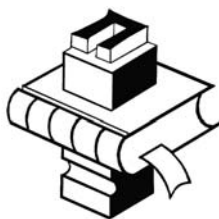


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬНЫХ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ НАУК

**В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин,
Ю.А. Соколова, И.Н. Максимова**

ХИМИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ЭКОЛОГИЯ



Издательство ПАЛЕОТИП

Москва 2005

УДК 504.05:62/69

ББК 26.23

В35

Рецензенты:

Кафедра производства строительных изделий и конструкций Саратовского государственного технического университета,

Ю.Г. Иващенко, зав. кафедрой производства строительных изделий и конструкций Саратовского государственного технического университета, советник РААСН, доктор технических наук, профессор,

В.Т. Ерофеев, зав. кафедрой строительного производства Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор

Вернигорова В.Н.

В35 Химия загрязняющих веществ и экология : монография / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова, И.Н. Максимова. – М. : Издательство «Палеотип», 2005. – 240 с.

ISBN 5-94727-200-8

Изложены особенности поведения различных химических веществ при их попадании в окружающую среду, в их воздействии на процессы, протекающие в биосфере, с участием абиотических компонентов. Рассмотрены физико-химические превращения в атмосфере, литосфере, гидросфере и живых организмах, обуславливающие современное состояние биосферы. Результаты могут быть использованы для уточнения современной концепции природопользования и оптимизации условий взаимодействия человека с природой.

Предназначена специалистам экологических служб, аспирантам, студентам и широкому кругу читателей.

ISBN 5-94727-200-8

© В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин,
Ю.А. Соколова, И.Н. Максимова, 2005
© Издательство «Палеотип», 2005

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ГЛАВА 1. Антропогенное загрязнение и разрушение глобальной природной среды	7
1.1. Виды деградации и экологические последствия	7
1.2. Понятия о химических загрязнениях окружающей среды и их классификация	14
1.2.1. Загрязнения атмосферы	15
1.2.2. Загрязнения гидросферы	17
1.2.3. Загрязнения литосферы (почвы)	27
ГЛАВА 2. Источники химического загрязнения биосферы	27
2.1. Горнодобывающая промышленность	27
2.2. Теплоэнергетика	27
2.3. Metallургическая и металлообрабатывающая промышленность	27
2.4. Химическая промышленность	29
2.5. Транспорт	30
2.6. Добыча, переработка и транспортировка нефти	31
2.7. Промышленность строительных материалов	33
2.8. Сельское хозяйство	34
ГЛАВА 3. Химия топлива и его экологическая характеристика	37
3.1. Топливо. Классификация и общая характеристика	37
3.2. Газообразное топливо	45
3.3. Газы термического разложения твердого топлива	50
3.3.1. Газы, образующиеся при газификации топлива	52
3.3.2. Воздушный газ	53
3.3.3. Водяной газ	53
3.3.4. Смешанные генераторные газы	53
3.3.5. Парокислородный газ	55
3.4. Горение газообразного топлива	56
3.5. Кинетика и механизм горения компонентов газообразного топлива	63
3.6. Загрязняющие вещества, образующиеся при сгорании газообразного топлива	73
3.7. Жидкое топливо. Нефть и продукты ее переработки	75
3.7.1. Химический состав и физико-химические свойства нефти	75
3.7.2. Метановые углеводороды нефти	79
3.7.3. Твердые парафиновые углеводороды	80
3.7.4. Нафтеновые углеводороды	82
3.7.5. Ароматические углеводороды	86
3.7.6. Углеводороды смешанного строения	91

3.7.7. Кислородные соединения нефти	92
3.7.8. Сернистые соединения нефти	94
3.7.9. Азотистые соединения нефти	98
3.7.10. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти	100
3.7.11. Неуглеродные соединения нефти	103
3.8. Физико-химические свойства нефтей	105
3.9. Нефтяные дисперсные системы	108
3.10. Выделение и разделение нефтяных компонентов	112
3.11. Методы выделения и разделения неуглеводородных компонентов	117
3.12. Жидкое топливо, получаемое из нефтей	124
3.12.1. Карбюраторное топливо	125
3.12.2. Дизельное топливо	125
3.12.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД)	127
3.12.4. Котельное топливо	128
3.13. Горение жидкого топлива	129
3.14. Твердое топливо	131
3.14.1. Горение твердого топлива	137

ГЛАВА 4. Механизм образования химических загрязняющих веществ	141
4.1. Озон O_3	141
4.2. Смог. Химия смога	143
4.3. Оксид углерода CO (II)	150
4.4. Диоксид серы SO_2 .	152
4.5. Превращения соединений серы при сжигании нефтяных топлив	153
4.6. Образование бензапирена и способы его предотвращения	154
4.7. Образование оксидов азота при сжигании нефтяных топлив	155
4.8. Способы предотвращения реакции образования оксидов азота при сжигании нефтяного топлива	158
4.9. Селен Se	161
4.10. Ртуть Hg	162
4.11. Тяжелые металлы и их соединения	164
4.11.1. Свинец, оксиды свинца PbO и PbO_2 и тетраэтил свинца $Pb(C_2H_5)_4$	164
4.12. Аэрозоли. Коллоидные свойства аэрозолей	165
4.12.1. Аэрозоли в атмосфере	166

ГЛАВА 5. Химические превращения загрязняющих веществ в атмосфере	173
5.1. Физико-химические процессы, протекающие в ионосфере	173
5.2. Образование радикалов в тропосфере	177
5.3. Превращения озона O_3	180
5.4. Влияние примесных газов на превращение озона в атмосфере	182
5.4.1. Азотный цикл	182

5.4.2. Водородный цикл	184
5.4.3. Азотный цикл с участием гемииоксида азота N ₂ O	189
5.4.4. Хлорный цикл	189
5.4.5. Бромный цикл	192
5.5. Превращение соединений серы в тропосфере	193
5.6. Превращение соединений азота в тропосфере	198
5.7. Превращения органических загрязняющих веществ в тропосфере	202
5.8. Распространение кислотных веществ в атмосфере	204
5.9. Диффузия загрязняющих веществ и экология	207
ГЛАВА 6. Воздействие загрязнения окружающей среды на человека	212
6.1. Заболеваемость населения, обусловленная факторами окружающей среды	213
6.1.1. Влияние на детей	213
6.1.2. Влияние на взрослое население	220
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	233
ЛИТЕРАТУРА	234

ПРЕДИСЛОВИЕ

Экологическая проблема, рассматриваемая как неизбежный результат производства и потребления, сопровождала общественное развитие на всем его протяжении. Наблюдаемые в настоящее время изменения в биосфере, являющиеся результатом активной человеческой деятельности, известны сейчас каждому человеку и связаны, прежде всего, с загрязнением природной среды противостоящими ей по своей структуре многочисленными синтетическими веществами, отходами многих тысяч производств.

В загрязнение окружающей среды свою лепту вносит огромное количество химических веществ, оказывающих биологическое воздействие на организм человека. Основными загрязнителями биосферы являются оксид и диоксид углерода, сернистый газ и оксиды азота, фосфаты и ртуть, свинец и радиация, нефть и инсектициды (например, ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан).

В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат физико-химические превращения в атмосфере, литосфере, гидросфере и живых организмах. Эти превращения изучают такие области химии как геохимия, агрохимия, гидрохимия, фотохимия, биохимия и др.

Глобальные процессы, протекающие в окружающей среде и обусловленные как природными, так и антропогенными факторами, указывают на тесную взаимосвязь между явлениями, протекающими с участием абиотических компонентов в различных геосферах, и биогеохимическими циклами.

В 70-х годах XX столетия возникло новое научное направление – химия окружающей среды, теория которой базируется на основных законах и понятиях классической химии, однако объекты ее исследования находятся в окружающей среде.

Предметом исследования химии окружающей среды являются основные физико-химические процессы, протекающие с участием абиотических компонентов и биогеохимических циклов биосферы в естественных условиях, и изменения в этих процессах, вызванные влиянием антропогенных факторов.

Понимание особенностей поведения различных химических выбросов и отходов при их попадании в окружающую среду, умение оценивать их воздействие на процессы, протекающие в биосфере, прогнозирование последствий внедрения новых технологий позволят сформулировать современные концепции природопользования, базирующиеся на принципах гармоничного взаимодействия человека с природой.

ГЛАВА 1. Антропогенное загрязнение и разрушение глобальной природной среды

1.1. Виды деградации и экологические последствия

В настоящее время общество поражают экологические кризисы, порождаемые самими людьми. Прошлые экологические кризисы были вызваны практическими действиями, носили локальный характер и не угрожали человечеству в целом. Иное дело – сейчас, в условиях колоссальной мощи современной техники и технологии и небывалого роста энерговооруженности цивилизации. В последние годы ученые всего мира следят за глобальными изменениями климата на Земле. Эти изменения часто рассматривают как вредную «ползучую катастрофу», когда беда подкрадывается незаметно. Ученые мира единодушны в том, что причина ожидаемых в ближайшие десятилетия изменений климата планеты кроется в непостоянстве состава атмосферы, что связывают с антропогенно обусловленным повышением концентрации так называемых парниковых газов. К их числу относят углекислый газ CO_2 , метан CH_4 , водяной пар H_2O , гемиоксид азота N_2O и тропосферный озон O_3 . Они свободно пропускают к поверхности Земли солнечное излучение и заметно поглощают тепловое излучение планеты и самой атмосферы. Благодаря парниковому эффекту, который обусловлен, главным образом, диоксидом углерода и водяным паром, средняя температура на поверхности Земли на $33\text{-}34^\circ\text{C}$ выше, чем была бы при его отсутствии. В последнем варианте жизнь на Земле была бы невозможной. Однако в XX веке и в наступившем XXI веке отмечается интенсивное поступление в атмосферу группы парниковых газов. В настоящее время концентрация диоксида углерода CO_2 в атмосфере в результате сжигания ископаемого топлива – угля, жидкого нефтяного топлива, газа, медленно и равномерно возрастает, что может привести к изменению климата. Изменение концентрации CO_2 в атмосфере происходит вместе с изменением баланса излучения, то есть с изменением разницы между количествами поступающей и отдаваемой энергии. Установлено, что из-за этого может заметно возрасти температура воздуха, особенно в районах Северного и Южного полюсов. Если скорость повышения концентрации CO_2 в воздухе атмосферы останется такой же, как сейчас, то температура на поверхности Земли увеличится на 8°C , а в результате таяния льдов на полюсах уровень океана через десятки лет может подняться на несколько метров. Имеющиеся в науке обобщения показывают, что за последние 300 лет в атмосфере планеты более чем вдвое увеличилось количество метана CH_4 . Современный темп поступления метана в атмосферу по причине антропогенной деятельности человека составляет 1-1,5% в год. Интенсивное использование азотных удобрений и сжигание ископаемого топлива привели к тому, что за истекшее столетие на 10% возросло содержание в атмосфере Земли гемиоксида азота N_2O .

Количественно парниковый эффект оценивается по тепловой мощности, которая задерживается в нижних слоях атмосферы (тропосфере), приводя к разогреву поверхности Земли.

За последние 200 лет в результате роста концентрации парниковых газов дополнительное увеличение тепловой мощности оценивается в 2,6 ватта на 1 м². Причем 45% роста мощности обусловлены диоксидом углерода CO₂, 23% – метаном, 19% – фреоном и 3% – гемеоксидом азота N₂O.

Однако единственным антропогенным фактором глобального изменения климата является усиление парникового эффекта атмосферы из-за накопления в ней, прежде всего, диоксида углерода. Влияние малых примесей на климат в настоящее время довольно ограничено. В этой связи выдвигаются предложения по ограничению поступления CO₂ в атмосферу для замедления потепления климата, хотя ясно, что такое ограничение снизит глобальный расход энергии, которая на 90% получается при сжигании ископаемого топлива.

Имеющиеся расчеты показывают, что при удвоении концентрации CO₂ почти на всей территории континентов должно произойти увеличение осадков. Условия увлажнения улучшатся в средних широтах с точки зрения сельского хозяйства, но должно произойти дальнейшее иссушение субтропиков и части тропиков. В числе возможных следствий увеличения осадков в средних широтах называют учащение наводнений, продолжение подъема уровня Каспийского моря, таяние вечной мерзлоты, уже сейчас четко фиксируемое в населенных пунктах севера, что причиняет большой ущерб дорогам, строениям, коммуникациям.

Опасным глобальным следствием потепления климата может стать подъем уровня Мирового океана, который за последнее столетие поднялся на 10-15 см. Это объясняется таянием ледников и расширением воды при нагреве.

Итак, для планеты Земля в целом вырисовывается картина определенной деградации природной среды в результате потепления климата и уменьшения количества осадков в одних регионах Земли и их увеличения в других, подъем уровня океана и ряд других неблагоприятных следствий [1–6].

Другой источник опасности природной среде связан с производством галогензамещенных углеводородов – фреонов (хлорированных и фторированных). Фреоны широко применяются на производстве и в быту в качестве хладагентов в холодильниках, кондиционерах, рефрижераторах, в качестве распылителей в аэрозольных упаковках. Фреоны – химически очень стойкие соединения, способные пребывать в неизменном виде в нижнем слое атмосферы – в тропосфере, в течение 50-200 лет. В то же время они медленно перемещаются в более высокие слои атмосферы – в стратосферу, где коротковолновые ультрафиолетовые лучи выбивают из их молекул атомы фтора и хлора. Эти атомы вступают в реакцию с находящимся в стратосфере озоном O₃ и ускоряют его распад, оставаясь при этом неизменными. Подобное явление называется катализом. Таким образом, фреоны играют роль катализаторов. Один атом хлора или фтора может принять участие в нескольких сотнях

циклов разрушения озона. Разрушению озона способствуют не только галогензамещающие углеводороды, но и поступившие в стратосферу оксиды азота, образующиеся при сгорании топлива самолетов и ракет. Некоторые специалисты считают, что оксиды азота оказывают большее влияние на озон, чем фреоны. Если концентрация озона в стратосфере уменьшается, то это может привести к нарушению баланса излучения в атмосфере. Уменьшение содержания озона в стратосфере способствует проникновению на Землю коротковолновых ультрафиолетовых лучей. Озон поглощает поступающее от Солнца излучение с длиной волны менее 0,29 мкм, усиление же ультрафиолетового излучения становится опасным для жизни людей и всего живого на Земле. В последние десятилетия стала уменьшаться доля стратосферного озона O_3 , защищающего земную биоту от губительной дозы жестких ультрафиолетовых лучей, которые могут проникать и через толщу воды до глубины 300 м. При высокой дозе УФ-радиации гибнут планктон, бактерии, снижается фотосинтез, людей поражает рак кожи, заболевают сетчатка глаз, мозг, свертывается белок. В последние годы озоновые «дыры» обнаруживаются весной над Антарктидой (области с пониженной концентрацией озона от 7 до 12% против нормы), а также весной и над Арктикой [7].

Загрязнение атмосферы приняло глобальные масштабы. В результате сжигания топлива в топках и двигателях внутреннего сгорания в воздух ежегодно поступает 25,5 млрд. тонн оксидов углерода CO_2 и CO , с которыми связано проявление парникового эффекта и токсикация окружающей среды.

Серьезной проблемой становится загрязнение глобальной среды соединениями серы.

При сжигании низких сортов угля и мазута на ТЭС и ТЭЦ, в металлургических печах, на предприятиях химической промышленности в атмосферу выделяется свыше 190 млн. тонн оксидов серы. В атмосфере SO_2 окисляется до SO_3 , который во влажном воздухе образует серную кислоту, выпадающую с дождями на Землю. Когда серная кислота соединяется с металлами в почве или воде, образуются более ядовитые соли серной кислоты – сульфаты, убивающие все живое. Кислотные дожди, порожденные энергетикой и химической промышленностью, становятся бедствием для огромных регионов планеты, изменяя их природные характеристики: в регионах их действия гибнет 40% леса, озерной фауны и др. Аналогичное действие оказывают и оксиды азота. Термин «кислотный дождь» существует уже более 100 лет; впервые его использовал британский ученый Роберт Ангус Смит в 1872 году. Кислотные дожди представляют собой следствие взаимного воздействия друг на друга различных сфер Земли (атмосферы, гидросферы, литосферы, биосферы). Отдельные элементы и химические соединения участвуют в круговороте веществ на Земле. Обмен веществами постоянно происходит и между различными сферами, включая атмосферу. Вследствие высокой динамичности атмосферы и морских вод загрязняющие вещества распространяются по всей планете, нарушая девственные условия природы даже в Антарктиде. Происходит трансграничный перенос оксидов серы и азота, других загрязнителей в атмосферу. Поэтому ежегодный ущерб от кислотных дождей только в стра-

нах Европейского экономического сообщества определяется по разным оценкам в 1540-2200 млн. долларов [8].

Огромно поступление в окружающую среду таких сильных загрязнителей как солей ртути, кадмия, свинца, поступающего от автотранспорта, металлургии и энергетики, мышьяка, пестицидов, которые при рассеивании попадают в воздух, в почву и в воду, вызывая гибель полезной микрофауны и патологию организмов. Особенно в тяжелом состоянии находится современная гидросфера. Сброс промышленных и коммунальных стоков в реки достиг 335 млрд. м³. Общий объем загрязненных вод составляет от 1/3 до 1/2 среднего годового стока рек в Мировой океан. Многие реки и водоемы уже достигли предела самоочищения и представляют собой разбавленные промстоки: Рейн, Миссисипи, Дунай, По, Волга, Дисамна и др. В реки сбрасываются сотни токсикантов. Воду пить нельзя, рыба гибнет. Основными загрязнителями речных и озерных вод является полихлорбифенилы, фенолы, ксенобиотики, формальдегид, различные кислоты, смолы и соли [9].

Близок, возможно, к пределам самоочищения и Мировой океан, который, по ряду оценок, способен перерабатывать 10 млн. тонн нефтепродуктов в год. Количество загрязнителей в пресных и морских водах поистине огромно. Ни одна система мониторинга качества воды пока не в состоянии охватить ни все загрязняющие вещества, ни все точки загрязнения.

Особенности функционирования главной составляющей гидросферы – океана – во многом определяются процессами, протекающими у его граничных поверхностей – суши, атмосферой и дном. Контакт океана с сушей – это обширная парадинамическая акваториально-территориальная система. До 90% обломочного материала, поступающего в океан с речным стоком, осажается лавинно в береговой зоне. В связи с чем остро стоят следующие проблемы: 1) проблема защиты берегов, особенно там, где их размыв усилен изъятием береговых наносов, и 2) проблема противодействия эвтрофикации в связи с чрезвычайно широким загрязнением прибрежных вод биогенными веществами [10].

90% беспозвоночных рыб, обитающих в пределах мелководий и в пелагиали океана, в верхнем слое морской воды толщиной 5 см откладывают икру и выращивают молодь. Пленки из нефтепродуктов, образуемые на поверхности моря разного рода углеводородами, – настоящий бич для поверхностно-водного «инкубатора» океана [11–13].

В XX и XXI столетиях приобрел размеры глобального бедствия процесс опустынивания. Опустынивание характеризуется как последняя стадия процесса медленной деградации среды, связанная с полной потерей биологического потенциала аридных земель и являющаяся результатом сложного взаимодействия между социально-экономической системой (нищета, болезни, экономическая и социальная нестабильность, безграмотность и др.) и природно-антропогенными факторами, такими, как засуха, нерациональное использование земельных, водных, растительных ресурсов, техногенные процессы и др. Особую антропогенную нагрузку аридные территории испытали в последние десятилетия, когда развивающиеся страны мира в засушливых

районах приступили к интенсивному освоению земельных, минеральных и биологических ресурсов, что привело к резкому нарушению эколого-ресурсного баланса на этих территориях.

В последнее время внимание ученых и мировой общественности привлекает еще одна проблема, особенно остро проявляющаяся в тропиках – катастрофическое сокращение площади леса – обезлесение. Роль тропических лесов в обогащении планеты кислородом и в поглощении углекислого газа исключительно велика.

Многообразие экологических функций леса поразительно. Влажнотропические леса концентрируют не менее 20-30% всех живых организмов от выделенных на Земле, они являются самыми крупными хранилищами генофонда биосферы. Лесная растительность оздоравливает воздух, восстанавливает высокое качество водных ресурсов, обладает замечательными водорегулирующими свойствами, препятствует развитию эрозии почв. Лесной воздух обладает антимикробными свойствами, а лесные воды мощно противостоят бактериальному загрязнению. Лесная растительность выполняет главную работу по оптимизации биосферы. Вырубка лесов в экваториальном поясе Земли сопровождается превращением огромных земельных пространств в пустоши и пустыни, эрозией почвы.

В умеренном поясе в широких масштабах происходит отступление или дигрессия лесной растительности в рекреационных зонах, а также заболевание и гибель лесов вследствие загрязнения воздуха, в частности, от кислотных дождей [14].

Во всем мире ширится движение экологов за прекращение хищнической вырубки лесов, особенно в тропическом поясе Земли.

Одной из центральных экологических проблем современности является проблема земельных ресурсов, их сокращения, загрязнения и разрушения.

Мировое земледелие, с учетом того, что в мире ежегодно рождается более 130 млн. человек, должно увеличивать каждый год свою продукцию на 25-30 млн. тонн. Однако во многих странах мира, в том числе и в России, земельные ресурсы уменьшаются, и наблюдается резкое сокращение прироста мировой урожайности зерновых. Это объясняется тем, что продуктивные земли отторгаются под строительство будущей сети городов и промышленные зоны, автострады, под горнодобывающую промышленность, для развития авиационного транспорта, линейные коммуникации, трубопроводы, под строительство водохранилищ, предприятий энергетики и др. В результате современное состояние возделываемых земель характеризуется словом «исчезающие поля».

Земледелие приводит к негативным изменениям физико-химических свойств почвы. Происходит уплотнение почвы тяжелыми машинами и дегазация. Однако, самый большой ущерб наносят ускоренная и ветровая эрозия почв. Резко возросла интенсивность водной эрозии, вызванной естественными факторами. Этот вид эрозии обычно компенсируется процессами аккумуляции и почвообразования, но возрастающее антропогенное воздействие на почву привело к нарушению этой компенсации. Практически вся ми-

ровая суша, не считая зоны полярных ледников, в той или иной степени подвержена водной эрозии. Наиболее интенсивной водной эрозии среди всех частей света подвержена Азия. Средняя для данного континента интенсивность эрозии в 1,5 раза больше средней по миру. Это обусловлено, прежде всего, естественными факторами: сосредоточенностью здесь самых мощных горных систем мира, легкоразмываемыми породами, а также огромной и длительной антропогенной нагрузкой, большой концентрацией населения, главным образом, в увлажненных тропических широтах.

Своего максимума эрозия достигла в степях Лессового плато Китая, что объясняется крайней неустойчивостью мощной толщи лёссов, слагающих плато. В пустынях Австралии водная эрозия минимальна. Для Африки вследствие больших локальных антропогенных нагрузок характерны скачки интенсивности эрозии. В Южной Америке величина слоя речного стока в 2 раза больше, чем в Азии, однако интенсивность водной эрозии близка к среднемировой, что объясняется хорошей защищенностью земель высокопродуктивной тропической растительностью и меньшей антропогенной нагрузкой. Европа отличается умеренной интенсивностью годовой водной эрозии, в 1,5 раза ниже средней по миру, что вызвано в основном стабилизацией эрозии в результате высокой культуры многовекового земледелия. В России, в равнинных степях европейской и азиатской части, интенсивность водной эрозии колеблется от 10 до 50 т/км²; для распаханых степей она относительно невысока. С одной стороны, эрозия здесь сдерживается небольшим стоком – 20-60 мм, а с другой – противоэрозионной устойчивостью, характерной для черноземов [15].

В ряду общемировых экологических проблем крупного масштаба ведущее место заняла проблема пестицидов, поскольку она связана не только с развитием сельского хозяйства, но и со здравоохранением, охраной животного и растительного мира, жизнеобеспечением биосферы вообще.

В 60-70-е годы XX века химические предприятия, играющие большую роль в агробизнесе, бесконтрольно и в огромных масштабах производили удобрения, синтетические пестициды. Считалось, что широкое применение пестицидов является чуть ли не единственным путем предотвращения потерь урожая, что они способны уничтожать вредителей полей и сорняки, резко поднять урожайность основных культур. Однако, применение некоторых из них, особенно ДДТ, вызывало тяжелые экологические последствия. Исследования показали, что во всех районах, где использовалось больше пестицидов, показатели здоровья детей и взрослых резко ухудшены. Пестициды, как и радиация, не имеют нижнего порога действия: при любой пестицидной нагрузке на среду обитания происходит большее или меньшее разрушение защитной иммунной системы организма. В итоге организм становится безоружным перед самыми обычными заболеваниями дыхательной, нервной, сердечно-сосудистой систем, а также органов размножения и пищеварения. В наши дни окрепло убеждение, что единственно правильной стратегией, исходя из интересов сохранения здоровья людей и поддержания жизнеобеспечивающих систем биосферы, следует признать постепенный отказ от использова-

ния пестицидов и развитие экологически обоснованных форм ведения сельского хозяйства.

Помимо опасности химического заражения почвы, а также поверхностных и грунтовых вод токсичными веществами, другая причина постоянного сокращения продуктивных сельскохозяйственных земель – вторичное засоление. Вторичное засоление в настоящее время распространилось на 30-80% всех орошаемых земель планеты. Причиной вторичного засоления являются большие потери воды (50-80% водозабора), низкие коэффициенты полезного действия многих оросительных систем (30-40%), отсутствие современных систем дренажа, необоснованно большие нормы полива и неправильный режим полива.

Таким образом, для земельных ресурсов планеты постоянным экологическим бедствием является не только опустынивание и обезлесение, но и заболачивание, дегумификация и интоксикация, причем по вине хозяйствующего человека сокращаются и разрушаются пашни, пастбища, леса. В результате снижается общий потенциал биосферы, так как сокращаются запасы биомассы суши, падает содержание гумуса в почвенном покрове, и требуются огромные усилия для ослабления действия на среду обитания антропогенной нагрузки. В результате хозяйственной деятельности человека наблюдается деградация растительного и животного мира, сужение его генетической базы, вызванное исчезновением многих видов растений и животных. Это особенно опасно для ведения сельского хозяйства, поскольку сельскохозяйственные культуры и многие породы домашнего скота становятся все более уязвимыми к болезням, вредоносному действию сорняков и паразитов, химическому загрязнению почв и кормовых трав.

Известный американский эколог Б.Коммонер в 1971 г. сформулировал четыре закона экологии, первый из них гласит: «Всё связано со всем». Это означает, что система живой природы живет как самокомпенсирующаяся система. Чем больше и разнообразнее связи в системе, тем она прочнее и устойчивее, тем большие нагрузки способна выдержать. Выпадение из этой системы каких бы то ни было живых элементов в результате их гибели служит сигналом неблагополучия в системе, свидетельствует об экологической нестабильности в целом, что в итоге делает функционирующую живую систему более простой, более чувствительной и неустойчивой к нагрузкам, приближает её к гибели. Быстрое уничтожение генетических ресурсов планеты в ближайшие 20 лет может вызвать серьёзные экологические, экономические и социальные последствия для всей планеты, так как уничтожаются не только сырьевая база для многих видов производств, генофонд для селекции новых сортов и пород, но и нарушается экологическая стабильность биосферы Земли [16].

Вслед за Рябчиковым А.М. [17] подведем некоторые итоги и приведем перечень основных негативных антропогенных изменений глобальной природной среды за последние 125 лет:

- ослабление озонового слоя на 3-4% и увеличение притока на поверхность Земли ультрафиолетовых лучей;

- рост содержания озона в тропосфере с 3 до 4% от массы атмосферы;
- усиление смогов над крупными городами с $\frac{1}{2}$ мирового населения;
- усиление трансграничного переноса кислотных дождей и радиоактивного излучения;
- извлечение из недр планеты свыше 125 млрд. тонн руд, топлива, строительных материалов, из которых форму конечного полезного продукта принимают лишь 1,0-1,5%, вследствие чего проблема отходов и загрязнения природной среды выросла в глобальную;
- загрязнение около 70% речного стока и примерно 15-20% поверхности Мирового океана. В настоящее время купаться и пить воду из рек и водоемов опасно;
- токсикация полей пестицидами, нитратами и другими загрязняющими веществами, а также потеря до 50% гумуса в пахотном слое почв планеты;
- сокращение наполовину площадей влажных тропических лесов и увеличение площади аридных пустынь в 1,5 раза, что равно площади Китая;
- увеличение засоления и эрозии почв, плодородные земли на исходе;
- увеличение численности народонаселения планеты;
- увеличение смертности новорожденных (до одного года) до 6% из-за токсичности грудного молока и врожденных дефектов;
- увеличение числа раковых заболеваний у взрослых;
- катастрофическое сокращение биологического разнообразия на планете.

1.2. Понятия о химических загрязнениях окружающей среды и их классификация

Загрязнением окружающей среды называется поступление или возникновение в ней новых, не характерных для нее, физических, химических, биологических агентов, приводящее к нарушению равновесия в ней. Загрязнения – это тела, вещества, явления, процессы, которые в данном месте, но не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы, появляются в окружающей среде и могут выводить её экосистемы из состояния равновесия. Загрязнение природной среды может возникать как в результате воздействия природных естественных факторов, так и в результате антропогенной деятельности человека [2, 5].

Химическое загрязнение проявляется в изменении химических свойств среды, когда содержание какого то химического элемента или вещества превышает средние многолетние колебания. Особенно опасны выбросы промышленных предприятий, содержащие диоксид серы SO_2 и продукты его превращений, оксиды азота и продукты их превращений, что ведет к выпадению кислотных дождей. Значительных размеров достигают выбросы в природную среду серы, тяжелых металлов, особенно ртути и свинца; летучей золы с частицами недогоревшего топлива, продуктов неполного сгорания топлива, фтористых соединений. По оценкам экспертов, преобладающее влия-

ние на химическое загрязнение окружающей среды оказывают теплоэнергетика, автотранспорт, самыми опасными среди выбросов которого являются тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, угарный газ CO и углеводороды [3, 4].

Существует несколько классификаций химических загрязняющих веществ: по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, газообразные); по влиянию на организм человека: общетоксические, аллергенные, эмбриогонадогенные, мутагенные и канцерогенные. Среди более чем 7000 химических соединений, загрязняющих окружающую среду, выделяют как наиболее опасные 10 групп веществ: диоксид азота NO_2 в воздухе, бензол в воздухе, пестициды в воде, нитраты в воде, диоксины в пищевых продуктах и в почве, полихлорированные дифенилы в пищевых продуктах, соляная кислота в почве, фосфаты в водоёмах, нефть и продукты её переработки в почве и воде, свинец в пресной воде и морских отложениях.

Различают химические загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы. На территории России 24 тысячи предприятий выбрасывают вредные вещества в атмосферу и водоёмы. Ежегодно в России улавливается и обезвреживается только 76% от общего количества выбрасываемых вредных веществ, 82% сбрасываемых сточных вод не подвергаются очистке [9].

1.2.1. Загрязнения атмосферы

Масса атмосферы составляет одну миллионную долю массы Земли. Роль атмосферы – газовой оболочки Земли – в природных процессах биосферы огромна. Именно атмосфера определяет общий тепловой режим поверхности Земли, защищает поверхность Земли от вредного космического и ультрафиолетового излучения. Для различных экологических систем наибольшее значение имеют три газа, входящих в состав атмосферы: кислород O_2 , диоксид углерода CO_2 и азот N_2 . Эти газы участвуют в основных биогеохимических циклах.

Выбрасываемые в атмосферу вредные газообразные вещества вызывают негативные изменения атмосферы Земли.

По данным ученых, ежегодно в мире в результате антропогенной деятельности человека в атмосферу поступает 25,5 млрд. тонн оксидов углерода, 190 млн. тонн оксидов серы, 65 млн. тонн оксидов азота, 1,4 млн. тонн фреонов (хлорфторуглеводородов).

Кроме газообразных загрязняющих веществ, в атмосферу поступает большое количество частиц твердых загрязнений. Это пыль, копоть и сажа. Атмосфера загрязняется и тяжелыми металлами. Это свинец, кадмий, ртуть, медь, никель, цинк, хром, ванадий, которые стали постоянными компонентами воздуха промышленных центров. Особенно остро стоит проблема загрязнения воздуха свинцом. Глобальное загрязнение атмосферы сказывается на состоянии природных экосистем, особенно на зеленом покрове Земли. Только на территории нашей страны общая площадь лесов, пораженных промыш-

ленными выбросами, достигла 1 млн. га. Особенно сильно страдают зеленые насаждения в крупных промышленных городах, атмосфера которых содержит большое количество вредных загрязнителей.

Качественный и количественный состав загрязняющих веществ антропогенного происхождения постоянно меняется. К таким веществам относятся пары воды, пыль, химические вещества в паро- и газообразном состояниях и в виде аэрозолей. Аэрозоли могут быть с твердой или жидкой дисперсной фазой; размеры частиц в воздушной среде атмосферы постоянно изменяются, в процессе диффузии они могут перемещаться в воздухе и оседать на поверхности. При этом ветер может снова поднимать их в воздух, в результате чего образуется вторичный источник загрязнения. На частицах аэрозолей могут адсорбироваться различные газо- или парообразные химические вещества, а твердые частицы могут растворяться в каплях аэрозолей. Воздух атмосферы является окислительной средой, в которой происходят химические и фотохимические превращения загрязняющих его веществ. Основной причиной фотохимических превращений в атмосферном воздухе городов и промышленных районов является загрязнение воздуха углеводородами нефтяного происхождения и оксидами азота, образующимися в процессе высокотемпературного горения при окислении азота воздуха молекулярным кислородом. Такое окисление азота происходит и при сгорании топлив в двигателях внутреннего сгорания. Качественный и количественный состав веществ, содержащихся в атмосферном воздухе, зависит не только от источников загрязнения, но и от метеорологических условий, от топографических факторов. К основным факторам относят выбросы промышленных предприятий, направление и скорость ветра («роза загрязнения»), температурные инверсии, барометрическое давление, влажность воздуха, рельеф местности, расстояние от источника загрязнения и его высоту [18].

Качественный и количественный состав в атмосфере загрязняющих веществ зависит от влажности воздуха, особенно если в нем содержатся гигроскопические и легко гидролизующиеся вещества, например, галогены и их неорганические соединения. Температурные инверсии, когда температура верхних слоев воздуха выше, чем нижних, способствуют образованию туманов. Это затрудняет рассеивание и разбавление выбросов производств и выхлопных газов, они как бы прижимаются к земле. При изучении загрязнения окружающей среды выбросами какого-либо предприятия обычно учитывают те химические вещества, которые на основании технологического процесса могут считаться приоритетными по валовому выбросу в атмосферный воздух. Однако в воздух попадают и новые химические вещества, которые получают в результате химических и фотохимических реакций в загрязненном атмосферном воздухе. Так, новые химические вещества образуются из продуктов неполного сгорания топлива, входящих в состав выхлопных газов автомобилей. Загрязняющие вещества постоянно подвергаются сложным процессам и превращениям. Определение всех загрязняющих воздух веществ при контроле за отдельными предприятиями не представляется возможным.

Поэтому целесообразно выявить приоритетные вещества по их количеству в выбросах, вредному воздействию на людей, флору и фауну или с учетом нескольких факторов [6].

1.2.2. Загрязнения гидросферы

Под загрязнением водоемов понимается снижение их биосферных функций в результате поступления в них вредных веществ. Основными загрязнителями воды являются нефть и нефтепродукты; основные источники загрязнения связаны с хозяйственной деятельностью человека: нефтедобычей, переработкой, транспортировкой и использованием нефти в качестве топлива и промышленного сырья. По оценкам экспертов, в океан ежегодно попадает около 10 млн. тонн нефти. Нефть на воде образует тонкую пленку, препятствующую газообмену между водой и воздухом. Оседая на дно, нефть попадает в донные отложения, где нарушает естественные процессы жизнедеятельности донных животных и микроорганизмов. Кроме нефти, возрос выброс в океан и водоемы таких опасных загрязнителей, как свинец, ртуть, мышьяк, обладающих сильным токсическим действием. Значительно возрос выброс в океан, реки, водоемы бытовых и промышленных сточных вод, содержащих токсичные синтетические моющие вещества и компоненты, преимущественно фосфаты, входящие в их состав. Наличие синтетических моющих средств в воде затрудняет очистку сточных вод и водоснабжение: в отстойных бассейнах и в реках образуется пена, снижается эффективность биологической очистки, замедляется осаждение взвешенных частиц, ухудшаются условия флокуляции, качество питьевой воды – вкус и запах – в распределительной сети понижается. Образование пены при очистке сточных вод, обусловленное содержанием синтетических моющих средств, зависит от концентрации этих веществ и их природы, а также от наличия неорганических солей, взвешенных твердых частиц и интенсивности продувания воздухом [9].

Синтетические моющие средства, применяемые для мытья столовой посуды, тары, оборудования пищевых предприятий, могут попадать в организм человека. Вместе со сточными водами моющие средства попадают в реки и водоемы, поэтому важно знать токсические свойства синтетических моющих веществ и моющих средств. Токсичность выражают в единицах LD_{50} . Эти единицы показывают количество граммов на 1 кг массы введенного синтетического моющего вещества, при котором погибает 50% подопытных животных. Наиболее токсичными являются катионоактивные поверхностно-активные вещества (КПАВ), а наименее токсичными – неионогенные соединения. Токсичность анионоактивных и неионогенных поверхностно-активных веществ, вырабатываемых в настоящее время, сравнительно мала, и летальная доза составляет примерно 2-5 г/кг массы, поэтому эти вещества

не являются более опасными, чем обычные вещества, применяемые в быту без всяких предосторожностей. По данным исследований, проведенным в Институте общей и коммунальной гигиены имени Сысина, LD₅₀ для сульфанола НП-1 равна 2,8 г/кг, для алкилсульфоната – 2,7 г/кг. По данным Крюгера, LD₅₀ для линейных алкилбензолсульфонатов равна 1260 мг/кг. Некоторые ученые считают, что наличие в питьевой воде синтетических моющих веществ в концентрации ниже 1 мг/дм³ не является для людей токсичным и не придает питьевой воде плохого вкуса и запаха. Производные моноэфира сульфоянтарной кислоты являются практически нетоксичными. LD₅₀ для этих соединений равна 7 г/кг. Еще менее токсичными являются продукты конденсации жирных кислот с полипептидами. Для них LD₅₀=35 г/кг. Соли эфиров низкомолекулярных спиртов и α-сульфожирных кислот, являясь хорошими моющими веществами, не вызывают раздражения кожи и мало токсичны. В табл. 1.2.2.1 приведены LD₅₀ синтетических моющих средств [20].

Таблица 1.2.2.1

LD₅₀ синтетических моющих средств

Торговое название	Химическое название	LD ₅₀ по данным	
		Вудворта	Гупера
Цифиран	Алкилдиметилбензиламмоний хлорид	0,35	–
Роккаль	_____ “ _____	–	0,34
Элекол 888	Алкилнафталинпиридиний хлорид	–	0,47
Сдеа	Цетилдиметиламмоний бромид	–	0,60
Тергитол 4	Вторичный алкилсульфат	1,3	–
Накконал NRSF	Алкиларилсульфонат	1,4	–
Тергитол	Вторичный алкилсульфат	1,4	0,6
Аэрозоль ОТ	Диоктилсульфосукцинат	1,5	4,8
Тетрозан	Алкилдиметилхлорбензиламмоний хлорид	–	2,0
Сантомерс Д	Додецилбензолсульфонат	2,0	2,1
Аресклен 400	Дибутилфенилфенол сульфонат	–	2,2
Дюпонол С	Лаурилсульфат	2,7	–
Игепал СА	Полиглицоловый эфир алкил фенола	–	3,5
Тергитол 08	Вторичный алкилсульфат	4,0	–
Игепон Т	Олеилметил таурид	4,0	6,6
Тритон 720	Сульфат полиглицолового эфира алкиларила	12,6	–
Моносулф	Сульфогицинолеат	–	25
Нопакол 60	Полиглицоль олеат	–	25
Мыло	_____	16,0	–

Таблица 1.2.2.1 показывает, что наиболее токсичными являются катио-нактивные и наименее токсичными – неионогенные соединения. Линейные алкилбензолсульфонаты биологически легко разрушаются в сточных водах. Были проведены исследования действия этих веществ на рыб. Установлено, что они действуют на рыб в большей степени, чем тетрапропиленбензолсульфонат. Это действие зависит от длины алкильной цепи и положения фенильной группы. Для соединений с длиной алкильной цепи C_{13} , C_{15} , C_{16} LD_{50} для рыб равно менее 1 мг/л. При длине алкильной цепи до C_{12} рыбы труднее переносят алкилбензолсульфонаты с фенильной группой во втором положении, а в случае алкильной цепи C_{14} и выше легче переносят алкилбензолсульфонаты с фенильной группой во втором положении, чем при среднем положении. По другим данным, предельная концентрация линейных алкилбензолсульфонатов при длине цепи от C_{10} до C_{11} равна $0,01 \text{ г/дм}^3$, при длине цепи C_{13} – $0,001 \text{ г/дм}^3$. Для тетрапропиленбензолсульфоната LD_{50} для рыб составляет 13 мг/дм^3 , а для алкилсульфатов – $22,5 \text{ мг/дм}^3$. Смертельная доза синтетических моющих средств для мальков рыб зависит также от жесткости воды. В жесткой воде смертельная доза в мг/дм^3 равна: лаурилсульфата 6-7; додецилбензолсульфоната – 6-7; полигликолевых эфиров – 2-3; четвертичных аммониевых соединений – 19-20; пальмитата натрия – 900-950; стеарата натрия – 250-300. Микроорганизмы, находящиеся в реках, переносят концентрации синтетических моющих веществ от 60 до 125 мг/дм^3 . Алкилбензолсульфонат и алкилсульфонат в концентрациях 5 и 10 мг/дм^3 не оказывают влияния на развитие сапрофитной бактериальной флоры [5, 7].

Исследовалось действие синтетических моющих веществ на мальков и икринки, в частности, на икринки и мальки форели. Установлено, что устойчивость к алкиларилсульфонатам зависит от происхождения мальков, условий оплодотворения, среды. При содержании в воде алкилбензолсульфонатов в количестве $0,35 \text{ мг/дм}^3$ половина мальков погибала в течение 48 часов.

С появлением синтетических моющих средств стали отмечать обезжиривающее, раздражающее действие их на кожу человека. Действие моющих средств на кожный покров человека может проявляться в повреждении кислого защитного покрова щелочными соединениями (алкализация), набухании, раздражении, обезжиривании кожи. Растворы мыл вследствие гидролиза их имеют щелочную реакцию и могут вызывать временное повреждение буферного защитного слоя кожи. Алкализация кожи определяется не только рН раствора, но и количеством находящейся в нем титруемой щелочи. В стиральных порошках содержится больше щелочных солей, поэтому они сильнее повреждают кожу, чем обычное хозяйственное мыло. Длительное воздействие мыльных растворов моющих средств вследствие высокой величины рН при высокой температуре может вызвать сильное набухание кожи, приводящее к дерматитам. Для алкилсульфатов была установлена определенная корреляция между критической концентрацией раствора, вызывающей набухание кожи C_q и критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

В табл. 1.2.2.2 представлены величины C_q и ККМ для гомологических рядов мыла и алкилсульфатов в зависимости от температуры [20].

Таблица 1.2.2.2
Зависимость C_q и ККМ от температуры

Число атомов углерода в цепи	C_q		ККМ	
	моль · 10 ⁻³	температура, °С	моль · 10 ⁻³	температура, °С
	Натриевые мыла			
8	–	–	360	20
10	70-93	20-25	95-124	20
12	13,5-18	20-25	10-36	17-75
14	6-8	37-3-7	3-7	17-80
16	2,2-2,5	45	0,7-3,2	52-70
	Сульфаты жирных спиртов			
8	390-430	20-25	130	25
10	31-34	20-25	26-40	0-25
12	5,2-6,9	20-25	4-9,3	20-60
14	1,3-1,6	37	1,6-6,5	40-70
16	0,4-0,6	45	0,3-1,0	35,8-65

Минеральные соли, входящие в состав моющих средств, повышают их способность вызывать набухание кожи, поэтому синтетические моющие средства, несмотря на нейтральный характер входящих в их состав органических поверхностно-активных веществ, вызывают набухание кожи за счет наличия больших количеств щелочных электролитов. Исследования многих ученых показывают, что раздражающее действие мыл и алкилсульфатов зависит от длины и строения их цепи. Наибольшая величина проникновения как у алкилсульфатов, так и у мыл наблюдается при длине цепи C_{12} , далее следуют C_{14} - C_{10} и C_{16} .

