросы 639, 669
оценка выбросов 637, 666, 668
системы контроля подачи топлива 662
федеральная испытательная процедура 666, 667, 670
Адсорбат 252
Адсорбенты 252, 255—259
Адсорбционная волна 260
Адсорбционное концентрирование 284
Адсорбционные слои ожиженные 254
— — стационарные 254
— — емкость 260
Адсорбция 213, 214, 251, 252
— изотермы 207, 272, 273—275
— области применения 283
— проскок 281, 289
— углем, эффективность 468
— утилизация материалов 285
Адсорберы:
барабанные контейнеры 264
газовые, стоимость 471, 494
затраты труда 474
с высокими слоями 264, 265
— движущимся адсорбентом 266, 276
— неподвижным слоем 277
— ожиженным слоем 267
— сменными контейнерами 263
— тонкими слоями 264, 265
— угольные, затраты 471, 497—499
Азот, валентные состояния 136
— глобальный цикл 143, 147
— соединения 136, 137
Азота оксид (I)
образование 137, 143
распределение концентраций по высоте 138
свойства 136, 144
Азота оксид (II), источники 138, 139
— — свойства 98, 105, 137, 138, 144, 146
Азота оксиды 35, 125, 515, 542, 547, 636, 668, 690, 715
— — влияние на озонный слой 125
— — выбросы из котельных 141, 537
— — коррозия 82
— — методы подавления выбросов 723
— — неселективное каталитическое восстановление 538
— — образование при производстве азотной кислоты 142
— — повреждающие концентрации 51
— — очистка газов 311, 319
— — селективное каталитическое восстановление 538
Альдегиды 515, 690
Алюминий, коррозия 70
Аммиак 87, 125, 140, 142, 148, 311
Антрацит 515, 562
Атмосфера 100

— прозрачность 93—97, 102, 110—112
— состав 35
Атмосферный воздух, оценка 27
Аэрозоли 546, 547, 558, 636, 637, 679, 684, 687, 696, 706
— влияние на климат 93, 122
— — — коррозию 77
— диспергационные 169
— нормативы 682
— рассеяние света 97

Безразмерный параметр инерции 204
Бензол 125
— свойства 165
— суммарные дозы воздействия 166
Бера закон 97
Биологическое разрушение 46, 48, 250
Броуновское движение 182, 183

Веллмана—Лорда процесс 532
Вентиляторы, стоимость 482
Веста—Геке метод 135
Винилхлорид 126, 167
Водные растворы, термодинамика 231
Водорода фторид 46, 48, 126
— хлорид 126
Воздух избыточный для сжигания 506
Вольт-амперные характеристики 412
Воспламенение, пределы 296, 298
«Время удержания» 305
Всасывающие колпаки, стоимость 479
Вымывание внутриоблачное 117
— подоблачное 118
Выхлопные газы, состав 141, 638
Вязкое течение 205

Газоходы, стоимость 479
Газы высокотемпературные 308
— очистка от оксидов серы 320
Галогениды 547
Гидролиз 251
Гидроциклоны 577
Горелки 298
— газовые 300
— многоструйные 300
— с предварительным смешением 301
— — регулируемой подачей топлива 300
Горение:
выход загрязнений 141, 515
избыточный воздух 501—503
методы модификации процесса 537
химия процесса 295
Гравитационное осаждение 207, 325, 359, 366
Градиентносиловое (конденсационное) улавливание 350
«Граница загрязненности» 110
Гриза—Зальцмана метод 146
Грязные округа 551, 555, 608
Гудрон с песком 562

Двигатели бензиновые 646
Двигатель дизельный:
впрыск 653
выбросы 642, 651
коэффициент избытка воздуха 652
процесс горения 642, 643
системы вентиляции картера 656
— рециркуляции выхлопного газа 655
температура впускного воздуха 653
топливо, состав 654
турбонаддув 654
улавливание аэрозолей 665
характеристики струи 555
— форсунки 555
Двигатель карбюраторный:
выхлопные газы 648, 649
двухкамерный 643
зажигание 646, 647
камеры сгорания 649
однокамерный 642
режим работы 645
система подавления выбросов 651
температура цилиндра 647
эксплуатационные параметры 645
Двойной преобразователь с использованием гранул 661
Двухщелочной процесс 530
Денитрификация 143
Десорбция 252, 261, 286
Дейча—Андерсона уравнение 421
Диаметр:
аэродинамический 170, 178
отсекания 178, 339, 350
физический 178
Дистилляция 285
Диффузионное осаждение 209, 328
Диффузиофорез 188, 326, 351
Диффузия 182, 208, 232, 366
Дожигание 284, 299, 302, 303, 307
— затраты труда 474
— системы 297
— стоимость 490, 491
— — проектирование 295
— экономичность 294
Дым 169, 304
— видимый, нормативы 682
— степень превращения органических соединений 306
Дымовые трубы, стоимость 484
Дымовые шлейфы 708

Загрязняющие вещества:
антропогенного происхождения 636
биогенные источники 35
влияние на растения 36, 37, 40, 43, 46, 48, 54, 57, 61
— — экосистему 60, 61
газообразные, методы удаления 214
критериальные 163, 716
повреждение памятников и произведений искусства 70, 92
распознавание 27
рассеяние 31
Запахи 682
— разрушение и подавление 709
Зарядка частиц 413, 415, 416, 418
Затраты, годовая оценка 473
— косвенные 469
— прямые 469

Идеальные растворы 229
Известковый процесс 525
Известняковый процесс 526
Изоляция для проводов, эрозия 73
Импрегнирование 253
Ингибирование 39
Инерционное осаждение 203, 325, 344—346, 359, 366
Испарение 198

Камеры:
для хроматографической очистки 268
окисления 308
предварительного воспламенения 308
сгорания, конструкция 305
— контроль температуры 306
— V-образная 300
термического окисления, проектирование 305
Капиталовложения 465, 469
Касание 206, 325, 366
Каскадный импактор 397
Катализ двойной 660, 663
Катализаторы 661
Каталитические пропитки 254
— реакторы 659
— системы с двойным слоем 659
Каталитическое восстановление 146
— — селективное 311, 314, 315
— окисление 659, 660
— сжигание 711

Керамика, влияние загрязнений 76
Кислородсодержащие соединения 164
Кислотный дождь 55, 67, 79, 114, 119
Клауса реакция 134
Кнудсена число 176
Коагуляция 191—197, 326
Колонны насадочные 215, 441
— — противоточные 237, 240, 241, 244
— с отражателями 226
Коминко процесс 248
Конденсаторы 289, 290, 293
Конденсация 198, 213
— в облаках 114, 116
— двухстадийная 286
— капиллярная 270
— на частицах 326
— паров в атмосфере 114
— парциальная 287
Корона, мощность 411, 429
— типичные значения напряжений 413
Котельные, расходы на эксплуатацию 598
— тепловая эффективность 510
— эффективность работы 598
Котлы, классификация 500
— типы 510—513
Кошмидера уравнение 97, 98
Коэффициент экстинкции 97, 102
Краски, автомобильная, эрозия 73
— воздействие аэрозолей 78
— — озона 84—86
— — серы диоксида 72
— строительные, эрозия 73
— ущерб от загрязнения 89

Летучая зола, состав 686
Лигнит 515
Линейная скорость фильтрации 382, 387, 405

Магнитное улавливание 211
Масляная агломерация 579
Массоперенос 233—237
Материалы тканые для фильтров 405
Металлические элементы, выбросы 547
Металлы, концентрация на уровне земли и в воздухе 708
Медь, коррозия 70
Метилхлороформ 123
Минерализация 143
Мутность, измерение 397

Насадки 220, 328, 329, 343
Насосы, стоимость 482
Национальные стандарты качества воздуха, вторичные 28, 63
— — — — первичные 28
— стандарты на выброс аэрозолей 680
— — — — особо опасных загрязняющих веществ 551, 557
— — чистоты окружающего воздуха 551, 552
Некаталитическое восстановление 311, 313
Нефелометрии метод 112, 113
Нефть, выбросы углеводородов при переработке 160
— отработанная, выбросы при сжигании 549, 550
— топливная, свойства 505
Нитраты, восстановление 143
Нитриты, окисление 143
Нитрификация 143