По мнению некоторых ученых, на кожу большое воздействие оказывают поверхностно-активные вещества с сульфонатной группой SO_3H , а также соединения с короткими сильно разветвленными цепями. Щелочные растворы синтетических моющих средств приводят к нарушению защитного слоя кожи, к набуханию эпидермиса и реакции протеина кожи (кератина) с синтетическими моющими средствами. Повышение температуры усиливает действие синтетических моющих средств. Разбавленные растворы оказывают большее действие, чем концентрированные. Кожа женщин более чувствительна к синтетическим моющим средствам. Концентрация синтетических моющих средств в сточных водах, как правило, составляет 5-15 мг/дм³ при ПДК, равной 0,1 мг/дм³. Эти вещества могут образовывать в водоемах слой пены, особенно заметный на перекатах, порогах, шлюзах. Уже при концентрации, равной 1-2 мг/дм³ эти вещества способны

к пенообразованию [20]. Другими загрязнителями водоемов и поверхностных вод являются металлы: ртуть, свинец, медь, хром, цинк, олово, марганец, а также радиоактивные элементы, ядохимикаты, поступающие с сельскохозяйственных полей, и стоки животноводческих ферм. Наибольшую опасность для водной среды представляют свинец, ртуть и их соединения. Загрязнение водной среды ядохимикатами происходит в результате прямого внесения их при обработке водоемов для борьбы с вредителями, поступления в водоемы воды, стекающей с поверхности обработанных сельскохозяйственных полей, сброса в водоемы отходов предприятий-производителей, а также потерь при транспортировке, хранении и с атмосферными осадками. Сельскохозяйственные стоки, кроме ядохимикатов, содержат большое количество остатков удобрений: азота, фосфора, калия. Большие количества органических соединений азота и фосфора попадают со стоками животноводческих ферм и с канализационными стоками. Вода – уникальный растворитель, поэтому в ней растворены все имеющиеся в атмосфере природные газы, прежде всего, кислород и CO_2 , а также газы, выбрасываемые предприятиями в атмосферу: CO_2 , SO_2 , $(\text{NO})_x$, HCl , ацетон, формальдегид, метиловый спирт, летучие фенолы и др.

Во всех водных системах неорганические и органические загрязняющие вещества находятся или в растворенном или в суспендированном состоянии. Загрязняющие вещества в воде ведут себя по-разному. Одни растворяются и переносятся на большие расстояния за счет движения воды, другие адсорбируются на взвешенных твердых частицах и оседают на дно, третьи могут вовлекаться в биологические циклы и переноситься различными организмами. Распределение загрязняющих веществ в воде водоемов и рек зависит от многих факторов: скорости и характера движения воды, осадков, наносов, их физико-химических свойств и устойчивости в воде. Если условно рассечь водную массу вертикальной плоскостью, то можно выделить места повышенной реакционной способности: поверхностную пленку, основную водную массу и донный осадок. В свою очередь, основная водная масса, в зависимости от глубины делится на поверхностную, промежуточную или глубинную и придонную.

В поверхностный слой проникает солнечный свет, поэтому в нем наблюдается повышенная биологическая активность, обусловленная фотосинтезом, приводящая к образованию питательных веществ. Свойства глубинных вод в значительной степени определяются течением водных масс, поэтому для каждого конкретного района неодинаковы. В придонной массе воды происходит перенос вещества от воды к осадку и обратно. Например, ртуть хорошо адсорбируется осадками и может медленно высвобождаться, растворяясь в воде. В результате образуется вторичный источник хронического загрязнения, который может существовать длительное время после ликвидации первоначального источника. При этом ртуть легко трансформируется в хорошо растворимое соединение – метилртуть, усвояемое планктоном и моллюсками и через пищевую цепочку попадающее в организм человека.

Поверхностная пленка и придонный осадок являются зонами концентрации загрязняющих воду веществ. Поверхностная пленка – особая область, ее толщина составляет 50-500 мкм. Равновесные процессы массообмена между воздухом и водой протекают именно в этой пленке. Установлено, что в поверхностной пленке толщиной 100-150 мкм содержатся загрязняющие вещества многих видов. Пленка является зоной активных реакций для многих компонентов, которые влияют на диффузию газов из воды.

На дно оседают нерастворимые в воде соединения, а сам осадок является хорошим адсорбентом для многих веществ. Осадки могут накапливать загрязнения и взаимодействовать с массами воды, находящимися над ними. Донные обитатели воды могут поглощать и преобразовывать некоторые загрязняющие вещества. Эти вещества могут накапливаться в живых организмах. Для любого химического элемента найдется хотя бы один вид планктона, способный эффективно его концентрировать. Загрязненный планктон является пищей для водных обитателей. При использовании их людьми в качестве продуктов питания они могут стать источниками отравления. Известно, что планктон может концентрировать медь в соотношении – 90000:1, свинец – 12000:1, кобальт – 16000:1, которые содержатся в воде в микро- и субмикроколичествах (10^{-10} моль/дм³ и меньше). Установлено, что кадмий поглощают крабы и тем больше, чем выше температура воды и ниже ее соленость. Концентрация металлов в придонных остатках на много порядков выше, чем в воде. Например, концентрация ртути в воде составляет $0,1 \div 3,6$ мкг/дм³, а в осадке – $80 \div 800$ мкг/дм³ [21].

Изменение температуры влияет не только на растворимость загрязнений, но и на скорость и равновесие реакций, протекающих в воде. Пестициды распыляют в воздухе или вводят в почву, которая является накопительным резервуаром. В результате вымывания загрязнений из почвы, а также с атмосферными осадками пестициды попадают в воду водоемов и рек. Хлороорганические пестициды и сельхозудобрения устойчивы, плохо растворимы, попадая в воду, распределяются в поверхностной пленке и в осадке, где сохраняются долгое время без изменения. Фосфоорганические пестициды менее устойчивы и распадаются в поверхностной пленке и в осадке за сравнительно короткое время. Сами фосфоорганические соединения и продукты их распада очень токсичны. Газообразные загрязнители из атмосферного воздуха попадают в воду через поверхностную пленку, благодаря диффузии и перемешиванию равномерно распределяются в воде. При этом растворимость газов зависит не только от температуры, но и от содержания в воде солей и толщины поверхностной водной пленки.

В воде протекают химические, фотохимические и биологические превращения. Следует учитывать и дыхание живых организмов, которое сопровождается поглощением кислорода. Фотохимические реакции протекают в поверхностной пленке под действием солнечного излучения. Недостаток кислорода в воде ведет к нарушению дыхания живых организмов, обитающих в воде, а также к изменению химического состава содержащихся в воде веществ. При недостатке кислорода нарушаются окислительно-

восстановительные процессы, протекающие в воде, что приводит к резкому увеличению концентрации таких газов как H_2S , NH_3 , CO_2 . Снижается окисляемость металлов, отмечается переход в состояние с более низкой степенью окисления, что уменьшает их растворимость в воде. Например, железо (III) переходит в железо (II). Многие металлы, в нормальных условиях склонные к образованию соединений, выпадающих в осадок, теряют это свойство. Разлитая в море нефть частично растворяется (низкие углеводороды) или образует с водой эмульсии (главным образом, ароматические углеводороды), усваивается живыми организмами и выпадает в осадок. Выброшенные в атмосферу углеводороды образуют жидкие и твердые аэрозоли, которые оседают на поверхность воды [21].

1.2.3. Загрязнение литосферы (почвы)

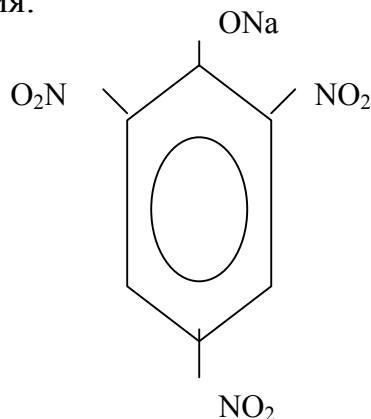
Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающей более 90% продуктов питания и сырья для производства разнообразной продукции. В естественных условиях все процессы, протекающие в почве, находятся в равновесии, и в ней осуществляются процессы самоочищения. В результате хозяйственной деятельности человека происходит загрязнение, изменение состава почвы и даже её уничтожение. Почвы сложны и разнообразны по составу. В них содержатся минералы, органические вещества, образующиеся в результате разложения биомассы, вода, воздух, различные микроорганизмы, грибки, бактерии.

Вредные загрязняющие вещества могут попадать в почву различными путями: из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, входящих в состав выбросов промышленных предприятий, а также с дождем и снегом. С атмосферными осадками в почву могут попадать азотная и серная кислоты, сульфаты, нитраты и прочие вещества, в результате чего происходит подкисление почвы. Вокруг металлургических предприятий, особенно вокруг алюминиевых заводов и ТЭС на расстоянии до 10-12 км от источников выбросов происходит и подщелачивание почвы. Загрязняющие вещества вносятся в почву в виде удобрений, а также при поливе загрязненной водой. Для повышения урожайности сельскохозяйственных культур в почву вносятся гранулированные азотно-калийные удобрения (КГУ). Они представляют собой серовато-белую кристаллическую массу или смесь конкреций различного размера; трудно растворимую в воде. В состав КГУ входят: К – 14,45%; нитраты – 63,56%; Са – 1,27%; Na – 14,86%; Mg – 1,05%; SO_4^{2-} – 2,33%; CO_3^{2-} – 1,76%; H_2O – 3,22%; нитриты – 0,001%; фосфаты – 0,001%; хлориды – 0,005%; аммонийные соли – 0,002%; тяжелые металлы – 0,003%; алюминий – 0,03%; хром, титан и мышьяк – 0,0001%.

Содержание КГУ контролируется по содержанию нитратов в почве, которое не должно превышать 76,7 мг/кг абсолютно сухой почвы. Определение КГУ в почве основано на образовании пикриновой кислоты при взаимо-

действии нитратов с дисульфифеноловой кислотой, которая, вступая в реакцию со щелочью NaOH, образует соединение, окрашенное в желтый цвет.

Пикрат натрия:



хорошо растворимое вещество. Полученный раствор пикрата натрия желтого цвета фотоколориметрируют при длине волны $\lambda = 480$ нм.

В почву вносятся и жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) с добавками марганца не более 0,6% от общей массы. ЖКУ представляют собой вязкую жидкость с плотностью массы 1,4 г/см³ при 20⁰С, растворимую в воде. Элементный состав: N – 10%; P – 34%; Mn – 0,6%; K – 0,2%; Al₂O₃ – 0,7%; Fe₂O₃ – 1,1%; Mg – 0,1%; Ca – 0,6%; Zn – 0,001%; Co – 0,0004%; Ni – 0,0002%; SiO₂ – 0,3%; Cu – 0,002%; Pb – 0,0005%. ПДК составляет 80 мг/кг почвы [21].

Содержание ЖКУ контролируется по содержанию подвижных фосфатов в почве. Определение основано на образовании молибдо-фосфатного комплекса при взаимодействии фосфатов с молибдатом аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O с последующим восстановлением SnCl₂ до фосфорно-молибденовой сини. Полученный раствор молибденовой сини фотоколориметрируют при длине волны $\lambda = 700$ нм.

С оросительной водой часто переносятся загрязненные илы, шлаки и шламы, содержащие вредные вещества, в частности, тяжелые металлы. Вредные вещества вносятся в почву с ядохимикатами, используемыми для борьбы с вредителями, сорняками и болезнями растений. Пестициды – органические соединения, используемые в качестве ядохимикатов, очень стойки. Пестициды, являясь мощным средством, сдерживающим массовое размножение вредных для зеленых растений организмов, загрязняют остатками препарата почву, воду, воздух. Отравляют полезных насекомых, способствуют возникновению устойчивых популяций вредных организмов. Пестициды включаются в экологические пищевые цепи, переходят из почвы и воды в растения, затем – в животных, и в конечном итоге попадают с пищей в организм человека.

Вблизи предприятий нефтехимической промышленности почва загрязняется бензапиреном. Высокие концентрации бензапирена наблюдаются и около ТЭС. Предприятия цветной металлургии являются источниками за-

загрязнения почв такими металлами, как Cd, Pb, Ni, Zn, Hg, Cu, Fe, Mo, Sn, бензапиреном и др.

Выбросы предприятий черной металлургии загрязняют почву Ni, Mn, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Sn, Pb, Zn. Для тяжелых металлов почва является ёмким сорбентом. Тяжелые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Таким образом, идет накопление их в почве. Гумусовые горизонты почв значительно обогащены тяжелыми металлами. Определение содержания подвижных соединений двух- и трехвалентного железа проводят по методике Веригиной–Аринушкиной: соединение двух- и трехвалентного железа из почвы экстрагируют 0,1М раствором H_2SO_4 . Фильтруют. В фильтрате определяют двухвалентное железо фотокolorиметрически с *d,d*-дипиридином или О-фенантролином. Сумму двух- и трехвалентного железа определяют фотометрически или атомно-абсорбционным методом [15].

Источником загрязнения фторидами и фтором являются предприятия по производству и переработке фторсодержащего сырья (суперфосфатные, кирпичные заводы, предприятия по производству фторидов), а также стекольные заводы, алюминиевые комбинаты, предприятия черной металлургии.

Выбросы предприятий содержит газообразные соединения HF, SiF_4 ; твердые: NaF, KF, Na_2SiF_6 , Na_2AlF_6 , CaF_2 . Фтор, попадая в почву, мигрирует в растение. Мелкодисперсные и газообразные соединения фтора переносятся с воздушными массами не далее 50 км. Около алюминиевых заводов, кроме фтора, есть Al, Na, K, Ca, Ba, Mn. Фторид натрия NaF сдвигает pH кислых и нейтральных почв в щелочную область на 1,5-1,8 единиц.

В почве под воздействием различных факторов происходит постоянная миграция попадающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния. Загрязняющие почву вредные вещества могут переходить в воду, в растения и в организм животных. Эти вещества перемещаются с грунтовыми и дождевыми водами, при таянии снега. С пылью от загрязненной почвы вредные вещества могут переноситься на большие расстояния. Нельзя исключать перенос водой и ветром на большие расстояния опавших листьев, содержащих тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Максимальное содержание металлов в почвах наблюдается на расстоянии 1-5 км от источника загрязнения и только на расстоянии 15÷20 км приближается к фоновому уровню. Глубина проникновения тяжелых металлов в почву не превышает 20 см; при сильном загрязнении тяжелые металлы проникают на глубину до 160 см. Имеется опасность проникновения водорастворимых форм тяжелых металлов в грунтовые воды. Вне зоны влияния источника загрязнения металлы в почве распределены равномерно. Наибольшей миграционной способностью обладают Zn и Hg, которые равномерно распределяются в почве на глубину до 20 см. Свинец Pb накапливается в поверхностном слое почвы на глубине до 2,5 см. Кадмий Cd занимает промежуточное положение. Гумусовые горизонты почв значительно обогащены тяжелыми металлами.

Степень загрязнения почв вредными веществами, распределение и перенос их на расстояние зависят от мощности, характеристик и продолжительности работы предприятий, от интенсивности движения транспорта, от ландшафтно-геоморфологических условий, от сорбционной способности почвы, движения воды в горизонте, значения рН и др. факторов. Изучению загрязнения почвы должно предшествовать исследование технологического процесса производства, состава используемых руд, органического топлива, характеристик пылегазоочистных сооружений [22–26].

Глава 2. Источники химического загрязнения биосферы

2.1. Горнодобывающая промышленность

На современном этапе геологическая деятельность человека превосходит природные процессы и приводит к резкому ухудшению экологической обстановки на землях горного отвода и прилегающих к ним территориях.

Массовые взрывы на карьерах стали периодическими и являются очень крупными источниками пыли и ядовитых газов. При мощном взрыве пылегазовое облако рассеивает 200-250 тонн пыли в радиусе 2-4 км от эпицентра взрыва, вызывая загрязнение окружающей среды на прилегающих территориях. Запыленность воздуха и резкое ухудшение жизненных условий повышаются и за счет выветривания горных пород, складированных в отвалы [27].

2.2. Теплоэнергетика

В качестве топлива используются уголь, нефть и нефтепродукты, природный газ. Источником массивов атмосферных выбросов и крупнотоннажных твердых отходов являются теплоэлектростанции, установки паросилового хозяйства, любые промышленные и коммунальные предприятия, работа которых связана со сжиганием топлива. В состав отходящих дымовых газов входят CO_2 , SO_2 , SO_3 и другие компоненты, поступление которых в атмосферу наносит ущерб всем остальным компонентам биосферы, предприятиям, объектам городского хозяйства, транспорту и населению городов. Теплоэнергетика является производителем твердых отходов: хвостов углеобогащения, зол и шлаков.

Отходы углеобогажительных фабрик содержат 55-60% SiO_2 , 22-26% Al_2O_3 , 5-12% Fe_2O_3 , 0,5-1% CaO , 4-4,5% K_2O и Na_2O и до 5% C . Они поступают в отвалы, которые пылят, дымят и резко ухудшают состояние атмосферы и прилегающих территорий. Одним из видов обогащения угля является технологический процесс по уменьшению содержания в топливе серы. При этом образуется крупнотоннажный твердый отход, содержащий 42-46% серы и 5-8% углерода – углистый колчедан.

Огромные площади занимают твердые отходы ТЭС – золы и шлаки, близкие по составу к металлургическим. Их ежегодный выход достигает 70 млн. т, а степень их использования не более 1-2% [9].

2.3. Металлургическая и металлообрабатывающая промышленность

Черная и цветная металлургия, а также металлообрабатывающая промышленность занимают одно из первых мест по объему загрязнений, выбрасываемых в окружающую среду. Металлургическая промышленность ежегодно производит более 70 млн. т металлургических шлаков, из которых

только 50% используются. Кроме того, доменное и сталеплавильное производства, горячий прокат, травление металлов дают большие массы разнообразных по химическому составу шламов и пылей, используемых частично или совсем неиспользуемых. Производство 1 т стали сопровождается образованием около 0,4 т твердых отходов, не считая дымовых газов и загрязненных сточных вод. Metallургические шлаки – сложные силикатные системы с различным содержанием железа.

В табл. 2.3.1. представлен химический состав металлургических шлаков, %.

Таблица 2.3.1

Химический состав металлургических шлаков, %

Вид шлака	Основные компоненты							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SO ₃
Доменные шлаки заводов:								
Юга	33-48	4-9	45-50	2-4	0,5-1,5	1,3	2-3	2-4
Центра	33-40	7-9	44-48	1-3	0,1-0,3	0,3-0,5	0,5-1,5	2-4
Урала и Сибири	35-37	12-16	30-38	4-7	0,1-0,3	0,1-0,4	0,5-2,0	0,5-1,5
Мартеновские	22-25	2-6	38-40	9-14	2-4	5-12	6-9	0,2-0,6
Ваграночные	38-46	9-13	20-32	0,5-2,0	0,5-1,5	5-13	5-8	0,2-0,4
Цветной металлургии	35-40	6-10	16-18	2-7	1,0-2,0	20-35	0,1-0,4	0,5-2,0

Кроме представленных в таблице основных компонентов, шлаки содержат тяжелые металлы, мышьяк, сурьму, остатки флотореагентов, которые из отвалов и других накопителей отходов попадают в окружающую среду. Производство цветных металлов, сплавов и гальваническое производство поставляют в биосферу Se, As, Sb, Cu, Ag, Sr, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Mo, W, Ni. Кроме твердых отходов металлургические и металлообрабатывающие заводы выбрасывают в реки и водоемы сточные воды, содержащие твердые взвеси, растворы и эмульсии солей, кислот и щелочей, растворимые соединения тяжелых металлов, цианиды и углеводороды. Еще опаснее сточные воды предприятий цветной металлургии, которые наряду с солями тяжелых металлов содержат цианиды, тиоцианиды, сульфиды, сероводород и соединения мышьяка, отравляющие организмы, живущие в воде, и делающие воду непригодной для питья, водопоя, орошения и для технического использования. Metallургическая промышленность загрязняет атмосферу отходящими газами и твердыми выбросами. Подготовка сырья, загрузка руды и кокса в доменную печь и ряд других процессов вызывают образование огромного количества пыли. Отходящие газы доменного и конверторного производств содержат высокий процент оксида углерода CO и очень токсичны, хотя и представляют собой ценное топливо. Газы, выбрасываемые предприятиями черной металлургии, имеют температуру 300-400⁰С, а иногда и 800⁰С, поэто-

му могут быть использованы как теплоносители. В зависимости от силы ветра загрязнение воздуха от предприятий черной металлургии распространяется на расстояние 15-25 км.

Цветная металлургия – второй после теплоэнергетики источник загрязнения атмосферы диоксидом серы SO_2 . В процессе обжига и переработки сульфидных руд цинка, меди, свинца и других металлов в атмосферу выбрасываются газы, содержащие до 10% SO_2 . Такое содержание SO_2 достаточно для производства серной кислоты.

2.4. Химическая промышленность

Предприятия химической промышленности являются источниками менее крупнотоннажных, но более разнообразных по химическому составу стоков и выбросов в биосферу. Вредными выбросами в первую очередь являются органические растворители, амины, альдегиды, хлор, галогенопроизводные органических соединений, оксиды азота, фториды, циановодород, соединения серы – SO_2 , H_2S , CS_2 , а также соединения фосфора, ртути, металлоорганические соединения.

В табл. 2.4.1 представлены вредные выбросы в атмосферу основных производств химической промышленности [9].

Таблица 2.4.1

Вредные выбросы основных производств химической промышленности

Производство	Вредные выбросы в атмосферу
1	2
Азотной кислоты	NO , NO_2 , NH_3
Серной кислоты:	
а) нитрозной	NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , Fe_2O_3 (пыль)
б) контактной	SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , Fe_2O_3 (пыль)
Соляной кислоты	HCl , Cl_2
Щавелевой кислоты	NO , NO_2 , $C_2H_2O_4$ (пыль)
Сульфаминовой кислоты	NH_3 , $NH(SO_3NH_4)_2$, H_2SO_4
Фосфора и фосфорной кислоты	P_2O_5 , H_3PO_4 , HF , фосфогипс (пыль)
Уксусной кислоты	CH_3CHO , CH_3COOH
Сложных удобрений	NO , NO_2 , NH_3 , HF , H_2SO_4 , P_2O_5 , HNO_3 , пыль удобрений
Карбамида	NH_3 , CO , $(NH_2)_2CO$ (пыль)
Аммиачной селитры	CO , NH_3 , HNO_3 , NH_4NO_3 (пыль)
Суперфосфата	H_2SO_4 , HF , пыль суперфосфата
Аммиачной воды	NH_3
Хлорида кальция	HCl , H_2SO_4 , $CaCl_2$ (пыль)
Хлорной извести	Cl_2 , $CaCl_2$ (пыль)
Полихлорвиниловой смолы	Hg , $HgCl_2$, NH_3
Электролиз $NaCl$	Cl_2 , $NaOH$
Тетрахлорэтилена	HCl , Cl_2
Ацетона	NH_3 , CO
Метанола	CH_3OH , CO
Капролактама	NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , CO

1	2
Диоксида титана	TiO ₂ (ильменит), FeO, Fe ₂ O ₃
Ацетилен	C ₂ H ₂ , сажа
Карбофоса	SO ₂ , P ₂ O ₅ , H ₂ S, карбофос (пыль)
Водорода методом конверсии CO и CH ₄	CO
Катализаторов	NO, NO ₂ , пыль катализаторов
Минеральных пигментов	Fe ₂ O ₃ , FeSO ₄ , фосфогипс
Искусственных волокон	H ₂ S, CS ₂

Если технологическое оборудование размещено на открытой площадке, нарушена его герметичность, большое количество наружных технологических коммуникаций, то содержание вредных веществ в атмосфере повышается. Производство серной кислоты выбрасывает SO₂ большими объемами. Предприятия по производству азотных удобрений выбрасывают в сутки 2-5 т оксидов азота, азотной и азотистой кислот; их концентрация в воздухе на расстоянии 0,5 км от предприятий достигает 1,3 мг/м³. Оксидами азота загрязняют воздух и предприятия по производству анилиновых красителей, вискозы, фотопленки и целлулоида. Предприятия по производству пестицидов, органических красителей, соды, соляной, уксусной кислот являются поставщиками хлора в окружающую среду. Фтор и его соединения выбрасывают в атмосферу предприятия по производству фосфорных удобрений и эмалей. Заводы по производству соды выбрасывают в окружающую среду аммиак NH₃, P₂O₅, SO₂. Заводы синтетического каучука выбрасывают в атмосферу ацетон, изопрен, толуол, стирол. Коксохимическое производство выбрасывает в воздушный бассейн неочищенный коксовый газ, содержащий CO, CO₂, фенол, нафталин, бензол и его производные.

Стоки целлюлозно-бумажного производства загрязняют водоемы и реки. В сточных водах одного комбината столько же вредных веществ, сколько их содержится в сточных водах города с населением в 2,5 млн. человек. Очень вредны сточные воды предприятий искусственного волокна, коксохимических и газосланцевых предприятий, содержащих смолистые вещества, альдегиды, спирты, карбоновые кислоты, фенолы, красители, меркантаны. Их токсическое действие распространяется на большие расстояния, особенно в реках с сильным течением [9].

2.5. Транспорт

Во всех промышленно развитых странах основным источником загрязнения воздушного бассейна является автотранспорт. В табл. 2.5.1 представлена доля автотранспорта в загрязнении атмосферы продуктами сгорания.

Таблица 2.5.1

Объемы выбросов продуктов сгорания

Продукты сгорания	Источники продуктов сгорания	
	автомобили	электростанции, промышленность
Оксид углерода CO	59,7	5,2
Углеводороды и другие органические вещества	10,9	6,4
Оксиды азота	5,5	6,5
Серосодержащие вещества	1,0	22,4
Макрочастицы	1,0	9,8

Выбросы от автомобилей зависят от качества используемого топлива и режима работы автомобиля. При скорости движения автомобиля, равной 70 км/ч, выхлопные газы содержат 0,2-0,3% CO, а при скорости 100 км/ч или работе двигателя на холостом ходу содержание CO увеличивается до 12%. Если бензин содержит тетраметил или тетраэтилсвинец в количестве 80 мг/дм³, то при движении автомобиля от 25 до 75% свинца выбрасывается в атмосферу, осаждается на земле и попадает в поверхностные воды. В табл. 2.5.2 представлен приблизительный состав выхлопных газов автомобилей [1].

Таблица 2.5.2

Приблизительный состав выхлопных газов автомобилей (% по объему)

Компоненты	Содержание компонентов в выхлопах, г/м ³	
	карбюраторный двигатель	дизельный двигатель
N ₂	74 – 77	76 – 78
O ₂	0,3 – 8,0	2,0 – 18,0
H ₂ O	3,0 – 5,5	0,5 – 4,0
CO ₂	5,0 – 12,0	1,0 – 10,0
CO	5,0 – 10,0	0,01 – 0,5
Оксиды серы	0 – 0,8	2·10 ⁻⁴ – 0,5
Углеводороды	0,2 – 3,0	1·10 ⁻³ – 0,5
Альдегиды	0 – 0,2	(1 – 9)·10 ⁻³
Бензапирен	(10 – 20)·10 ⁻⁶ г·м ⁻³	до 1·10 ⁻⁵ г·м ⁻³
Сажа	0 – 0,4 г·м ⁻³	0,01 – 1,1 г·м ⁻³

2.6. Добыча, переработка и транспортировка нефти

Основными источниками загрязнения нефтью и нефтепродуктами почв и поверхностных вод суши являются нефтепромыслы на суше и континен-

тальном шельфе, нефтераспределительные пункты и базы, автомобильный транспорт, нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия, нарушение технологии добычи, переработки, аварии, при которых происходят разливы нефти, нефтепродуктов и вод, содержащих нефть. К таким водам относятся: а) пластовые воды, характеризующиеся высокой минерализацией и средним содержанием нефти (3 г/дм³); б) законтурные воды нефтяных пластов и сточные воды, полученные в результате отделения пластовых вод и первичной подготовки нефти; в) подземные воды и буровые растворы, содержащие нефть; г) сточные воды переработки нефти, содержащие до 10 г/дм³ нефти. При выбросах «газовых шапок» нефтяных месторождений компоненты его осаждаются на поверхности земли и воды, загрязняют растительный покров и с дождями проникают в почву. В процессе переработки нефти в окружающую среду выбрасываются пропан, бутан, этилен, бензол, фенол и другие углеводороды. В нефтехимии в больших количествах используется серная кислота, в результате чего образуются крупнотоннажные сернокислотные отходы от 8–10 до 80–85% H₂SO₄ и от 2–3 до 10–15% нефтяных углеводородов, включая парафины и ароматические соединения. Сернокислотные отходы сливаются в овраги, горные выработки. При малых концентрациях H₂SO₄ отходы попадают в реки, отравляя поверхностные воды и почву.

Большую опасность представляют перевозки нефти танкерами. Ежегодно в моря и океаны попадает около 5–10 млн. т нефтепродуктов. Большую опасность представляют «залповые выбросы» нефтепродуктов в биосферу, аварии нефтеналивных судов при столкновениях и посадке на мель. Использование при транспортировке нефти супертанкеров, обладающих большой массой, глубокой осадкой, малой маневренностью, с экологической точки зрения очень опасно. Тем не менее, суда водоизмещением 500 тыс. т и более продолжают строиться и некоторых государствах.

Выбрасываемые нефтепродукты накапливаются не только в водах мирового океана и водоемах, но и в донных отложениях. Определение содержания нефтепродуктов в воде и в донных отложениях основано на экстракции нефтепродуктов из воды и донных отложений тетрахлоридом углерода CCl₄, последующем хроматографическом отделении нефтепродуктов от полярных углеводородов и других примесей, содержащихся в воде и донных отложениях, в колонке с активным адсорбентом Al₂O₃, и на дальнейшем спектрофотометрическом определении в инфракрасной области спектра.

В области волновых чисел 2860, 2930, 2960 см⁻¹ в нефтепродуктах наблюдаются три характеристических полосы поглощения света, обусловленные наличием в углеводородах нефти структурных групп CH₃, CH₂, CH. Кроме того, нефтепродукты способны светиться в УФ-лучах, люминесцировать. Люминесценция наблюдается в пределах концентраций от 0,1 до 1 мг [5,6].

2.7. Промышленность строительных материалов

Промышленность строительных материалов (ПСМ) является активным загрязнителем атмосферы. На долю предприятий ПСМ по данным [28] приходится около 10% выбросов неорганической пыли и около 8% других вредных веществ – диоксида серы, оксида углерода, оксидов азота, углеводородов и других веществ. Серьезное загрязнение окружающей среды дает цементная промышленность. В ПСМ на долю цементного производства приходится 75% выбросов аэрозолей и 44% газовых выбросов [28].

Как известно, на изготовление 1 т цемента в среднем требуется до 1,5 т исходного сырья – карбонатных и глинистых пород. Таким образом, около 500 кг газообразных продуктов, в основном, в виде диоксида углерода попадает в окружающую среду при производстве 1 т цемента. Если учесть, что сегодняшний уровень мирового производства цемента достиг порядка 1,7 млрд.т, то только цементная промышленность выбрасывает ежегодно в атмосферу Земли около 850 млн.т в основном так называемых парниковых газовых выбросов. При этом только вращающиеся печи цементных заводов СНГ (около 90 предприятий) при проектной мощности способны выбрасывать в атмосферу около 2 млн.т пыли в год [79].

По данным [80], в табл. 2.7.1 приведены крупнейшие мировые производители цемента на душу населения.

Таблица 2.7.1

Производство цемента на душу населения

Страна	В кг/чел. в год
Греция	1390
Республика Корея	1087
Испания	965
Бельгия	843
Япония	639
Италия	623
Швейцария	556
Турция	534
Германия	462
Китай	457
Канада	396
Австралия	391
Франция	340
США	308
Иран	273
Финляндия	269
Бразилия	236
Россия	223
Великобритания	210
ЮАР	197
Беларусь	180
Украина	108
Индия	102

Предприятия по производству цемента относят также к наиболее значительным источникам поступления в окружающую среду тяжелых металлов, которые представляют большую потенциальную опасность, так как способны, как и соединения серы и азота, распространяться на большие расстояния в виде аэрозолей.

Много пыли в окружающую среду выбрасывают предприятия вспученного перлитового песка, керамзитового гравия, гипсовых изделий. Карьеры камнедобычи и камнепиления, горно-обогатительные комбинаты, подготовительные цеха, в которых производят помол и рассев различных материалов, также являются источниками большого количества пыли, выбрасываемого в атмосферу. По количеству выбрасываемой пыли в окружающую среду промышленность строительных материалов занимает второе место после предприятий теплоэнергетики. Большое количество отходов, исчисляемое десятками миллионов тонн, образуется в карьерах по добыче и обогащению природного камня. Это дисперсные отходы камнепиления туфов, дробления и отсева перлитового сырья. Эти тонкодисперсные отходы вредно влияют на здоровье работающих в карьере и ухудшают экологическую обстановку в прилегающей к карьере окружающей среде.

Значительная часть выбросов оксидов свинца приходится на долю стекольного производства. Большой вред на природную окружающую среду оказывает стеклобой. Стеклобой не подвержен старению и разрушению, поэтому его накопление приводит к необратимому загрязнению почвы.

2.8. Сельское хозяйство

Применение минеральных удобрений в сельском хозяйстве не только повышает урожайность культур, но и вызывает загрязнение почв и поверхностных вод биогенными элементами и балластными веществами. Например, при внесении в почву хлорида калия KCl вместе с необходимым для растений калием в почву вносится бесполезный и токсичный хлор. При мелиорации солонцовых почв вместе с фосфогипсом в почву попадает и стронций. Если балластные вещества растворимы, то они накапливаются в почве и при достижении определенной концентрации поступают в растения, далее по трофическим цепям поступают в организмы животных и человека.

Токсического уровня может достигать и содержание в почве биогенных элементов, чаще всего азота в форме нитратов. В наше время возникла угроза локального и регионального повышения содержания соединений азота до уровня, токсичного для человека. В полевых условиях растениями усваивается около 40%, в отдельных случаях 60-70% действующего вещества

азотных удобрений. 18-33% азота остается в почве, а 10-30% его улетучивается в виде различных газообразных соединений.

Сельское хозяйство является основным источником поступления в биосферу соединений фосфора. Фосфор отличается от других биогенных элементов практическим отсутствием газообразных соединений и тем, что большинство фосфатов плохо растворимы. Фосфорные удобрения смываются с полей под воздействием орошения и эрозионных процессов и попадают в природные воды. За счет поверхностного смыва с каждого гектара пашни ежегодно уносится до 10 кг фосфора. Источником фосфорного загрязнения почв и вод являются фосфорсодержащие пестициды. Определение содержания фосфора в почве основано на экстрагировании его из вытяжки почвы раствором аскорбиновой кислоты в сернокислотном растворе молибдата аммония. Полученный окрашенный раствор фотоколориметрируют при длине волны $\lambda = 750$ нм. С фосфорными удобрениями в почву поступает также фтор.

В качестве удобрений используются навоз и куриный помет. Однако, при неграмотном использовании в качестве удобрений отходов животноводства и птицеводства происходит загрязнение почвы и сельскохозяйственных растений патогенными микроорганизмами и семенами сорных трав, перенасыщение питательными веществами пахотного слоя удобряемых угодий. С поверхностными водными стоками биогенные элементы и патогены поступают в водоемы, стимулируют развитие сине-зеленых водорослей, снижая содержание кислорода в воде и вызывая гибель рыбы. Избыточное содержание экскрементов животных в почве ведет к увеличению содержания в ней подвижных элементов цинка и железа, меди и магния и к повышению содержания нитратов.

В сельском хозяйстве для борьбы с сорняками и вредителями, фитопатогенами и другими растительными, животными и микробиологическими формами используются пестициды. Пестициды, распыляемые в воздухе, переносятся на огромные расстояния и с осадками выпадают не только на поверхность земли, но и на поверхность воды, нанося огромный вред всему живому. Даже тщательная дозировка и контроль при массовом применении пестицидов (например, при истреблении комаров) оказываются недостаточными: гибнут птицы и мелкие животные, планктон и бентос. Мировой океан является накопителем особо стойких пестицидов. Хорошо изучен пестицид ДДТ. Это долгоживущий пестицид, поэтому его применение запрещено. Определение в воздухе, в воде и почве хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДЕ, ДДД, ГХЦГ, алдрин, гептахлор, гексахлорбензола, пертана, дилдрин, метоксихлор, пельтана, тедиона, симазина, мондрона, диурина, Na-2,4Д, основано на извлечении из воздуха, воды, почвы органическими растворителями: n-гексаном, петролейным эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом, с последующим хроматографированием в тонком слое Al_2O_3 или силикагеле SiO_2 , нанесенных на пластинку. В качестве подвижного растворителя применяют n-гексан. Проявление пятен производят опрыскиванием пластинки аммиачным раствором азотно-кислого серебра $AgNO_3$. $AgNO_3$ реаги-

рует с хлором, содержащимся в пестицидах, и образуется хлорид серебра AgCl . При последующем облучении пластинки ультрафиолетовым светом AgCl восстанавливается до металлического серебра. Качественный состав смеси пестицидов определяют по положению пятен на пластинке сравнением со стандартами.

Фосфорорганические пестициды извлекают из воздуха, воды, почвы диэтиловым эфиром, хлороформом, н-гексаном, петролейным эфиром. К ним относятся метафос, хлорофос, карбофос, ДДВФ, фосфамид и другие. Извлеченный пестицид или смесь пестицидов подвергают хроматографированию в тонком слое Al_2O_3 или SiO_2 , нанесенных на пластинку. В качестве подвижного растворителя используется смесь н-гексана и ацетона, взятых в соотношении 2:1 или 4:1. Определяемый пестицид обнаруживается после проведения реакции с NaOH , в результате которой образуются соли нитрофенола [15, 21].

Глава 3. Химия топлива и его экологическая характеристика

Энергетика - основной движущий фактор развития всех отраслей промышленности, транспорта, коммунального и сельского хозяйства, база повышения производительности труда и благосостояния народа. Доля участия энергетических и особенно теплоэнергетических предприятий в загрязнении окружающей среды продуктами сгорания органических видов топлива, содержащих вредные примеси, а также отходами низко потенциальной теплоты, очень велика. Воздействие тепловых энергоустановок - котельных, электростанций, на окружающую среду зависит во многом от вида сжигаемого топлива [30–33].

3.1. Топливо. Классификация и общая характеристика

Топливо. Источником тепловой энергии на земле является топливо. Химическим топливом называют вещества, реагирующие с кислородом воздуха и выделяющие при этом большое количество тепловой энергии. Однако не все вещества, способные реагировать с кислородом воздуха, можно считать топливом. Топливом являются горючие вещества, которые встречаются в природе в значительных количествах и их сравнительно легко добывать. Эти вещества не должны терять своих тепловых свойств при длительном хранении и должны относительно легко загораться. Топливо существует в трех агрегатных состояниях: в твердом, жидком и газообразном.

Природное топливо относится к группе осадочных пород вместе с глинами, известняками, песками и др. Обычно считают, что порода – это твердое вещество. Однако существуют и жидкие и газообразные породы. Все вместе горючие породы образуют особое семейство, получившее название каустобиолитов. В переводе с греческого это означает – горючий органический камень. Среди каустобиолитов различают каустобиолиты нефтяного ряда и угольного ряда [34].

По происхождению топливо делится на естественное или натуральное, то есть добываемое в готовом виде, и искусственное, получаемое при переработке естественного топлива или других веществ, в первоначальном виде не относящихся к топливу.

Все источники тепловой энергии условно делят на первичные и вторичные. Первичными источниками энергии называют вещества, энергетический потенциал которых является следствием природных процессов, не зависит от деятельности человека. К ним относятся ископаемые горючие и расщепляющиеся вещества, нагретые до высокой температуры в недрах земли. Вторичными источниками энергии называют вещества, обладающие определенным энергетическим потенциалом и являющиеся побочными продуктами деятельности человека: отработавшие горючие органические вещества, городские отходы, горячие отработанные теплоносители промышленных производств (газ, вода, пар), нагретые вентиляционные выбросы, отходы сель-

скохозышвенного производства. Ресурсы первичных источников энергии на земле оцениваются общими запасами каждого источника и его энергетическим потенциалом, то есть количеством тепловой энергии, которая может быть выделена из единицы его массы. Например, нефть имеет энергетический потенциал, равный 10000 - 13000 мДж/т массы, природный газ от 47210 до 50650 мДж/т массы.

В табл. 3.1.1 приводится классификация топлива по происхождению. Из перечисленных в табл. 3.1.1 видов топлива основным источником энергии является нефть, потому что жидкое топливо наиболее удобно: оно легко транспортируется по нефтепроводам, высококалорийно (превосходит уголь в 1,5...3 раза), не содержит минеральных примесей (золы). Кроме того, подвижные потребители энергии, такие, как автомобили, самолеты, тракторы могут использовать только жидкое топливо.

В настоящее время наблюдается возврат к идее получения искусственной экологически чистой нефти. Еще в 1908 году русский изобретатель Орлов И.И. доказал возможность синтеза нефтяных углеводородов из CO и H₂. Смесь этих газов получила название водяного газа.

Немецкие ученые Фишер и Тропш создали технологию получения синтетической нефти из бурых углей. Синтез нефти осуществляется путем контакта водяного газа при температуре 180...200⁰С и атмосферном давлении с оксидными железно-цинковыми катализаторами. Водяной газ получали газификацией бурых углей.

Природные запасы нефти ограничены, поэтому идея получения синтетической нефти из воздуха является актуальной.

На рис. 3.1.1 приводится схема получения экологически чистой синтетической нефти из воздуха.

Наиболее экологически высококачественным топливом является природный газ. Его удобнее использовать, он не содержит минеральных примесей, но у природного газа есть один важный недостаток - низкая удельная масса, вследствие чего дорога его транспортировка и трудно создать запас газообразного топлива для транспортных средств. Однако мировые запасы природных газов и нефти ограничены. Основными заменителями этих энергоносителей являются угли и сланцы, запасов которых хватит на несколько столетий. Например, потенциальные запасы сланцев, если их пересчитать на нефтяной эквивалент, оцениваются величиной, приблизительно в 13 раз большей, чем аналогичные запасы нефти. Уголь и сланцы являются экологически низкокачественным видом топлива. Они отличаются от нефти не только агрегатным состоянием, но химическим составом. В нефти нет золы, тогда как в углях содержится от 3 (в лучших) до 50% (в худших) золы; в сланцах же зола составляет от 50 до 95%. Органическая масса и углей и сланцев содержит до 25% кислорода, а нефть содержит лишь следы. По сравнению с нефтью сланцы и особенно угли обеднены водородом. Атомное отношение Н/С в углях от 0,6 до 1; в сланцах - от 1,5 до 1,6; в нефтях от 1,6 до 1,8; в продуктах перегонки нефти от 1,8 до 2.

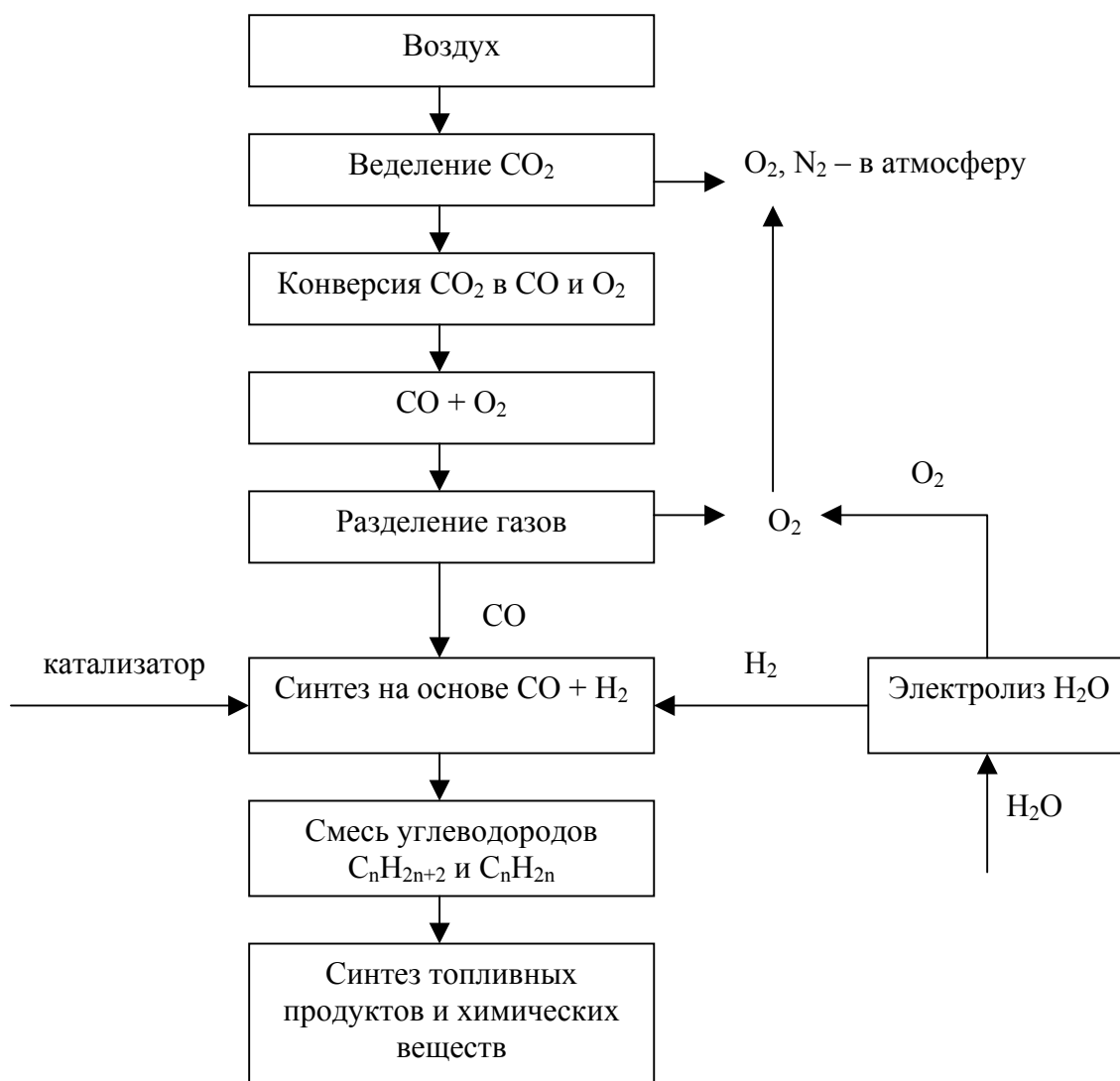


Рис. 3.1.1. Схема получения синтетической нефти из воздуха [34]

Чтобы сделать сланцы и особенно угли экологически более чистым топливом, необходимо убрать из их структуры золу. Для этого используются такие виды переработки, как термическое разложение угля и сланцев, газификация углей с целью превращения их в газ, гидрогенизация или гидрирование углей с целью превращения их в синтетические жидкие углеводороды, заменяющие нефть [35, 36].

Топливо делится на теплостойкое, переходящее при нагревании из одного агрегатного состояния в другое без разложения, и не теплостойкое, которое при нагревании разлагается. Жидкое и газообразное топлива теплостойкие, твердое - не теплостойкое. Всякое топливо состоит из горючей и негорючей части. Горючая часть топлива или органическая масса включает в себя сложные органические вещества, в состав которых входит углерод, водород, кислород, азот, сера. Часть серы, входящая в минеральные примеси, образующиеся при горении топлива, относится к негорючей массе.

Таблица 3.1.1

Классификация топлива по происхождению и агрегатному состоянию

Натуральное (естественное) топливо		
твердое	жидкое	газообразное
Растительное (дерево, солома, лузга и др.) Ископаемое (торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит, сланцы, богхеды и др.)	Ископаемое (нефть)	Природный (естественный) горючий газ. Попутный нефтяной газ
Искусственное топливо		
твердое	жидкое	газообразное
Древесный уголь, торфяной уголь, угольный полукокс, кокс торфяной, угольный и нефтяной (термохимическая переработка). Брикеты из древесных опилок, торфа, угля и других материалов (механическая переработка).	Бензин, лигроин, керосин, соляровое масло, мазут (термохимическая переработка из нефти). Полученное химической переработкой натурального топлива (бензин, керосин, лигроин, дизельное топливо, мазут, спирт, бензол, толуол, коллоидное топливо).	Нефтяные газы, полученные термическим разложением нефти. Полученные при химической переработке твердого топлива газы: генераторный газ, водяной, полукоксовый, коксовые газы гидрогенерации, газы синтез процессов.

В табл. 3.1.2 приведен рабочий состав топлива из которой видно, что негорючая часть топлива состоит из влаги W и золы A - минеральных неорганических веществ.

Таблица 3.1.2

Состав рабочего топлива

Органическая масса топлива $C_o + H_o + O_o + N_o + S_o = 100\%$					Внешний балласт топлива $A + W$	
C	H	O	N	S	A	W
		Внутренний балласт топлива: $O + N$				

Горючая масса топлива: $C_r + H_r + O_r + N_r + S_r = 100\%$

Сухая масса топлива: $C_c + H_c + O_c + N_c + S_c + A_c = 100\%$

Состав рабочего топлива:

$$C_p + H_p + O_p + N_p + S_p + A_p + W_p = 100\%$$

Чем больше в топливе горючих элементов (С, Н, S), тем выше его тепло-творная способность и тем оно качественнее

Кислород, содержащийся в топливе, сам не горит, но вместе с кислородом воздуха способствует сгоранию горючих элементов топлива. Азот – элемент, химически инертный, при сжигании топлива он в свободном состоянии выделяется и уходит с дымовыми газами. Кислород и азот составляют внутренний балласт топлива. Зола (минеральные примеси) и влага составляют внешний балласт топлива. Чем больше внутренний и внешний балласты топлива, тем хуже его качество. К балласту газообразного топлива относится CO_2 , водяные пары H_2O и азот N_2 . Внешний балласт топлива (зола и влага) не только не дают тепла, наоборот, отбирают значительную часть для своего нагревания. Большое содержание внешнего балласта в топливе приводит к излишним затратам на его транспортировку, к сильному шлакообразованию при сжигании, к значительному износу аппаратуры и расходу энергии при перемещении топлива по аппаратам при его химической переработке. Содержание внешнего балласта колеблется в значительных пределах как в различных видах топлива, так и в одном и том же виде, эти колебания зависят не только от природы топлива, но и условий добычи, условий залегания в недрах земли. Поэтому при сравнении различных видов топлива принято характеризовать их не по составу рабочего топлива, а по составу их органической или условной горючей массы. Если из состава рабочего топлива исключить влагу, то получим состав сухого вещества топлива - “сухая масса топлива”.

Если из состава сухой массы топлива исключить золу, получим состав условной горючей массы топлива, которая обозначается индексом “г”. Составляющие элементы органической массы топлива принято обозначать индексом “о”. Органическая масса топлива отличается от условной горючей массы на величину негорючей части серы. Все виды топлива состоят из органических соединений, главной составной частью которых является углерод. Поэтому углерод основной источник потенциального тепла топлива.

Водород топлива является вторым по значению горючим элементом. Однако способность водорода выделять тепло при горении топлива зависит от того, с каким элементом, входящим в молекулу органического вещества этого топлива, он химически связан. Если водород органической массы топлива связан непосредственно с атомом углерода, то при сгорании топлива можно получить все тепло, соответствующее сгоранию свободного водорода. Если атом водорода связан с атомом углерода не непосредственно, а через атом кислорода, то при сгорании топлива будет выделяться меньше тепла, так как значительная часть потенциальной энергии водорода уже израсходована на соединение с кислородом, который является балластом топлива. Такой химически связанный или “негорючий водород” при горении топлива выделяет мало тепла. Твердые топлива содержат часть водорода, связанного с кисло-

родом, являющегося внутренним балластом топлива. Количество связанного или негорючего водорода в топливе определяют по количеству кислорода, исходя из представления о том, что весь кислород топлива соединен с водородом в воду, в которой на 16 массовых частей кислорода приходится 2 части водорода. Следует, однако, подчеркнуть, что указанное представление о негорючем водороде является условным и упрощенным, так как в действительности кислород топлива связан не только с водородом, но и с другими элементами органической массы топлива.

В большинстве топлив содержание углерода значительно больше, чем содержание водорода. По соотношению содержания углерода с содержанием водорода можно судить о пригодности того или иного вида топлива для разных целей. Если отношение C/H значительно, то соответствующее твердое топливо горит без пламени или коротким пламенем. Уменьшение отношения C/H, то есть увеличение содержания водорода в топливе, обуславливает выделение значительного количества смолистых летучих веществ, дающих коптящее пламя.

Азот входит в состав вещества топлива в виде сложных азотистых органических соединений, которые при горении разлагаются с выделением элементарного азота, переходящего в газообразные продукты горения. В газообразном топливе азот отсутствует в свободном состоянии. Сера в топливе входит как в состав его органической части, так и в состав минеральной части (сульфидная и сульфатная сера). В газообразном топливе сера присутствует в виде сероводорода и в необходимых количествах в виде сернистого газа SO₂. Содержание серы в топливе колеблется от следов до 10% и более.

Неорганическая сера находится в топливе в виде пирита или марказита и в виде сернокислого кальция CaSO₄. Органическая сера распределена по всему веществу топлива и не может быть удалена обогащением.

Важнейшими характеристиками топлива являются теплота сгорания и теплотворная способность. Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект реакции окисления кислородом входящих в состав этого вещества элементов до образования высших оксидов. Теплоту сгорания относят к стандартным условиям: 298 К, давлению 101 кПа, одному молю топлива, и называют стандартной теплотой сгорания. Расчет теплоты сгорания, как и теплового эффекта любой реакции производят по теплотам образования топлива и продуктов его полного окисления. Например, теплоту сгорания метана:



подсчитывают по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}_2}(\text{CH}_4) &= [\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) + 2\Delta H_{\text{обр.}}(\text{O}_2)] = \\ &= (-393,62 - 2 \cdot 241,72) - (-74,78 + 2 \cdot 0) = -802,28 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

В энергетике термохимические свойства топлива характеризуют теплотворной способностью, которая равна количеству теплоты, выделяющемуся при сгорании 1 кг жидкого или твердого топлива и 1 м³ газообразного топлива до образования высших оксидов. Ценность топлива тем больше, чем выше его теплотворная способность. Теплотворная способность топлива Q_T может быть рассчитана, если известна его теплота сгорания и молекулярная масса:

$$Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сгор}}}{M} \cdot 1000, \quad (3.1.1)$$

где Q_T – теплотворная способность топлива, кДж/кг или кДж/м³;

$\Delta H_{\text{сгор}}$ – теплота сгорания топлива, кДж/моль;

M – молекулярная масса топлива.

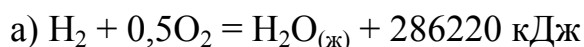
Теплотворная способность метана будет равна:

$$Q_T = -\frac{802,28}{16} \cdot 1000 = 50140 \text{ кДж/кг},$$

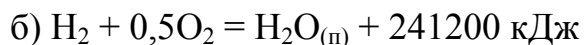
где 16 - молекулярная масса CH_4 .

Различают высшую теплотворную способность $Q_{\text{высш.}}$ и низшую теплотворную способность $Q_{\text{низш.}}$.

При сгорании водорода топлива получается вода. При нормальных условиях она может накапливаться в жидком или в парообразном состоянии. Поскольку для превращения жидкой воды в пар необходимо затратить определенное количество тепла (скрытая теплота испарения), то при сгорании водорода с образованием воды будет выделяться больше тепла, чем при сгорании его с образованием водяного пара. Сгорание водорода в первом и во втором случаях происходит в соответствии со следующими уравнениями:



или 1 кг водорода при сгорании выделяет: $286220/2 = 143000$ кДж тепла;



или 1 кг водорода при сгорании выделяет $241200/2 = 121000$ кДж тепла.

Теплотворная способность топлива, определенная с учетом образования воды, представляет собой высшую теплотворную способность. Теплотворная способность топлива, определенная с учетом сгорания водорода с образованием водяного пара является низшей теплотворной способностью. Между высшей и низшей теплотой сгорания существует следующее соотношение:

$$Q_{\text{в}}^{\text{п}} = Q_{\text{н}}^{\text{п}} + 6(9\text{H} + \text{W}),$$

где H – процентное содержание водорода в топливе;
 W – процентное содержание влаги в рабочем топливе.

Таким образом, разница между высшей и низшей теплотворной способностью равна теплоте конденсации образовавшихся водяных паров и физических паров топлива:

$$Q_H = Q_B - i \cdot \rho V, \quad (3.1.2)$$

где i – теплота испарения 1 кг воды, равная 2400 кДж/кг;
 ρ – масса 1 м³ водяных паров (0,805);
 V – объем водяных паров, образовавшихся при сжигании 1 м³ газа.

Теплотворная способность, отнесенная к единице массы (1 кг), называется абсолютной теплотворной способностью топлива ($Q_{абс}$). Теплотворная способность, отнесенная к единице объема (1 м³), есть относительная теплотворная способность ($Q_{отн}$).

Практически тепловой эффект оценивается по низшей теплотворной способности рабочего топлива, содержащего золу и влагу (Q_H^p).

Сравнительную оценку разных видов топлива производят в единицах условного топлива, теплотворная способность которого принимается равной 29200 кДж/кг. Эта величина является эталоном для сравнения разных видов топлива, имеющих различную теплотворную способность.

Для приведения какого-либо топлива к условному, необходимо значение его теплотворной способности разделить на величину теплотворной способности условного топлива. Величина, показывающая, во сколько раз теплотворная способность данного топлива больше или меньше теплотворной способности условного топлива, называется тепловым эквивалентом.

Например, тепловые эквиваленты:

Дрова	- 0,43	Природный газ	- 1,21
Торф	- 0,38	Попутный газ	- 1,36
Бурый уголь	- 0,43	Сжиженный пропан	- 3,2
Каменный уголь	- 0,99	Сжиженный бутан	- 4,16
Сланец	- 0,43	Доменный газ	- 0,13
Нефть	- 1,43	Генераторный газ	- 0,17
Бензин	- 1,46	Водяной газ	- 0,34
Мазут	- 1,99	Коксовый газ	- 0,61
Спирт (C ₂ H ₅ OH)	- 0,91		

В теплотехнических расчетах как высшую, так и низшую теплотворную способность можно рассчитать, зная элементный состав топлива, по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_B = 339,13 C + 1256,04 H - 108,86(O - S), \text{ кДж/кг}$$

$$Q_H = 339,13 C + 1256,04 H - 108,86(O - S) - 25,12(W - 9H), \text{ кДж/кг}$$

где С, Н, О, S, W - процентное содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе [30, 37].

3.2. Газообразное топливо

Естественные горючие газы встречаются в природе в свободном виде, в виде скоплений в горных породах земной коры, в растворенном виде в подземных водах, в нефти и в виде газовых потоков, перемещающихся в земной коре. Существующие теории происхождения газа и нефти можно разбить на две группы: теории минерального происхождения и теории органического происхождения.

Создателем теории минерального происхождения газа и нефти является Д.И. Менделеев. Согласно этой теории газ и нефть образовались в результате воздействия морской воды на углеродистое железо в условиях высокой температуры и давления, вследствие которого образовались газообразные углеводороды. Так как в земной коре не доказано присутствие карбидов металлов, то теория минерального происхождения не получила распространения.

Более признанными являются теории органического происхождения. Согласно одной из этих теорий (теория Энглера-Гефера), газ образовался вследствие скопления и последующего разложения животных организмов в условиях высоких температур и давлений без доступа воздуха. Но так как возможность скопления в одном месте громадного количества трупов животных маловероятна, то эта теория также не нашла сторонников. Согласно другой теории исходным веществом для нефти и газа явились растительные остатки, из которых в результате сложных превращений образовались сильно обуглероженные вещества – торф, бурый и каменный уголь. Эти твердые горючие вещества вследствие воздействия на них перегретого водяного пара или в результате сухой их перегонки образуют газ и нефть с различными свойствами. Однако и эта теория отвергается, так как в результате сухой перегонки получается углистая масса, которая в местах залегания газа и нефти не встречается.

Наибольшей популярностью пользуется теория смешанного происхождения газа и нефти, согласно которой в образовании газов и нефтей принимали участие животные и растительные остатки. Эти остатки под влиянием сложных химических и биохимических процессов превращались в гнилостный ил – сапропель, к которому могли примешиваться и остатки высокоорганизованных растений. Сапропель и гумусовые вещества, погруженные в солено-водные бассейны, подвергались дальнейшим изменениям, превращаясь в смолообразные вещества. Под влиянием высоких температур и давлений происходили дальнейшие глубокие химические и биохимические превращения этих веществ, приведшие к образованию сложных углеводородных смесей. В таких условиях химические и биохимические превращения, уско-

ряемые жизнедеятельностью бактерий, приводили к образованию газов: водорода, метана и др. Высокое давление и температура, каталитическое влияние среды способствовали протеканию реакций между водородом и сильно изменившимися органическими остатками, то есть происходили процессы гидрогенизации. Гидрогенизация органических остатков приводила к обогащению их водородом, к образованию сложных смесей углеводородов, а кислород, сера и азот этих остатков связывались с водородом, образуя воду, сероводород H_2S и аммиак NH_3 , которые удалялись из сферы их образования. В разработку смешанной теории происхождения газа и нефти большой вклад внес академик И.М.Губкин [37].

Все естественные природные газы в зависимости от их состава делятся на четыре группы: а) углеводородные; б) углекислые; в) азотные; г) смешанные. К углеводородным относят газы, содержащие в своем составе не менее 50% различных углеводородов. Естественные горючие углеводородные газы условно делятся на собственно природные, то есть газы, добываемые из чисто газовых месторождений, и попутные, то есть газы, сопутствующие нефти и добываемые попутно с нефтью из газонефтяных месторождений. В зависимости от содержания метана естественные углеводородные газы делятся на сухие, содержащие 95–99% метана, и жирные, содержащие кроме метана этан, пропан, бутан.

Природные газы, добываемые из чисто газовых месторождений, являются сухими. Все попутные газы являются жирными, так как, кроме метана, содержат и его гомологи. Природные углеводородные газы скапливаются в горных породах, имеющих сообщающиеся между собой пустоты (пески, известняки). Породы, способные вмещать и отдавать газ, называются газовыми коллекторами. Они образуют в толщах горных пород огромные природные подземные резервуары, сверху и снизу ограниченные непроницаемыми породами. Газ в подземных резервуарах находится под большим давлением, поэтому при его вскрытии скважиной он способен протекать к поверхности с огромной скоростью. Некоторые скважины способны дать по 6 млн. м³ газа в сутки. Природные горючие газы состоят в основном из метана и его гомологов. Кроме этих компонентов в природных газах содержатся углекислота и вода. Содержание углекислоты не превышает 6–7%. Однако есть природные газы, которые содержат до 35% CO_2 (Тамань, район Корабетовки).

Содержание азота в природных газах не превышает 10%. Однако встречаются природные газы, в которых содержание N_2 достигает до 45%.

Такие газы называются углеводородно-азотными. В табл. 3.2.1. приводится химический состав газов некоторых месторождений России.

Кислород в углеводородных газах содержится в незначительных количествах и не превышает 2%. Содержание сероводорода в углеводородных газах редко превышает 5-6%. Оксид углерода CO и H_2 в природных газах практически не содержатся; в некоторых попутных газах эти компоненты имеются, но в незначительных количествах. Характерной примесью природных или естественных газов является гелий (до 2%) и следы редких газов [13].

Химический состав газов некоторых месторождений России

Месторождение	Плотность по воздуху	Состав в объемных процентах							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂	H ₂ S	N ₂ и редкие газы
Дмитриевское Самарская обл.	0,647	82,7	1,4	0,6	0,3	-	0,9	0,1	14
Осиновское Оренбургская обл.	0,638	83,7	9	1,2	0,3	-	0,1	0,2	5,5
Степновское Саратовская обл.	0,597	95,1	2,3	0,7	0,4	0,8	0,2	-	0,5
Саушинское Волгоградская обл.	0,585	98,5	0,3	0,1	следы	следы	следы	-	1,1
Анастасьевское Краснодарский край	0,595	92,9	6	0,5	-	0,5	0,1	-	0,1
Березовское Тюменская обл.	0,590	95,1	1,1	0,3	0,1	3	-	0,4	-
Промысловское Астраханская обл.	0,588	95,5	0,2	0,1	0,1	-	2,6	-	1,5
Северо-Ставропольское Ставропольский край	0,599	98,8	0,4	0,2	0,1	-	0,1	-	0,4

Попутные нефтяные газы

Любой газ обладает способностью в той или иной степени растворяться в жидкости. Согласно закону Генри количество газа, способного растворяться, зависит от природы жидкости и газа и от температуры и давления. Образовавшиеся одновременно с нефтью и растворенные в ней углеводородные газы образуют нефтегазовые пласты. Температура в залежи нефти изменяется мало, поэтому количество растворенных в нефти газов зависит от давления в пласте и свойств растворенных газов. Растворимость углеводородных газов в нефти повышается с увеличением молекулярной массы газа.

В подземном резервуаре, в котором нефть залегает вместе с газом, часть более тяжелых углеводородных газов будет находиться в растворенном виде, а более легкие газы (метан, этан) будут находиться над нефтью, образуя газовую шапку. При вскрытии пласта скважиной в начале начнет фонтанировать газ из газовой шапки, а затем, вследствие падения давления, будет выделяться газ из нефти.

При этом сначала появятся газы, обладающие наименьшей растворимостью, а потом при дальнейшем понижении давления выделяются газы, обладающие наибольшей растворимостью. Наличие в нефти растворенного газа является положительным фактором, так как газ несколько увеличивает объем нефти, понижает ее плотность и вязкость, способствует более быстрому притоку ее к забою скважины.

Состав попутных газов

Состав попутных газов зависит от природы нефти, а также от принятой схемы отделения газа от нефти при выходе их из скважины. При четырехступенчатой системе сепарации газ освобождается от тяжелых газообразных гомологов метана и получается попутный газ, близкий по составу к природному. При менее совершенной системе сепарации получаются жирные попутные газы, богатые пропаном и бутаном. Попутные газы, полученные из газовых шапок, содержат меньше тяжелых углеводородных газов, чем газы, выделенные из нефти.

Таблица 3.2.2

Состав попутных газов некоторых нефтяных месторождений России

Месторождение	Плотность по воздуху	Состав в объемных процентах							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂	Редкие газы
Арчединское	0,847	65,2	12,5	11,7	3,9	1,5	0,2	-	5
Бугурусланское	0,854	70,9	7,6	10	8,3	-	0,3	1,9	1
Восточно – Северское Краснодарский край	0,742	80,5	5	8,5	2,2	2,9	0,8	-	0,1
Жигулевское	1,122	51,3	19	14,5	7,9	4,9	0,5	-	10
Жирновское	0,752	84,4	3,2	6,5	1,9	1,4	4,0	следы	1,5
Карбулак (Чечня)	0,866	72,5	7,2	8,7	6,7	3,4	0,9	-	0,6

Тип нефти и природа растворенных в ней газов влияют на состав получаемых попутных газов. В табл.3.2.2 приведены составы попутных газов некоторых нефтяных месторождений России. Плотность попутных газов с повышением содержания CH_4 уменьшается, а с повышением содержания его гомологов увеличивается.

Теплотворная способность попутных газов значительно выше теплотворной способности природных газов и колеблется от 38900 до 58500 кДж на 1 м^3 углеводородной части газа. Состав попутного газа изменяется не только по годам (для одного и того же месторождения), но и в различные периоды года. Решающее влияние на состав выходящего газа оказывает газ, образующий газовую шапку. В начале добычи этот газ своим давлением лишь способствует фонтанированию нефти с растворенными в ней газами, а по мере истощения залежи он фонтанирует вместе с нефтью.

Состав углеводородной части попутного газа колеблется в широких пределах; пределы колебания состава природного газа значительно меньше. Состав неуглеродной части природного газа колеблется также меньше, чем состав попутного газа. Плотность попутного газа значительно выше плотности природного газа [32, 37, 38].

Газы, образующиеся при переработке нефти

При перегонке нефти получается газ прямой гонки, представляющий собой тяжелую часть попутного газа, оставшуюся растворенной в нефти. Состав и количество газа, выделившегося при первичной гонке, равно, как и других фракций зависит от состава нефти и газа, условий добычи, хранения и транспортировки. Ниже приводится состав газа первичной гонки грозненской нефти: плотность по воздуху – 1,94-2,15; CH_4 – 0,3-1%; C_2H_6 – 0-1,5%; C_3H_8 – 1,5-14%; C_4H_{10} – 20-28%; C_5H_{12} – 30-45%; CO_2 – 20-34%.

Как видно, газ первичной гонки в основном состоит из тяжелых газообразных углеводородов. Так как в составе газов прямой перегонки содержится значительное количество пропана и бутана, то они могут служить сырьем для получения сжиженных газов, а освобожденная от пропана, бутана и бензина часть используется как высококачественное газообразное топливо.

Газ термического крекинга нефти богат метаном, этаном и этиленом, а газ каталитического крекинга – изобутиленом и пропиленом. В табл. 3.2.3. приводится состав углеводородных газов, получаемых при различных видах крекинга нефти.

Как видно из табл.3.2.3, газ каталитического крекинга значительно отличается от газа термического крекинга высоким содержанием углеводородов C_3 и C_4 , большей плотностью и большим содержанием изобутана. Газы, образующиеся при высокотемпературном коксовании тяжелых нефтяных остатков (мазута), используются для газоснабжения городов.

Химический состав газов крекинга нефти

Вид крекинга	Перерабатываемое сырье	Состав газа в весовых процентах (от C ₁ до C ₄)								
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	H ₂
Термический	Мазут	18	2,7	16	9	22	15	6,3	11	-
	Соляровое масло	14	3	20	11	22	15	15	15	-
	Лигроин	12	3	13	15	24	18	6	9	-
Двухступенчатый каталитический	Керосино-соляровая фракция нефти	9	3	3	14	14	13	37	7	-

Газы коксования содержат: H₂ – 46,3%; CH₄ – нет; C₂H₆ – 16,6%; C₃H₈ – 16,2%; C₄H₁₀ – 6,1%; C₂H₄ – 1,4%; C₃H₆ – 5,3%; C₄H₈ – 4,3%; высшие углеводы – 3,8%.

При пиролизе жидких нефтепродуктов (650-750 °С) под атмосферным давлением (распад исходного сырья и синтез ароматических углеводородов) образуется 50% газа (массовых) от исходного сырья. При пиролизе керосина при 750 °С образуется газ состава (в мас. %): H₂ – 0,5; CH₄ – 15,9; C₂H₂ – 0,4; C₂H₄ – 21,2; C₂H₆ – 5,1; C₃H₆ – 11,3; C₃H₈ – 1,6; C₄H₈ – 2,9; C₄H₁₀ – 0,5; Всего непредельных углеводородов – 35,4%. После извлечения олефинов газ пиролиза используется как газообразное топливо [32].

3.3. Газы термического разложения твердого топлива

Твердые горючие ископаемые используются не только как энергетическое топливо, но и подвергаются термохимической переработке с целью получения горючих газов и других ценных продуктов. Перевод твердого топлива в горючие газы объясняется тем, что иногда использование твердого топлива неэффективно или невозможно. Перед термической переработкой топливо подвергают грохочению, то есть разделению твердого топлива на сорта и классы по крупности зерен, дроблению – измельчению топлива до необходимой степени измельчения и обогащению – удалению содержания в топливе минеральных веществ и воды.

При нагревании твердого топлива без доступа воздуха, то есть при сухой перегонке органическая масса его разлагается с образованием газообраз-

ных, жидких и твердых продуктов. В зависимости от температуры, при которой происходит сухая перегонка, различают:

а) термическое разложение твердого топлива при температуре 500-600 °С, так называемое низкотемпературное коксование или полукоксование;

б) термическое разложение твердого топлива при температуре 950-1100 °С – высокотемпературное коксование или полукоксование.

В обоих случаях продуктами разложения являются газ, вода, смола, твердый остаток. Газ полукоксования называется первичным. В табл. 3.3.1. приводится состав газов полукоксования и коксования смеси жирного (22%) и газового (78%) углей [35].

Таблица 3.3.1

Химический состав газов полукоксования и коксования угля

Состав газов	Объемные %	Полукоксование при 580 °С	Коксование при 950 °С
Водород H ₂	-\\-	26,7	60,4
Метан CH ₄	-\\-	53,9	24,1
Непредельные углеводороды	-\\-	3,2	2,3
Диоксид углерода CO ₂	-\\-	4,5	2,5
Оксид углерода CO	-\\-	5,9	5,5
Кислород O ₂	-\\-	0	0,5
Азот N ₂			
Теплотворная способность газа:	кДж/н м ³		
Q _в	-\\-	31643	19980
Q _н	-\\-	28675	17807

С повышением температуры глубина разложения органического вещества угля увеличивается, выход твердого остатка и смолы уменьшается, а выход газа увеличивается. В коксовом газе содержание водорода увеличивается, а содержание метана уменьшается. На выход и свойства продуктов разложения большое влияние оказывает природа перерабатываемого сырья. С увеличением химического возраста твердого топлива выход газа меньше, а твердого остатка больше. Твердое топливо сапропелевого происхождения (богхеды, сланцы) при термическом разложении дает больший выход газа и смолы и меньший выход твердого остатка. С увеличением химического возраста твердого топлива содержание в газе CO₂ и CO уменьшается, а содержание углеводородных компонентов и водорода увеличивается. Молодые виды топлив, содержащие значительное количество кислорода (торф, бурый уголь), и сапропелевые, содержащие значительное количество водорода (богхеды, сланцы), разлагаются легче старых видов топлива. Для подсчета выхода коксового газа используется эмпирическая формула:

$$G = k \cdot V_c \quad (3.3.1)$$

где G – массовый выход газа;

k – коэффициент, колеблющийся в пределах $3,0 \div 3,3$ и равный в среднем $3,1$;

V_c – Выход летучих веществ на сухое вещество угля.

3.3.1. Газы, образующиеся при газификации топлива [35]

Если нагревать топливо до высоких температур в присутствии кислорода (воздуха), то оно полностью может быть превращено в газообразные продукты. Этот процесс можно осуществлять не до полного превращения горючих элементов топлива в дымовые, негорючие газы. Процесс максимально полного превращения горючей массы топлива в горючие газы, осуществляемый при высоких температурах в присутствии кислорода (воздуха), называется газификацией. Конечными продуктами газификации твердого или жидкого топлива являются горючий газ, а также зола и шлаки.

Химический состав горючих газов зависит от природы перерабатываемого топлива и условий, при которых осуществляется газификация. При газификации топлива происходит неполное его горение с образованием горючего газа, состоящего в основном из CO , продукта неполного горения основного элемента топлива – углерода. Газификация топлива осуществляется в газогенераторах, представляющих собой шахту, футерованную изнутри огнеупорным кирпичом, в которую сверху загружается топливо, а снизу подается дутье. Загруженное в газогенератор топливо находится на колосниковой решетке, под которую подается дутье (воздух, пар и др.). Вследствие этого происходит горение топлива, и оно накаляется до высоких температур. Пройдя шлаковую подушку, дутье поступает в слои раскаленного топлива, где кислород дутья вступает в реакцию с углеродом, образуя CO и CO_2 . При этом CO_2 образуется больше, чем CO .

Водород топлива при взаимодействии с кислородом образует воду. В парообразном состоянии вместе с другими газообразными продуктами вода поднимается вверх через слой топлива. Парогазовая смесь поднимается выше через слой раскаленного топлива, соприкасаясь с которым, CO_2 и H_2O восстанавливаются в CO и H_2 , то есть в основные горючие компоненты генераторных газов. При дальнейшем движении парогазовой смеси вверх соприкасающееся с ней топливо подвергается термическому разложению в условиях отсутствия кислорода, то есть топливо подвергается сухой перегонке с образованием газа, паров смолы и воды. Топливо, опускаясь вниз, постепенно превращается в полукок, затем в кок, который в нижней части подвергается газификации.

Смесь генераторного газа и продуктов разложения, проходя через верхние слои топлива, загруженного в газогенератор, и будучи достаточно нагрета, производит сушку топлива. Таким образом, в газогенераторе можно различить следующие четыре зоны: зону сушки, зону сухой перегонки, зону газификации или восстановления и зону золы и шлака (зона горения). Газогенераторные газы в зависимости от характера дутья можно разделить на:

- а) воздушные – воздушное дутье;
- б) водяные – пароводяное дутье;
- в) смешанные – воздушное и паровое дутье;
- г) парокислородные – паровое и кислородное дутье.

3.3.2. Воздушный газ

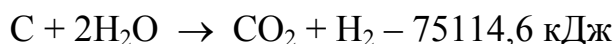
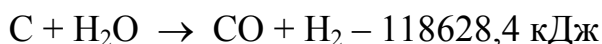
При применении воздушного дутья в зоне газификации газогенератора происходят следующие основные реакции:



Реакции (3.3.2.1) и (3.3.2.2) протекают в зоне горения до конца. Реакции (3.3.2.3) и (3.3.2.4) протекают в зоне газификации (восстановления) и обратимы. Воздух, который подается в газогенератор, содержит азот, который вследствие своей инертности полностью переходит в воздушный газ. Теоретический состав воздушного газа: 34,7% CO и 65,3% N₂. Теплотворная способность его равна 44389 кДж/м³.

3.3.3. Водяной газ

При подаче парового дутья в газогенератор водяной пар взаимодействует с углеродом раскаленного топлива:



Как видно из реакций, водяной газ в основном состоит из CO и H₂. В водяном газе содержатся в больших или меньших количествах и другие негорючие и горючие компоненты: CO₂, CH₄ и др. Теплотворная способность водяного газа 5434 кДж/м³.

3.3.4. Смешанные генераторные газы

Смешанный или просто генераторный газ получается при применении в качестве дутья воздуха и пара. В табл. 3.3.4.1. приводится состав и теплотворная способность генераторного газа.

Таблица 3.3.4.1

Химический состав генераторного газа

Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо				
	антрацит	газовый уголь	бурый уголь	торф кусковой	эстонский сланец
H ₂	13,5	13,5	13	15	8,2
CH ₄	0,5	2,3	2	3	2,5
C _m H _n	0	0,3	0,2	0,4	1,7
CO	27,5	26,5	30	28	5,6
CO ₂	5,5	5	5	8	17,8
H ₂ S	0,2	0,3	0,2	0,1	1,1
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1
N ₂	52,6	51,9	50,4	45,3	63,1
Теплотворная способность, кДж/м ³ , Q _B	5434	6186	6479	6939	-
Q _H	5141	5810	6103	6521	-

Из данных табл. 3.3.4.1 видно, что теплотворная способность генераторных газов растет с увеличением выхода летучих веществ в топливе. Объясняется это тем, что при газификации топлива, дающего более высокий выход летучих веществ, уменьшается расход воздуха, что вызывает уменьшение балласта (азота) в газе, увеличивается содержание водорода и углеводородных компонентов за счет разложения смоляных веществ топлива.

В табл. 3.3.4.2 приводится состав и теплотворная способность водяного газа.

Таблица 3.3.4.2

Химический состав водяного газа

Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо			
	кокс	антрацит	каменный уголь марки Д	бурый уголь
1	2	3	4	5
H ₂	50	48	49,1	50
CH ₄	0,5	0,5	4,7	6,9
C _m H _n	-	-	0,9	0,6
CO ₂	6,5	6	7,8	14,5

Продолжение табл. 3.3.4.2

1	2	3	4	5
H ₂ S	0,3	0,4	0,3	0,2
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2
N ₂	5,5	6,4	4,8	3,8
Теплотворная способность кДж/м ³ , Q _в	11411	11286	13000	12210
Q _н	10490	10366	11746	11035

3.3.5. Парокислородный газ

В некоторых случаях промышленные газогенераторы работают на парокислородном дутье, чем достигается значительное повышение КПД газификации (75-85%). В табл. 3.3.5.1. приводится состав и теплотворная способность парокислородного газа.

Таблица 3.3.5.1

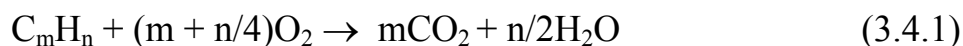
Химический состав парокислородного газа

Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо			
	кокс	подмосковный уголь	сулюктинский уголь	торф
H ₂	37,5	37,51	33,61	27,8
CH ₄	0,5	2,6	2,88	4,3
C _m H _n	0	0,46	0,2	0,6
CO	35,2	26,3	40,46	28,5
CO ₂	17,4	25,61	16,79	16,9
H ₂ S	0	2,62	0,09	-
O ₂	0	0,44	0,23	0,2
N ₂	9,4	4,26	4,33	22,2
Теплотворная способность, кДж/м ³ , Q _в	-	-	-	-
Q _н	8694	9221	9928	8485

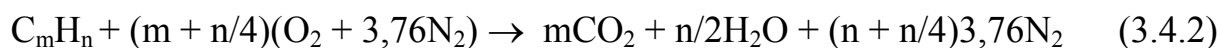
Внедрение в промышленность дешевого технического кислорода позволит применять его для газификации различных видов топлива в парокислородный газ, который может быть использован как энергетическое топливо. При газификации топлива под давлением получается горючий газ, который можно использовать в быту [35].

3.4. Горение газообразного топлива

Горение углеводородных газов типа C_mH_n в кислороде может быть выражено в общем виде уравнением:



Сжигание газов происходит не в чистом кислороде, а в кислороде воздуха, где на 21 объем O_2 приходится 79 объемов азота или на 23,2 массовых частей кислорода приходится 76,8 массовых частей азота. Следовательно, на 1 м^3 кислорода воздуха приходится $79/21=3,76 \text{ м}^3 N_2$, или $1 \text{ м}^3 O_2$ содержится в $100/21=4,76 \text{ м}^3$ воздуха. В связи с этим уравнение (3.4.1) можно написать так:



В табл. 3.4.1 и 3.4.2 приводятся уравнения реакций горения важнейших компонентов газообразного топлива в кислороде и в воздухе.

Таблица 3.4.1

Уравнения реакций горения газов в кислороде

Наименование газов	Уравнения реакций горения в кислороде
Метан CH_4	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Ацетилен C_2H_2	$C_2H_2 + 2,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$
Этилен C_2H_4	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
Этан C_2H_6	$C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
Пропилен C_3H_6	$C_3H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
Пропан C_3H_8	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
Бутилен C_4H_8	$C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$
Бутан C_4H_{10}	$C_4H_{10} + 6,5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
Пентан C_5H_{12}	$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$
Водород H_2	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$
Оксид углерода CO	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$
Сероводород H_2S	$H_2S + 1,5 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$

Уравнения горения газов в воздухе

Наименование газа	Уравнения реакций горения в воздухе
1	2
Метан CH_4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7,52\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7,52\text{N}_2$
Ацетилен C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2 + 9,4\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 9,4\text{N}_2$
Этилен C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 + 11,28\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 11,28\text{N}_2$
Этан C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 + 13,16\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 13,16\text{N}_2$
Пропилен C_3H_6	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 + 16,92\text{N}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 16,92\text{N}_2$
Пропан C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 18,8\text{N}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 18,8\text{N}_2$
Бутилен C_4H_8	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 + 22,56\text{N}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 22,56\text{N}_2$
Бутан C_4H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 + 24,4\text{N}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 24,4\text{N}_2$
Пентан C_5H_{12}	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 + 30,08\text{N}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 30,08\text{N}_2$
Водород H_2	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 + 1,88\text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1,88\text{N}_2$
Оксид углерода CO	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 + 1,88\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 1,88\text{N}_2$
Сероводород H_2S	$\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 + 5,64\text{N}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5,64\text{N}_2$

На основании уравнений, приведенных в табл. 3.4.1 и 3.4.2, можно определить расход кислорода и воздуха на сжигание 1 м^3 газа. Следует иметь в виду, что приведенные в табл. 3.4.1 и 3.4.2 уравнения реакций написаны при стехиометрическом соотношении горючего газа и кислорода (воздуха), то есть теоретически необходимом количестве последнего. Так как при сжигании газа практически невозможно обеспечить идеальное перемешивание газа с кислородом или воздухом, то в действительности расход воздуха или кислорода получается несколько больше теоретического, то есть:

$$V = \alpha V_m, \quad (3.4.3)$$

где α – коэффициент избытка воздуха, равный 1,05-1,2 для газов, что обеспечивает полное сгорание газа в современных системах газогорелочных устройств.

В табл. 3.4.3 приводится потребность в кислороде и в воздухе при горении газа.

Таблица 3.4.3

Потребность в кислороде и воздухе при горении газа

Наименование газов	Необходимо на 1 м ³ газа	
	кислорода, м ³	воздуха, м ³
Метан CH ₄	2	9,52
Ацетилен C ₂ H ₂	2,5	11,9
Этилен C ₂ H ₄	3	14,28
Этан C ₂ H ₆	3,5	16,66
Пропилен C ₃ H ₆	4,5	21,42
Пропан C ₃ H ₈	5	23,8
Бутилен C ₄ H ₈	6	28,56
Бутан C ₄ H ₁₀	6,5	30,9
Пентан C ₅ H ₁₂	8	38,08
Водород H ₂	0,5	2,38
Оксид углерода CO	0,5	3,38
Сероводород H ₂ S	1,5	7,14

Зная состав технического газа, и пользуясь табл. 3.4.2, можно подсчитать теоретический расход сухого воздуха, используя уравнение:

$$V_m = 1/21(0,5H_2 + 0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 3,5C_2H_6 + 4,5C_3H_6 + 5C_3H_8 + 6C_4H_8 + 6,5C_4H_{10} + 8C_5H_{12} + 1,5H_2S - O_2) \text{ нм}^3 / \text{нм}^3 \quad (3.4.4)$$

где H₂, CO, CH₄ – содержание горючих компонентов технического газа, %.

Если в приведенной формуле вместо 1/21 подставить коэффициент 1/100, то тем самым можно определить теоретический расход кислорода. Пользуясь уравнениями реакций горения, можно найти и количество образующихся газообразных продуктов горения. Объем сухих продуктов горения (V_{RO}) подсчитывается по балансу углерода, исходя из количеств углеродосодержащих компонентов в горючем газе и в продуктах сгорания, то есть:

$$V_{RO} = \frac{CO + CO_2 + CH_4 + 2C_2H_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_8 + 4C_4H_{10} + 5C_5H_{12}}{(CO)(CO_2)(CH_4)}, \quad (3.4.5)$$

где CO, CO₂, CH₄,... – содержание компонентов в газовой смеси в объемных процентах;

(CO), (CO₂), (CH₄) – содержание оксида углерода, диоксида углерода и метана в сухих продуктах горения в объемных процентах.

Объем водяных паров определяется по составу горючего газа:

$$V_{\text{HO}} = 0,01[\text{H}_2 + 2\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_6 + 4\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_8 + \\ + 5\text{C}_4\text{H}_{10} + 6\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{S} + 0,124(d_{\text{Г}} + V_{\text{В}}d_{\text{В}})], \text{нм}^3/\text{м}^3, \quad (3.4.6)$$

где $d_{\text{Г}}$ и $d_{\text{В}}$ – влажность газа и воздуха на 1 м³ сухого газа и воздуха, г/м³;

$V_{\text{В}}$ – объем затраченного на сжигание газа воздуха.

С увеличением избытка воздуха содержание CO₂ в дымовых газах уменьшается. В табл. 3.4.4 представлены количества продуктов горения, образующихся при сгорании 1 м³ газов.

Таблица 3.4.4
Количество продуктов горения газов

Наименование газов	Количество продуктов горения, м ³ / м ³				Максимальное содержание CO ₂ , %
	CO ₂	H ₂ O (пары)	азот N ₂	всего	
Метан CH ₄	1	2	7,32	10,52	11,8
Ацетилен C ₂ H ₂	2	1	9,4	12,4	17,5
Этилен C ₂ H ₄	2	2	11,28	15,28	15
Этан C ₂ H ₆	2	3	13,18	18,16	13,2
Пропилен C ₃ H ₆	3	3	16,92	22,92	15
Пропан C ₃ H ₈	3	4	18,8	15,8	13,8
Бутилен C ₄ H ₈	4	4	22,56	30,56	15
Бутан C ₄ H ₁₀	4	5	24,4	33,4	14
Пентан C ₅ H ₁₂	3	6	30,08	41,08	15
Водород H ₂	-	1	1,88	2,88	-
Оксид углерода CO	1	-	1,88	2,88	34,7
Сероводород H ₂ S	1	1	5,64	7,64	-

Наинизшая температура смеси газа и воздуха, при которой выделение тепла за счет реакций горения топлива несколько превышает теплоотдачу, называется температурой воспламенения. Температура воспламенения газа в кислороде на 50-100 °С ниже температуры воспламенения его в воздухе. Увеличение содержания в горючих газах балластных примесей (особенно CO₂) повышает температуру их воспламенения. Ненагретые газозодушные смеси могут воспламеняться при определенном содержании газа в воздухе или кислороде.

При уменьшении содержания в смеси горючей части может наступить такой момент, когда смесь теряет способность воспламеняться без подвода тепла извне. Наоборот, при увеличении содержания горючего компонента в смеси также может наступить такой момент, когда смесь потеряет способность воспламеняться и гореть.

Поэтому различают низший предел воспламеняемости, при котором смесь еще остается горючей, и высший предел воспламеняемости, соответствующий максимальному содержанию горючего компонента. При равных условиях определения величина пределов воспламеняемости (взрываемости) газоздушных смесей зависит в основном от свойств горючих компонентов. Пределы воспламеняемости горючих газовых смесей, не содержащих балластных примесей, определяется уравнением:

$$L = \frac{100}{y_1/l_1 + y_2/l_2 + \dots + y_n/l_n} = \frac{100}{\sum y_i/l_i}, \quad (3.4.7)$$

где L – верхний или нижний предел воспламеняемости горючей смеси;
 l_1, l_2, l_3, \dots – верхние и нижние пределы воспламеняемости компонентов, входящих в газовую смесь;
 y_1, y_2, y_3, \dots – мольные концентрации компонентов, входящих в газовую смесь.

В том случае, если в газовой смеси содержатся негорючие компоненты (балластные примеси), то пределы воспламеняемости (взрываемости) могут быть определены по следующему уравнению:

$$L' = L \cdot \frac{(1 + a/(1 - a)) \cdot 100}{100 + L \cdot (a/(1 - a))}, \quad (3.4.8)$$

где L' – верхний или нижний предел воспламеняемости газовой смеси, содержащей балластные примеси;
 a – содержание балластных примесей в долях единицы [37].

С повышением содержания балластных примесей верхний и нижний пределы воспламеняемости (взрываемости) растут, растет и разность между ними. Увеличение температуры газоздушной смеси приводит к расширению пределов воспламеняемости, также как и обогащение воздуха кислородом. В табл. 3.4.5 приводятся температуры воспламенения горючих газов.

Таблица 3.4.5
Температура воспламенения горючих газов

Наименование газов	Температура воспламенения с воздухом, °С	Температура воспламенения с кислородом, °С
1	2	3
Метан CH_4	640	640
Этилен C_2H_4	540	500
Этан C_2H_6	530	485
Пропилен C_3H_6	455	420
Пропан C_3H_8	540	490
н-Бутилен C_4H_8	440	400
Изобутан	540	-

Продолжение табл. 3.4.5

1	2	3
н-Бутан C ₄ H ₁₀	490	460
Оксид углерода CO	610	590
Сероводород H ₂ S	290	220
Коксовый газ	640	-
Природный газ	610	-

В табл. 3.4.6 приведены пределы воспламеняемости горючих газов и паров при стандартных условиях.