Обессеривание газа в газоходе 618, 619
Облака 114, 116, 117
Облачные ядра конденсации 114, 115
Оборудование вспомогательное, стоимость 478
— профилактика, затраты труда 474
— средние значения статей затрат 471
— срок службы 478
«Обратное окуривание» 57
О-выцветание 84
Озон 681
— воздействие на белковый обмен 41
— повреждающие концентрации 51
— симптомы поражения 49
Организация защиты воздушного бассейна 32
Органические кислоты 690
«Осадители механические» 449, 524
Осадки атмосферные 114, 117
Отгонка 250
Отсадочные машины 576
Отходы:
водоочистных сооружений 540
городские твердые 540. — См. также Твердые городские отходы древесины, сжигание 561
жидкие, термическое окисление 560
— с органическими соединениями 304
подготовка к сжиганию 675
промышленные 540
— сжигание, нормативы 717
— — устройства для очистки 722
— характеристика 714
размещение, затраты 476
сельскохозяйственной продукции 540
Охладители, стоимость 481
Очистка встряхиванием 374
— газов, выбор метода 215
— обратным потоком 376
— угля, эффективность 618
— — пенной флотацией 579

Пероксиацетилнитраты 51, 52
Печи:
влажного окисления 702, 704
вращающиеся 673, 710
для сжигания твердых городских отходов. — См. Печи для ТГО
— — шлама сточных вод 705
кипящего слоя 722, 703, 711
конические 673
многокамерные 713
многоочаговые 702, 712
резкого осушения 702, 703
с водяным охлаждением, модифицированная 675
— впрыскиванием жидкости 710
— контролируемым количеством воздуха 678
сжигания распыленной суспензии 702
типы стенок 674
шлакообразующие 692
Печи для ТГО:
крупные 668
малые 693, 694
нормативы на загрязнения 679
состав газовых выбросов 689
температуры эксплуатации 674
Планы внедрения штатов 552, 555, 557, 606, 618
Пластмассы, оценка ущерба 91
Поверхностно-активные вещества 357
Полимеры, влияние газов 82
Пороговая доза 44, 45, 64
«Послевпрыск» 643
Потенциальное течение 205
Потенциальные воздушные выбросы 547
Предварительная ионизация 521
Предотвращение значительного нарушения качества воздуха 551, 553, 608
Природный газ, выход загрязняющих веществ 519
Промышленные системы, проектирование 27
Проскок 269, 338, 339, 345, 385, 387, 393, 396
Пурокса конвертор 676
Пыль 169, 514

Равновесие газ—жидкость 228

Разбавленные растворы 238
Разделение 575, 578
Разрыв по Мюллену 405
Распыливающие камеры 247, 481
— колонны 224
Рассеяние света 96
— — коэффициент 112
— — на частицах 99
— — суммарная интенсивность 100
— — угловое 101
Релеевское рассеяние 97, 98
Рингельмана шкала 101
Ртуть, концентрация в атмосфере 168
— стандарты на выброс 681

Сверхкомпенсация 551
Сжигание горючих загрязнителей 213
Сепараторы:
  вторичного уноса 359—361
  механические 365
  плотных сред 577, 578
Сера 126
— концентрация в растениях 54
— — — нефти 130
— — — угле 130, 620, 624, 630
— сухие методы удаления 558
Сераорганические газы 133
Серная кислота, производство 132, 135
Сероводород 87, 125
— антропогенные источники 129
— нормальная концентрация 129
— свойства 127, 129
Сероуглерод 125
Серы диоксид 35, 125, 514, 605, 691
— — выбросы, нормирование 610
— — источники выбросов 132
— — пороговая концентрация 126, 135
— — удаление из топочных газов 251
— — улавливание 524, 533, 534, 619
Серы оксиды 126, 542, 547, 636, 637, 693
— — влияние на видимость 94
— — — — образование осадков 118
— — — — урожайность 58
— — источники выбросов 128
— — поражающие концентрации 53, 54
«Синдром кислотного газа» 67
Синдром кислотного дождя 67
Синдром кислотных частиц 67
Синтетические волокна, воздействие газов 74, 85
Ситовой эффект 366
Скрубберная система 324
Скрубберы:
  брызгальный 223, 245, 487, 686
  Вентури 225, 331, 471, 559, 583, 706, 718
  ГСК 352
  дезынтеграторные 334
  закон потребной мощности 339
  затраты труда 474
  Калверта 331
  массоперенос 352
  механизм улавливания 337
  насадочные 221, 245, 328, 718, 721
  области применения 365
  оптимизация конструкции 349
  Пибоди 349
  распылительные 330, 344, 346
  расчет потери напора 342
  с вторичным потоком 353
  — ионизацией 335, 353, 695, 697, 721
  — механическими побудителями 234
  — подвижным слоем 335, 487
  — экранами 333, 696
  соотношение диаметр отсекания — мощность 338, 339, 340
  стоимость 485
  тарелочный 327, 487, 706, 721
  типы 523
  хроматографические 695, 691
  центробежные 332, 487
  эффективность 336, 337, 341, 523
Сталь, коррозия 67, 68
Стандарты функционирования новых источников 463, 551, 556, 557, 618, 607
Степень насыщения слоя 281, 282
Стокса закон 181
— число 177
Столы мокрого обогащения 577
Строительные конструкции, ущерб 90
Строительные материалы:
  воздействие аэрозолей 78
  — диоксида серы 75
  неметаллические, оценка ущерба 91
  средства защиты 76