Таблица 3.4.6

Предел воспламеняемости горючих газов

Наименование газов	Процентов объемных газа в смеси с воздухом		Разница между пределами
	нижний предел	верхний предел	
Метан CH ₄	5,3	15	9,7
Ацетилен C ₂ H ₂	2,5	81	78,5
Этилен C ₂ H ₄	2,8	28,6	25,8
Этан C ₂ H ₆	3	12,5	9,5
Пропилен C ₃ H ₆	2,4	10,3	7,9
Пропан C ₃ H ₈	2,2	9,5	7,3
Изо-бутан	1,8	8,4	6,6
н-Бутан C ₄ H ₁₀	1,9	8,5	6,6
и-Пентан C ₅ H ₁₂	1,3	8	6,7
н-Пентан C ₅ H ₁₂	1,4	7,8	6,4
Водород H ₂	4,1	74,6	70,2
Оксид углерода CO	12,5	74,2	61,7
Сероводород H ₂ S	4,3	45,5	41,2
Коксовый газ	5,6	31	25,4
Водяной газ	6,2	72	65,8
Генераторный газ	20,4	73,7	53
Природный газ	4,5	17	12,5

Различают теоретическую и калориметрическую температуру горения топлива. Калориметрическая температура горения называется жаропроизводительной способностью топлива или жаропроизводительностью, под которой понимают максимальную температуру, развиваемую при полном сгорании топлива с теоретически необходимым (количеством) объемом сухого воздуха без учета каких – либо потерь тепла при начальной температуре топлива и воздуха 0⁰С.

Теоретическая температура горения – это температура, развиваемая при полном сгорании топлива с теоретически необходимым объемом сухого

воздуха с учетом потерь тепла на диссоциацию продуктов горения при начальной температуре воздуха и топлива 0°C . Таким образом, при определении теоретической температуры горения учитываются эндотермические процессы разложения (диссоциации) CO_2 и H_2O (п) с образованием продуктов CO , H_2 и O_2 . Жаропроизводительность топлива определяется по уравнению:

$$t_{\text{макс}} = Q_{\text{H}}^{\text{P}} / V C_{\text{P}}, \quad (3.4.9)$$

где Q_{H}^{P} – низшая теплотворная способность твердого и жидкого топлива в кДж/кг и газообразного топлива в кДж/м³;

C_{P} – средняя объемная теплоемкость продуктов горения при постоянном давлении (подсчитанная согласно правилу смешения) в кДж/м³ · град в температурном интервале от 0 до $t_{\text{макс}}$;

V – объем продуктов полного сгорания топлива с теоретически необходимым объемом воздуха в м³/кг для твердого и жидкого топлива и в м³/м³ для газообразного топлива.

Так как объем продуктов сгорания топлива состоит из объема компонентов, входящих в эти продукты, то уравнение (3.4.9) можно записать:

$$t_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{H}}^{\text{P}}}{V_{\text{CO}_2} C_{\text{pCO}_2} + V_{\text{SO}_2} C_{\text{pSO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{pH}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} C_{\text{pN}_2}}, \quad (3.4.10)$$

где V_{CO_2} , V_{SO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} – объем соответственно CO_2 , SO_2 , H_2O , N_2 в м³/кг для твердого и жидкого топлива и в м³/м³ для газообразного топлива;

C_{pCO_2} , C_{pSO_2} , $C_{\text{pH}_2\text{O}}$, C_{pN_2} – средние объемные теплоемкости при постоянном давлении перечисленных газов, кДж/м³ · град [37].

В табл. 3.4.7 приводится максимальное содержание в продуктах горения CO_2 и жаропроизводительность различных горючих газов.

Таблица 3.4.7

Жаропроизводительность горючих газов

Наименование газов	Максимальное содержание CO_2 при сжигании газа в воздухе, %	Жаропроизводительность газа, $^{\circ}\text{C}$
1	2	3
Метан CH_4	11,8	2040
Ацетилен C_2H_2	17,5	2620
Этилен C_2H_4	15	2280
Этан C_2H_6	13,2	2100
Пропилен C_3H_6	15	2225
Пропан C_3H_8	13,8	2110
Бутилен C_4H_8	15	2200

1	2	3
Бутан C ₄ H ₁₀	14	2120
Пентан C ₅ H ₁₂	14,2	2120
Водород H ₂	-	2235
Оксид углерода CO	34,7	2370
Коксовый газ	10,5	2120
Генераторный газ	20	1750
Доменный газ	25	1500
Природный газ	11,8	2040
Попутный газ	13	2030

Действительная температура горения топлива зависит от таких факторов, как коэффициент избытка воздуха α , теплотеря в окружающую среду и др. Для приближенного определения действительной температуры горения необходимо теоретическую температуру горения умножить на пирометрический коэффициент, учитывающий влияние указанных факторов на температуру горения:

$$t_{гор} = \varphi t_{теор} \quad (3.4.11)$$

Пирометрический коэффициент φ зависит от конструктивных особенностей камер горения топлива и тепловоспринимающих устройств [37].

В табл. 3.4.8. приведены пирометрические коэффициенты (средние значения).

Таблица 3.4.8

Пирометрические коэффициенты топок

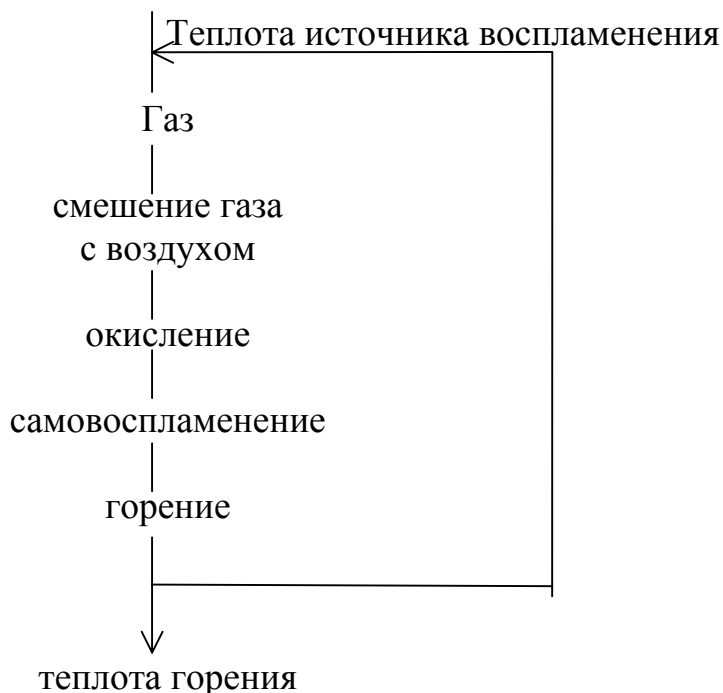
Наименование печей и топок	Пирометрический коэффициент φ
Камерная печь с плотно закрывающейся заслонкой	0,75 – 0,8
Туннельная печь закрытой конструкции	0,75 – 0,82
Теплоизолированные топки неэкранированных котлов	0,70 – 0,75
Топки экранированных котлов	0,65 – 0,70
Воздухонагреватель	0,77 – 0,9

3.5. Кинетика и механизм горения компонентов газообразного топлива

Горение – это сложный химический окислительно–восстановительный процесс, для которого характерны три признака: химическое превращение, выделение тепла и излучение света. Горение газообразного топлива протекает

ет в атмосфере воздуха, поэтому окислителем является кислород. Газообразное топливо является химически однородной системой, в которой компоненты топлива – метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} и выше, равномерно перемешаны с воздухом. Горение газообразного топлива – гомогенное горение [30, 37].

Процесс горения газообразного топлива складывается из следующих стадий:



Нагрев смеси газов с воздухом приводит к тому, что при определенной температуре T_0 начинается процесс окисления. Окисление горючих газов сопровождается выделением тепла, которое при невысокой температуре и, следовательно, малой скорости реакции рассеивается в окружающую среду, поэтому самовозгорания газовой смеси не происходит. Только при более высокой температуре смеси и значительной скорости окисления не все выделяющееся тепло успевает отводиться в окружающую среду, и начинается самовозгорание горючей смеси. В результате самонагревания смесь без внешнего источника тепла нагревается до температуры горения T_r , появляется пламя и возникает устойчивый процесс горения, который может продолжаться до полного сгорания газовой смеси.

Теплота, выделяющаяся при горении, расходуется на нагревание продуктов сгорания, некоторая часть тепла передается горючему веществу на подготовку его к горению, а часть тепла рассеивается в окружающее пространство. Существует в основном две теории окисления горючих веществ: перекисная и цепная [39].

Молекулярный кислород при обычной температуре ($10-50^{\circ}\text{C}$) почти не реакционноспособен. Однако существуют вещества, которые вступают в реакцию с O_2 при этих условиях. В 1897 г. академики А.Н.Бах и К.Энглер пред-

ложили перекисную теорию окисления, а академик Н.Н.Семенов в 50-х годах XX века предложил цепную теорию окисления.

Согласно перекисной теории первыми продуктами окисления являются пероксиды и гидропероксиды. Органические пероксиды рассматриваются как производные пероксида водорода $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$, в котором один или оба атома водорода замещены радикалом, и называются гидропероксидами $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ и пероксидами $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{R}_1$.

Простейшие гидропероксиды и пероксиды:

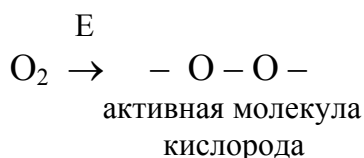
Гидропероксид метила: CH_4O_2 , $(\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{H})$

Гидропероксид этила: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{H})$

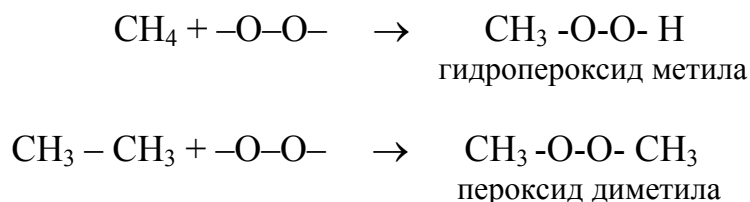
Диметилпероксид: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $(\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{CH}_3)$

Диэтилпероксид: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5)$

Согласно перекисной теории горения, активация кислорода происходит в результате разрыва одной связи между атомами в молекуле O_2 , на что требуется меньше энергии (343,6 кДж/моль), чем на полную диссоциацию молекулы O_2 (488,3 кДж):



Активная молекула O_2 легко вступает в соединение с горючими веществами, не распадаясь на атомы:



Энергия разрыва связи --O--O-- в пероксидах и гидропероксидах значительно ниже (125...167 кДж/моль), чем в молекуле O_2 , поэтому они малоустойчивы и очень реакционноспособны. При нагревании они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Эти радикалы являются активными центрами реакций окисления [39].

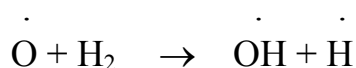
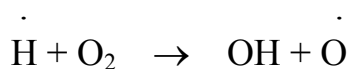
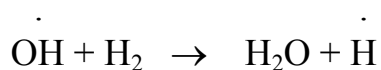
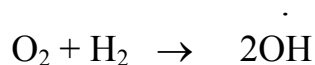
Однако перекисная теория окисления не может объяснить характерные особенности процесса окисления, например, существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции, резкое действие следов примесей на скорость процесса. Это было объяснено цепной теорией горения Н.Н.Семенова [40].

Цепная реакция включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи. Зарождением цепи или иницированием называется стадия цепной реакции, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

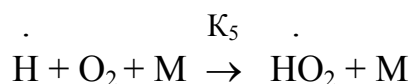
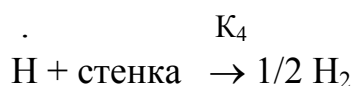
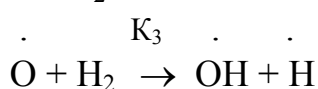
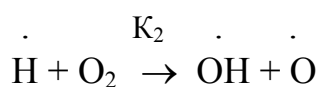
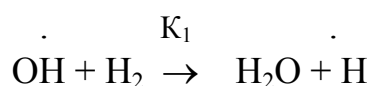
Реакциями продолжения цепи называются стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

Обрыв цепи – это такая стадия цепного процесса, которая приводит к исчезновению свободной валентности.

Цепные реакции бывают разветвляющиеся и неразветвляющиеся. Неразветвляющейся цепной реакцией является реакция Cl_2 с H_2 . В ней каждый активный центр вызывает появление только одного нового активного центра. Реакции горения углеводородов – это разветвляющиеся цепные реакции. Разветвляющейся цепной реакцией является и реакция H_2 и O_2 , протекающая при низких давлениях и температуре 900°C . Несколько элементарных стадий приводится ниже:



В методе полустационарных концентраций академика Н.Н.Семенова реакция окисления водорода протекает через следующие элементарные стадии:



Кинетические дифференциальные уравнения для концентраций свободных радикалов запишутся в виде:

$$\frac{d[\dot{\text{H}}]}{d\tau} = v_0 - K_2[\dot{\text{H}}] \cdot [\text{O}_2] + K_3[\dot{\text{O}}] \cdot [\text{H}_2] + K_1[\dot{\text{O}}\text{H}] \cdot [\text{H}_2] - K_4[\dot{\text{H}}] - K_5[\dot{\text{H}}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{OH}\cdot]}{d\tau} = K_2[\dot{\text{H}}] \cdot [\text{O}_2] + K_3[\dot{\text{O}}] \cdot [\text{H}_2] - K_1[\text{OH}\cdot] \cdot [\text{H}_2],$$

$$\frac{d[\dot{\text{O}}]}{d\tau} = K_2[\dot{\text{H}}] \cdot [\text{O}_2] - K_3[\dot{\text{O}}] \cdot [\text{H}_2],$$

где v_0 – скорость реакции зарождения цепи.

Так как в методе полустационарных концентраций считаются квази-стационарными концентрации всех свободных радикалов, кроме того, который присутствует в реакции в наибольшей концентрации, то можно записать:

$$\frac{d[\text{OH}\cdot]}{d\tau} = 0, \quad \frac{d[\dot{\text{O}}]}{d\tau} = 0, \quad \frac{d[\dot{\text{H}}]}{d\tau} = 0,$$

Тогда:

$$\frac{d[\dot{\text{H}}]}{d\tau} = v_0 + 2K_2[\text{O}_2] - K_4 - K_5[\text{O}_2] \cdot [\text{M}] \cdot [\dot{\text{H}}]$$

На рис. 3.5.1 представлена схема разветвленной цепной реакции водорода с кислородом [39].

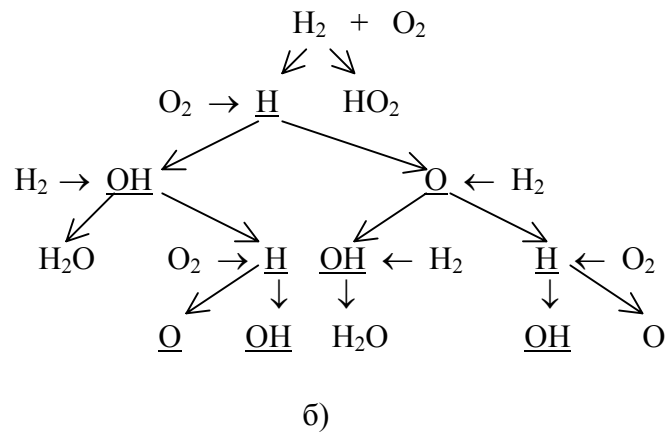
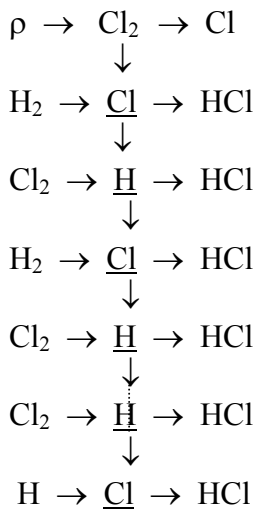
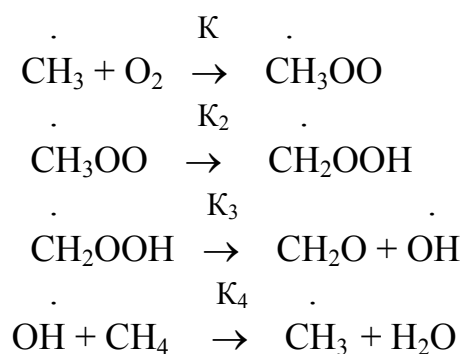


Рис. 3.5.1. Схема разветвленной цепной реакции водорода с кислородом

Окисление кислородом углеводородов природного газа протекает по механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением цепей. Вырож-

денным разветвлением цепей называется образование свободных радикалов, идущее при участии достаточно стабильных продуктов цепной реакции. При высокотемпературном окислении углеводородов вырожденное разветвление обусловлено превращением альдегидов. В отличие от разветвленных цепных реакций возникновение новых цепей при вырожденном разветвлении происходит при участии не свободных радикалов, а стабильных продуктов цепной реакции. Как правило, эти стабильные продукты при высокой температуре обладают высокой реакционной способностью и могут распадаться на свободные радикалы и подвергаться цепному превращению параллельно по другим направлениям. Стабильные продукты вырожденно-цепной реакции могут вступить в реакцию со свободными радикалами основной цепи и расходоваться по другому механизму

Так, высокотемпературное окисление метана протекает по следующему механизму:



Кинетические дифференциальные уравнения концентрации радикалов запишутся в виде:

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_3]}{d\tau} = v_0 - \text{K}_1[\dot{\text{C}}\text{H}_3] \cdot [\text{O}_2] + \text{K}_4[\dot{\text{O}}\text{H}] \cdot [\text{C}\text{H}_4]$$

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}]}{d\tau} = \text{K}_1[\dot{\text{C}}\text{H}_3] \cdot [\text{O}_2] - \text{K}_2[\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}]$$

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}]}{d\tau} = \text{K}_2[\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}] - \text{K}_3[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}]$$

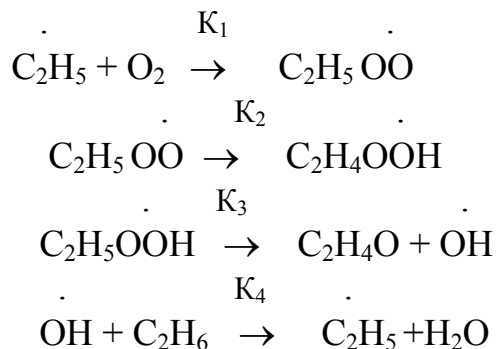
$$\frac{d[\dot{\text{O}}\text{H}]}{d\tau} = \text{K}_3[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}] - \text{K}_4[\dot{\text{O}}\text{H}][\text{C}\text{H}_4]$$

Механизм реакции показывает, что в одной из элементарных стадий:

образуется стабильный продукт – муравьиный альдегид $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$. Это

значит, что реакция высокотемпературного окисления метана является вырожденно разветвленной [41].

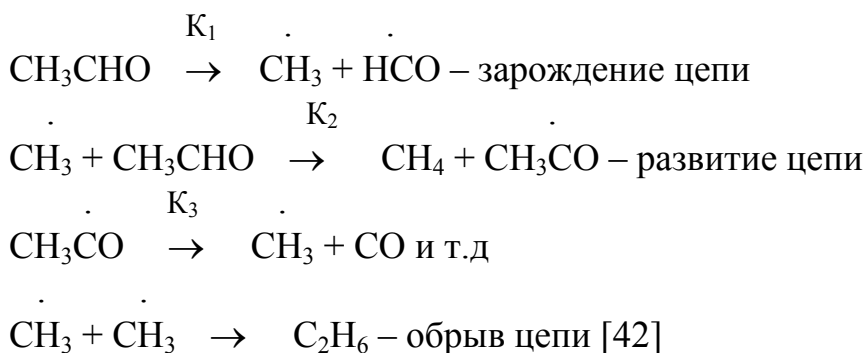
Высокотемпературное окисление этана протекает по следующему механизму:



Кинетические дифференциальные уравнения концентрации радикалов запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{d\tau} &= v_0 - K_1[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{O}_2] + K_4[\text{OH}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] \\ \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}\cdot]}{d\tau} &= K_1[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{O}_2] - K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}\cdot] \\ \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}\cdot]}{d\tau} &= K_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}\cdot] - K_3[\text{C}_2\text{H}_4\text{OOH}\cdot] \end{aligned}$$

Образовавшийся ацетальдегид $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ при высокой температуре может распадаться по механизму цепной реакции с образованием свободных радикалов:



По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением протекает высокотемпературное окисление кислородом большинства углеводоро-

дов. Чем больше молярная масса углеводородов, тем сложнее механизм высокотемпературного цепного окисления их кислородом.

В цепной теории горения начальной фазой процесса является не активация молекул O_2 , а активация молекул окисляющегося газа. Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и молекулярной массы. В каждом гомологическом ряду начальная температура окисления гомологов понижается с увеличением их молекулярной массы. Из предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан CH_4 . Он окисляется при температуре выше $400^\circ C$. Этан окисляется уже при $400^\circ C$, а нормальный октан C_8H_{18} – при $250^\circ C$. Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Так, $n-C_8H_{18}$ – при $250^\circ C$, а его изомер 2,2,4 – триметилпентан окисляется при температуре выше $500^\circ C$.

Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь. Реакция окисления газов при определенных условиях может самопроизвольно ускоряться и переходить в реакцию горения. Такой процесс возникновения горения называется самовоспламенением. Самовоспламенение может быть тепловое и цепное. При тепловом самовоспламенении причиной ускорения реакции окисления и возникновения горения является превышение скорости выделения тепла над скоростью теплоотвода, а при цепном – повышение вероятности разветвлений цепей над вероятностью их обрывов.

Обычно горение возникает в результате теплового самовоспламенения, хотя само химическое превращение может быть при этом цепным. В 1928 г. Н.Н.Семенов разработал количественную теорию теплового самовоспламенения. Рассмотрим эту теорию на примере самовоспламенения смеси горючих газов с воздухом, находящейся в сосуде объемом V . При низкой температуре смеси T_H реакция между горючим газом и кислородом воздуха практически не протекает. Чтобы она началась, нужно смесь нагреть до более высокой температуры.

Если сосуд и смесь в нем нагреть до температуры $T_0 \gg T_H$, начинается химическая реакция окисления (в кДж/с) с выделением тепла. Скорость выделения тепла q_1 (в кДж/с) в сосуде определяется значением теплоты горения газа, объемом смеси и скоростью реакции окисления:

$$q_1 = Q \cdot V \cdot v, \quad (3.5.1)$$

где Q – теплота горения газа;
 V – объем горючей смеси, m^3 ;
 v – скорость реакции, моль/ $(m^3 \cdot ^\circ C)$.

Подставим выражение скорости реакции в (3.5.1), получим:

$$q_1 = Q \cdot V \cdot k \cdot C \cdot e^{-E/RT}, \quad (3.5.2)$$

где k – константа скорости реакции;

$e^{-E/RT}$ – экспоненциальная функция Аррениуса, выражающая зависимость скорости реакции от температуры.

Выделившаяся теплота передается горючей смеси, и она нагревается. Как только температура смеси превысит температуру внешней среды, начнется теплоотвод через стенки сосуда в окружающую среду. Количество отводимого тепла q_2 в единицу времени в первом приближении можно считать пропорциональным разности температур смеси и окружающей среды:

$$q_2 = \alpha S (T - T_0), \quad (3.5.3)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от газа стенке сосуда, $\text{кДж/м}^2\text{сК}$;

S – поверхность стенок сосуда, м^2 ;

T – температура смеси, К ;

T_0 – температура стенок сосуда, К .

Условием перехода реагирующей системы к самовоспламенению является равенство тепловыделения и теплоотвода, когда $q_1 = q_2$. Температура этого теплового равновесия является температурой самовоспламенения. Семенов показал, что в химических системах, в которых возможна разветвленная цепная реакция, самоускорение реакции, приводящее к самовоспламенению, может произойти при постоянной температуре. Такое самовоспламенение было названо цепным. Чисто цепное самовоспламенение – довольно редкое явление, так как оно протекает при низких давлениях и температурах.

Например, цепное самовоспламенение смеси H_2 с O_2 при 485°C происходит в интервале давлений от 773 до 1093 Па. В процессе неразветвляющийся цепной реакции не развивается большая скорость химического превращения, и процесс не завершается самовоспламенением [23].

Температура самовоспламенения горючих смесей зависит от давления. Чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения. Ниже приводятся температуры самовоспламенения паров моторных топлив при различных давлениях.

Таблица 3.5.1

Температура самовоспламенения моторных топлив

Наименование топлив (пары)	Давление, кПа					
	100	500	1000	1500	2000	2500
Бензин	753	623	583	563	553	523
Керосин	733	603	523	493	483	473

Экологический аспект глобальных проблем человечества во многом связан с горением. Правильное понимание основных законов, лежащих в основе процесса горения, способствовало росту энерговооруженности человеческого общества. Несмотря на то, что человечеству стал служить такой вид энергии, как ядерная, роль химических источников энергии – угля, нефти, га-

за – не уменьшилась. В плохо организованном процессе сжигания природного топлива образуются вредные для человека, животных и растений вещества.

Основной особенностью реакции горения является то, что условия для быстрого протекания реакции создаются ей самой. Реакция горения ускоряется сама по себе либо тепловым, либо цепным способом. Это свойство имеет большое значение для практики, в частности, для повышения эффективности работы двигателей и для снижения концентрации вредных веществ в выхлопных газах. Повышение эффективности – это путь к экономии горючего, а мало токсичных веществ в выхлопных газах – это чистый и здоровый воздух в городах. И то, и другое обеспечивается более полным завершением процесса горения горючего в двигателях машин.

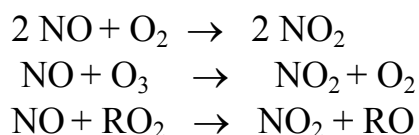
Первым этапом горения является воспламенение горючей смеси. Традиционный способ зажигания – воспламенение электрической искрой или высокотемпературным факелом предварительно сожженной в дополнительной камере – форкамере – смеси. При таком способе воспламенения происходит недогорание горючей смеси и связанный с этим выхлоп вредных газов, а при попытках форсировать работу двигателя происходит стук или детонация двигателя.

Еще в 1965 году советский ученый Гуссак Л.А. открыл принципиально новый способ форкамерного зажигания – воспламенение факелом, в котором содержится много активных частиц. Для этого в форкамере сжигается богатая горючим, но обедненная кислородом смесь. Температура сгорания этой смеси на $500 \dots 800^{\circ}\text{C}$ ниже, чем у высокотемпературного пламени стехиометрической смеси. Однако, такой факел, который содержит много продуктов неполного сгорания, способен надежно воспламенить и быстро сжигать горючую смесь в двигателе. При таком способе воспламенения процесс горения в камере сгорания делается исключительно устойчивым в широком диапазоне изменения давления, температуры и состава смеси. При некоторых параметрах конструкции форкамеры, определенных в результате проведенного большого количества опытов, продукты сгорания более энергично выбрасываются в рабочую смесь, образуют в ней структуру, состоящую из множества завихренных очагов воспламенения. Установлено с помощью физико-химических методов исследования, что в продуктах неполного форкамерного сгорания образуется огромное количество химически активных частиц: атомарного водорода и водородсодержащих радикалов. Именно они цепным образом воспламеняют рабочую горючую смесь.

Таким образом, цепной режим зажигания является более эффективным, экологически более целесообразным, чем тепловой режим воспламенения. Повышение полноты сгорания приводит к сокращению содержания ядовитых продуктов в выхлопных газах. Например, концентрация канцерогенного бензапирена у форкамерного двигателя в 15...20 раз меньше, чем у двигателя искрового зажигания. Форкамерные двигатели с цепным зажиганием обладают лучшими антидетонационными, экологическими и другими эксплуатационными свойствами [39].

3.6. Загрязняющие вещества, образующиеся при сгорании газообразного топлива

При сгорании газообразного топлива, не содержащего минеральных примесей в котлах тепловых электростанций, а также в стационарных установках при производстве теплоты и электроэнергии образуются главным образом NO и NO₂, сумму которых обозначают (NO)_x. В дымовых газах содержание NO₂ составляет 2-5%. Однако в шлейфе дымовых газов происходит доокисление NO в NO₂ по трем реакциям:



Токсичность NO₂ в несколько раз больше токсичности NO. ПДК (NO₂) в приземном слое воздуха равна 0,085 мг/м³, а ПДК (NO) = 0,60 мг/м³. Оксиды азота (NO)_x оказывают токсическое воздействие на человека. Даже кратковременное (до 1 часа) воздействие NO₂ в концентрации 47-140 мг/м³ может вызвать воспаление легких и бронхит, а при концентрации 560-940 мг/м³ – отек легких, асфиксию и смерть. Повышение концентрации (NO)_x в воздухе воздействует не только на людей, но и на растительный мир. При концентрации (NO)_x равной от 280 до 560 мг/м³ повреждаются томаты и бобы. Соединяясь с атмосферной влагой, оксиды азота образуют слабые растворы азотистой и азотной кислот. Это приводит к выпадению кислотных дождей.

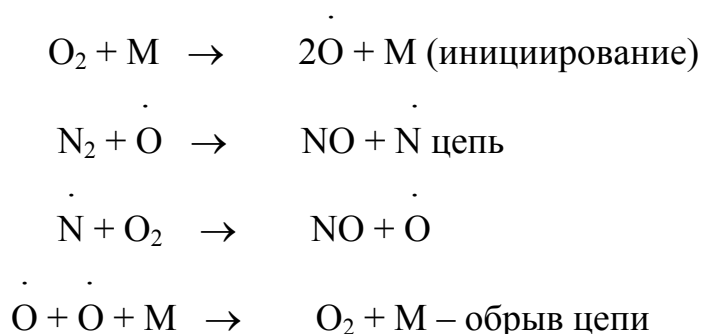
Пагубное воздействие кислотных дождей на окружающую среду в последние годы принимает угрожающие масштабы. Под воздействием кислотных дождей происходит закисление почв, обеднение их питательными элементами. От кислотных дождей происходит деградация и полная гибель лесных массивов [39]. Кроме того, в местах интенсивного выброса (NO)_x снижается прозрачность атмосферы и образуется фотохимический туман – смог. Это явление наблюдается в городах с интенсивным автомобильным движением и вследствие этого – с повышенной концентрацией углеводородов в воздухе.

Под действием солнечной радиации NO₂, обладающий высокой поглощающей способностью в ультрафиолетовой области, разлагается на NO и атомарный кислород O, образующий озон O₃. Эта диссоциация приводит к большому количеству вторичных реакций, в результате которых появляется ядовитый смог.

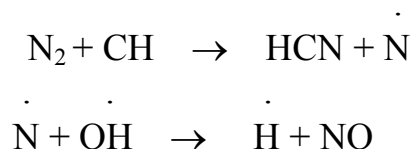
Источником (NO)_x может быть молекулярный азот воздуха, используемого в качестве окислителя при горении, или азотосодержащие компоненты топлива. В связи с этим оксиды азота делят на воздушные и топливные. Воздушные делятся на термические, образующиеся при высоких температурах за счет окисления молекулярного азота атомарным кислородом (механизм Зельдовича), и так называемые «быстрые» оксиды азота, образующиеся

в зоне сравнительно низких температур в результате реакции углеводородных радикалов с молекулой азота и последующего взаимодействия атомарного азота с гидроксидом ОН.

При сжигании природного газа, не содержащего связанного азота, топливные оксиды азота не образуются. Для разработки стратегии борьбы с $(\text{NO})_x$ необходимо знание механизма образования их. По теории Я.Б. Зельдовича, П.Н. Садовникова, Д.А. Франк-Каменецкого, Н.Н. Семенова решающая роль отводится атомарному кислороду [40, 43]:



Процесс протекает в зоне за фронтом пламени. Кроме термической теории Зельдовича, американский ученый Фенимор высказал предположение о наличии в зоне с большим содержанием горючих компонентов следующих реакций:



Эти реакции протекают энергично уже при 1600 К, когда образование термических NO практически не происходит. Обнаруженный оксид азота называется «быстрым» в связи с тем, что скорость его образования в узкой зоне фронта пламени весьма велика.

При факельном сжигании газообразного топлива возможны: чисто кинетический режим, когда газ до поступления в горелку тщательно перемешивается с воздухом, или чисто диффузионный режим, когда газ или воздух вводят в горелку в виде отдельных струй. Образование $(\text{NO})_x$ происходит по-разному в диффузионном и кинетическом режимах.

При очень больших избытках воздуха диффузионный режим горения дает большую концентрацию $(\text{NO})_x$, чем кинетический [44].

3.7. Жидкое топливо. Нефть и продукты ее переработки

3.7.1. Химический состав и физико-химические свойства нефти

Нафтиды – углеводородные газы, нефть и ее производные – озокерит, асфальт, относятся к числу горючих ископаемых. Нефть в недрах земли сопровождается газами и водой и залегает в так называемых коллекторах – горных породах, обладающих способностью вмещать флюиды (нефть, газ и воду). Как правило, это осадочные породы – пески, песчаники, известняки, глины, доломиты, характеризующиеся определенной емкостью (пористостью) и проницаемостью. Породы - коллекторы перекрываются породами флюидоупорами (покрышками) – глинами, гипсами, в результате чего образуются естественные вместилища для нефти, газа и воды, называемые природными резервуарами.

Скопления нефти и газа делятся на локальные и региональные. Локальными являются залежи и месторождения. Залежь – это скопление нефти и газа в той части природного резервуара, которая характеризуется равновесием сил, заставляющих нефть и газ перемещаться, с одной стороны, и сил, препятствующих этому - с другой. Совокупность нефти и газа в пределах одной ограниченной по размерам площади – есть месторождение.

Нефть – сложная смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды и смолистые вещества. В нефти растворены и сопутствующие нефти газообразные углеводороды. Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, углерод и водород. Содержание углерода составляет в среднем 83,5...87%, а водорода – 11,5...14%. Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. В сумме содержание S, O, N редко превышает 2...3%. Однако имеются и сильно осерненные нефти, содержащие свыше 3% серы. В очень малых количествах в нефтях присутствуют и металлы, среди которых можно отметить ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий, а также такие неметаллы, как фосфор и кремний. Содержание их составляет несколько долей процента. Основная масса компонентов нефти – углеводороды. К низко-молекулярной части нефти относятся углеводороды с молекулярной массой не $> 250 - 300$ и выкипающие до $300 - 350^{\circ}\text{C}$. Это наиболее простые по строению углеводороды. Химический состав нефтей приведен в табл. 3.7.1.1 [31, 32, 38, 45].

Согласно научной классификации нефти делятся на: а) метановые – алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, легкие, богатые бензином, керосином и парафином; содержание предельных алканов в бензинах не менее 50%; б) нафтеновые – цикланы C_nH_{2n} – не менее 60%; в) ароматические $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$; г) метаноафтеновые; д) метано-нафтенно-ароматические; е) нафтенно-ароматические (все тяжелые и смолистые нефти).

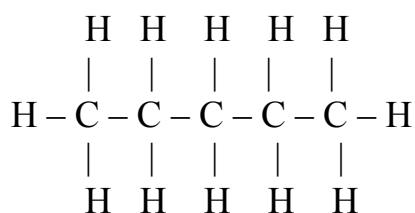
Химический состав нефтей

Группа	Ряды
Углеводороды	
Алканы	C_nH_{2n+2}
Циклоалканы: моноциклические	C_nH_{2n}
полициклические	$C_nH_{2n-p}(p=2,4,6,8,10)$
Арены: моноциклические	C_nH_{2n-6}
полициклические	$C_nH_{2n-p}(p=12,14,18,20,24,30,36)$
Циклоалканы арены	$C_nH_{2n-p}(p=8,10,12,14,16,18,20,22)$
Серосодержащие соединения	
Насыщенные: ациклические	$C_nH_{2n+2}S$
циклические	$C_nH_{2n-p}(p=0,2,4,6)$
тиофеновые	$C_nH_{2n-4}S$
Тиофено-циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}S(p=6,8,10,14,16,18,22,24,26,28,30,32)$
Карбоновые кислоты	
Ациклические	$C_nH_{2n+1}COOH$
Циклоалкановые	$C_nH_{2n-p}COOH (p=1,3,5)$
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}COOH$ $(p=7,9,11,13,15,17,19,21,23,27,29,35)$
Азотосодержащие соединения	
Насыщенные ациклические	$C_nH_{2n+2}N$
Гетероциклические пиридины и хинолины	$C_nH_{2n-p}N(p=5,11)$
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}N (p=7,11,13,17)$

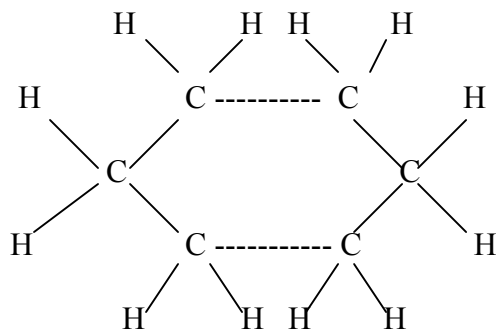
Технологическая классификация нефтей: а) сернистые, содержащие более 0,6% серы; б) малосернистые; в) парафинистые, содержащие более 2-3% твердого парафина; г) слабopарафинистые; д) безпарафинистые; е) высокосмолистые; ж) малосмолистые. В зависимости от моторных свойств бензиновых и керосиновых фракций нефти делятся на высоко- и низко-октановые.

Более подробно по гомологическим рядам:

C_nH_{2n+2} - метановые или парафиновые углеводороды (алканы). Их структура выглядит так :



C_nH_{2n} – моноциклические полиметиленовые углеводороды, циклопарафины или нафтеновые углеводороды их структура:



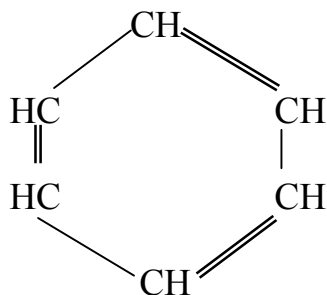
C_nH_{2n-2} – бициклические полиметиленовые дициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-4} – трициклические полиметиленовые, трициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-6} – моноциклические ароматические, бензольные углеводороды, арены;

C_nH_{2n-8} – бициклические смешанные нафтеноароматические углеводороды.

Эти углеводороды наиболее бедны водородом. Молекула имеет вид кольца с ненасыщенными связями углерода.



В бензиновой фракции присутствуют только три класса углеводородов: алканы, цикланы и ароматические ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях большую долю составляют би- и трициклические углеводороды. Непредельных углеводородов в сырых нефтях нет. В низкомолекулярной части нефтей присутствуют и гетероатомные органические соединения: кислородно-нафтеновые кислоты и фенолы, сернистые сульфиды, меркантаны, дисульфиды, тиофаны и др.; азотистые – типа пиридиновых оснований и аминов. Количество этих веществ, выкипающих в пределах до $300-350^{\circ}C$, невелико и зависит от общего содержания кислорода, серы и азота в нефти. Основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти. Однако, следует иметь в виду, что при перегонке нефти вследствие термического разложения высокомолекулярных гетероатомных органических соединений, в светлых нефтепродуктах накапливается до 10%

и более низкомолекулярных сернистых соединений. В кислородных, сернистых и азотистых соединениях кислород, сера и азот связаны с различными углеводородными радикалами и на одну весовую часть этих элементов приходится 10-20 частей углерода и водорода. Это, значит, что при средней молекулярной массе фракции, равной 320, содержание серы 1%, а в одной молекуле только один атом серы, то в такой фракции содержание сернистых соединений составляет 10%.

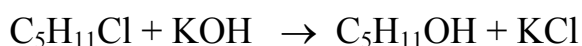
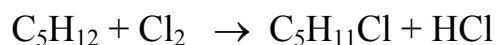
Вещества, выкипающие при температуре выше 350⁰С, относятся к высокомолекулярной части нефти. Речь идет о масляных фракциях, мазуте и гудроне. Молекулярная масса этой части нефти колеблется в пределах от 300 до 1000. Максимальное число атомов углерода в органических соединениях нефти не превышает 140-150, что соответствует молекулярной массе порядка 2000...2500. Высокомолекулярная часть нефти представляет собой смесь большого количества веществ разного состава и строения. Основные типы соединений, входящих в эту смесь:

- а) высокомолекулярные парафиновые углеводороды;
- б) моно-, би- и трициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми парафиновыми цепями;
- в) моно-, би-, и трициклические ароматические углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми цепями;
- г) гибридные полициклические нафтеново – ароматические углеводороды с числом циклов от 2 до 7 с длинными или короткими парафиновыми цепями; очевидно, эти углеводороды входят в состав масляных фракций нефти;
- д) разнообразные гетероорганические соединения полициклического гибридного характера. Молекулы этих веществ состоят из чисто углеродных колец, содержащих серу, а иногда кислород и азот, а также длинных или коротких парафиновых цепей;
- е) полициклические соединения гибридного характера, имеющие мостиковые связи в виде атомов кислорода или серы;
- ж) высококонденсированные гибридные полициклические соединения, содержащие углерод, водород, кислород, серу и азот, а также различные металлы – ванадий, никель, железо и др.

Вещества двух последних типов образуют группу смолисто – асфальтовых веществ. Асфальт-смолистая часть нефтей – это темноокрашенное вещество, частично растворимое в бензине. Растворившаяся часть называется асфальтеном, а не растворившаяся – смолой. В составе смол содержится кислорода до 93% от общего количества его в нефтях.

Смолы и асфальтены характеризуются полициклическим строением. В них сконцентрирована основная масса азота и металлов. Содержание смол в некоторых нефтях достигает 30-40%. В группу высококонденсированных гибридных полициклических соединений входят и неуглеводородные соединения нефти типа парафинов – азотистых соединений. Соединение колец в полициклических и гибридных углеводородах самое разнообразное. Поэтому образуются как конденсированные, так и неконденсированные системы и вещества с мостиковыми связями типа коротких парафиновых цепей. Если

Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно. Оно может колебаться от 10 до 70%. В химическом отношении метановые углеводороды обладают высокой устойчивостью к воздействию большинства сильно действующих реагентов при обычной температуре. Они не окисляются, не реагируют с серной и азотной кислотами. Вступают в реакцию с хлором и другими галогенами. Эта реакция используется при синтезе присадок из высокомолекулярных парафинов и при получении амиловых спиртов из пентанов:



В специальных условиях (400⁰С, избыток метана) из метана получают хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четырёххлористый углерод. При 300-500⁰С из этана получают хлористый этил. При повышенных температурах и в присутствии катализаторов парафиновые углеводороды могут вступать в реакции нитрования, алкилирования с непредельными углеводородами, окисления.

3.7.3. Твердые парафиновые углеводороды [31]

Твёрдые парафиновые углеводороды присутствуют во всех нефтях, чаще в небольших количествах от 0,1% до 5%. В сильно парафиновых нефтях содержание их увеличивается до 7...12 %.

Твёрдые парафины в нефтях находятся в растворённом или во взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав от C₁₇ до C₃₅. В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C₃₆ – C₅₃. Исследования показали, что в твёрдых углеводородах, выделенных из масляных фракций, преобладают углеводороды нормального и малоразветвлённого строения. Твёрдые углеводороды ряда C_nH_{2n+2} от C₂₃ до C₃₆ имеют, в основном нормальное строение. Наряду с углеводородами ряда C_nH_{2n+2} в нефтях имеются твёрдые способные к кристаллизации, органические вещества с циклической структурой. Эти углеводороды входят в состав не парафинов, а церезинов. Церезины - это смесь более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются или из остаточных нефтепродуктов или из горючего минерала озокерита. Озокерит - горный воск представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твёрдых углеводородов с небольшими количествами высококипящих жидких углеводородов и смол. Отходы от процесса депарафинизации остаточных нефтепродуктов – петролатумы и гачи являются сырьём для получения нефтяных церезинов. По химическому составу и свойствам церезины отличаются от па-

рафинов. Температура плавления парафинов 45...54⁰С, а церезинов 65...88⁰С. Парафины кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкокристаллическую структуру и кристаллизуются с трудом. Молекулярная масса парафинов менее 500, а церезинов 500...700. Церезины более химически активны, чем парафины. При нагревании церезины бурно реагируют с дымящей серной кислотой, с хлорсульфоновой кислотой HSO₃Cl, выделяя HCl. Парафины на холоде очень стойки к действию сильнодействующих веществ и окислителей.

Химический состав церезинов сложен и изучен недостаточно. Исследования академиков Наметкина и Нифонтовой показали, что в церезинах присутствуют углеводороды ряда C_nH_{2n+2}, имеющие разветвленное строение. Изопарафины в главной углеводной цепи могут иметь и циклопарафиновые и ароматические радикалы. Вероятно, наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафиновыми цепями нормального и разветвленного строения. По данным некоторых ученых, церезин из туймазинской нефти содержит:

- метановых углеводородов нормального строения – 38%
- циклопарафиновых с примесью изопарафинов – 48%
- ароматических углеводородов – 14%

В табл. 3.7.3.1 представлены физические свойства твердых парафиновых углеводородов.

Таблица 3.7.3.1

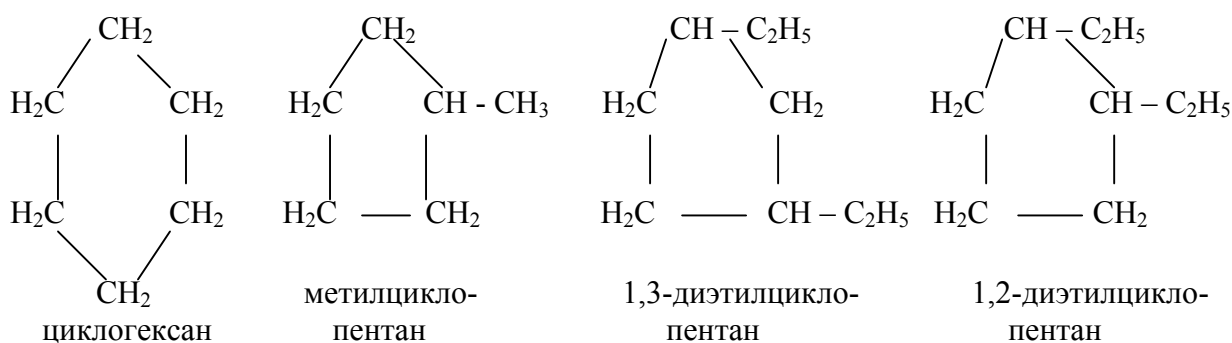
Физические свойства твердых парафиновых углеводородов

Углеводороды	Формула	Температура, °С		Углеводороды	Формула	Температура, °С	
		кипения	плавления			кипения	плавления
Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	287	18,1	Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	399,7	53,7
Гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	303	21,7	Гексакозан	C ₂₆ H ₅₄	409,7	56,7
Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	317,5	28,1	Гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	419,4	59,0
Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀	331,7	32,0	Октакозан	C ₂₈ H ₅₈	428,7	61,4
Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	345,3	36,7	Нонакозан	C ₂₉ H ₆₀	437,7	63,7
Генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	355,1	40,5	Триаконтан	C ₃₀ H ₆₂	446,4	65,8
Докозан	C ₂₂ H ₄₆	367,0	44,4	Гентриаконтан	C ₃₁ H ₆₄	455,0	67,9
Трикозан	C ₂₃ H ₄₈	378,3	47,6	Дотриаконтан	C ₃₂ H ₆₆	463,0	69,7
Тетракозан	C ₂₄ H ₅₀	389,2	50,9	Тритриаконтан	C ₃₃ H ₆₈	471,0	71,4
Гексатриаконтан	C ₃₆ H ₇₄	493,0	76,2	Тетратриаконтан	C ₃₄ H ₇₀	478,0	73,1
Гептатриаконтан	C ₃₇ H ₇₆	500,0	77,7	Пентатриаконтан	C ₃₅ H ₇₂	486,0	74,7
Октатриаконтан	C ₃₈ H ₇₈	513,0	79,0	Тетракозан	C ₄₀ H ₈₂	-	81,5
Нонатриаконтан	C ₃₉ H ₈₀	520,0	80,3	Пентакозан	C ₅₀ H ₁₀₂	-	93,0
				Гексаконтан	C ₆₀ H ₁₂₂	-	98,5
				Гептакозан	C ₇₀ H ₁₄₂	-	105,0

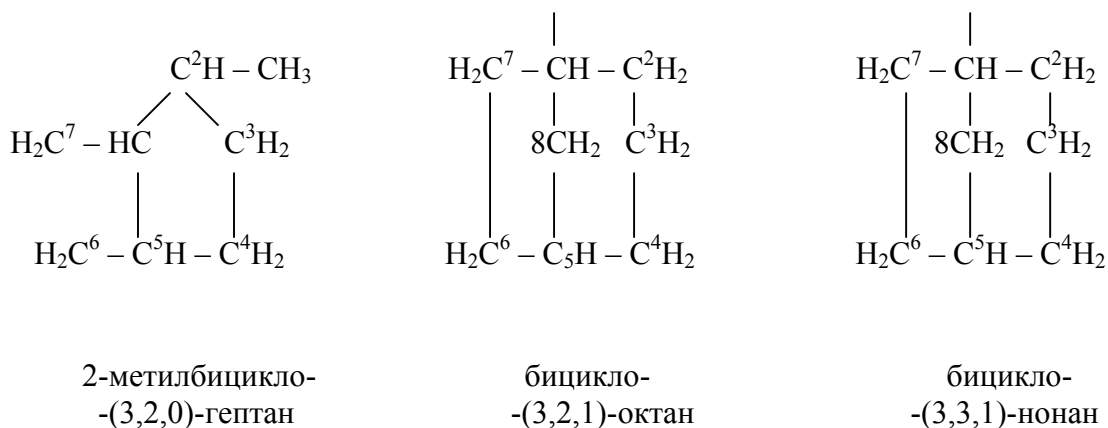
3.7.4. Нафтеновые углеводороды [31]

Нафтеновые углеводороды – это полиметиленовые углеводороды или циклопарафины общей формулы C_nH_{2n} , по современной номенклатуре цикланы, русским химиком Марковниковым были названы нафтенами. По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены присутствуют во всех фракциях всех нефтей. Содержание их увеличивается по мере утяжеления фракций.

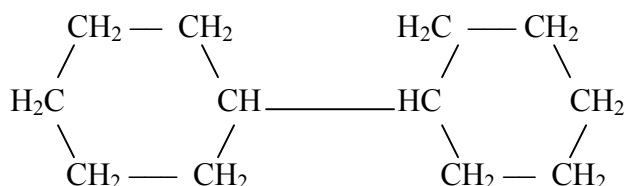
Простейшие нафтены – циклопропан, циклобутан и их гомологи в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми углеводородами. Синтезировано 150 гомологов этих нафтенных. Например, изомерны друг другу углеводороды в следующих парах:



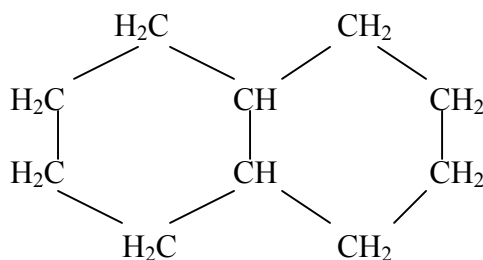
В бензиновых фракциях различных нефтей содержится более 50 индивидуальных представителей этого класса. В наибольших относительных количествах в бензиновых фракциях содержится метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан и некоторые другие диметильные гомологи циклопентана. Температура кипения циклогексановых углеводородов приблизительно на $30^{\circ}C$ выше соответствующих изомеров циклопентанового ряда. Есть сообщения о том, что в нефтях присутствуют цикланы с числом углеродных атомов в кольце больше шести. В бензинах из нефти месторождения Нефтяные камни найдено 0,26...0,59% метилциклопентана. В некоторых нефтях американского континента обнаружено 12 углеводородов с 7,8 и 9 атомами углерода, имеющих бициклическое строение с внутренними мостиками: метилбициклопентаны, бициклооктаны и бициклононаны:



Итак, в бензинах и частично в керосинах содержатся в основном моноциклические нафтенy C_nH_{2n} рядов циклопентана и циклогексана с короткими боковыми цепями. Структура нафтенов, находящихся во фракциях выше 200°C , изучено недостаточно. Еще Марковников выделил из нефти простейший бициклический углеводород дициклогексил:

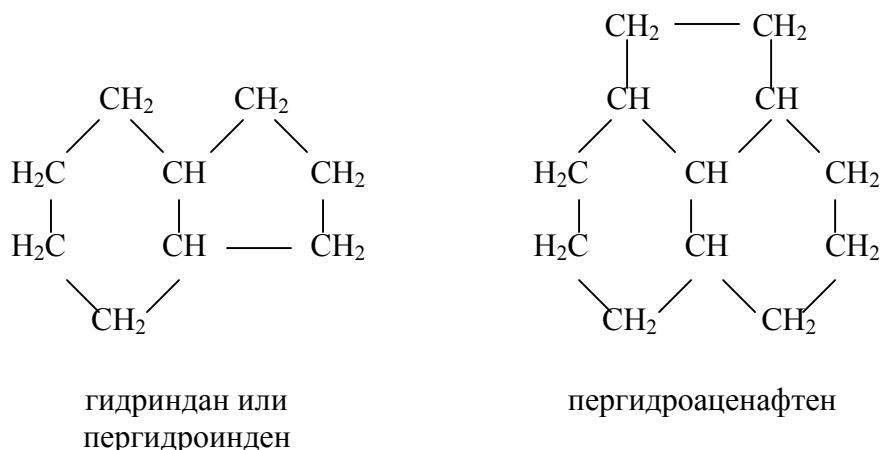


Во многих нефтях найден декалин (декагидронафталин), первый представитель ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с конденсированными шестичленными кольцами.



Во многих российских нефтях выделены и идентифицированы многогомологов циклогексана и декалина, кипящие при температуре выше $170 \dots 200^\circ\text{C}$. К ним относятся би-, три- и тетраалкильные производные циклогексана, 1- и 2-метилдекалины, этилдекалины, 1,2-; 1,3-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 2,6-диметилдекалины, 1,2,5-; 1,3,5-; 1,2,7-; 1,4,6-триметилдекалины, 1,2,3,4-; 1,2,3,5-; 1,2,4,5-; 2,3,6,7-тетраметилдекалины.

В некоторых нефтях присутствует гидриндан, пергидроаценафтен, пергидроантрацен, пергидропирен – углеводороды с двумя разными циклами, с тремя и четырьмя шестичленными циклами и более сложными структурами.

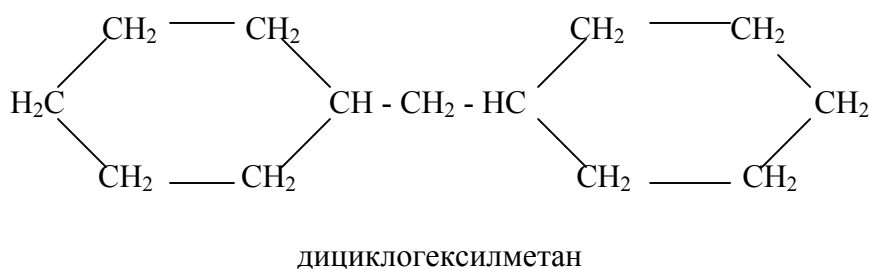


Пергидро – означает сполна гидрированный.

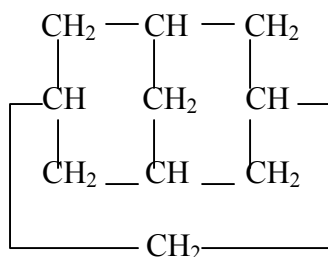
Следовательно, наряду с моноциклическими нафтенами, в нефтях присутствуют и полициклические: C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} .

Высшие нафтены являются гомологами как конденсированных, так и неконденсированных полициклических систем с числом циклов от 2 до 6. Циклы могут состоять из пяти или шести углеродных атомов. Циклопентановое кольцо преобладает над циклогексановым.

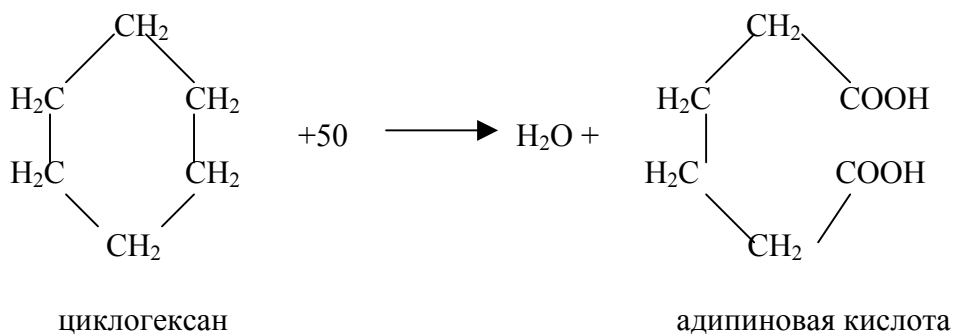
Неконденсированные углеводороды могут быть также представлены гомологами дициклопентила, циклопентил – циклогексила, дициклогексила, а также бициклическими системами с углеродным мостиком:



Основная масса полициклических нафтенов имеет конденсированное строение. Количество углеродных атомов в боковых цепях нафтеновых углеводородов может быть от 3 до 10 в средних фракциях и 20...28 – в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом атомов углерода в парафиновых цепях следует относить не к нафтенам, а к смешанным, гибридным парафино-циклопарафиновым углеводородам. Полициклические нафтены с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и при переработке нефти попадают в состав парафинов и церезинов. Найденный в моравской нефти, в Чехии, полиметиленовый углеводород $C_{10}H_{16}$ – адамантан с температурой кипения $268^{\circ}C$ и плотностью $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$. Адамантан имеет строение:

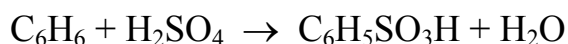


Химические свойства нафтенов близки химическим свойствам алканов. Для них характерны реакции с галогенами и азотной кислотой. При этом образуются вторичные и третичные галогено- и нитропроизводные. Окисление моноциклических нафтенов азотной кислотой или перманганатом калия при повышенной температуре протекает таким образом, что боковые цепи окисляются до диоксида углерода и воды, а цикл разрывается с образованием двухосновных кислот:



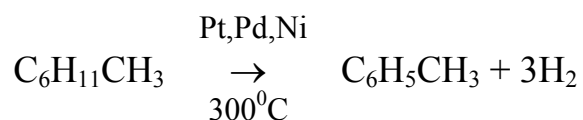
Адипиновая кислота используется для получения капронового волокна.

При нагревании с дымящей серной кислотой циклогексановые углеводороды частично дегидратируются до ароматических, вследствие чего образуются ароматические сульфатокислоты:



При низких температурах нафтенны с азотной и серной кислотами не взаимодействуют.

Дегидрирование циклогексановых углеводородов приводит к образованию ароматических углеводородов (реакция Зелинского):



При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов нафтены распадаются и изомеризуются с изменением числа атомов углерода в кольце.

3.7.5. Ароматические углеводороды [32, 38]

В настоящее время в нефтях обнаружены бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,2,4-триметилбензол и многие другие гомологи бензола $C_7 - C_{10}$ с одним, двумя, тремя и четырьмя заместителями в ядре; заместителем чаще всего является радикал метил – CH_3 .

Во фракциях до $200^{\circ}C$ бензол и его гомологи присутствуют самых разнообразных типов. Однако их количество невелико. Общее содержание моноциклических ароматических углеводородов в нефтях значительно уступает содержанию алканов и цикланов, и колеблется в пределах 5...25%. В табл.3.7.5.1 приведены ароматические углеводороды во фракциях до $200^{\circ}C$.

Таблица 3.7.5.1

Содержание (в массовых %) углеводородов ряда бензола в бензиновых и лигроиновых фракциях нефтей некоторых месторождений

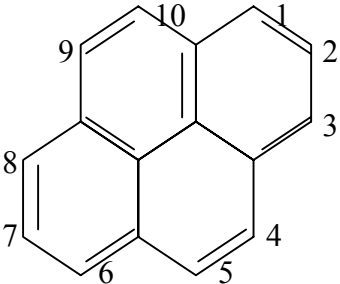
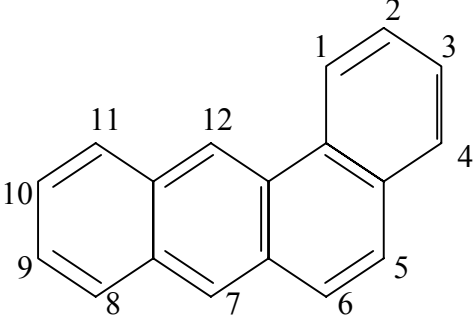
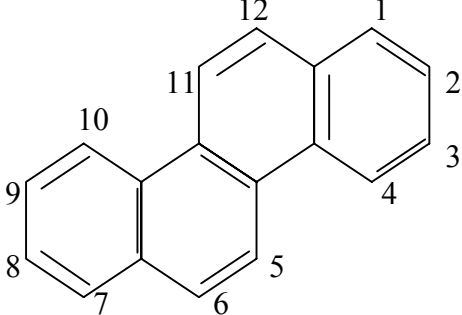
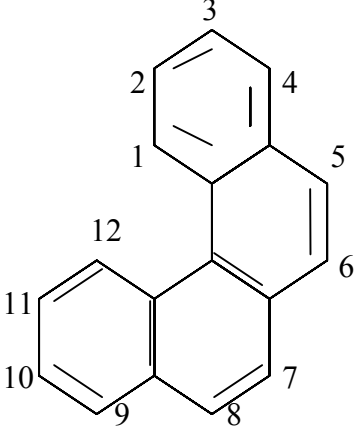
Углеводороды	Температура кипения, $^{\circ}C$	Месторождение		
		Нефтяные камни (Каспийское море)	Ромашкинское (Татарстан)	Марковское (Сибирь)
1	2	3	4	5
Бензол	80,1	0,78	0,28	0,21
Толуол	110,6	0,79	0,98	1,68
Этилбензол	136,2	0,38	0,40	1,64
п – ксилол	138,35	0,14	0,30	2,20
м – ксилол	139,1	0,23	0,82	2,20
о – ксилол	144,4	0,19	0,40	0,17
Изопропилбензол (кумол)	152,4	-	0,07	0,99
н – пропилбензол	159,2	0,09	0,22	0,87
1-метил-3-этилбензол	161,3	0,10	0,34	0,33
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	164,7	0,02	0,18	0,47
1-метил-2-этилбензол	165,15	-	-	-
1,2,3-триметилбензол (гемимеллитол)	176,1	-	0,25	-
Изобутилбензол	172,8	-	0,10	-
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	169,35	-	0,94	1,25

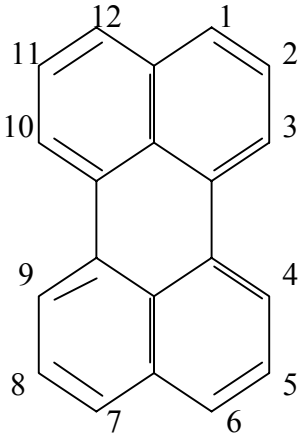
В табл. 3.7.5.2 представлены полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях.

Таблица 3.7.5.2

Полициклические ароматические углеводороды нефти

Эмпирическая формула ряда	Название	Формула	Структурная формула
1	2	3	4
C_nH_{2n-12}	Нафталин	$C_{10}H_8$	
C_nH_{2n-14}	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-14}	Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	

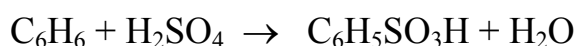
1	2	3	4
C_nH_{2n-22}	Пирен	$C_{16}H_{10}$	
C_nH_{2n-24}	Бензантрацен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-24}	Хризен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-24}	Бензфенантрэн	$C_{18}H_{12}$	

1	2	3	4
C_nH_{2n-28}	Перилен	$C_{20}H_{12}$	

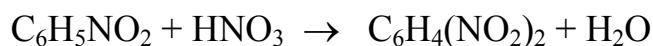
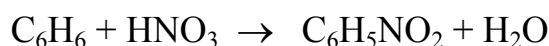
В керосино-газойлевой части нефти при температуре 200...350⁰С кроме бензола и его производных присутствуют также нафталин и его гомологи, то есть бициклические конденсированные ароматические углеводороды C_nH_{2n-12} .

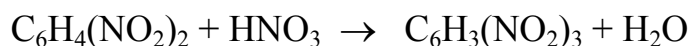
Содержание ароматических углеводородов в керосиново-газойлевых фракциях всегда больше, чем в бензиновых, на 15...35%. Бициклические углеводороды типа дифенила находятся в подчиненных количествах. В высших фракциях нефти обнаружены полициклические ароматические углеводороды с тремя, четырьмя и пятью конденсированными бензольными ядрами. Однако, таких полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими парафиновыми боковыми цепями в нефтях мало.

Ароматические углеводороды легко вступают в реакции замещения. Наиболее характерными являются реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, окисления боковых цепей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. При сульфировании концентрированной H_2SO_4 образуются моносulфо кислоты:

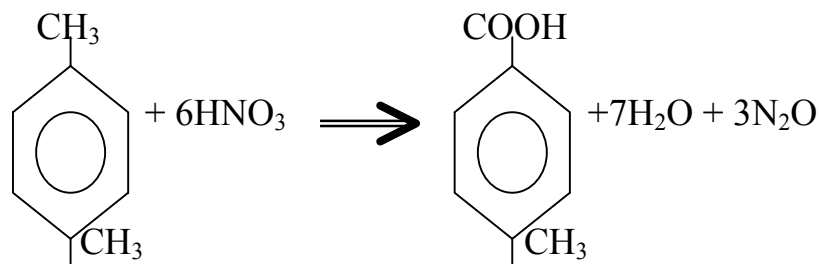


Обработка ароматических углеводородов нитрирующей смесью $HNO_3 + H_2SO_4$ приводит к образованию нитропроизводных (реакция протекает ступенчато):

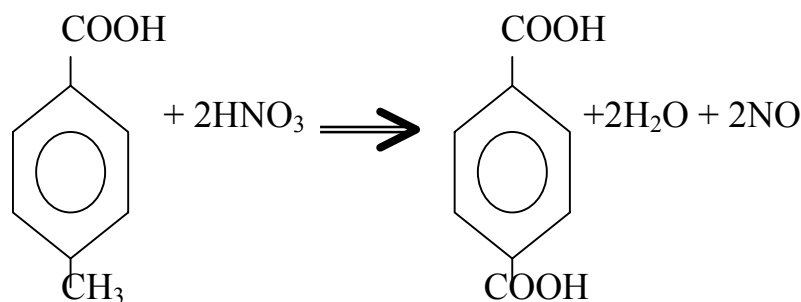




Нитрогруппа направляет следующую нитрогруппу в м-положение. При нитровании гомологов бензола алкильный радикал ориентирует нитрогруппу в орто- и пара-положение. При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом, боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы:

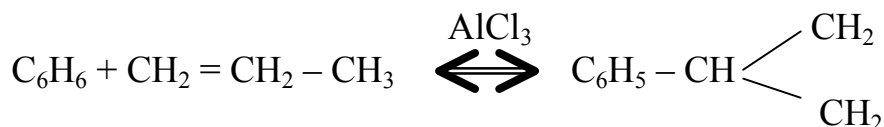


толуиловая кислота

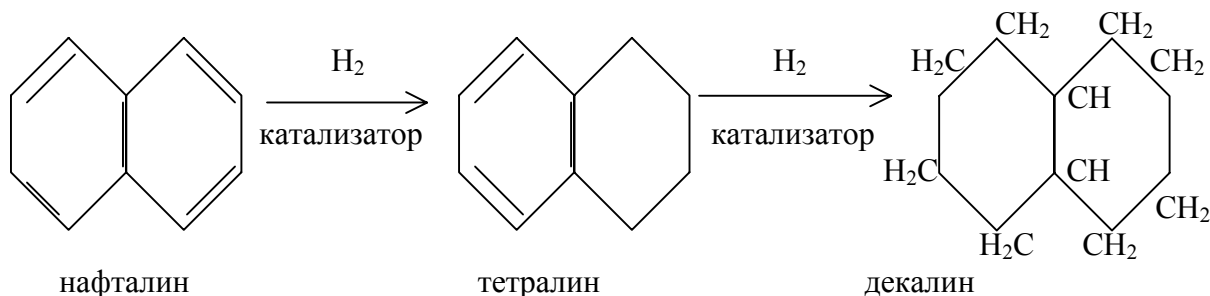


терефталевая кислота

В присутствии таких катализаторов, как AlCl_3 и H_3PO_4 легко происходит наращивание боковых цепей у бензола и его гомологов при взаимодействии с непредельными углеводородами:



С гидрирующими катализаторами (Pt, Pd, Ni) под давлением водорода бензольное кольцо насыщается водородом и превращается в циклогексановое:



Ароматические углеводороды способны образовывать комплексы с различными веществами: в присутствии H_2SO_4 с формальдегидом образуют формолиты, выпадающие в осадок. Реакция используется для открытия ничтожных примесей бензола. Присутствие ароматических углеводородов в бензинах желательно, так как они обладают высокими октановыми числами.

Присутствие ароматических углеводородов в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива.

3.7.6. Углеводороды смешанного строения [32]

Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное строение. Это значит, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы, алифатические парафиновые цепи. Сочетание этих элементов разнообразно, а число изомеров огромно. Уже в керосиновых фракциях были обнаружены простейшие бициклические углеводороды – тетралин и его гомологи. Масляные фракции нефтей состоят практически из углеводородов смешанного строения. Индивидуальные высокомолекулярные смешанные углеводороды из нефти не выделены, и эта задача представляет собой огромные трудности.

Высокомолекулярные смешанные углеводороды делятся на три типа:

- 1) парафино-циклопарафиновые;
- 2) парафино-ароматические;
- 3) парафино-циклопарафино-ароматические.

Углеводороды первой группы представляют собой либо длинные парафиновые цепи с циклопарафиновыми заместителями, либо моно- или полициклические циклопарафиновые структуры с несколькими более короткими боковыми парафиновыми цепями. Процент углерода, приходящегося на оба структурных элемента, изменяется в широких пределах в зависимости от числа колец в молекуле и ее молекулярной массы.

В составе твердых углеводородов, выделенных из дистиллятных и остаточных масел, имеются как парафино-нафтеновые, так и парафино-ароматические углеводороды. Твердые парафино-ароматические углеводороды по своему строению представляют собой нормальные парафины с фенильными заместителями в конце цепи. Число ароматических ядер не превышает двух. Около половины всех углеводородов высокомолекулярной части нефти – фракции выше $325^{\circ}C$ являются смешанными наиболее сложного строения: парафино-циклопарафино-ароматическими. О структуре их почти ничего не известно. По мнению некоторых ученых наиболее вероятными следует считать структуры, в которых бензольные или нафталиновые ядра имеют один или два общих атома углерода с пятичленным или шестичленным циклопарафиновым кольцом. Многочисленные исследования многих ученых позволяют в какой-то мере получить представление о строении углеводородов масляной части нефтей:

а) в масляных фракциях нефтей различных месторождений присутствуют смешанные углеводороды с числом колец от одного до четырех;

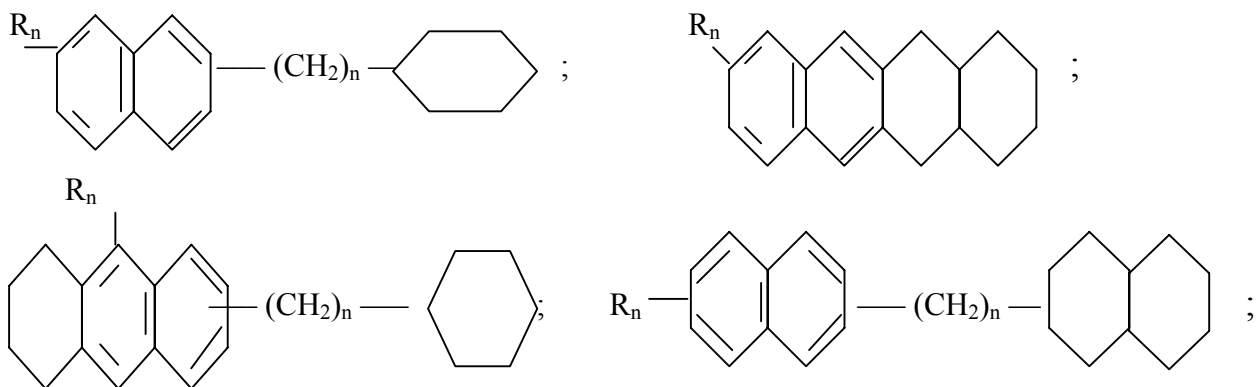
б) около 40...50% углеводородов не содержат в молекулах ароматических колец и являются парафино- циклопарафиновыми углеводородами с одним или двумя полиметиленовыми кольцами в молекуле; молекулярная масса этих углеводородов достигает 320...380, поэтому на долю парафиновых цепей приходится от 60 до 80% атомов углерода;

в) парафино- циклопарафино- ароматические углеводороды масляных фракций содержат одно или два ароматических кольца конденсированного типа и от одного до полиметиленовых колец;

г) углеводороды с одним ароматическим ядром представлены в меньших количествах, чем бициклические ароматические;

д) в углеводородах с числом колец 4...5 число атомов углерода в боковых парафиновых цепях составляет в среднем половину от числа атомов углерода в кольцах, то есть на долю парафиновых цепей приходится примерно 30...35% углерода.

Наиболее вероятной ароматической конденсированной структурой в смешанных полициклических углеводородах является нафталиновое ядро. По мнению ученого Сергиенко, строение этих углеводородов можно представить следующими предположительными формулами [46]:

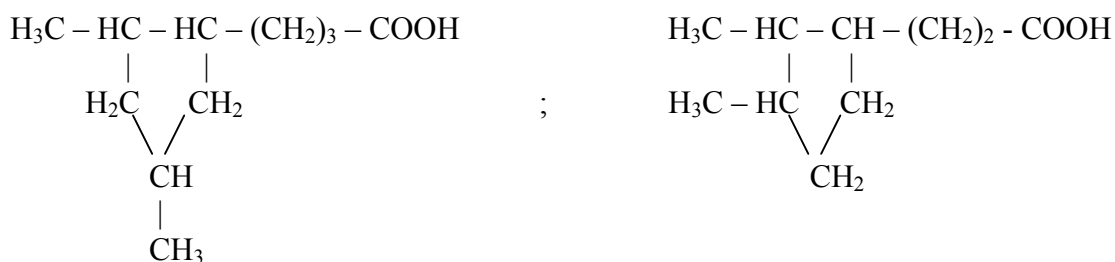


и т.д.

3.7.7. Кислородные соединения нефти [32]

Содержание кислорода в нефтях невелико и колеблется от 0,1 до 1%. Только в высокосмолистых нефтях содержание кислорода может достигать до 2%. Более 90% кислорода, находящегося в нефти, приходится на долю смолистых веществ. Остальная часть входит в состав кислот и фенолов. Кислые соединения нефти – это карбоновые кислоты общей формулы C_nH_mCOOH . Зелинским было установлено, что кислоты с числом атомов углерода в молекуле от 8 до 11, содержат цикlopentanовое кольцо. Карбоксильная группа не связана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной

или несколькими метиленовыми группами и входит в одну из боковых цепей. Иностранцами учеными Брауном и Нафтали были выделены кислоты следующего строения:



Были выделены кислоты с пятичленным и шестичленным нафтеновыми кольцами. Эти кислоты производные моноциклических нафтенов с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$. Эти кислоты называются нафтеновыми или нефтяными. Из многих нефтей выделены кислоты с числом атомов углерода в молекуле $\text{C}_{13} - \text{C}_{18}$. Кислоты в нефтях имеют полициклическое, циклопарафиновое, ароматическое и смешанное строение. Нафтеновые кислоты по химическим свойствам сходны с жирными карбоновыми кислотами. Со щелочами они образуют соли:



Соли щелочных металлов этих кислот хорошо растворимы в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. Нафтеновые кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с оксидами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно взаимодействуют со многими металлами, образуя соли и разрушая тем самым металлическую аппаратуру. Легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени железо и менее всего алюминий. Поэтому все нефтяные кислоты – жирные, нафтеновые и высшие, являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Нафтеновые и высшие кислоты найдены во всех нефтях, но в малых количествах (от сотых долей до 2%). Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их нет. В керосиновых дистиллятах они присутствуют, но в меньших количествах, чем в масляных фракциях, где содержание их доходит до 2-3%. Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки нефти – мыло-нафт используют для получения моющих средств. Водный 40%-ый раствор натриевых солей нафтеновых кислот, получаемый из щелочных отходов керосиновых и дизельных топлив используется как эффективное средство, стимулирующее рост сельскохозяйственных культур. Технические нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и соляровверетенных дистиллятов, используются для пропитки шпал, регенерации каучука. В небольших

количествах, не превышающих 10% от общего содержания кислых веществ, в нефтях находят жирные карбоновые кислоты и фенолы.

3.7.8. Сернистые соединения нефти [32]

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы. Однако это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известна их средняя молекулярная масса. Количество сернистых соединений в нефти в 10...12 раз превышает количество серы, определенной по анализу.

По содержанию серы нефти делятся на четыре группы:

- 1) несернистые ($S < 0,2\%$);
- 2) малосернистые ($S = 0,2...1,0\%$);
- 3) сернистые ($S = 1...3\%$);
- 4) высокосернистые ($S > 3\%$).

Многие сернистые соединения термически неустойчивы. При перегонке нефти и при крекинге при 500°C в низки кипящих нефтяных дистиллятах накапливаются продукты их распада – сероводород и меркантаны. Это химически активные соединения, вызывающие сернистую коррозию металлической аппаратуры. Результаты определения серы в различных дистиллятах не дают точного представления об ее распределении по фракциям нефти.

Однако основная масса сернистых соединений нефти имеет высокую молекулярную массу и температуру кипения, поэтому от 70 до 90% они сосредоточены в мазуте и гудроне. В некоторых нефтях содержится и элементарная сера, которая находится в растворенном состоянии. При перегонке нефти элементарная сера частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера – очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам и, особенно, к меди и ее сплавам. В некоторых нефтях находится и сероводород. Однако в дистилляты он попадает в результате термического разложения сернистых соединений. Сероводород H_2S имеет отвратительный запах, токсичен и вызывает коррозию металлической аппаратуры. В процессах очистки он должен быть полностью удален.

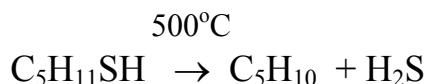
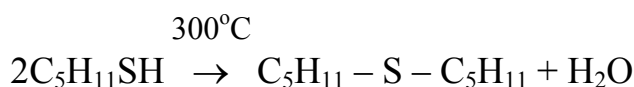
Большая часть серы входит в серосодержащие органические вещества и смолистые вещества. Обнаружены следующие серосодержащие соединения: меркантаны, алифатические сульфиды и дисульфиды, тиофаны, тиофены, полициклические сернистые соединения самой разнообразной структуры. В настоящее время в нефтях идентифицировано более 120 сернистых органических соединений. Установлено в некоторых нефтях наличие более 40 меркантантов, сульфидов, тиофанов и др.

Меркантанты или тиоспирты имеют строение R-SH . Метилмеркантан (метантиол) – газ с температурой кипения $5,9^{\circ}\text{C}$. Этилмеркантан и более высокомолекулярные гомологи – жидкости, нерастворимые в воде. Температуры кипения меркантанов $\text{C}_2 - \text{C}_6$ лежат в пределах $35...140^{\circ}\text{C}$. Меркантаны обладают неприятным запахом и используются в практике газоснабжения го-

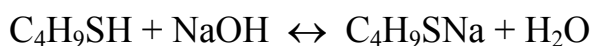
родов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта. Содержание меркантанов в нефтях сравнительно невелико. В башкирских и татарских нефтях колеблется от 0,1 до 15,1% от общего содержания сернистых соединений. В бензиновых фракциях ишимбаевской нефти были обнаружены следующие меркантаны:

Этилмеркантан	C_2H_5SH
втор-Пропилмеркантан	$CH_3CH(SH)CH_3$
втор-Бутилмеркантан	$CH_3CH(SH)C_2H_5$
трет-Бутилмеркантан	$(CH_3)_3CSH$
α -метилпропилмеркантан	$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3)SH$
Бутилмеркантан	C_4H_9SH
α, β -Диметилпропилмеркантан	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)SH$
α -Метилбутилмеркантан	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)SH$
Амилмеркантан	$C_5H_{11}SH$

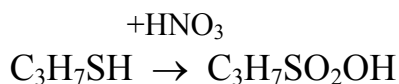
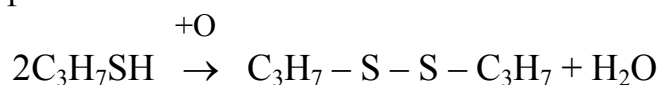
При нагревании до $300^\circ C$ меркантаны образуют дисульфиды с выделением сероводорода, а при более высоких температурах разлагаются на H_2S и соответствующий непредельный углеводород:



Химические свойства меркантанов напоминают свойства спиртов. Со щелочами и оксидами тяжелых металлов образуют меркантиды. Чем выше молекулярная масса меркантанов, тем легче их меркантиды разлагаются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке.



Слабые окислители и воздух окисляют меркантаны до дисульфидов, а сильные – до сульфокислот.



Меркантианы являются вредной примесью в бензинах и других топливах. Они вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг - бензинах и придают отвратительный запах нефтепродуктам.

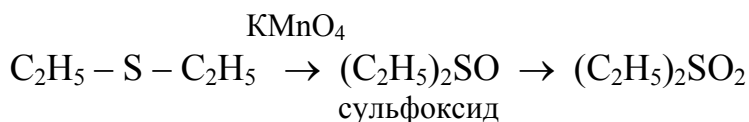
Алифатические сульфиды (тиоэфиры) имеют строение R – S – R'. Это жидкости с неприятным запахом. Сульфиды C₂ – C₇ имеют невысокие температуры кипения и при перегонке нефти попадает в бензиновую фракцию. В бензине ишимбаевской нефти найдены следующие сульфиды:

	t кип., °C
Диметилсульфид	37,3
Метилэтилсульфид	66,6
Метилизопропилсульфид	84,8
Диэтилсульфид	92,06
Метилпропилсульфид	95,5
Этилизопропилсульфид	107,4
Этилпропилсульфид	118,5
Диизопропилсульфид	120,0
Пропилизопропилсульфид	132,0
Этил-втор-бутилсульфид	135,65
Дипропилсульфид	142,8
Пропилизобутилсульфид	-
Бутилпропилсульфид	-

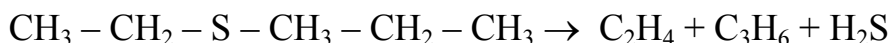
Алифатические сульфиды занимают главенствующее место среди сернистых соединений, попадающих в светлые дистилляты.

Содержание их в бензинах, керосинах, дизельном топливе составляет от 50 до 80% от суммы сернистых соединений. Сульфиды – нейтральные вещества, не реагируют со щелочами. Хорошо растворяются в серной кислоте, образуют устойчивые комплексные соединения со многими другими соединениями, такими как хлорид ртути (| |), фторид водорода HF, фторид бора BF₃, диоксид сера SO₂ и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов:

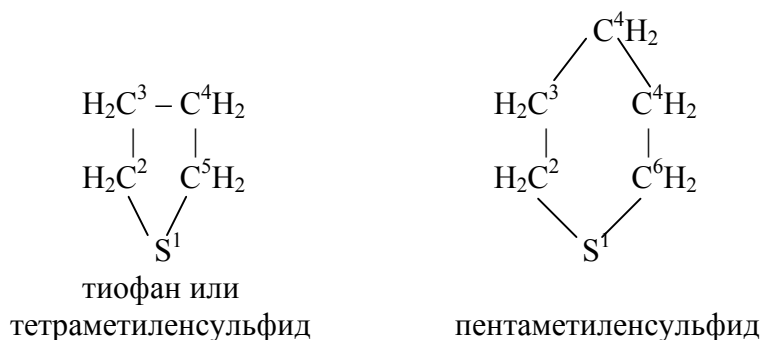


При 400°C и выше сульфиды разлагаются на H₂S и непредельные углеводороды:



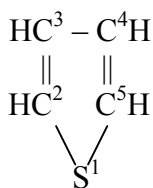
Дисульфиды R – S – S – R при нагревании выделяют серу, сероводород и меркантианы.

Циклические сульфиды или тиофаны – это насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы.



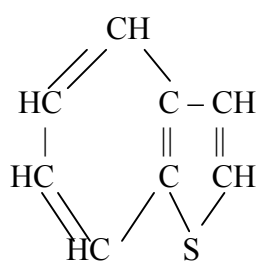
Тиофан – жидкость с температурой кипения 121,12°С; с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8°С. Циклические сульфиды термически более устойчивы и не реагируют с металлами. Из различных нефтей выделено более 20 индивидуальных моноциклических сульфидов, метильных и полиметильных производных тиофана. Значительное количество циклических сульфидов содержится в прямогонных дистиллятах сернистых нефтей: 3- метилтиофан, 2,3- , 2,4- , 2,5- диметилтиофаны, 2- метил – 5- этилтиофан.

Тиофен – циклический непредельный сульфид:

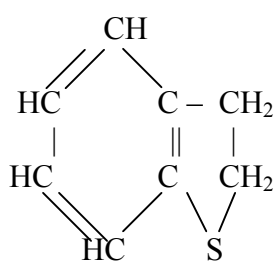


Тиофен и его гомологи содержатся в основном в продуктах высокотемпературной переработки нефти. Тиофены термически устойчивы. Это жидкости с ароматическим запахом, по физическим и химическим свойствам близкие к бензольным углеводородам. Тиофен хорошо растворяется в серной кислоте, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

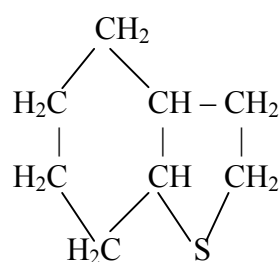
Высокомолекулярные сернистые соединения при перегонке нефти попадают в керосиновые и масляные фракции и имеют полициклическое строение. До 60% сернистых соединений выделяется с фракцией бициклических ароматических углеводородов. Многочисленные исследования показывают, что в составе большинства молекул высших сернистых соединений имеется тиофановое или тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик. Наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основными структурными элементами являются: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), неконденсированные системы (6,7) и др.



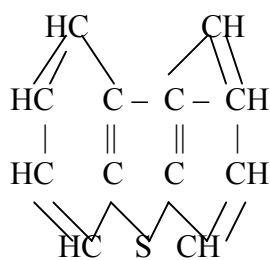
(1)



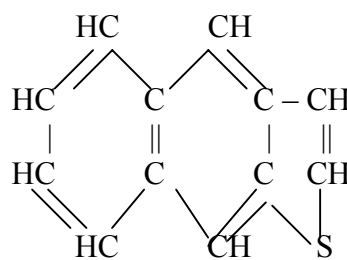
(2)



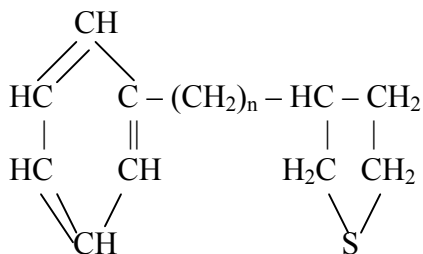
(3)



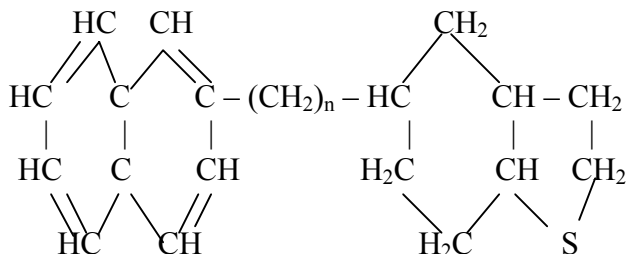
(4)



(5)



(6)

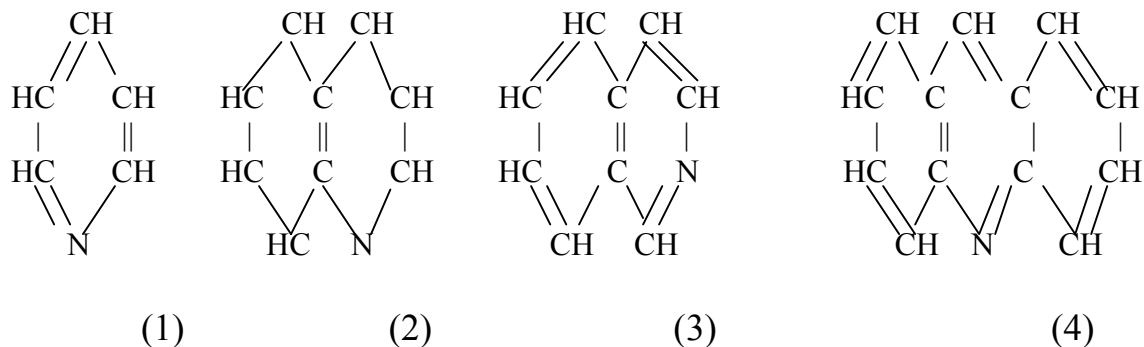


(7)

3.7.9. Азотистые соединения нефти [32]

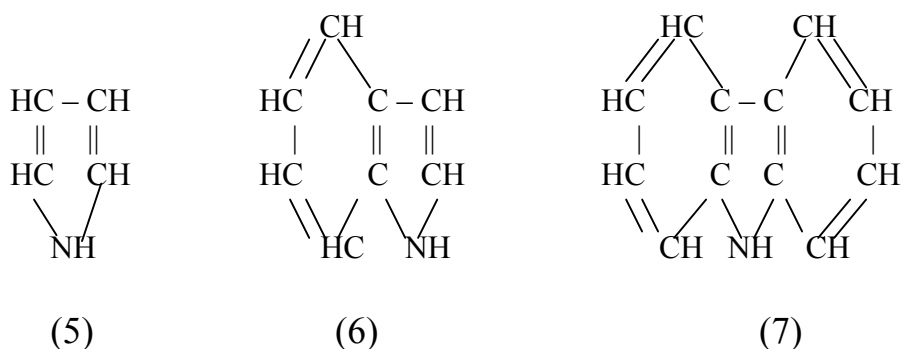
Большая часть азота сконцентрирована в тяжелых фракциях нефтей и в остаточных продуктах переработки. Содержание азота в нефтях не превышает 0,3%. Следовательно, азотистых соединений в нефтях не более 2...3%, а в высокосмолистых нефтях до 10%. Азотистые соединения нефтей делятся на основные и нейтральные. Основные азотистые соединения отделяются от нефти обработкой смеси 40%-ной серной кислоты со спиртом. Количество азотистых оснований составляют 30% от суммы всех соединений азота. При перегонке нефти азотистые основания попадают в дистиллятные продукты. Азотистые основания нефти – это гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец с общим числом колец от 1 до 3. Как правило, это го-

мологи пиридина (1), хинолина (2), изохинолина (3) и в меньшей степени акридина (4):

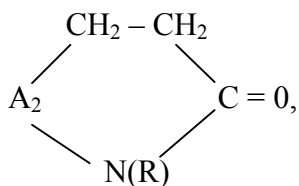


Пиридин и его гомологи – жидкости с резким запахом. Температура кипения пиридина 115,26°C. Пиридин – хороший растворитель. Температура кипения хинолина и изохинолина около 240 °С. Изохинолин плавится при 25°C. Акридин – кристаллическое вещество с $t_{пл} = 107^\circ\text{C}$.