Тарелки 223, 327, 342
Тарельчатая колонна 222, 245, 447. — См. также Скруббер тарельчатый
Твердые городские отходы:
  коэффициент выхода аэрозоля при сжигании 683
  методы получения топлива 543
  системы сжигания 559, 668, 673, 693, 694
  стадии сжигания 676
  характеристики 672
Текстильные волокна, влияние аэрозолей 78
— — диоксида серы 74
— — — озона 84
— — — оксидов азота 79, 81
Температура воспламенения 501
Тепло, утилизация 309
Теплообмен, эффективность 309
Теплообменники 308, 310
Термические реакторы 656—658
Термофорез 187, 326, 366
Технологические процессы, загрязнение атмосферы 28, 34
Ткани, ущерб от загрязнения 90
Транспортеры шнековые, стоимость 484
Туман 169
Турбулентные контактные аппараты 447
Тяжелые металлы, влияние на экосистему 60

Топки, проектирование 296
— с колосниковыми решетками 674
— — непрерывной подачей топлива 297
Топливо, выбросы при сжигании 514
— газообразное 504
— ежегодное потребление 500
— жидкие отходы 298
— жидкое 304, 504, 517
— нетрадиционное 539, 545
— перспективы применения 541
— твердое 321, 504
— эффективность сгорания 508
Топочные газы 296
— — взрывоопасные 304
— — классификация 303
— — обессеривание 251
— — промывка 447
Торракса система 675

Углеводороды 144, 515, 548, 559, 637, 668, 714
— ароматические 164, 699
— выбросы автотранспорта 158, 664
— — антропогенных источников 153—155
— — биогенных источников 156
— — при переработке нефти 160
— — — сжигании ТГО 690
— газообразные 125
— классификация 155, 162
— неметановые 156
— фторированные 122
Углерод, глобальное распределение 150
Углерода диоксид 515, 548, 689, 693
— — влияние на климат 121, 125, 150
— — концентрация в атмосфере 120
Углерода дисульфид 134
Углерода моноксид 125, 515, 548, 637, 689
— — антропогенные источники 151, 160

— — концентрация в городской атмосфере 152, 161
— — получение и применение 161
Угля очистка:
влияние на стоимость энергии 593, 600, 601
захоронение отходов 584
методы 563, 575, 581, 587
очистка сточных вод 583
подавление выбросов 582
проектирование установок 586
стоимость 591, 596
эффективность 596, 603
Уголь 513
— классификация 575
— обогащение 574
— относительная плотность 568
— плавучесть — потопляемость 569
— свойства 565, 592
— состав 566
— теплота сгорания 504
— характеристика 504
Урожайность, влияние загрязнений 49, 56, 57

Факелы:
затраты труда 474
срок службы узлов 478
стоимость 493
Фильтрация 364, 368, 371, 405
Фильтрующие материалы:
выбор 373, 383
высокотемпературные 384
проскок 388
рабочие температуры 384
скорость фильтрации 382, 386, 488
стоимость 385, 399, 471, 487
Фильтрующие системы, компоненты 389
Фильтрующий слой пыли, удельное сопротивление 368—371
Фильтры волокнистые 364, 365
— выбор и проектирование 373, 379, 380, 390, 404
— гравийные 365
— гранулированные 364
— методика конструирования 372, 395
— методы очистки 374
— модель для расчета рабочих характеристик 392
— неполадки 401
— с несколькими отсеками 393
— — очисткой встряхиванием 375, 405
— — — обратным потоком 376, 405
— — — пульсирующим потоком 378, 379, 405
— тканевые 364, 558, 695, 719, 720. — См. также Фильтры тканевые
Фильтры тканевые:
в сочетании со скруббером Вентури 378
затраты труда 474
области применения 365
с сорбентом 720
характеристики 386
Фоновая концентрация 553
Форсунки 301
Фотофорез 188
Фотохимический смог 94, 147