Нейтральные азотистые соединения составляют до 80% всех азотистых соединений нефти и концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Доказано наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола (5), индола (6), карбазола (7):



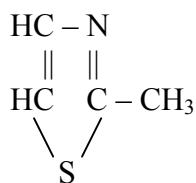
Значительная часть нейтральных азотистых соединений помимо атома азота содержит и атом кислорода. Нейтральные азотистые соединения относятся к классу ароматических амидов. Амиды имеют следующее наиболее вероятное строение:



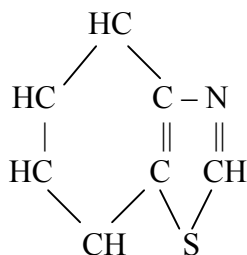
где A_2 – ароматический радикал.

Водороды метильных групп могут быть замещены различными радикалами. На амидный азот приходится 81% от общего содержания азота 0,2%.

В нефтях обнаружены и другие азотистые соединения, содержащие более одного гетероатома. Например, в некоторых нефтях обнаружены метилтиазол (8) и бензтиазол (9):



(8)



(9)

Как основные, так и нейтральные азотистые соединения термически стабильны, особенно если отсутствует кислород, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако установлено, что при хранении дизельных топлив и мазутов некоторые азотистые соединения вызывают усиленное смолообразование.

3.7.10. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти [46]

Это высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, одновременно содержащие углерод, водород, серу, азот и металлы. Летучесть их невелика. При перегонке нефти они концентрируются в остаточных нефтепродуктах. В бензин они не попадают. Чем выше пределы температуры кипения фракций, тем больше с ними перегоняется и смол. Доля их не превышает 15% от общего количества нефти. Смолистые вещества термически и химически неустойчивы. Они легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Смолистые вещества нейтральны. Разделение их на индивидуальные компоненты – задача совершенно невыполнимая. Изучение их идет по линии упрощения состава, то есть выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. В состав смол входит незначительное количество веществ кислого характера. Это так называемые асфальтогеновые кислоты. Их содержание доходит до 6...7%. Это вязкие темные смолы, растворимые в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше 1. Асфальтогеновые кислоты изучены слабо. Реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтеновых кислот. В их состав входит также и сера. Наряду с карбоксильными группами, в их молекулах присутствуют и гидроксильные группы. При нагревании до 120 °С асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды, а затем в смолистые вещества, не способные вступать в реакцию со щелочами.

По отношению к различным растворителям нейтральные смолистые вещества делятся на следующие группы:

а) нейтральные смолы, растворимые в легком бензине, петролейном эфире, пентане, гексане;

б) асфальтены, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле;

в) карбены, частично растворимые в пиридине и сероуглероде CS_2 ;

г) карбоиды – ни в чем не растворимые вещества.

Практически все высокомолекулярные органические соединения относятся к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях меньше, чем нейтральных смол. Карбены и карбоиды в сырых нефтях отсутствуют. Они входят в состав остаточных продуктов термokatалитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто – асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах от 1...2 до 40...45%.

При исследовании смолисто – асфальтеновых веществ сначала отделяют асфальтены действием бензина, из которого они выпадают в осадок; чтобы выделить нейтральные смолы, исследуемую пробу смешивают с таким адсорбентом, как силикагель. Смолы обладают большей адсорбционной способностью, чем другие компоненты, называемые маслами, и удерживаются на поверхности адсорбента прочнее. Масла в аппарате Сокслета отмываются петролейным эфиром. Для десорбции смол с поверхности силикагеля применяются различные растворители – ацетон, четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, спиртобензольная смесь. Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, в бензоле, эфире и хлороформе.

Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, являются жидкими и полужидкими веществами; выделенные из гудронов – твердые вещества, обладающие значительной пластичностью. Молярная масса нейтральных смол составляет от 500 до 1200. Относительная плотность от 0,99 до 1,08. Содержание атомов O, S, N от 3 до 12%. Обладают сильной красящей способностью.

Нейтральные смолы способны уплотняться в асфальтены под воздействием нагревания, обработкой адсорбентами или серной кислотой. При нагревании нейтральных смол без доступа воздуха они превращаются в кокс.

В состав смол обязательно входят кислород и сера. Азот входит в состав многих смол, но бывают смолы и без азота. Большая часть кислорода и серы входит в углеродные циклы, а не играют роль мостиков между ними. Основными структурными элементами молекул нейтральных смол являются конденсированные циклические системы с нафтеновым ядром, соединенные короткими углеродными мостиками с циклопарафиновыми и гетероциклическими кольцами. Во всех кольцах могут быть как парафиновые, так и циклические заместители. Строение молекул веществ, входящих в состав нейтральных смол выражают различными модельными формулами. Для фракции смолы с молекулярной массой 930 эмпирическая формула имеет вид: $C_{65}H_{102}SO$. Если не учитывать серу и кислород, то эта формула отвечает гомологическому ряду C_nH_{2n-28} . На рис. 3.7.10.1 представлена предполагаемая структура смолы.

Сергиенко предложил модельную структурную формулу для соединения C_nH_{2n-28} :

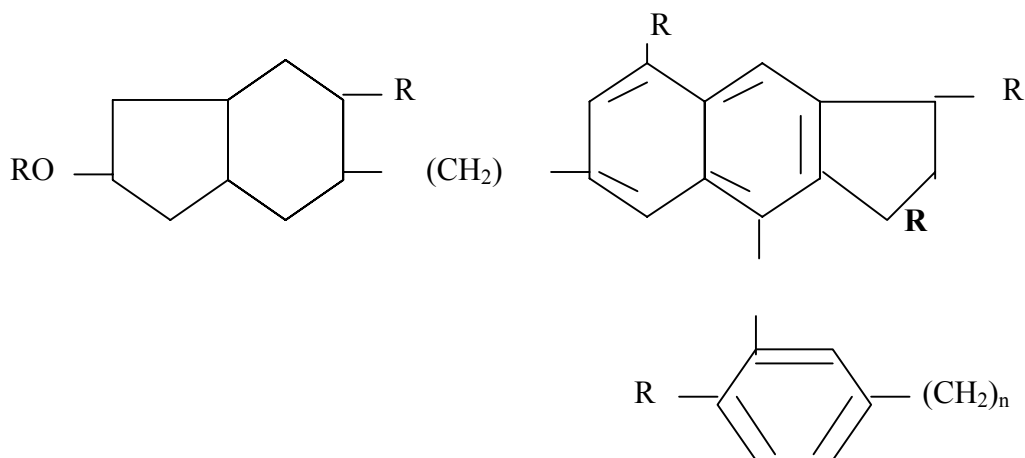


Рис. 3.7.10.1. Структура смолы

Асфальтены – в наибольшей степени высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. Это порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их больше 1.

Молекулярная масса асфальтенов около 2000. Асфальтены на 1...2% содержат меньше водорода и больше углерода, кислорода, серы и азота. В состав молекул асфальтенов включены атомы таких металлов как V, Ni, Co, Cr в виде соответствующих металлорганических соединений. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах и не растворяются в легком бензине, спирте и серном эфире, так как асфальтены являются лиофобными коллоидами по отношению к этим растворителям. Асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем. Легко осаждаются из растворов легкого бензина и спирта. При температуре выше $300^{\circ}C$ разлагаются на кокс и газ. При нагревании гудронов и при воздействии серной кислоты, с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены уплотняются в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом – карбены. По химическому строению асфальтены полициклические сильно конденсированные в определенной степени ароматические системы, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами. На рис. 3.7.10.2 представлена структура асфальтенов.

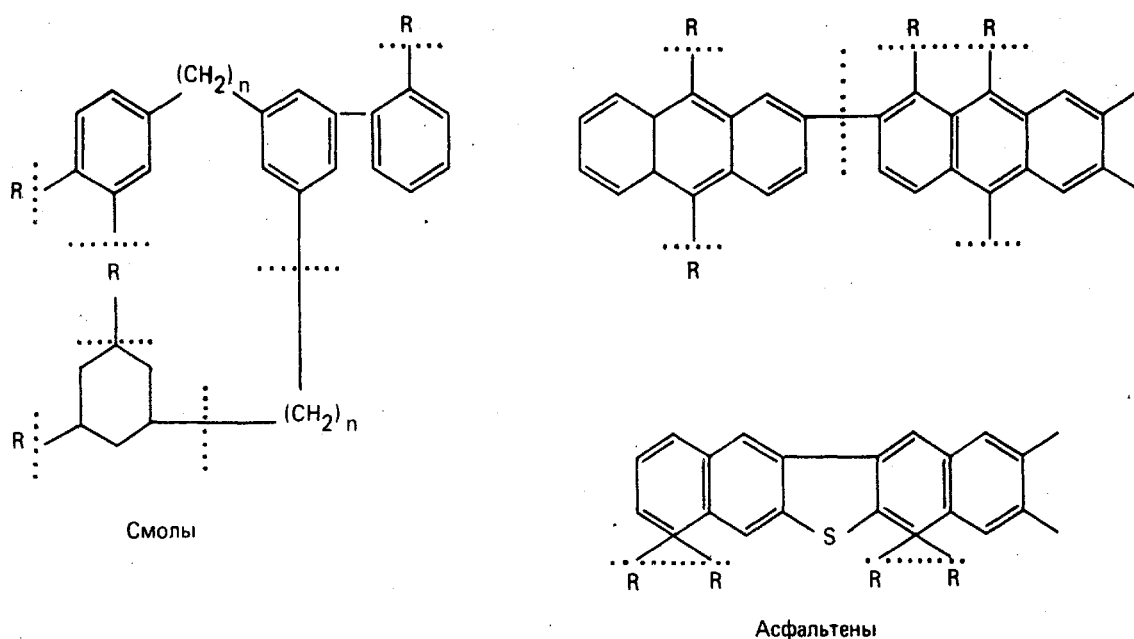


Рис. 3.7.10.2. Структура асфальтенов [36]

Как нейтральные смолы, так и асфальтены являются очень сложными смесями высокомолекулярных гетероатомных соединений. В общей формуле (без кислорода) C_nH_{2n-x} значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10...34, а в асфальтенах может достигать 100...120.

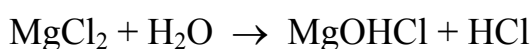
Асфальтены, карбены и карбоиды ухудшают качество смазочных масел, понижают смазывающую способность и увеличивают нагарообразование. Поэтому смолисто-асфальтеновые вещества из масел должны быть удалены. В то же время смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств. Входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие применять их в качестве дорожных покрытий, для получения гидроизоляционных материалов в строительстве, для производства кровельных изделий.

3.7.11. Неуглеродные соединения нефти [47]

Из неуглеродных соединений в нефтях содержатся в небольших количествах кальций, магний, железо, алюминий, кремний, ванадий, натрий. Эти металлы входят в состав гетероорганических соединений и солей кислых веществ нефтей. При сгорании продуктов переработки нефти они превращаются в оксиды и образуют негорючий остаток, который называют золой. Содержание золы в нефти очень мало и составляет сотые, реже десятые доли процента. Ванадий в золе преобладает. Образующийся при сгорании оксид ванадия (V) V_2O_5 является переносчиком кислорода и играет роль опасного корродирующего агента. Наиболее подвержены ванадиевой коррозии лопатки газовых турбин, поэтому топливо для газотурбинных установок должно быть очищено от соединений ванадия.

Нефть добывают всегда с подземными водами, которые называются буровыми. В буровых водах содержатся хлориды и гидрокарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Содержание в буровых водах минеральных солей колеблется от незначительного до 20%. В буровых водах содержится около 30...80 мг/дм³ иодида натрия NaI, поэтому буровые воды являются источником для получения йода.

Нефть и вода нерастворимы друг в друге. Поэтому, если при добыче не образовалась водно-нефтяная эмульсия, то отделить нефть от воды можно простым отстаиванием. Однако небольшое количество воды в нефти остается. Вместе с водой попадают и минеральные соли, что влечет за собой коррозию нефтеперегонной аппаратуры. Растворенные в воде хлориды при нагревании подвергаются гидролизу с выделением соляной кислоты:



Соляная кислота реагирует с железом нефтяной аппаратуры.

При выделении нефти в буровых скважинах она интенсивно перемешивается с буровой водой с образованием стойких нефтяных эмульсий. Эмульгированную нефть перерабатывать невозможно. Нефтяные эмульсии следует разрушать. Деэмульгация нефти производится при ее добыче прямо в скважинах или на специальных промысловых и заводских установках. Для разрушения эмульсии применяются методы: отстой с подогревом, воздействие переменного электрического поля высокого напряжения, добавление таких деэмульгаторов как кислоты, соли, щелочи, органические растворители и поверхностно-активные вещества типа натриевых солей высокомолекулярных жирных и сульфокислот, которые имеют большую поверхностную активность, чем эмульгаторы, но не создают механическую прочность адсорбционной пленке. Неуглеродными соединениями нефти являются и порфирины. Порфирины имеют сложную структуру, которая представляет собой скелет молекулы гемоглобина и хлорофилла. На рис. 3.7.11.1 представлена структура комплексов ванадия с порфиринами нефти.

Молекулы порфирина по своей природе приспособлены к выполнению окислительно-восстановительных функций. Порфирины содержатся во всех нефтях и количество их достигает 1...3 кг/т нефти. Во всех нефтях порфирины находятся в виде ванадиевых и только в некоторых случаях в виде никелевых комплексов. Извлечение порфиринов из нефтей с помощью хроматографии и других приемов имеет большой практический интерес. Соединения порфиринового ряда находят применение в качестве катализаторов химических процессов, для создания биологически активных препаратов, в полупроводниковых устройствах.

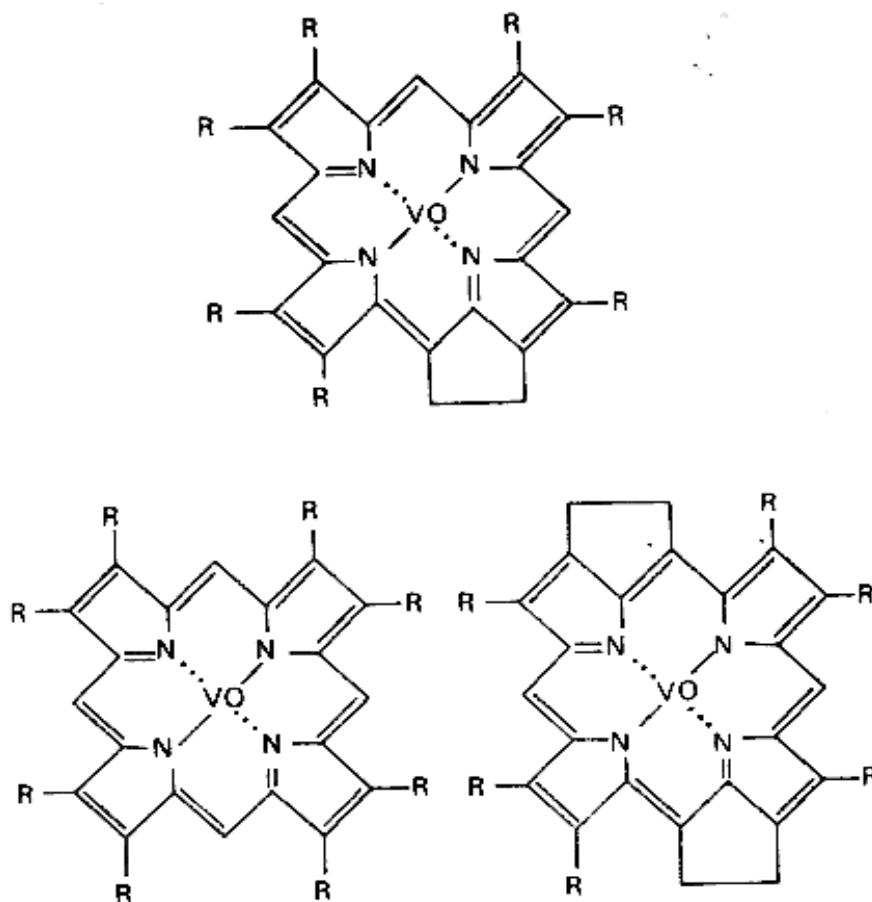


Рис. 3.7.11.1. Структура комплексов ванадия с порфиринами нефти

3.8. Физико–химические свойства нефтей [45]

Физико–химические свойства нефтей и их фракций являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а так же их сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия. Поскольку нефть и ее фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усредненные характеристики и показатели их непостоянны, как для различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей.

Плотность. Она связана с составом нефти и определяется им. Из 1000 нефтей 85% имеют плотность 0,81 – 0,90. По мере увеличения геологического возраста плотность нефти в основном уменьшается. С уменьшением глубины залегания плотность больше. Плотность нефтяных фракций зависит от их химического и фракционного состава. Фракции из парафинистых нефтей имеют меньшую плотность, чем из нефтей со значительным содержанием аренов. С ростом температуры плотность фракций повышается. Плотность

нефтяных фракций зависит от давления. Эта зависимость выражена для дистиллятных фракций более четко, чем для остаточных. До температуры 360°C изменение давления от 0,1 до 10 МПа приводит к увеличению плотности прямогонных нефтяных остатков не более чем на 2,5%.

Молекулярная масса. Используется для расчета ряда других показателей, для анализа группового состава нефтяных фракций. Нефть и нефтяные фракции состоят из соединений с разной молекулярной массой, поэтому молекулярная масса нефти и нефтяных фракций есть усредненная величина.

Молекулярная масса сырых нефтей колеблется в пределах от 220 до 300. Молекулярная масса нефтяных фракций увеличивается с повышением температуры кипения фракции. Молекулярную массу нефтяных остатков и их составных частей с большой достоверностью определить трудно, т.к. они склонны к структурообразованию и образованию устойчивых надмолекулярных структур. Молекулярные массы нефтей и нефтяных фракций определяют традиционными методами (осмометрия, вязкость, термогравиметрия).

Динамическая вязкость. Динамическая вязкость (Па·с) нефтей и нефтяных фракций связана с химическим составом и определяется силами межмолекулярного взаимодействия, с увеличением которых вязкость повышается. Наименьшей вязкостью обладают алканы, наибольшей – циклоалканы. С увеличением числа циклов в молекуле вязкость и крутизна вязкостно-температурной кривой повышаются. Увеличение числа боковых цепей в молекулах ухудшает вязкостно-температурные свойства углеводородов. Вязкость нефтяных фракций зависит от давления, повышаясь с его увеличением. При очень высоких давлениях масла приобретают пластичные свойства.

Теплопроводность. Теплопроводность (Вт/м К) нефти и ее фракций зависит от ее химического состава, температуры, давления. При одинаковом числе углеродных атомов наименьшей теплопроводностью обладают алканы, наибольшей – арены. В гомологическом ряду углеводородов теплопроводность может увеличиваться, уменьшаться или оставаться почти без изменений в зависимости от ряда.

С ростом молекулярной массы теплопроводность алканов увеличивается. Теплопроводность нормальных алканов выше, чем разветвленных. С увеличением температуры теплопроводность алканов уменьшается, но до определенного предела. Так, до 360°C теплопроводность нонана падает, а далее возрастает. С увеличением давления теплопроводность нефтяных фракций повышается, причем низкие давления влияют больше, чем высокие. Теплопроводность больше высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей и ниже для нефтей нафтенового основания.

Теплоемкость нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы массы (объема, моля) продукта на один градус. При повышении температуры теплоемкость повышается, а с увеличением плотности и утяжеления фракционного состава – понижается. Теплоемкость у алканов выше, чем у аренов. С разветвлением цепи теплоемкость уменьшается. Для жидких нефтяных фракций разность между C_p и C_v незначительна, а для паров эта разность равна R .

Теплота испарения. Определяется усредненной температурой, поскольку нефтяные фракции представляют собой непрерывно кипящие жидкости. С утяжелением фракций теплота испарения падает. В гомологическом ряду с ростом молекулярной массы и с разветвлением цепи молекулы теплота испарения уменьшается. Теплота испарения алканов меньше теплоты испарения аренов с той же молекулярной массой. Теплота испарения нефтяных фракций связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому ее можно определить как энергию, которую необходимо сообщить молекулам продукта в единице его количества для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в объеме жидкости и переноса их в паровую фазу. Для алканов с ростом длины цепи мольная энергия межмолекулярного взаимодействия в точке испарения увеличивается, а удельная массовая энергия уменьшается.

Энтальпия Н. Для нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы количества нефтепродуктов от исходной до заданной температуры.

Температурные свойства нефти и ее фракций имеют важное эксплуатационное значение. Температура вспышки характеризует пожароопасные свойства нефтепродуктов и зависит от давления паров, понижаясь с его повышением. Температура самовоспламенения всегда выше, чем температура вспышки и воспламенения. Наиболее низкую температуру самовоспламенения имеют нормальные алканы. Разветвленные алканы и арены самовоспламеняются при более высокой температуре. Низкотемпературные свойства нефтяных фракций имеют важное значение при их использовании. При понижении температуры нефтепродукты теряют подвижность из-за выделения надмолекулярных структур алканов и образования структурного каркаса, а также из-за повышения структурной вязкости. С понижением температуры из нефти выделяется вода в виде кристаллов льда. Температура помутнения и начала кристаллизации соответствует такой температуре, при которой из нефтяной фракции выделяются растворенная вода, парафины, бензол, видимые невооруженным взглядом.

Оптическая активность. Нефти в основном вращают плоскость поляризации вправо. Однако есть и левовращающиеся нефти. Оптическая активность углеводородов нефтей падает в ряду: циклоалканы полициклические – циклоалконо-арены – арены полициклические – арены моноциклические – алканы.

Электрические свойства. Диэлектрическая проницаемость нефтей различна. Она зависит от состава и степени дисперсности нефти, температуры, давления, частоты электрического поля, а также предварительной термической обработки. Алканы обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью, она повышается при переходе к аренам. Диэлектрическая проницаемость нефтяных фракций увеличивается с повышением их температуры кипения.

Нефтяные остатки содержат много гетероатомных полярных компонентов, поэтому диэлектрическая проницаемость их выше, чем у дистиллятов.

ных фракций, и увеличивается с повышением в них содержания смолисто-асфальтеновых веществ. Нефть и ее фракции являются диэлектриками, они легко электролизуются при перекачке, перемешивании, заполнении резервуаров. Возникший электрический заряд накапливается на границе раздела фаз. Явление электризации необходимо учитывать при работе с топливными фракциями, так как при разрядах электрического заряда возможен взрыв или воспламенение паровоздушной смеси над топливом.

Удельная электропроводность нефтяных фракций изменяется в широких пределах. Масляные фракции находятся между диэлектриками и полупроводниками. Масла также способны электризоваться [45].

3.9. Нефтяные дисперсные системы [45]

Нефть – это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов.

Поведение нефтей в большой степени определяется их состоянием – молекулярным или дисперсным. Нефтяная дисперсная система (НДС) имеет оптимальную структуру, которая соответствует экстремумам в изменении ее физико-химических и эксплуатационных свойств. Переход в экстремальное состояние сопровождается изменением состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки структурных единиц при соответствующем изменении межфазной энергии и поверхности раздела фаз. Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям, которые проявляются при исследовании ряда физико-химических свойств системы, в том числе и спектральных.

В сложных по составу многокомпонентных нефтяных системах происходят коллективные взаимодействия молекул. Структурным элементом нефтяных дисперсных систем принят термин «сложная структурная единица». Структурная единица представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе сложной структурной единицы различают внутреннюю область (или ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро.

Внутренняя область сложных структурных единиц представлена соответственно кристаллитом, ассоциатом или пузырьком газовой фазы. Кристаллиты карбенов, карбоидов являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов. Ядро структурной единицы асфальтенов образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности.

Надмолекулярная структура асфальтенов состоит из 5-6 слоев полиядерных двумерных пластин общей толщиной 1,6...2,0 нм. Ассоциат и пузы-

рек газовой фазы – лабильные образования, состав и размеры которых изменяются обратимо под воздействием внешних факторов. При смешении чистых компонентов происходит распад ассоциатов, характерных для данных компонентов, и образование новых, свойственных уже данной смеси. Алканциклоалканы и арены входят в состав образуемого ими ассоциата в соотношении 1/2.

В достаточно разбавленных асфальтеносодержащих системах размеры основной части диспергированных асфальтенов (70%) колеблются в интервале 0,1...1 мкм. Коллоидная структура битумов состоит из набора частиц квазисферической формы с размерами от 2,3...3,0 до 20...40 нм. Число частиц наименьшего размера на 4-6 порядков превышает число частиц больших размеров, что дает основание считать частицы с размерами 2,3...3,0 нм основными структурными элементами коллоидной структуры битумов.

Формирование сольватных слоев определенной толщины и строения вокруг надмолекулярных структур оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем. Межфазная граница становится неустойчивой при натяжении порядка 10^{-1} дин/см. Для нефтяных систем неустойчивость межфазной границы структурных единиц возрастает из-за воздействия следующих факторов:

1) Отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов. В зависимости от строения, длины цепи гомологи имеют различное поверхностное натяжение. Обладающие большей подвижностью и меньшим значением поверхностного натяжения гомологи концентрируются в межфазной области и облегчают процесс диспергирования при нагреве или действии механических напряжений.

2) Наличие в смеси естественных, а также введенных извне в систему ПАВ, приводит к их сольубилизации структурными единицами.

3) Обогащение межфазного слоя низкомолекулярным компонентом происходит из-за влияния искривления граничной поверхности раздела фаз.

Межфазная граница в нефтяных системах может быть двух типов: непроницаемой по отношению к ряду растворителей (кристаллиты карбенов и карбоидов) и частично проницаемой (ассоциаты). В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к кристаллиту, и граничный (поверхностный) слой, включающий в себя адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от объемного слоя. В нефтяных смесях с дисперсной фазой в виде ассоциатов следует считать, что сольватный слой на границе раздела фаз возникает как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии ее компонентов, что обусловлено их различной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Образование межфазных слоев в асфальтеносодержащих системах определяется природой и адсорбционными свойствами асфальтенов. Все асфальтены обладают низкой адсорбционной активностью по отношению к алканам. С увеличением степени ароматичности асфальтенов повышается их адсорбционная способность к аренам и гетероциклическим соеди-

нениям. Теплота сорбции аренов асфальтенами вторичного происхождения значительно превышает соответствующую величину для нативных асфальтенов.

Поверхность асфальтенов независимо от их природы энергетически неоднородна, мозаична. В отличие от поверхности асфальтенов вторичного происхождения, характеризующейся преобладанием лиофобных участков, поверхность нативных асфальтенов менее лиофобна, что существенно влияет на структуру образуемых вокруг асфальтеновых частиц сольватных слоев. Толщина поверхностного слоя в битумах может меняться от 10 до 15 мкм при увеличении их прочности.

Характеристики поверхностного слоя в битумах зависят от полярности образующих его компонентов. Асфальтены из битумов переходят в адсорбционный слой, что приводит к изменению его свойств и поверхностных слоев, прилегающих к адсорбционному. Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приводится в табл. 3.9.1.

Таблица 3.9.1

Типы нефтяных дисперсных систем (НДС)

Агрегатное состояние		Тип дисперсных систем	Примеры
Дисперсной фазы	Дисперсионной среды		
газ	газ	гомофазные системы	Природные, попутные газы
жидкость	газ	аэрозоль	Взвесь в воздухе капель бензола, фенола
твердое	газ	аэрозоль	Дымовые газы из труб
газ	жидкость	газовая эмульсия	Жидкие НДС, подвергаемые нагреванию или барботажу
жидкость	жидкость	жидкостная эмульсия	Вода в нефти, нефть в воде, масла, топлива
твердое	жидкость	золи, суспензии, гели	Нефтяные остатки
газ	твердое тело	отвержденные пены	Нефтяной кокс, технический углерод
жидкость	твердое тело	твердые эмульсии	Нефтяной кокс
твердое тело	твердое тело	твердые НДС	Смесь углерода, анизотропной структуры и изотропной структуры в нефтяных коксах

Наиболее распространены в практике нефтепереработки дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Наименьшим временем жизни характеризуется газовая эмульсия, неустойчивость которой связана с достижением критических значений толщины сольватных слоев. Ассоциаты различного строения являются структурными элементами алканосодержащих дисперсий, топливных и масляных фракций, нефтяных остатков. Наибольшее значение имеют алканосодержащие дисперсии. Высокомолекулярные нормальные алканы в обычных условиях, начиная с гексадекана и выше, представляют собой твердые вещества.

По мере понижения температуры из нефти выделяются кристаллы алкана. Благодаря действию адсорбционных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг надмолекулярных структур и образует сольватные оболочки различной толщины. Сцепление кристаллов приводит к возникновению пространственной гелеобразной структуры, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды, при этом система в целом приобретает структурную прочность. Установлено стабилизирующее действие смолисто-асфальтовых веществ на устойчивость дисперсий алканов.

Первыми подверглись изучению остаточных фракций нефти – битумы как коллоидно-дисперсные системы. Коллоидную природу битумов установил в 1923 г. Неллештейн, который наблюдал эффект Тиндаля – броуновское движение суспендированных частиц в бензольных растворах битумов. На битумных частицах обнаружен электрический заряд. Масляные фракции являются дисперсными системами аренов в циклоалкановых дисперсионных средах, причем в маслах различного уровня вязкости (дистиллятных, остаточных, компаундированных) образуются ассоциаты различного строения. Арены в растворах образуют ассоциаты, состав и устойчивость которых зависят от химического строения взаимодействующих молекул, а бензольное кольцо является специфическим центром межмолекулярного взаимодействия. Работавшее масло – ультрагрубодисперсная система, особая сложность которой состоит в том, что она содержит одновременно частицы в твердом, жидком и газообразном состояниях, а жидкие и газообразные примеси могут периодически по мере изменения внешних условий переходить из растворимого состояния в нерастворимое и обратно.

Коллоидно-химические процессы образования эмульсий в многокомпонентных нефтяных системах с ограниченно растворяющимися компонентами мало изучены. Самопроизвольно образующиеся обратимые эмульсии существуют в определенном интервале концентраций и температур, вне которого они разрушаются с образованием двух макрофаз или являются гомогенной системой. Дистиллятное нефтяное сырье, подвергаемое очистке селективными растворителями, в предкритической области следует рассматривать как жидкую эмульсию, нарушение агрегативной устойчивости – разделение на рафинатный и экстрактный растворы – происходит при критической температуре.

3.10. Выделение и разделение нефтяных компонентов [45]

Для разделения и выделения нефтяных компонентов используются различные физические и в меньшей степени химические методы. Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов. Физические методы основаны на различии их концентраций в сосуществующих фазах – достигаются благодаря сообщению системе энергии (это простые физические методы разделения). Сложные физические методы разделения основаны на применении дополнительных разделяющих агентов (селективных растворителей, адсорбентов – твердых веществ, концентрирующих на своей поверхности молекулы и ионы других веществ), которые увеличивают различие составов фаз. Жидкие компоненты смеси обладают разной способностью к испарению. При нагревании нефти первым испаряется самый легколетучий компонент. Это приводит к изменению состава как пара, так и жидкости.

Перегонка и ректификация. Перегонка нефтяных фракций основана на различии между составом пара и жидкости. Одним из видов перегонки является перегонка в равновесии, которая основана на том, что испаряют часть жидкости, оставляя пар в соприкосновении с жидкой смесью, а затем его конденсируют. Ректификация или фракционированная перегонка представляет собой последовательные процессы испарения и конденсации, которые протекают в ректификационных колоннах. Используются различные виды перегонки и ректификации при атмосферном давлении и под вакуумом. Ректификация применяется для разделения нефти на фракции и для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновой фракции. При этом используется ректификация при различных давлениях – для разделения узко кипящих алкано-циклоалкановых фракций.

Ректификация при пониженном давлении эффективна для отделения цикло-алканов от n-алканов, моно- и диметилалканов, особенно в сочетании с последующей азеотропной ректификацией. Вакуумная перегонка и ректификация применяется для выделения из нефти керосино-газойлевых фракций 200-300°C. Выделение высококипящих масляных фракций проводят с помощью молекулярной дистилляции. Процесс протекает в глубоком вакууме при остаточном давлении $<0,1$ Па и при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации (10...30 мм), меньшем, чем длина свободного пробега молекул. Используется также перегонка с водяным паром. Используется азеотропная ректификация. Полярные растворители образуют азеотропные смеси (смеси, у которых состав пара и жидкости одинаков) с насыщенными углеводородами и в результате повышают их летучесть по отношению к аренам. Азеотропная ректификация позволяет разделять и смеси аренов.

Образование азеотропа (неразделяемой смеси) тем более вероятно, чем более неидеальна система углеводород-растворитель, и чем ближе давления насыщенного пара компонентов. Степень неидеальности систем, состоящих

из полярного растворителя и углеводородов различных гомологических рядов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекулах), изменяется в следующем ряду углеводородов: алканы > циклоалканы > алкены > алкадиены > алкины > алкилбензолы > алкилнафталины. В этой же последовательности при переходе от алканов к аренам возрастают значения силовых полей и параметров растворимости молекул углеводородов, а также силы притяжения к молекулам полярных растворителей. Азеотропная ректификация с метанолом используется для выделения аренов C_8 из соответствующей фракции катализата риформинга. В табл. 3.10.1. представлены углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти.

Таблица 3.10.1

Углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти

Фракции	Плотность, г/см ³	Диапазон температур кипения, °С	Массовая доля из нефти Западной Сибири, %	Области применения
Газовая $C_1 - C_5$	-	160-30	1-2	Топливо, получение H_2
Бензин $C_5 - C_{12}$	0,7-0,78	35-180	18	Моторное топливо
Керосин $C_{10} - C_{16}$	0,75-0,84	160-250	18	Топливо, растворитель
Дизельное топливо $C_{12} - C_{18}$	0,8-0,86	200-360	20	Топливо
Нефтяные масла C_{16} и выше	0,85 и выше	350-600	22	Смазка, электроизоляция, консервация механизмов
Парафин $C_{20} - C_{25}$	0,88-0,92	40-65 (плавление)	22	Пропитка бумаги, дерева, ткани, изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон C_{35} и выше	0,95-1,0	вязкая масса	20	Для получения смазок, битума и нефтяного кокса

Экстракция и экстрактивная ректификация. Экстракция применяется для разделения углеводородов нефти, различающихся значениями силовых

полей молекул. Экстрагенты характеризуются тремя параметрами: групповой избирательностью, избирательностью по молекулярным массам и растворяющей способностью. Хороший экстрагент должен сочетать высокие групповую избирательность и растворяющую способность при низкой избирательности по молекулярным массам. Последнее особенно важно при экстрагировании углеводов из широких нефтяных фракций.

Экстракция используется в нефтепереработке и нефтехимии. Этим методом выделяют бензол, толуол, ксилолы из катализаторов риформинга бензиновых фракций, проводят очистку масляных фракций, деароматизацию реактивных топлив, выделения сульфидов.

Адсорбционная хроматография. Это основной метод отделения аренов от алканов и циклоалканов, разделения моно- и полициклических углеводов. Используется жидкостная колоночная хроматография. Используя в качестве адсорбента силикагель, метод используется для удаления аренов из бензиновой и керосиновой фракций, а также для масляных фракций и гудронов. В качестве растворителей и десорбентов используются петролейный эфир или изопентан, гептан, изооктан, а смолы десорбируют метилэтилкетон или ацетоном.

Для разделения бензина и газойлевой фракции нефти используются полярные и неполярные адсорбенты – силикагель, Al_2O_3 , MgO , активный уголь. Снижение сорбируемости углеводов на силикагеле происходит в ряду: поли- и бициклические арены > арены с одним ароматическим кольцом >> циклоалканы и алканы. Адсорбируемость нормальных алканов уменьшается с увеличением в молекуле числа атомов углерода; циклопентан и алкилциклопентаны сорбируются более прочно, чем циклогексан и алкилциклогексаны; нормальные алканы сорбируются более прочно, чем разветвленные.

Термодиффузия. Сущность ее состоит в том, что при наличии температурного градиента и смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает градиент концентраций. Явление было открыто Людвигом в 1856г. Клаузиус и Диккель в 1938 г. изобрели термодиффузионную колонну, и метод стал использоваться для разделения газовых и жидких смесей, в том числе нефтяных фракций. Процесс термодиффузионного разделения протекает в соответствии со следующими закономерностями:

а) к холодной стенке движется углеводород с наибольшим числом углеродных атомов и с наибольшей температурой кипения;

б) при одинаковой температуре кипения к холодной стенке направляется компонент с наименьшим молярным объемом;

в) при одинаковых молярных объемах и температурах кипения к холодной стенке движется компонент с наименьшей поверхностью.

Термодиффузия позволяет разделять смеси алкано-циклоалканов, дифференцировать молекулы углеводов по числу циклов.

Диффузия через мембраны. Разделение нефтяных смесей основано на различии в форме молекул разделяемых компонентов и их растворимости в материале полимерной мембраны. Чем меньше поперечное сечение молекул, тем выше скорость диффузии. На различии растворимостей углеводов в

материале мембраны основано разделение алканов и аренов. Мембрана может быть изготовлена из винилиденфторида. Роль пластификаторов полимерной пленки могут выполнять такие селективные растворители как диметилформамид или диметилсульфоксид. Скорость диффузии обратно пропорциональна толщине мембраны, поэтому для обеспечения высокой производительности используют тонкие пленки (0,01-0,1 мм), толщина которых определяется механической прочностью материала. Для разделения углеводородных смесей используются и жидкие мембраны, образованные водными растворами ПАВ. Арены избирательно проникают через пленку и концентрируются в растворителе, а насыщенные углеводороды остаются в водной эмульсии.

Кристаллизация и экстрактивная кристаллизация. Применяется для выделения из нефтяных фракций индивидуальных углеводородов или групп углеводородов (например, нормальных алканов), имеющих наиболее высокие температуры кристаллизации. Температура кристаллизации зависит от размеров молекул и, в большей степени, от симметрии молекул углеводородов. Так, температура кристаллизации нормальных алканов повышается с увеличением их молекулярной массы и, начиная с гептодекана ($t_{кр} = 22,5^{\circ}\text{C}$) – это твердые вещества при комнатной температуре.

При выделении индивидуальных углеводородов используется и экстрактивная кристаллизация. В основном экстрактивная кристаллизация используется для депарафинизации масляных фракций. Растворитель выполняет несколько функций: экстрагирует низкоплавкие компоненты смеси, обеспечивает существование жидкой фазы при температуре ниже температуры кристаллизации, снижает вязкость маточного раствора, что позволяет полнее удалить жидкую фазу. Растворитель должен быть селективным, то есть должен иметь низкую растворяющую способность по отношению к алканам и высокую – к остальным компонентам масляной фракции. В качестве растворителей используют смеси кетонов (метилэтилкетона и ацетона) с аренами, например, толуолом, добавление которого повышает растворимость масляных компонентов и выход очищенного масла. Более высокую селективность обеспечивает смесь пропилена с ацетоном.

Образование аддуктов и комплексов. Существуют три типа молекулярных соединений:

1-ый – комплексы образуются в результате притяжения молекул, например, твердые молекулярные соединения пикриновой кислоты с некоторыми ароматическими углеводородами;

2-ой – комплексы туннельного типа с полостями в кристаллической решетке в виде каналов, например, комплексы мочевины с нормальными алканами;

3-ий – клатратные соединения с полостями в кристаллической решетке в виде клеток, например, твердые молекулярные соединения с бензолом, образуемые комплексом цианида никеля с аммиаком $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$.

Для образования молекулярных соединений 1-го типа важна химическая природа взаимодействующих молекул, возможность сильного электронного

донорно-акцепторного взаимодействия между ними. При образовании комплексов 2-го и 3-го типов, называемых соединениями включения, важна природа каркаса, образуемого молекулами «хозяина», а также размеры и форма молекул включаемого компонента – «гостя».

Известно, что пикриновая кислота образует твердые комплексы с нафталиновыми и другими конденсированными углеводородами. Таким способом (пикратным методом) из румынской нефти были выделены нафталин и 2-метилнафталин. Пикратным методом из грозненской нефти были выделены 2-метилнафталин, 1,2,7-триметилнафталин и 1,2,5,6-тетраметилнафталин. Комплексы нафталиновых углеводородов с пикриновой кислотой образуются при нагревании и выделяются вымораживанием.

Углеводороды фенантренового ряда были выделены из нефтяных фракций в виде аддуктов с малеиновым ангидридом. В присутствии антраценов образуются смеси аддуктов обоих типов углеводородов. Но выход аддуктов с малеиновым ангидридом составляет всего 20...40%.

Ряд гомологов бензола образует стабильные комплексы с гексафторбензолом. Изомеры ксилола разделяются кристаллизацией в присутствии гексафтор-бензола, образующего наиболее стабильный комплекс с м-ксилолом. Выделение м-ксилола из смеси аренов C_8 возможно с использованием комплексообразования с борфтористоводородной кислотой $H[BF_4]$.

Для образования комплексов с аренами могут использоваться и неорганические акцепторы, например, $AlCl_3$ или $AlBr_3$. Алканы и их производные образуют клатратные соединения с мочевиной, а изоалканы, циклоалканы и алканы $> C_{16}$ – с тиомочевиной. Бензол, тиофен, фуран, пиррол, анилин, фенол образуют клатраты с цианидаммин никеля (диаметр клетки 0,72 нм).

Наибольшее значение для разделения углеводородов и анализа нефтяных фракций имеет комплексообразование с мочевиной и тиомочевиной. Мочевина применяется для выделения ундекана из фракции 177-200°C, нормальных алканов $C_{13} - C_{17}$ из деароматизированной фракции 230-300°C, из масляной фракции нефти Понка. Изучалась структура комплексов нормальных алканов с мочевиной. Водородные связи соединяют молекулы мочевины в спирали, образующие стенки гексагональных каналов, в центре которых располагаются молекулы углеводородов. Образование комплекса сопровождается изменением кристаллической структуры с тетрагональной в гексагональную, при этом происходит укорочение одной из водородных N-H...-O.

Потенциальная энергия клатратной системы понижается по сравнению с исходным состоянием, плотность упаковки в клатратах выше: так, объем ячейки $12CO(NH_2)_2 C_{16}H_{34}$ составляет 1,29 нм³, а суммарный объем соответствующего числа исходных молекул в кристаллах 1,322 нм³. Гостевая структура – молекулы нормальных алканов в клатратах мочевины имеют конфигурацию вытянутого плоского зигзага.

Чем больше углеродных атомов содержится в молекуле алкана, тем стабильнее комплекс. При удлинении молекул нормальных алканов (после C_{14}) стабильность клатратов продолжает возрастать, и температура их разложения может превышать температуру плавления обоих компонентов.

Комплексообразование ускоряется в присутствии растворителей – активаторов – воды, низших спиртов, кетонов, нитроалканов, нитрилов. Разделение углеводородов долинской нефти производится методами комплексообразования с мочевиной и тиомочевиной. При обработке мочевиной происходит депарафинизация всех фракций нефти, как керосино-газойлевых, так и масляных. Комплексообразованием со смесью равных количеств мочевины и тиомочевины из сырой долинской нефти были выделены твердые углеводороды. Массовое содержание выделенных нормальных алканов составляет 92,1%. С тиомочевиной комплекс образуют преимущественно цикло- и изоалканы, их суммарная массовая доля в выделенном образце составляет 67,4%.

С помощью тиокарбамидного метода из фракции 200-500°С выделялись как регулярные изопреноиды $C_{13} - C_{40}$, так и нерегулярные углеводороды $C_{20} - C_{40}$, например, 2,6,10,15-тетраметил или 2,6,10,15,19-пентаметилалканы. С помощью тиомочевины из нефти удаляется адамантан. Наличие в удаляемых из нефти углеводородах одной этильной, винильной или этилиденовой группы понижает устойчивость комплексов с тиомочевиной.

3.11. Методы выделения и разделения неуглеводородных компонентов [45]

Наиболее сернистые нефти сосредоточены на Ближнем Востоке и в Латинской Америке. В России это нефти Башкирии. Все сернистые и высокосернистые нефти одновременно и высокосмолистые. По мере увеличения содержания серы наблюдается рост коксуемости, плотности нефти, содержания металлов (особенно ванадия и никеля). Переработка этих нефтей из-за необходимости обессеривания связана со значительными затратами, большим расходом водорода. Смолисто-асфальтеновые вещества в сернистых и высокосернистых нефтях скорее других компонентов подвержены коксованию и отлагаются на внутренней поверхности труб печного и теплообменного оборудования. Смолисто-асфальтеновые вещества, оставаясь в нефтепродуктах, ухудшают их эксплуатационные свойства, вызывая нагары в камерах сгорания и пригар поршневых колец, закупорку топливпроводов, фильтров и форсунок ДВС.

При наличии асфальтенов в нефти скорость гидрирования снижается в 2-4 раза, многократно увеличивается скорость дезактивации катализатора, усложняется оформление процессов. Наличие в нефти тяжелых металлов (ванадия) и остатков натриевых солей ведет к быстрому и необратимому выходу из строя катализаторов в результате закупорки устьев пор.

Методы выделения из нефтяных фракций сероорганических соединений основаны на регулировании межмолекулярных взаимодействий (перегонка, ректификация, экстракция, адсорбционная хроматография, солеобразование и комплексообразование). В качестве экстрагентов используется анилин, сернистый ангидрид, фурфуроловый спирт, уксусный ангидрид. Однако эти

экстрагенты недостаточно селективны по отношению к серосодержащим соединениям. Высокой селективностью обладает процесс сернокислотной экстракции сульфидов, позволяющий получать одновременно сульфиды и очищенные нефтяные фракции. Серная кислота играет роль не сульфорирующего или окисляющего агента, а селективного растворителя нефтяных сульфатов. Сернокислотной экстракцией извлекается 90-95% сульфидов.

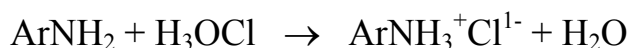
Адсорбционная хроматография позволяет отделить более полярные гетероатомные соединения и арены от менее полярных алканов и циклоалканов, осуществить первичное концентрирование сероорганических соединений нефтяных фракций. Хроматографическое разделение нефтяных фракций осуществляется в адсорбционных колонках, заполненных силикагелем или Al_2O_3 при соотношении объемов адсорбента и фракции от 10 : 1 до 1 : 10. Возможность разделения обусловлена различием энергии адсорбции, например на Al_2O_3 : алканов – 0,084; аренов – 0,25...0,50; сульфидов – 3,18...5,53; эфиров – 7,41; кетонов – 14; сульфоксидов – 16,7; ароматических аминов – 18,4; фенолов – 31; ароматических кислот – 79,6 кДж/моль.

Гетероатомные соединения десорбируют однократной или последовательной промывкой бензолом, CH_3OH , ацетоном, CH_3COOH или смесью десорбентов. Сульфиды количественно выделяются хроматографически из смесей с углеводородами и другими гетероатомными соединениями после их селективного превращения в сульфоксиды или сульфоны.

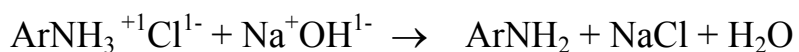
Идентификация индивидуальных сероорганических соединений нефтяных фракций возможна с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ). В узких фракциях бензина ромашкинской нефти с помощью ГЖХ было идентифицировано 19 сероорганических соединений – тиолы, тиофен, метил-, этил- и диметилтиофены, сульфиды с температурами кипения от 34,7 до 136,7°C.

Нефтяные сульфиды легких фракций нефти могут быть выделены, очищены и разделены с помощью комплексообразования. Комплексообразованием с $TiCl_4$ из фракции 140...240°C нефти Западной Сибири выделены циклические сульфиды без заместителей в α -положении, тиофены и некоторые арены.

Выделение и разделение азотсодержащих соединений осуществляется с помощью методов, основанных на межмолекулярных взаимодействиях. Азотсодержащие соединения делятся на нейтральные и основные. Они содержатся в нефтях в значительно меньших количествах, чем серосодержащие соединения, поэтому выделять их из нефтей сложнее. Экстракция азотсодержащих соединений основана на их свойстве реагировать с разбавленными кислотами, давая соли:



При взаимодействии со щелочью регенерируется исходное состояние:



Производные пиридина и анилина извлекаются из фракции 150-180°C обработкой 1Н раствором HCl при отношении сырья к кислоте 3 : 1 и 50°C в течение 0,5 часа. При хроматографическом разделении нефтяных фракций азотсодержащие соединения элюируются в смеси с аренами и десорбируются в составе адсорбционных смол вместе с серо- и кислородсодержащими соединениями. Азотсодержащие соединения нейтрального и основного характера выделяются совместно. Хроматографией на силикагеле были получены 72...87% концентраты азотсодержащих соединений.

В фенольных экстрактах фракции 350...450°C волгоуральских нефтей были обнаружены алкикарбазолы с 2-4 метильными или этильными заместителями. Азотсодержащие соединения нефтей за счет неподеленных пар электронов азота способны образовывать донорно-акцепторные связи и комплексные соединения с галогенами, солями металлов: ртути, Zn, Sn, Cr (III), Co (II) и др., с карбонилами железа. Для предварительной очистки нефтей от азотсодержащих соединений эффективен метод комплексообразования с TiCl_4 .

Кислородсодержащие соединения (КСС). Проблема выделения КСС из нефтяных фракций наиболее полно разработана для соединений кислого характера (кислот, фенолов), но недостаточно – для нейтральных соединений (пероксидов, спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов и полигетероатомных соединений). Нейтральные соединения выделяются из смеси с углеводородами хроматографически, однако с КСС попадают и серо- и азотсодержащие соединения.

Нефтяные кислоты и фенолы. Нефтяные кислоты представляют собой соединения алифатического, алициклического, ароматического и смешанного строения, различающиеся молекулярными массами и химической активностью. В промышленности для очистки топливных фракций нефти применяется щелочное выделение кислот. Нефтяные кислоты выделяются также омылением, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом. Из тяжелых фракций нефти с пределами перегонки 300...400°C кислоты выделяются обработкой TiCl_4 в среде инертного сухого газа. Фенольные экстракты выделяются из нефтей 2%-м раствором КОН в 50%-м этаноле.

Нейтральные соединения и кислоты отделяли хроматографически на силикагеле. Нейтральные кислородсодержащие соединения (НКСС) нефтей, особенно высококипящих фракций, не обладают четко выраженными различиями химической активности, поэтому существующие методы их выделения и разделения трудоемки и многостадийны.

Для выделения НКСС и средне- и высокосернистых фракций предпочтительно используется сернокислотная экстракция 86%-ной H_2SO_4 при объемном соотношении фаз кислота: сырье от 1 : 10 до 1 : 5. Обработкой TiCl_4 фракции 300...350°C, 300...400°C смеси тюменских нефтей получают концентрат кислот, кетонов, спиртов и гетероатомных соединений других классов с выходом до 2% от сырья.

Выделение смолисто-асфальтовых веществ (САВ). САВ – гетероатомные соединения (высокомолекулярные), включающие нефтяные смолы и асфальтены. Смолы – темноокрашенные, различающиеся по консистенции (от пластичной до твердой), молекулярной массе, содержанию микроэлементов и гетероатомов вещества.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, представляющие собой твердые продукты от черно-бурого до черного цвета. Существующие методы выделения САВ из нефтей и нефтепродуктов делятся на сольвентные, адсорбционные, термокаталитические и химические.

Сольвентные методы. Эти методы часто применяются для выделения смолисто-асфальтовых веществ из нефти, предусматривают разделение тяжелых нефтяных остатков на асфальтены и мальтены. Они основаны на том, что в присутствии избытка низкомолекулярных алканов или других осадителей, по отношению к которым асфальтены лиофобны, они коагулируют, увлекая с собой в виде сольватных слоев надмолекулярных структур некоторую часть смолистых продуктов.

Трудность сольвентного метода выделения заключается в том, что асфальтены приходится выделять из многокомпонентных систем, содержащих бесконечное разнообразие близких по химической природе веществ. Асфальтены образуют со смолами надмолекулярные структуры и совместно осаждаются. Четкость разделения их зависит от таких факторов, как подготовка образцов, природа растворителя, его количество, соотношение смол и асфальтенов в исходной фракции нефти, агрегативная устойчивость надмолекулярных структур, число ступеней экстракции или коагуляции, температуры.

Асфальтены в нефтях и нефтяных остатках находятся либо в коллоидно-диспергированном состоянии, либо образуют истинные растворы. Растворимость асфальтенов в сольвентах различной химической природы зависит от их молекулярной массы, плотности, конденсированности структуры. Эффективность выделения асфальтенов в значительной степени зависит от адсорбционных свойств асфальтенов.

Полнее отделяются асфальтены от смол у нефтей парафино-нафтенового основания, трудней – у нефтей ароматического основания. Легче и полнее отделяются асфальтены от смол из нефтяных остатков, полученных при первичной переработке нефти. Природа растворителя оказывает влияние на чистоту отделения асфальтенов, а также количество выделившихся смол и асфальтенов. Для углеводородных растворителей наблюдается зависимость количества и природы выделившегося остатка от длины цепи используемого углеводорода. Пропаном осаждаются смесь асфальтенов, полярных аренов и цикло-алканоаренов. Пентан осаждают смесь асфальтенов и полярных соединений ароматического характера. Гептан осаждают преимущественно асфальтены.

Большое значение имеет также кратность отношения растворителя к навеске разделяемого продукта. Увеличение отношения растворитель:образец наиболее значительно только на начальной стадии от 1 до 25. Температура

осаждения заметно сказывается на количестве и качестве осадка. Пропановая деасфальтизация – одна из основных стадий производства высоковязких остаточных масел. Осуществляется она при 70...80°C, давлении 3,5 МПа с кратностью растворителя к сырью 8 : 1. Выход деасфальтизата составляет от 20 до 35%. Но пропановая деасфальтизация мало селективна. Использование пропана с бутаном или бутана повысило селективность, и выход деасфальтизата составил 65...80% на гудрон или 30...40% на нефть. Образуется при этом также асфальт.

Деасфальтизация бензином более селективна, чем пропановая, осуществляется при меньших энергетических затратах и идет по непрерывной схеме. Выход деасфальтизата составляет 80...85%. Основные продукты бензиновой деасфальтизации – деасфальтизаты, асфальтеновые концентраты (асфальтиты) и нефтяные смолы. Асфальтиты – ценное химическое сырье.

Адсорбционные методы. Обессмоливание гудронов производят адсорбционной очисткой движущимся адсорбентом. В качестве адсорбентов применяются гранулированная сажа, гранулированный шлам от производства алюминия, активные угли. Для глубокой деметаллизации и деасфальтизации нефтяное сырье рекомендуется пропускать через стационарный слой адсорбента при 200...500°C и давлении 300 МПа и при 300...800°C и 0,2...3 МПа.

Термокаталитическая деасфальтизация. Метод предусматривает осаждение смолисто-асфальтеновых веществ под давлением в присутствии катализатора и водорода. При этом концентраты асфальтенов отделяются фильтрованием, центрифугированием или отстаиванием.

Химические методы. Эти методы основаны на обработке нефти и нефтепродуктов минеральными кислотами: HCl, хлорсульфоновой, HNO₃, H₃PO₄, H₂S, расплавами гидроксидов щелочных металлов, NH₄OH и др. Недостаток методов – высокая агрессивность реагентов, химическое взаимодействие со смолисто-асфальтеновыми веществами и невозможность их повторного использования.

Смолисто-асфальтеновые вещества выделяют также хлоридами металлов. Асфальтены активно комплексуются в углеводородной среде с хлоридами металлов, которые по эффективности осаждения располагаются в ряд: TiBr₄ > TiCl₄ > SnBr₄ > SbCl₅ > SnCl₄ > FeCl₃ > SbCl₃. При 20°C удается выделить до 100% асфальтенов и 70% смол. Асфальтены образуют устойчивые, нерастворимые в углеводородной среде комплексы. Комплексообразование протекает главным образом за счет основного азота, происходит с высокой скоростью и не зависит от температуры.

Асфальтены, нефтяные тяжелые остатки, битум подвергают дальнейшему разделению на низкомолекулярные вещества. На рис. 3.11.1, 3.11.2 и 3.11.3 представлены схемы разделения этих веществ.

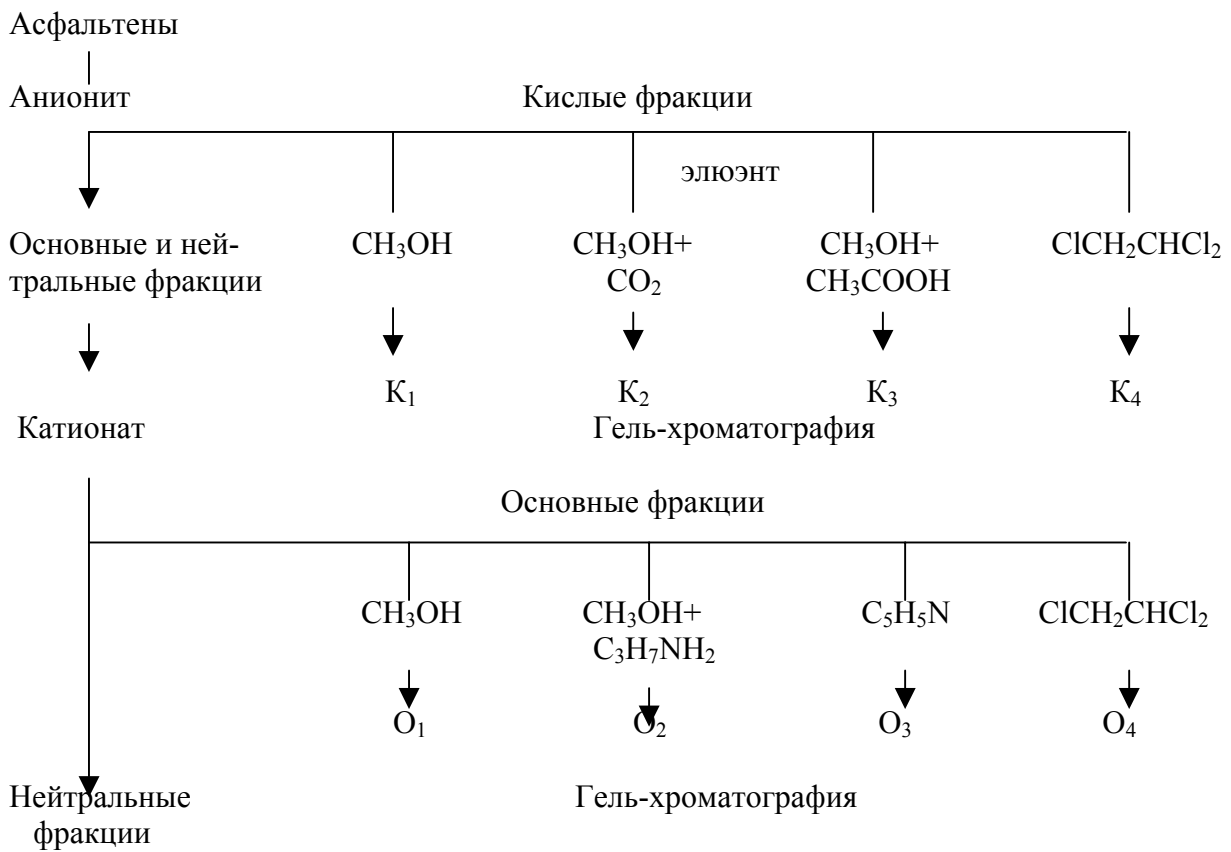


Рис.3.11.1. Разделение асфальтенов на ионитах и адсорбентах [20]

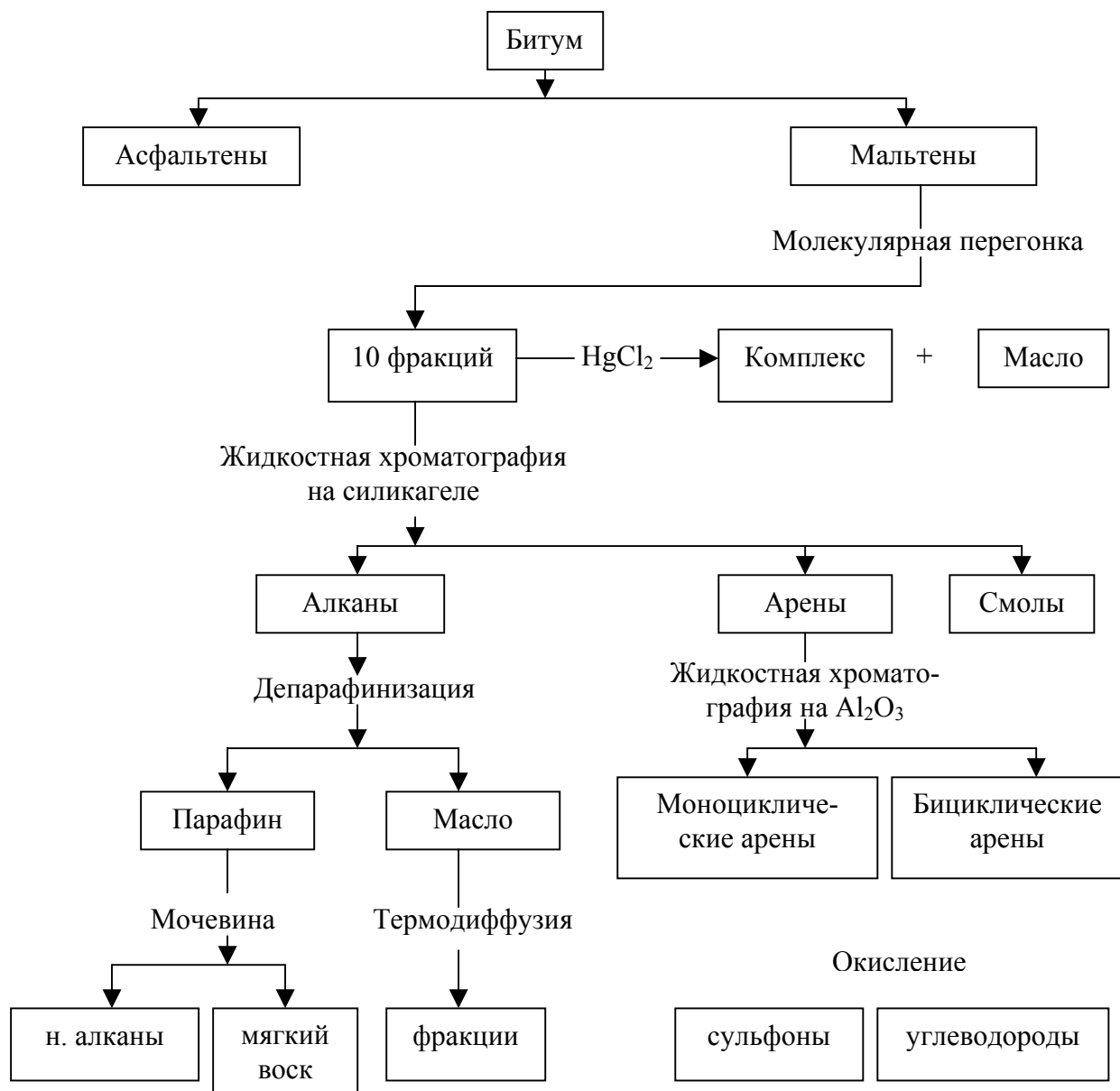
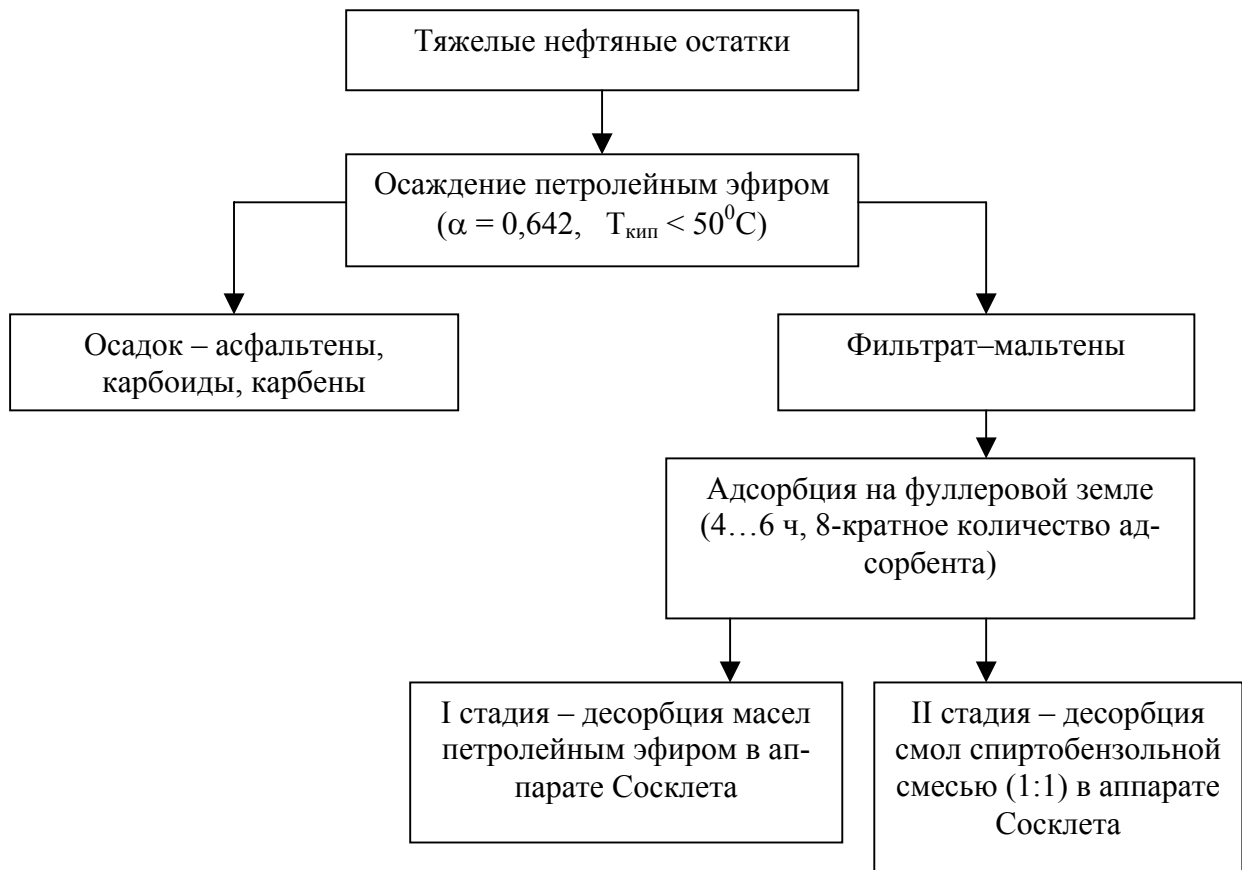


Рис. 3.11.2. Разделение смолисто-асфальтеновых веществ по О'Доннелу [45]



3.11.3. Разделение смолисто-асфальтеновых веществ по Маркуссону [45]

3.12. Жидкое топливо, получаемое из нефтей [48]

Жидкое топливо, образующееся при перегонке нефти, в зависимости от температуры перегонки делится на следующие фракции: бензиновая (C_4-C_{12}) с температурой перегонки до $200...225^{\circ}C$; керосиновая (C_9-C_{16}) с температурой перегонки $140...300^{\circ}C$; дизельная ($C_{15}-C_{25}$) с температурой перегонки $190...350^{\circ}C$; соляровая ($C_{20}-C_{70}$) – $300...400^{\circ}C$; мазутная ($> C_{70}$) – свыше $350^{\circ}C$. Бензиновые, керосиновые, дизельные и соляровые фракции являются светлыми нефтепродуктами и называются дистиллятным топливом. Из дистиллятных фракций нефти получают также печное бытовое топливо (ТПБ).

Нефтяное дистиллятное топливо делится на следующие группы [48]:

- а) карбюраторное топливо;
- б) дизельное топливо;
- в) топливо для воздушно-реактивных двигателей;
- г) котельное топливо.

3.12.1. Карбюраторное топливо [48]

Карбюраторное топливо – это все сорта топлив, предназначенных для двигателей с зажиганием от искры, а именно: авиационные бензины, автомобильные бензины, тракторный лигроин и тракторный керосин. К карбюраторным топливам предъявляются следующие требования:

1) топливо должно обеспечивать работу двигателя на всех режимах без детонации. Главным показателем для всех карбюраторных топлив является октановое число, а для авиационных бензинов и сортность, характеризующая детонационную стойкость бензина при работе на богатых смесях. Для увеличения детонационной стойкости к авиабензинам и к некоторым автобензинам добавляется в определенном количестве антидетонатор – этиловая жидкость тетраэтилсвинец. Поэтому содержание тетраэтилсвинца (ТЭЦ) $Pb(C_2H_5)_4$ в граммах на 1 кг топлива нормируется и контролируется;

2) фракционный состав топлива должен обеспечивать легкий запуск двигателя и хорошую испаряемость горючего;

3) топливо не должно образовывать газовых пробок в топливоподающей системе авиационных и автомобильных двигателей;

4) топливо должно быть химически стабильным и не содержать смол. Химическая стабильность топлив характеризуется длительностью индукционного периода окисления и содержанием фактических смол. Для некоторых бензинов установлена предельная величина иодного числа. Для этилированных авиационных бензинов контролируется так называемый «период стабильности», который характеризует устойчивость добавленного к бензину $Pb(C_2H_5)_4$ в условиях ускоренного окисления;

5) топливо должно быть нейтральным, не вызывать коррозии деталей двигателя и не содержать активных сернистых соединений. Для карбюраторных топлив введены следующие показатели: кислотность, общее содержание серы, содержание водорастворимых кислот и щелочей;

6) авиационные топлива не должны застывать и выделять кристаллы при низких температурах (до $-60^\circ C$). Выделение кристаллов углеводов или воды очень опасно, так как это может вызвать засорение топливоподающей системы;

7) все карбюраторные топлива не должны содержать воды и механических примесей.

3.12.2. Дизельное топливо [48]

Это топливо предназначено для быстроходных и тихоходных двигателей с воспламенением от сжатия. Для быстроходных двигателей этого типа применяется дистиллятное топливо широкого фракционного состава – керосиногазойлевые фракции. Дизельное топливо делится на две подгруппы: топливо дизельное автотракторное и топливо для быстроходных дизелей. Физико-химические свойства и фракционный состав должен обеспечивать следующие эксплуатационные требования:

1) топливо должно бесперебойно подаваться по топливоподающей системе – трубопроводам, фильтрам, насосам, форсункам. Для этого топливо должно обладать низкими температурами помутнения и застывания, не слишком высокой вязкостью и не содержать воды и твердых примесей;

2) топливо должно обеспечить хорошее смесеобразование в цилиндре двигателя, то есть весьма малое время, порядка тысячных долей секунды, оно должно быть распылено и равномерно распределено в сжатом воздухе;

3) топливо должно иметь хорошие воспламенительные свойства, то есть низкую температуру воспламенения и малый период задержки воспламенения.

Топливо должно обеспечить плавное сгорание рабочей смеси. Эти качества топлива характеризуются цетановым числом, величина которого в пределах 40-50 единиц и нормируется для всех сортов дистиллятного дизельного топлива. Цетановое число определяет задержку воспламенения топлива и процесс его сгорания. Оно определяет склонность топлива к самовоспламенению. Цетановое число (ЦЧ) зависит от содержания и строения углеводородов, входящих в состав дизельного топлива. Алканы и олефины термически менее устойчивы, быстро распадаются и окисляются с образованием пероксидов и других легковоспламеняющихся продуктов неполного окисления. Поэтому цетановые числа алканов самые высокие, причем наибольшие цетановые числа имеют соединения нормального строения. Углеводороды с одной или несколькими боковыми цепями обладают меньшими цетановыми числами. Для окисления ароматических углеводородов требуется более высокая температура и больший промежуток времени, поэтому их цетановые числа невелики. Особенно низкие цетановые числа имеют бициклические ароматические углеводороды. Увеличение числа углеродных атомов в молекулах углеводородов ведет к росту цетанового числа. В табл. 3.12.2.1 представлены цетановые числа газойлевых фракций.

Таблица 3.12.2.1

Цетановые числа газойлевых фракций

Фракции	Цетановое число
Фракция 180-350 °С самотлорской нефти	49
Фракция 240-350 °С самотлорской нефти	51
Фракция 200-350 °С месторождения «Нефтяные камни»	42,3
Фракция 240-359 °С узеньской нефти	61
Легкий газойль каталитического крекинга	20-35
Легкий газойль гидрокрекинга	47-52
Легкий газойль коксования	45-46

Всякое отклонение от оптимального цетанового числа приводит к увеличению удельного расхода топлива. Увеличение цетанового числа на одну

единицу приводит к перерасходу топлива двигателем на 0,8...1,0%. Регулировать цетановое число можно, изменяя групповой состав путем изменения количества вовлекаемого газойля каталитического крекинга, содержащего большое количество ароматических углеводородов.

Углеводороды, имеющие высокие цетановые числа, обладают низкой детонационной стойкостью, то есть октановые числа их невелики. Эмпирическая зависимость ЦЧ от октанового числа (ОЧ) топлива имеет вид:

$$\text{Ц.Ч.} = (55 + 5) - 0,45 \cdot \text{ОЧ} \cdot \text{М};$$

$$\text{Ц.Ч.} = (60 - 5) - 0,5 \cdot \text{ОЧ}$$

Чем выше октановое число топлива, тем ниже его цетановое число. Цетановое число характеризует пусковые свойства дизельных топлив: с увеличением цетанового числа пуск двигателя облегчается. Однако, это справедливо для топлив, незначительно отличающихся по фракционному составу. При большой разнице фракционного состава тяжелое топливо с высоким цетановым числом часто оказывается хуже по пусковым свойствам, чем легкое топливо с более низким цетановым числом.

Топливо не должно давать нагаров на форсунках и в камере сгорания. Нагарообразование наблюдается при применении топлив, содержащих крекинг-продукты и тяжелые остатки. Утяжеление фракционного состава приводит к неполному сгоранию и задымленности выхлопа, что нежелательно для городского транспорта.

Топливо и продукты его сгорания не должны корродировать детали двигателя.

Топливо не должно содержать воды и механических примесей. Содержание воды и механических примесей допускается до 0,1%. Во избежание коррозии и абразивного износа деталей сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи в топливе должны отсутствовать, зольность не должна превышать 0,08%.

3.12.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД) [48]

Для реактивной авиации в качестве топлива применяются дистилляты прямой перегонки нефти: широкая бензино-лигроино-керосиновая фракция (топливо Т-2), авиационные керосины (Т-1 и ТС-1) и для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета топливо Т-5 утяжеленного фракционного состава с пределами кипения 195...315°C. К топливу этого типа предъявляются высокие требования в отношении его бесперебойной подачи в двигатель и химической и термической стабильности. Эти топлива не должны корродировать детали двигателя. К этим топливам предъявляются следующие требования: температура начала кристаллизации не выше -60°C; иодное число не выше 3,5; максимальное содержание серы 0,25% и кислотность не более 1 мг

КОН на 100 см^3 топлива. Водорастворимые кислоты и щелочи, вода, механические примеси должны отсутствовать. Зольность не должна превышать 0,005%. Топливо для ВРД должно обеспечивать максимальную дальность полета. Это связано с повышенным удельным расходом топлива. Топливо с высокой теплотой сгорания позволяет снизить удельный расход. Поэтому топливо для реактивной авиации нормируется и по теплоте сгорания. Теплота сгорания должна быть не менее 42841 кДж/кг. Содержание ароматических углеводородов в топливе не должно превышать 25%.

3.12.4. Котельное топливо [48]

В группу котельных топлив входят мазуты различной вязкости и различного происхождения. Они предназначены в качестве горючего для котельных установок и промышленных печей. В последнее время мазуты стали использоваться в качестве топлива и в газовых турбинах. Вязкость котельного топлива определяет возможность и условия его транспортировки, перекачки и распыления форсунками. В связи с высокой вязкостью и высокой температурой застывания мазутов все операции с ними проводят при подогреве. В зависимости от условий эксплуатации, типа применяемых форсунок и возможностей подогрева выбирают ту или иную марку котельного топлива.

Главным преимуществом жидкого нефтяного топлива перед твердым является высокая теплота сгорания. Это главное эксплуатационное свойство нормируется для всех марок мазутов. Все мазуты содержат значительное количество серы, поэтому они нормируются и по содержанию серы. Во флотских мазутах допускается не более 0,8...2,0% серы. Малосернистые мазуты содержат до 0,5% серы, сернистые-до 1% и высокосернистые до 3,5% серы. Сернистые соединения малоактивны, но дымовые газы от сжигания сернистых мазутов содержат SO_2 и SO_3 и могут вызывать отравления, а при наличии влаги становятся коррозионно-агрессивными.

Топочные мазуты представляют собой разновидность тяжелого жидкого топлива, включающего также флотский мазут и мазут – топливо мартеновских печей (печное топливо). Топочные мазуты делятся на прямогонные и крекинг-мазуты. Прямогонный мазут представляет собой смесь тяжелых нефтяных остатков прямой перегонки нефти с ее маловязкими фракциями. Крекинг-мазут представляет собой тяжелый высоковязкий остаток крекингового процесса. В соответствии с ГОСТ 10585-79 установлены следующие марки топочных мазутов: флотский Ф5, флотский Ф12, топочный 40В, топочный 40, топочный 100В и топочный 100.

Флотские мазуты являются легким топливом; топочные мазуты марок 40В и 40 – относятся к категории средних топлив; топочные мазуты марок 100В и 100 – к категории тяжелых топлив. Подобно нефтям мазуты представляют собой сложные коллоидные системы углеводородов, способные образовывать в области температуры застывания псевдокристаллическую структуру, обладающей пониженной текучестью. Мазуты являются наименее

ценной частью нефтепродуктов, поэтому характеризуются повышенной вязкостью и плотностью и содержат значительное количество асфальтосмолистых веществ, серы и ванадия. Соединения, образующие мазут, построены из пяти основных элементов: углерода, водорода, серы, кислорода и азота. Отношение водорода к углероду Н/С в мазутах в отличие от нефтей не постоянно. С увеличением плотности мазута и крекинг-остатков отношение Н/С уменьшается, и теплота сгорания мазута также снижается.

В мазутах преобладают углеводороды ароматического и нафтенового ряда, а также полициклические углеводороды. Определенную долю составляют олефины. Крекинг - мазуты содержат в основном полициклические углеводороды и углеводороды непредельного ряда, являющиеся реакционно-способными соединениями, и продукты их полимеризации и конденсации.

Асфальто-смолистые вещества переходят в мазут при переработке нефти в первоначальном виде. При крекинге мазута большая их часть превращается в асфальтены, карбены и карбоиды. Минеральные примеси в мазутах представляют собой соли щелочных металлов, а также продукты коррозии резервуаров. Зольность топочных мазутов не превышает 0,1%. Содержание воды в мазутах составляет до 0,1%.

3.13. Горение жидкого топлива [40...42]

Жидкое топливо в топочных устройствах сжигается в распыленном состоянии, в виде капель в потоке воздуха. Горение жидкого топлива всегда происходит в паровой фазе, поэтому процессу горения капли всегда предшествует процесс испарения. В высокотемпературной среде капля жидкого топлива окружена некоторой зоной, насыщенной его парами, на внешней поверхности которой вокруг капли устанавливается сферическая зона горения. Скорость химической реакции смеси паров жидкого топлива с окислителем очень высока. Толщина зоны горения по отношению к диаметру зоны горения незначительна. Толщина паровой зоны вокруг капли топлива зависит от температуры в зоне горения и от параметров испарения топлива.

Чем выше температура горения и чем ниже температура кипения топлива и теплота его испарения, тем выше толщина паровой зоны. В стационарном процессе скорость горения жидкого топлива зависит от скорости его испарения. В пространстве между зоной горения и каплей находятся пары топлива и некоторая часть продиффундировавших туда продуктов сгорания, а вне зоны горения – окислитель O_2 и продукты сгорания. В зону горения из объема капли диффундируют пары топлива, а с внешней стороны – окислитель – кислород воздуха O_2 . В результате реакции с выделением теплоты образуются продукты сгорания, которые отводятся в окружающее каплю пространство. Теплота, необходимая для испарения топлива, передается поверхности капли из зоны горения излучением и в результате частичной диффузии внутрь паровой оболочки продуктов сгорания.

В табл.3.13.1 приводятся свойства некоторых топлив.

Свойства некоторых жидких топлив

Нефтепродукты	Плотность ρ , кг/м ³	Температура, °С		Пределы воспламенения			
		вспышки	само- воспла- мене- ния	температур- ный, °С		концентра- ционный, % (об.)	
				ниж- ний	верх- ний	ниж- ний	верх- ний
Бензины:							
Бр-1 («Калоша»)	722	-17	350	-17	10	1,1	5,4
авиационный	722	-37	440	-37	-17	1,27	8,04
Керосины:							
тракторный	810	28	260	26	65	1,4	7,5
осветительный	840	58	250	57	87	1,4	7,5
Лигроин	760	10	380	2	34	1,4	6,0
Смазочные масла	903	200	380	146	191	-	-
веретенное	892	164	280	125	175	-	-
соляровое	892	142	360	116	147	-	-

В таких условиях время горения капли жидкого топлива в диффузионном режиме может быть рассчитано на основании теплового баланса ее испарения:

$$\tau = \frac{\rho[(T_k - T_o)C_T + \lambda_n]r_0}{q_n}, \quad (3.13.1)$$

где ρ , C_T , λ_n – плотность, кг/м³, теплоемкость, кДж/кгК, и теплота испарения жидкого топлива, кДж/кг;

T_k , T_o – температура начальная и кипения жидкого топлива, К;

r_0 – начальный радиус капли, м;

q_n – интенсивность излучения пламени на поверхность капли, кДж/м²с.

Как мазут, так и дизельное топливо содержит ряд индивидуальных углеводородов со своей температурой кипения. Поэтому процесс горения капель такого топлива протекает сложнее, и время выгорания капли топлива рассчитывают, используя соотношение, вытекающее из линейной зависимости квадрата диаметра капли топлива от времени τ его испарения (закон Срезневского):

$$\tau = \frac{d_0^2 - d^2}{K}, \quad (3.13.2)$$

где d_0 и d – начальный и текущий диаметры капли топлива, м;
 K – опытный коэффициент, зависящий от температуры среды, концентрации кислорода и режима обтекания капли потоком газа, $\text{мм}^2/\text{с}$.

При температуре горения, равной 1070...1170 К, $\tau = 1$ м/с, для мазута и солярового масла $K = 1 \dots 1,2 \text{ мм}^2/\text{с}$.

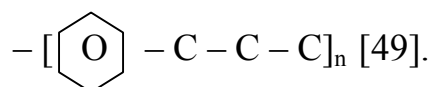
При очень малых размерах капель и высоких скоростях обтекания возможны режимы, при которых пары топлива выносятся в потоке газов и сгорают там по законам газовых смесей. Для обеспечения необходимой интенсивности испарения жидких топлив и их перемешивания с окислителем при вводе в зону горения они распыляются в потоке мелких капель размерами от 0 до 0,15-0,2 мм. При этом достигается большая удельная поверхность испарения, а затем и горения.

Мелкие капли топлива быстро испаряются и создают газоздушную смесь, которая, воспламеняясь, образует горящий факел. Область распространения факела условно делится на следующие зоны: распыления топлива, его испарения и образования газо-воздушной смеси, воспламенения и горения этой смеси. Как по сечению топливно-воздушной струи, так и по ее длине в процессе горения непрерывно изменяются и температура, и концентрация топлива и окислителя. При этом возможно образование локальных зон, в которых концентрация топлива будет выше теоретически необходимой. Не допустить образования таких зон – значит, обеспечить высокую полноту выгорания жидкого топлива. При сжигании мазута для испарения его наиболее тяжелых фракций с температурой кипения 700 К и выше требуется нагрев капель до таких температур, при которых происходит деструкция топлива с образованием твердых фаз сажи и кокса, которые выгорают так же, как частицы твердого топлива, но имеют меньшую активность по отношению к кислороду воздуха. Раскаленные частицы сажи и кокса в пламени обуславливают светимость факела. Газообразные и твердые продукты разложения мазута, выделяющиеся в зоне, в которой концентрация кислорода уже невелика, образуют зону догорания топлива, существенно увеличивающую общую длину факела.

3.14. Твердое топливо [33, 49]

Ископаемое природное топливо различается по химическому составу. Ископаемое твердое топливо образовалось преимущественно из высокоорганизованных растений и простейших водных микроорганизмов, водорослей типа альг. Высокоорганизованные растения состоят из целлюлозы гемицеллюлозы, лигнина, смол, восков, белков и др. веществ. Воски являются смесью высокомолекулярных кислот с эфирами этих кислот и высокомолекулярных спиртов. Лигнин представляет собой не гидролизующее вещество коллоидного характера, нерастворимое в воде и органических растворителях. Лигнин есть продукт полимеризации состава $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4)_n$, содержащий одну метоксильную

(–OCH₃) группу на каждую единицу звена C₁₀. В полимере лигнина содержится 36 звеньев по C₁₀. Структурный элемент лигнина имеет фенилпропановую группировку



Как при окислении на воздухе в присутствии щелочей, так и при разложении микроорганизмами лигнин не разрушается, а превращается в гуминовые вещества. В естественных условиях, в скоплениях растительного материала все без исключения углеводороды, пектиновые вещества и белки разрушаются до газообразных веществ или легко вымываемых соединений. В настоящее время имеются доказательства, что целлюлоза в анаэробных условиях в слабокислой среде, как и лигнин, образует гуминовые кислоты. Оба типа гуминовых кислот, образовавшихся из лигнина и целлюлозы, были найдены в торфе. Болотный мох не содержит лигнина, но превращается также в торф. Углеводороды, смолы, жирные кислоты и лигнин не разрушаются, а накапливаются на месте отложения растительных остатков. Эти вещества являются истинными образователями углей, постепенно превращающихся в них в результате ряда сложных химических процессов.

Азотистые соединения углей образовались из продуктов конденсации альдегидосахаров с аминокислотами, получившихся при распаде белков. В зависимости от характера исходного вещества угли делятся на гумусовые и сапропелитовые. Гумусовые угли образовались из скоплений высокоорганизованных растений включительно до древесных пород. Вся масса скопившегося растительного материала, претерпевшая химические изменения, последовательно превращалась в каменные угли. Каменный уголь представлен продуктами глубокого разложения и изменения растительных остатков, образовавшихся при отмирании деревьев, кустарников и других высших растений. Превращение материнского растительного материала в начальной торфяной стадии совершается при участии микроорганизмов и воды, в последующих же стадиях метаморфизма без доступа воздуха, в условиях повышенных давлений и относительно повышенных температур. Процесс превращения растительных остатков в угли является чрезвычайно длительным, измеряемым десятками тысяч и миллионов лет.

Превращение веществ, образующих уголь, происходят через ряд стадий – торфа, бурого угля, каменного угля – антрацита. Эти стадии находятся в генетической связи и различаются по химическому возрасту. С повышением возраста процесс разрушения исходного материала углубляется и в органической массе повышается содержание углерода, образуются высокомолекулярные конденсированные системы с возрастающим процентом углерода и уменьшением кислорода. На рис. 3.14.1. представлена схема изменения структуры и увеличения степени ароматизированности фрагментов органической массы углей.

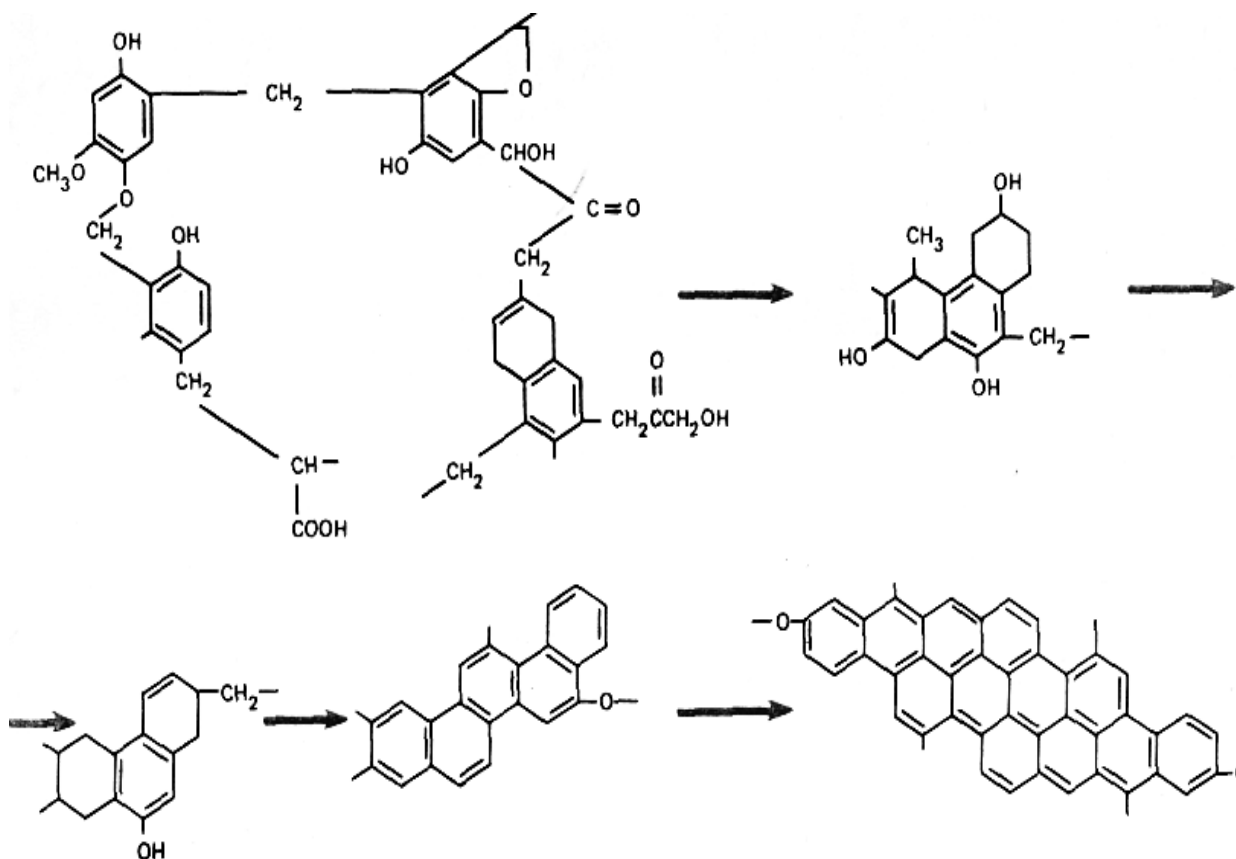


Рис. 3.14.1. Схема изменения структуры и увеличения степени ароматизированности фрагментов органической массы углей [35]

Сапропелитовые угли, согласно теории Потонье, образовались из гнило-стного ила, представляющего собой до разложения скопления растительных и животных микроорганизмов, слагающих планктон, который, опускаясь на дно водоема, создавал большие скопления органического материала. По сравнению с гумусовыми сапропелитовые угли более богаты водородом (достигая 10,8%, но не менее 8,5%). Чистые сапропелитовые угли не содержат восков и смол. Они представлены смесью жирных кислот, ангидридов, кетонов и углеводородов. В сапропелитовых углях гуминовые вещества не содержатся, и в продуктах их сухой перегонки отсутствуют фенолы. Их основная масса состоит из циклических, полициклических карбоновых кислот и продуктов их декарбоксилирования.