Хемосорбция 252, 270
Хлоралкены 164
Хлорароматические соединения 165
Хлориды 691
Хлорфторуглероды 126
Холодильники, затраты труда 474

Цветные металлы, влияние аммиака 88
— — коррозия 69
Цветность, влияние атмосферных загрязнений 105
Центробежное осаждение 325, 359
Циклонные реакторы 702, 704
Циклоны 450, 455, 583, 696, 708, 720
— батарейные (мультициклоны) 457, 697
— одиночные 456
— проектирование 457, 460
— с осевым входом 455
— — тангенциальным входом 455, 456
— стоимость 460, 481
— типы 455
— эффективность улавливания 458, 462
Цинк, коррозия 71

Черные металлы, коррозия 67, 68

Шлам сточных вод:
характеристика 700, 701
сжигание, выбор улавливающего оборудования 719
— новые методы 713
— предварительная обработка 701
Шмидта число 208

Щелочные растворы для абсорбции 217

Экономайзеры 310
Экономическая функция повреждения 88
Эксплуатационные расходы 475
Электродвигатели, стоимость 483
Электростанции, себестоимость 598
Электростатическая и магнитная очистка 580
Электростатическое осаждение 209, 326, 366, 406
— — механизмы 210
— — модели 419
— — проблемы 441
— — сопротивление осадка 443, 445, 447
— — эффективность 211, 355
Электротехнические детали, ущерб 90
Электрофильтры 558, 687, 695, 697, 719, 720
— выпрямительный блок 437
— высокотемпературные 449
— геометрические параметры канала 428
— двухступенчатые 408, 433
— затраты труда 474
— конструирование 422, 424, 430
— мокрые 225, 721
— области применения 408, 409
— одноступенчатый 408, 433
— подготовка газов 522
— с прямоугольными каналами 433, 434
— системы отряхивания 421, 433, 438, 439
— скорость газа 428
— — дрейфа 469
— — осаждения 426
— стоимость 471, 485
— удельная поверхность осаждения 425, 485
— эксплуатационные расходы 473
— электроды 434—436
— эффективность 406, 410, 427, 521
Эрозия, уравнение скорости 74

Ядра замерзания (ледяные ядра) 116

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

С. Калверт, М. Трешоу, Дж. Е. Юкон, А. Р. Станкунас, Э. Робинсон, Б. Ламб, Р. Г. Паттерсон, Б. Б. Крокер, К. Б. Шнелле, Дж. Хирт, Д. Д. Мобли, К. Д. Лим, Д. Х. Тернер, Дж. Д. Маккенна, Х. Д. Уайт, В. Лихт, В. М. Ватавак, Т. В. Девитт, Н. Д. Вейнстейн, Д. Д. Килгроу, Э. Декип, Д. Д. Паттерсон, А. Д. Кли

ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Справочник

В двух частях

Часть I

Перевод с английского Алексея Алексеевича Бондарева, Валерия Анатольевича Загайнова, Сергея Алексеевича Маслова, Александра Георгиевича Сутугина

Редактор издательства *Л. М. Гордон*
Художественный редактор *Ю. И. Смурыгин*
Технический редактор *Э. А. Кулакова*
Корректоры *Ю. И. Королева, В. М. Гриднева*

ИБ 3690

Сдано в набор 26.11.87. Подписано в печать 11.03.88.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Гарнитура литературная
Печать офсетная. Усл. печ. л. 47,50 Усл. кр.-отт. 47,50 Уч.-изд. л. 54,27
Тираж 12330 экз. Заказ 321. Цена 4 р 20 коп. Изд. № 1550

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»,
119857, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

5040

4р. 20к.

«МЕТАЛЛУРГИЯ»