Подавляющая масса каменных углей относится к полосчатым, состоящим из ряда тонких слоев, образующих в изломе полосы разного цвета и строения. Одна часть каменного угля блестящая, сходна с высокоплавкой смолой или пеком. Данная блестящая часть угля называется витреном (витрит). Его однородность позволяет предполагать, что витрит образовался в результате затвердевания жидкой системы. Он является той составной частью

угля, которая обуславливает его спекаемость. Другая часть углей темно-бурое вещество без блеска, безструктурна – названа матовым углем или дюреном (дурит). В нем найдены микроспоры и другие обрывки тканей. Дюрен также благоприятствует спеканию углей. Третья часть углей сохранила анатомическую структуру растения и часто встречается в виде веток и кусков дерева, обугленных до состояния древесного угля. Ее называют волокнистым углем или фюзеном (фузит). Фюзен содержит больше золы, так как его поры наполнены минеральными веществами. Существует также четвертая часть, близкая к витрену – кларен (кларит), но менее блестящая, чем он.

Различающиеся по степени изменения материнского вещества торф, бурый уголь и каменный уголь, определяются следующим образом.

Торфом называется в большей или меньшей степени оводненный конгломерат битумов, гуминовых кислот и их солей, разных других продуктов разложения растительного материала и не успевших еще разложиться форменных элементов растений (листья, стебли, корни, хвой).

Бурый уголь является смесью гуминовых кислот, их солей, ангидридов и битумов. Содержащиеся в нем гуминовые кислоты окрашивают водный раствор щелочи в бурый цвет.

Каменный уголь состоит из смеси веществ глубокого изменения – органических кислот, битумов и гуминовых веществ. Он не окрашивает даже кипящего водного раствора щелочи, что указывает на полное отсутствие в нем свободных гуминовых кислот и их ангидридов. Обобщая, можно сказать, что в процессе углеобразования каменный уголь прошел стадию гуминовых кислот: основную составную часть органической массы торфа, неизменною часть бурых углей, превращающуюся в нерастворимую в щелочах массу – гумиты.

Проводилось много работ по выявлению строения угля. При изучении угля – высокомолекулярного соединения – исследователи столкнулись с трудностью изолирования образующих его молекул. Использование для этих целей высоких температур неприемлемо, так как она вызывает глубокие изменения в составе углей. Более целесообразным оказался метод растворения, с помощью которого можно придать молекулам угля большую подвижность без нарушения их состава. В качестве растворителей были использованы антраценовое масло, β -нафтол и другие вещества.

Было установлено, что элементарное звено угля соответствует формуле $C_{28}H_{18}O_2$, в основе которой лежит скелет пиропирена. Установленная формула не является неизменной, но неизменно то, что в каменном угле наблюдается внутренняя однородность, отражающая свойства определенного химического соединения. На рис. 3.14.2. представлена гипотетическая формула фрагмента битуминозного угля.

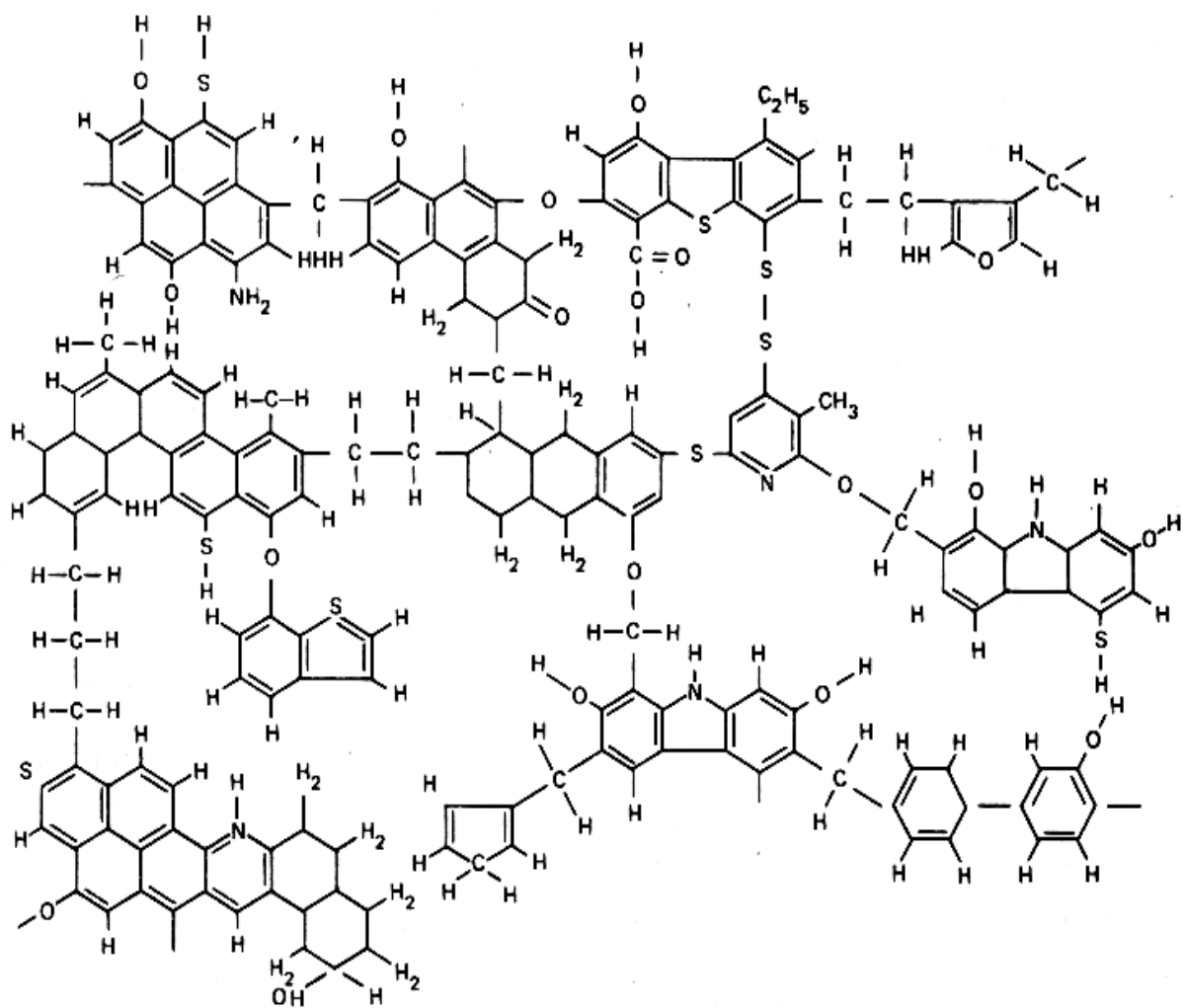


Рис. 3.14.2. Гипотетическая формула битуминозного угля [35]

Из всех углей наибольшее значение имеет каменный уголь, который встречается в виде различных разновидностей. Он содержит от 75 до 97% углерода, включая антрацит, не окрашивает подобно бурому углю раствора едкой щелочи в бурый цвет, не дает с азотной кислотой бурого окрашивания и не оставляет бурой черты на фарфоровой пластинке. Каменный уголь характеризуется малой влажностью (3...8%), пониженным содержанием летучих веществ (45% до 2%), малым содержанием водорода (2...5%) и кислорода.

Благодаря высокой степени метаморфизма в каменных углях наблюдается повышенное содержание углерода и пониженное – кислорода. Высокое содержание углерода в сочетании с малой влагоемкостью делают каменные угли более высококалорийными в сравнении с другими видами топлива. Ценным свойством каменных углей является их спекаемость – способность при нагревании без доступа воздуха давать спекшийся, разной механической прочности кокс. Каменные угли низкой степени метаморфизма, граничащие с бурыми, а также угли более высокой степени метаморфизма, прилегающие к антрацитам, не спекаются. Степень метаморфизма каменных углей определя-

ется выходом летучих веществ. Чем меньше летучих веществ дает уголь, тем выше степень его метаморфизма. Выход летучих веществ в пересчете на горючую массу у каменных углей колеблется от 7...8 до 48...50%. Выход летучих и спекаемость – основные показатели качества углей.

Таблица 3.14.1

Химический состав углей

Топливо	Органическая масса			Влага	Зола	Сера S
	C	H	O + N			
Торф	50	6,0	35,0	25	4,5	0,4
Бурый уголь	70	5,5	24,5	50	4,0	2-3
Каменный уголь	82	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6
Антрацит	95	2,0	3,0	1-1,5	6,0	1-2
Горючие сланцы	75	10,0	13,0	10-15	30-60	11-15
Нефть	83-87	12-14	0,2-0,3	-	0,1-0,5	0,1-7

Таблица 3.14.2

Элементарный состав донецких углей

Марка угля	C,%	H,%	N,%	S,%	O,%	Теплотворная способность, кДж/кг
Длиннопламенный	74-79	5,1-5,7	1,0-2,1	1,1-8,0	9,0-16,0	30932-33022
Газовый	77-83	5,0-5,8	1,0-1,9	1,1-8,0	6,0-12,0	32604-34694
Паровичный жирный	81-87	4,8-5,5	1,0-1,9	0,8-8,0	3,0-9,0	33858-35948
Коксовый	85-90	4,0-5,4	1,0-1,9	0,8-8,0	2,5-6,0	34694-36575
Паровичный спекшийся	87-91	3,9-5,1	1,0-1,9	0,7-8,0	1,5-4,0	35112-36784
Тощий	85,7-92	3,3-4,5	1,0-1,9	0,6-7,0	1,5-4,0	34694-36366

Эти показатели положены в основу классификации углей. Современная классификация углей предусматривает также их подразделение на ряд модификаций (чистых или смешанных) в соответствии с их свойствами, характеризующими в первую очередь топливные характеристики и склонность к коксованию: длиннопламенные, газовые, сильнококующиеся, слабококующиеся, тощие. Соединения, образующие органическую массу угля, представляют собой высокомолекулярные структуры различного состава. Бурые

угли в значительной степени содержат соединения алифатического ряда. Каменные угли состоят главным образом из конденсированных ароматических структур, связанных в крупные молекулы. Доля «ароматических» атомов углерода в углях увеличивается от 80% у каменных углей до 100% у антрацита.

В табл. 3.14.1 приводится состав природных твердых топлив.

В табл. 3.14.2 приводится элементарный состав и теплотворная способность горючей массы разных марок донецких углей.

3.14.1. Горение твердого топлива

Исследованиями И.А.Яворского [33] установлена общая схема прохождения процессов реагирования кислорода с ископаемыми углями. Процесс горения складывается из последовательных и параллельных стадий: а) физическая адсорбция и десорбция кислорода; б) активированная (поверхностная – химическая) адсорбция кислорода и десорбция продуктов реагирования; в) хемосорбция; г) разрушение периферийной части макромолекул угольного вещества за счет термической деструкции в порах, недоступных для кислорода, и одновременного действия термической и окислительной деструкции в доступных для окисления местах; д) повторная (после выхода основной массы летучих веществ) активированная адсорбция кислорода и десорбция продуктов реагирования; е) повторная хемосорбция в коксовом остатке; ж) диффузионное торможение окислительного процесса; з) адсорбция CO_2 и десорбция CO в высокотемпературной области процесса.

Каждый процесс протекает в определенном температурном интервале.

Физическая адсорбция характеризуется поверхностным уплотнением газа за счет сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция O_2 имеет место от 70°C ниже нуля до $80\dots 100^\circ\text{C}$ выше нуля. При этом происходит заметное увеличение массы угольного вещества до 8 и более процентов. Это превышение массы зависит от пористой структуры угольного вещества. С повышением температуры кислород десорбируется в виде молекул O_2 . Одновременно появляется активированная адсорбция и десорбция. При повторной адсорбции O_2 освобождавшаяся поверхность снова занимает кислородом, который уже связывается с поверхностью слабыми химическими связями, и в конечном счете образуются уголь – кислородные комплексы. Их образование частично связано с разрушением наименее прочных связей цепей макромолекул угольного вещества и выходом продуктов реагирования в виде CO , CO_2 , H_2O в тем большем количестве, чем больше температура и чем менее метаморфизован уголь.

Хемосорбция – необратимый процесс, который протекает только на той части поверхности, где монослой удерживается химическими силами за счет замещения свободных валентных связей (активных центров). Выступы и ребра кристаллов, а также участки неравномерного строения иногда обладают свойствами свободных радикалов. При дроблении активность наружной поверхности частиц угля увеличивается.

Активированная адсорбция является промежуточной между физической адсорбцией и хемосорбцией и характеризуется прохождением реакций главным образом на поверхности твердой фазы при сравнительно небольших значениях энергии активации, за счет взаимодействия с наиболее слабыми валентными связями. В отличие от хемосорбции этот процесс обратим, то есть сопровождается десорбцией, величина которой зависит от температуры и давления. Применительно к твердым топливам, суммарный процесс сорбции проходит через ряд промежуточных реакций с образованием карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и других соединений. При температуре $>500^{\circ}\text{C}$ происходит активированная адсорбция. При температуре $>800^{\circ}\text{C}$ кислород полностью десорбируется. Продуктами десорбции являются CO_2 и CO .

Торфяной кокс, антрацит и полукокс угля марки Д, полученные при быстром разогреве (700°C), содержат наибольшее количество свободных валентных связей, способных сравнительно легко входить в химические соединения с кислородом.

Сорбция и цепной являются главными при химическом реагировании ископаемых углей с кислородом. Кислород достаточно активно сорбируется на поверхности угольного вещества. В области температур выше $80\dots 100^{\circ}\text{C}$ заметная часть O_2 удерживается химическими силами, и при десорбции появляются продукты химических реакций. Процесс протекает при значительно более низкой энергии активации E_2 , чем это возможно за счет предварительного расщепления молекул на атомы.

Например, энергия разрыва связей в H_2 составляет 430 кДж/моль, а кислорода O_2 – 493 кДж/моль. При сорбции окислительные процессы идут при энергии активации, абсолютные значения которых обычно находятся в пределах $4,18\dots 41,8$ кДж/моль и только в отдельных случаях достигают $83,6\dots 125,4$ кДж/моль. Возможны случаи химического реагирования и при практически нулевом активационном барьере. Объяснение этому дает теория цепных химических процессов. Согласно цепной теории большинство химических реакций проходит через ряд промежуточных этапов с образованием большого количества неустойчивых соединений. Каждый этап требует значительно меньшего энергетического барьера для своего завершения.

Механизм гетерогенного цепного процесса можно представить следующим образом. В области самых низких температур преобладают Ван-дер-Ваальсовские силы удерживания адсорбированных молекул. При очень длительном воздействии этих сил появляется взаимодействие электронных полей адсорбированной молекулы и угольного вещества, что приводит к их сближению и образованию очень слабых химических связей. Эти связи постепенно усиливаются до получения перекисных соединений и различного рода уголь-кислородных комплексов. При этом в результате разрыва одной из связей молекула кислорода переходит в активную форму и образуются перекисные группы типа $-\text{O}-\text{O}-$, в которых половина кислорода легко отщеп-

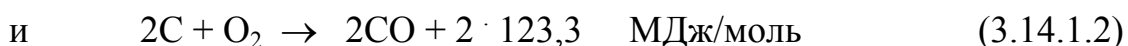
ляется и становится способной реагировать с другими веществами. Процесс окисления начинается с С–Н– связями, от количества которых зависит активность первичного окисления.

После распада групп –О–О– атомарный кислород (радикал) окисляет в первую очередь фенольные гидроксилы. Конечным результатом является появление отщепившихся продуктов в виде СО, СО₂ и Н₂О. Обычно эти очень медленные процессы окисления ускоряются с помощью различного рода катализаторов. Применительно к ископаемым углям в качестве катализаторов служат вода Н₂О и некоторые минеральные включения. Цепной характер разрушения периферийной части макромолекул угля в суммарном выражении характеризуется тем, что при разрушении кислородом наименее прочных участков цепей макромолекул, образуются свободные валентные связи (радикалы). Каждая из образовавшихся связей может дать новые свободные связи, обеспечивающие реагирование на близлежащем новом участке, где отсутствуют свободные радикалы. Это приводит к увеличению количества активных центров. Развитие процесса будет происходить до тех пор, пока не окажутся разорванными все наиболее слабые связи, которые способны разрушиться при данном температурном уровне процесса.

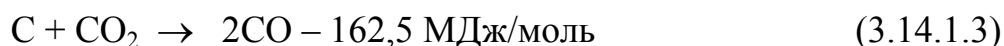
Такой характер реагирования аналогичен внешне разветвленному процессу химических реакций. Дальнейшему протеканию процесса способствует повышение температуры за счет экзотермичности самих реакций. При превышении тепловыделений над теплоотводом процесс развивается очень активно и завершается самовоспламенением. Это сопровождается возрастанием концентрации продуктов реакций и снижением содержания кислорода. Ускоренному их развитию способствует цепной характер химического взаимодействия кислорода с периферийной частью макромолекул угольного вещества.

Однако есть и другие взгляды на процесс горения углесодержащего твердого топлива. Основным горючим компонентом в твердом топливе является углерод. Механизм реагирования углерода с кислородом представляется следующим образом. Из газового объема кислород адсорбируется на поверхности частиц углерода. На ней атомы кислорода вступают в химическое соединение с углеродом, образуя сложные углеродно-кислородные комплексы С_хО_у. Последние распадаются с образованием СО₂ и СО. Скорость распада сильно увеличивается с ростом температуры, практически соответствуя закону Аррениуса. Горение углерода можно формально характеризовать тремя химическими процессами:

а) реагированием углерода с кислородом, связанным с одновременным образованием оксида и диоксида углерода, которое может быть записано двумя итоговыми уравнениями реакции:



б) взаимодействием диоксида углерода с углеродом:



в) соединением кислорода с оксидом углерода:



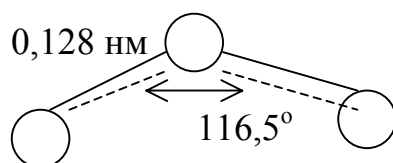
Первые два процесса являются гетерогенными. Для них особое значение имеет диффузионный перенос газовых реагентов к реагирующей углеродной поверхности. Третий процесс является гомогенным.

Химический процесс соединения углерода с кислородом является основным при горении углерода, поэтому его называют первичным реактиванием, а процессы горения оксида углерода и восстановления CO_2 – вторичными реакциями. Скорость потребления кислорода, а также и CO_2 углеродной поверхностью зависят от реакционных свойств кокса и его физического состояния. Чем больше поверхность и ее разупорядоченность, тем больше скорость.

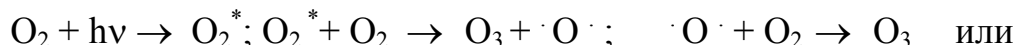
Глава 4. Химические загрязняющие вещества и механизм их образования

4.1. Озон O₃

Озон O₃ – аллотропическая модификация кислорода (O⁺⁴O₂), в которой кислород проявляет степень окисления +4. Молекула O₃ диамагнитна, имеет угловую форму и обладает некоторой полярностью. Длина связи d_{oo} (0,128 нм) является промежуточной между длиной одинарной связи (0,149 нм) и двойной связи (0,207 нм). Поэтому в молекуле O₃ порядок связи 1,5 и строение молекулы озона можно изобразить следующей структурной формулой:



Озон – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, очень токсичен, дышать им нельзя. Молекула озона обладает большей полярностью и поляризуемостью. Озон O₃ – сильный окислитель, реагирует с любыми веществами и материалами [19, 50]. Присутствие озона в воздухе тропосферы даже в небольших количествах представляет опасность для всего живого. Озон образуется в процессах, сопровождающихся выделением атомарного кислорода (радиолиз воды, разложение пероксидов), а также при действии на молекулярный кислород потока электронов, протонов, коротковолнового ультрафиолетового излучения, то есть за счет радиохимических и фотохимических реакций. Цепную реакцию образования озона O₃ из кислорода можно представить схемой:

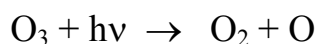


суммарно: $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3, \quad \Delta G_{298}^\circ = 325 \text{ кДж.}$

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10-30 км – под действием ультрафиолетовых солнечных лучей.

Все физико-химические процессы, протекающие в стратосфере, связаны с наличием в ней области с повышенным содержанием озона. Эта область называется озоновым слоем.

Главным свойством озона является его способность поглощать излучение:



Озон поглощает инфракрасное излучение длиной волны меньше 1130 нм, однако максимум поглощения наблюдается при длине волны короче 320 нм (ультрафиолетовое излучение). O_3 поглощает ультрафиолетовые лучи в тысячи раз лучше, чем кислород. Количество озона в стратосфере достигает максимальных значений в десятки и сотни раз превышающих его среднее содержание в тропосфере и этого количества достаточно для практически полного поглощения жесткого ультрафиолетового излучения Солнца.

В стратосфере озон O_3 выполняет защитную функцию. Уменьшение количества озона в стратосфере опасно для всего живого на Земле. Максимальное содержание озона в атмосфере наблюдается на высоте от 15 до 35 км. С увеличением высоты содержание уменьшается, и на высоте, равной 85 км, O_3 практически отсутствует. На рис. 4.1.1 [7] представлено изменение концентрации озона в атмосфере по высоте.

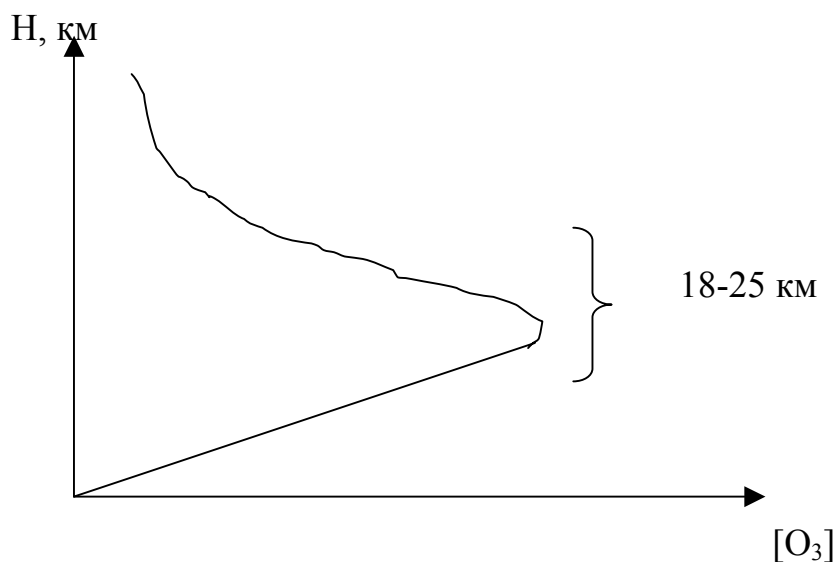


Рис. 4.1.1. Изменение концентрации озона в атмосфере по высоте

Озон задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя ее охлаждению. Озон O_3 играет важную роль в обеспечении жизни на Земле.

Озон неравномерно распределен в слое воздуха от поверхности Земли практически до верхней границы мезосферы.

Процессы образования и разрушения озона определяют характер его распределения в атмосфере. Содержание озона над конкретной территорией изменяется в широких пределах. Движение воздушных масс изменяет содержание озона и его концентрации на различных высотах.

По характеру сезонных колебаний и высотному профилю концентраций озона O_3 выделяют три зоны:

1. Полярная зона, которая характеризуется наибольшими значениями среднегодового общего содержания, около 400 единиц Добсона (е.Д), и кон-

центраций озона, наибольшими сезонными колебаниями. Зона максимальной концентрации O_3 расположена близко к поверхности Земли на высоте 13...15 км; концентрация O_3 в этой зоне, то есть содержание молекул озона в $см^3$, составляет $4...5 \cdot 10^{12} см^{-3}$.

Слой озона высотой 10^{-5} м принимается равным одной единице Добсона. Для определения содержания озона в атмосфере используется спектрометр Добсона [7].

2. Тропическая зона. В этой зоне среднегодовые значения общего содержания O_3 невелики и составляют около 265 е.Д; сезонные колебания не превышают 10...15%; зона максимальной концентрации озона находится на высоте 24...27 км, концентрация молекул O_3 на этой высоте составляет $1...2 \cdot 10^{12} см^{-3}$.

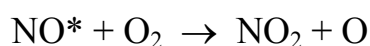
3. Средние широты. Занимают промежуточное положение; сезонные изменения содержания O_3 составляют 30...40% от средних значений. Зона максимальной концентрации O_3 находится на высоте 19-21 км, концентрация O_3 в этой зоне достигает $3 \cdot 10^{12} см^{-3}$.

4.2. Смог. Химия смога

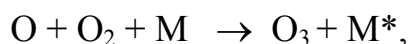
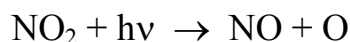
Словом смог называют загрязненную атмосферу промышленных центров. Смог представляет собой туман, ставший более тяжелым и более темным из-за городской копоти. Смог – это туман + дым. Различают два основных вида смога: смог, связанный с загрязнением атмосферы копотью или дымом, содержащим диоксид серы SO_2 , и смог, вызванный загрязнением воздуха выхлопными газами автомобилей, содержащими оксиды азота [1, 7, 19].

Для образования второго типа смога необходимо протекание фотохимических реакций, в ходе которых образуется озон O_3 . Этот смог называется фотохимическим. В институте общей и коммунальной гигиены были исследованы энергетические выходы реакций образования O_3 и оксидов азота в загрязненном и очищенном воздухе. Наиболее интенсивно реакция образования озона O_3 происходит в присутствии углеводородов и оксидов азота. Увеличение концентрации O_3 в пробах воздуха начинается после того, как отношение концентраций NO_2 и NO достигает максимума. Образование O_3 в присутствии оксидов азота начинается под действием солнечного излучения с длиной волны меньше 580 нм и значительно интенсивнее протекает в воздухе содержащем NO_2 . Для длин волн от 285 нм до 580 нм и выше существует «окно прозрачности» в атмосфере и эти волны доходят до поверхности Земли.

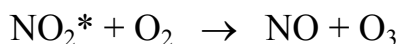
В результате электрического возбуждения молекул оксида азота NO до энергии 2,1 эВ происходит реакция окисления с образованием атомарного кислорода:



Электронное возбуждение молекулы NO₂ также приводит к образованию атомарного кислорода:



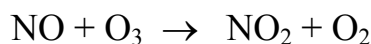
где M – молекула азота или другого нейтрального вещества.



Образующийся атомарный кислород также образует озон:



Накопление озона в ходе трех последних реакций приводит к тому, что становится возможным прямое окисление оксида азота озоном:



В стационарных условиях скорости процессов образования и разрушения озона равны, поэтому можно записать:

$$[\text{O}_3] = k[\text{NO}_2] / [\text{NO}],$$

где k – отношение константы скорости реакции фотодиссоциации NO₂ к константе скорости реакции взаимодействия O₃ с NO.

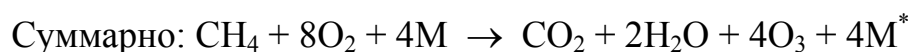
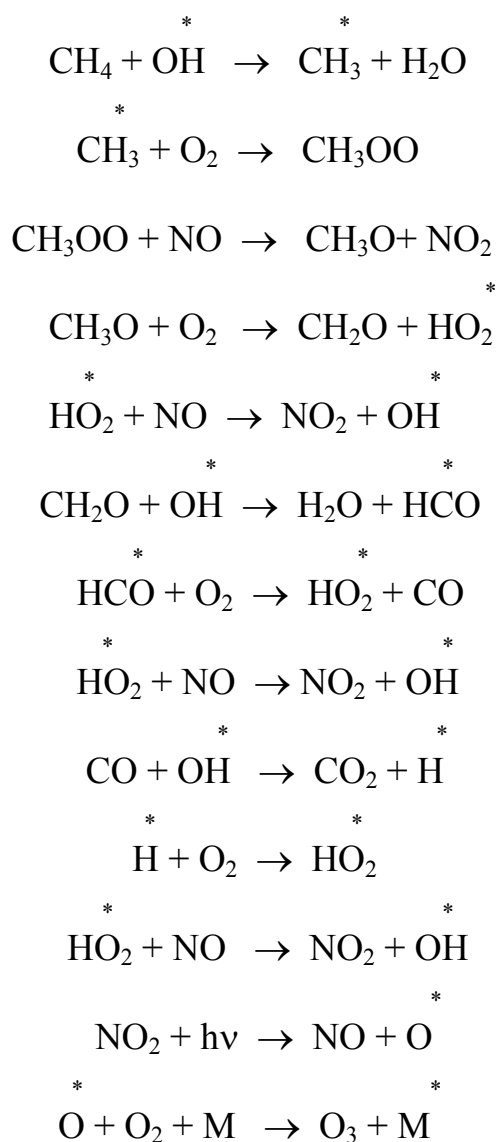
Концентрация O₃ в тропосфере будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO₂. В атмосфере городов такое ускорение связано с присутствием в воздухе углеводородов. С увеличением отношения концентрации углеводородов к концентрации NO₂ скорость образования O₃ увеличивается. В образовании фотохимического смога помимо NO₂ участвуют также непредельные углеводороды, например, бутен, пентен и гексен.

И озон, и свободные атомы кислорода могут вступать в реакцию с непредельными углеводородами. Например, бутен-2 реагирует с озоном по реакции:



Образующиеся свободные радикалы обладают повышенной способностью вступать в дальнейшую реакцию с кислородом и оксидами азота с выделением токсичных продуктов.

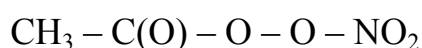
В случае окисления метана в присутствии оксидов азота механизм превращения можно представить уравнениями следующих реакций:



При полном окислении метана в присутствии оксидов азота на каждую молекулу метана в воздухе может образоваться до четырех молекул озона. В присутствии органических соединений в атмосфере городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений:



Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат – первый член гомологического ряда, сокращенно называемый ПАН:



Если в воздухе городов присутствуют ароматические углеводороды, то возможно образование ароматических производных.

Углеводороды являются «горючим» этих реакций, и на первый взгляд кажется, что, прежде всего, следует контролировать их содержание. Однако зависимость скорости образования смога от концентрации оксида азота и токсичность NO₂ обусловили необходимость контроля оксидов.

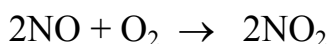
Хотя существует много источников загрязнения воздуха, основной причиной фотохимического смога являются выделения из выхлопных труб автомобилей. Это подтверждается следующими показателями, приведенными в табл. 4.2.1.

Таблица 4.2.1

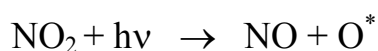
Источники загрязнения атмосферы

Загрязняющие вещества	Выброс, млн.т год	
	автомобили	электростанции
Оксид углерода СО	59,7	5,2
Углеводороды и другие органические вещества	10,9	6,4
Оксиды азота	5,5	6,5
Серосодержащие соединения	1,0	22,4
Макрочастицы	1,0	9,8

Скопление транспорта влияет в основном на количество выхлопных газов двигателей. Движение любого транспортного средства с постоянной скоростью характеризуется минимумом вредных выделений. Когда машины постоянно останавливаются и трогаются, выхлоп резко возрастает. Наиболее вредными будут выхлопы во время работы двигателя на холостом ходу. Оксиды азота, взаимодействуя с углеводородами, образуют смог. Однако какой компонент следует контролировать в первую очередь: оксиды азота или углеводорода? Оксид азота NO, образующийся в двигателе, сравнительно не токсичен, не поглощает УФ-лучи, не вступает в фотохимические реакции. Но он легко окисляется на воздухе до NO₂:



Скорость этой реакции зависит от концентрации NO. Эта реакция наиболее характерна для ранних стадий выброса выхлопных газов. NO₂ поглощает свет длиной волны менее 430 нм:



Содержание NO достигает пика быстрее, чем содержание NO₂, а полный окислитель (O + O₃) достигает пика концентрации только после нескольких часов воздействия на него солнечных лучей. Концентрация углеводородов

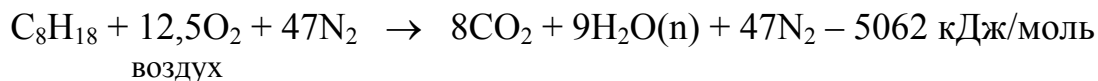
достигает максимума в утренние часы интенсивного дорожного движения, но в течении дня снижается в результате реакции углеводородов с окислителями. Углеводороды не токсичны в малых концентрациях, но вследствие участия их в образовании смога, содержание их в воздухе должно контролироваться. Ненасыщенные углеводороды более реакционноспособны и проходят следующие стадии: олефины → ароматические углеводороды, содержащие боковые цепи → насыщенные углеводороды. Они содержатся в различных количествах в бензине, и попадают в атмосферу вследствие испарения или как несгоревшая часть горючего при выхлопе. Полициклические ароматические углеводороды, входящие в состав выхлопов, обладают канцерогенными свойствами, поэтому необходим строгий контроль их соединений в воздухе. Содержащие свинец частицы в выхлопах двигателей являются основным источником загрязнения атмосферы свинцом. Добавки к топливу тетраэтилсвинца или тетраметилсвинца увеличивают октановое число и действуют в качестве антидетонатора. После сгорания топлива в газах содержится хлорбромиды свинца в виде макрочастиц. Частицы различаются по размерам, но около 80% их имеют размер менее 0,9 мкм. Эти частицы образуют аэрозоли. Ниже приводится средний состав частиц, находящихся в воздухе (в % масс):

углесодержащие	– 28%;	водород	– 5,8%;
свинец	– 24,5%;	бром	– 4,0%;
хлор	– 8,6%;	щелочные металлы	– 2,6%;
нитрат-ион	– 7,3%;	железо	– 0,9%.
аммиак	– 5,4%.		

Хотя имеются и промышленные источники выброса свинца, которые повышают его содержание в пыли и воде, загрязнение свинцом атмосферы города происходит в основном от выхлопных газов автомобилей. Менее 10% находящегося в воздухе свинца относят за счет других источников. Свинец находится в воздухе в виде твердых и газообразных бромных соединений. В антидетонационной жидкости содержится дибромметилен, поэтому свинец и бром в атмосфере имеют общий источник. В результате неполного сгорания бензина в атмосферу попадают очень ядовитые алканы свинца. Содержание свинца в атмосфере зависит от погодных условий. Перемещение слоев теплого воздуха способствует концентрированию фотохимического смога и концентрированию в нем аэрозолей свинца [1].

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (ДВС)

Топливо для двигателей внутреннего сгорания – бензин или дизельное топливо – состоит в основном из углеводородов. При полном его сгорании образуется CO₂, вода и выделяется тепло:



ДВС – представляет собой пульсирующий химический реактор, в котором тепловая энергия химической реакции сгорания топлива превращается в механическую энергию. Максимальное количество тепла выделяется при полном сгорании топлива.

Азот не вступает в реакцию горения и не влияет на конечную энергию, но он присутствует в воздухе и нагревается в процессе горения, таким образом влияя на температуру пламени. Количество выделяющегося тепла при сгорании 1 моля углеводородов повышается с увеличением их молекулярной массы. Для жидких углеводородов это количество выделяющегося тепла при их сгорании имеет приблизительно постоянное значение, равное 44,4 кДж/г. Однако не все углеводороды являются хорошим топливом для ДВС. Скорость распространения пламени определяет эффективность преобразования тепловой энергии и механическую работу двигателя. Молекулярная структура углеводородов оказывает влияние на характер горения их в двигателе.

а) Двигатель с искровым зажиганием (цикл Отто).

Бензин, состоящий из смеси углеводородов $C_4 - C_{14}$, смешивается с воздухом в карбюраторе. Соотношение топливо-воздух близко к стехиометрическому, необходимому для полного сгорания. Пределы содержания топлива в смеси с воздухом допускаются от 10 (обедненная смесь) до 40% (обогащенная смесь). Перед зажиганием поршень сжимает газы. Степень сжатия составляет 7-11. В идеальных условиях зажигание смеси топлива с воздухом должно происходить в верхней точке хода поршня, в результате чего происходит мгновенное увеличение давления. Но так как скорость химической реакции является определяющим фактором, то зажигание происходит прежде, чем завершено движение поршня вверх для того, чтобы фронт огня имел время для распространения от искры по всему объему газовой смеси. В результате такого ограничения предельное давление несколько ниже идеального [1].

б) Двигатель компрессионного типа (дизель).

Компрессионный поршень сжимает только воздух, около верхней точки хода вводятся топливо-тяжелые углеводороды, количество которых всегда меньше стехиометрического. Дизельный двигатель всегда работает при избытке воздуха. Отношение топливо-воздух колеблется в пределах 10-70% от стехиометрического. В дизельном двигателе зажигание происходит в момент сильного сжатия. Коэффициент сжатия составляет 15-20, при этом происходит детонация. Давление намного превосходит идеальное, реакция протекает в сжатом воздухе быстро и обеспечивает движение поршня вниз. Температуры в ДВС и в компрессионном двигателе близки, но давление в дизеле значительно выше. Условия образования выхлопных газов в различных двигателях различаются существенно. В двигателе с искровым зажиганием вредных выбросов образуется больше [1].

в) Режим работы ДВС с искровым зажиганием.

Стехиометрическое соотношение бензина и воздуха для обеспечения полного сгорания бензина равно приблизительно 1:15 (в массовых долях). Эта пропорция обеспечивает экономию топлива, но так как процесс горения

в цилиндре двигателя протекает не в идеальных условиях, то максимальная энергия достигается только при использовании избытка топлива. Из-за недостатка воздуха некоторые углеводороды остаются несгоревшими, что приводит к образованию оксида углерода CO. В условиях высокой температуры происходит взаимодействие азота с кислородом с образованием оксидов азота (NO)_x. Горение топлива в ДВС – процесс неуправляемый. Фронт огня, распространяющийся от искры, достигает температуры около 2230°С. Такая высокая температура обуславливается теплоемкостью жидких углеводородов и не нужна для полного их сгорания. Если бы количество азота было больше, то температура пламени была бы ниже, так как тепло расходовалось бы на его нагревание. При высокой температуре пламени концентрация (NO)_x могла бы достичь 2% и более при продолжительности, достаточной для завершения реакции. Реакция кислорода с азотом при низких температурах протекает очень медленно, но при 2230°С скорость ее слишком велика для образования значительного количества (NO)_x. При низких температурах оксиды азота термодинамически неустойчивы и распадаются на кислород и азот, но скорость этого процесса очень низка. Поэтому оксид азота достаточно стабилен и может выделяться вместе с выхлопными газами. При небольшом избытке воздуха количество оксида азота NO достигает максимума. При значительном избытке воздуха температура пламени ниже и оксида азота образуется меньше. Для образования оксидов азота очень важны момент зажигания и степень сжатия топливно-воздушной смеси. опережение искры и возрастание степени сжатия увеличивают образование оксида азота NO.

В табл. 4.2.2 приводится зависимость состава выхлопных газов от режима работы двигателя.

Таблица 4.2.2

Зависимость состава выхлопных газов от режима работы двигателя

Режим	Несгоревший углеводород, млн ⁻¹	Оксид углерода, %	Оксиды азота, млн ⁻¹
Средняя скорость	200-800	1-7	1000-3000
Холостой ход	500-1000	4-9	10-15
Повышение скорости	50-800	0-8	1000-4000
Снижение скорости	3000-12000	2-9	5-50

Наихудший режим по выбросу NO соответствует повышенной и средней скорости, в то время как холостой ход и снижение скорости приводят к высоким выбросам углеводородов и CO [1].

г) Режим работы дизельного двигателя.

Компрессионный двигатель отличается от двигателя с искровым зажиганием тем, что он работает при избытке воздуха. В компрессионном двигателе достигается более полное сгорание топлива, вследствие чего выбрасывается меньшее количество оксида углерода CO и несгоревших углеводородов. Однако дизельное топливо состоит из углеводородов с более высокой молеку-

лярной массой и хотя выброс их невелик, считается, что эти выбросы содержат больше канцерогенных веществ. Хотя температура в компрессионных двигателях меньше, чем в ДВС с искровым зажиганием, из-за избытка воздуха образуется больше оксидов азота.

Избыток воздуха может привести к загоранию выхлопных газов и после взятия образцов для анализа. Избыток воздуха разбавляет выделяемые канцерогенные вещества, поэтому для проведения анализов требуются более чувствительные методы. Выхлопы дизельного двигателя имеют характерные дым и запах. Черный дым состоит из частиц углерода $0,1 \dots 0,3$ мкм. Они являются продуктами неполного сгорания и указывают на недостаточную переработку топлива. При усовершенствовании системы ввода топлива выделение дыма уменьшается.

Белый дым представляет собой мелкий туман, образовавшийся из частично испарившегося топлива и капелек воды. Он выделяется при холостом ходе и перебоях зажигания в двигателе и содержит главным образом альдегиды, раздражающе действующие на человека. Голубой дым образуется только после охлаждения на воздухе выхлопных газов. Его образование зависит от состава топлива и нагрузки на двигатель. Неприятный запах, сопровождающий работу дизельных двигателей, обусловлен наличием оксидов азота и окисленных органических соединений. Выхлопные выбросы дизельных двигателей вызывают меньшее беспокойство в том смысле, что они не являются основными источниками СО.

Машины с дизельным двигателем составляют меньшую часть транспортных средств. В городах с большим числом дизельных машин серьезные проблемы задымленности, запаха и шума очевидны, поэтому переход на дизельные двигатели не решает проблемы загрязненности воздуха и образование фотохимического смога.

Фотохимический смог (ФС) обладает следующими особенностями:

а) ФС образуется в ясную солнечную погоду при низкой влажности воздуха, при этом максимальная концентрация вредных загрязнителей, вызывающих раздражение органов чувств наблюдается после полудня;

б) химически ФС действует как окислитель, усиливает коррозию металлов; приводит к растрескиванию резины;

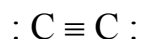
в) ФС вызывает сильное раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз, губит листву на деревьях;

г) в присутствии ФС в атмосфере наблюдается появление голубоватой дымки или беловатого тумана и связанное с этим ухудшение видимости.

Основными химическими соединениями, ответственными за перечисленные свойства фотохимического смога, являются озон O_3 и пероксиацетилнитран (ПАН) [51].

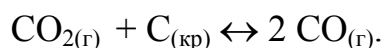
4.3. Оксид углерода СО (II)

В молекуле СО имеется тройная связь:



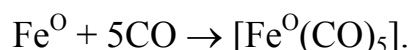
Две связи образованы за счет спаривания 2p-электронов атомов углерода и кислорода, третья – по донорно-акцепторному механизму. За счет свободной 2p-орбитали атомов углерода и 2p-электронной пары кислорода.

СО – газ без цвета и запаха. Плохо растворим в воде. Образуется при сгорании угля, природного газа и других углеродсодержащих видов топлива в недостатке кислорода, а также при взаимодействии оксида углерода (IV) с раскаленным углем:

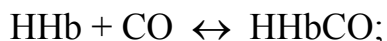


Реакция обратима и при температуре выше 1000⁰С равновесие этой реакции смещено в сторону образования СО. Много СО выбрасывается с выхлопными газами автомобилей. Повышенная кратность связи C ≡ O обеспечивает этой молекуле высокую стабильность и инертность при нормальных условиях с позиций кислотно-основных (СО – несолеобразующий оксид) и окислительно-восстановительных (СО – сильный восстановитель при температуре более 1000К) свойств.

В то же время тройная связь, а также неподеленные пары электронов у атомов углерода и кислорода делают молекулу СО активным лигандом в реакциях комплексообразования с атомами и катионами d-металлов, прежде всего, с железом, с которым СО образует пентакарбонилжелезо – летучую ядовитую жидкость:

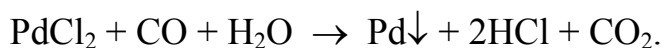


Способность оксида углерода СО к образованию комплексных соединений с катионами d- металлов является причиной ядовитости СО для живых систем вследствие протекания обратимых реакций с гемоглобином и оксигемоглобином, содержащими катион Fe²⁺ с образованием карбоксигемоглобина:

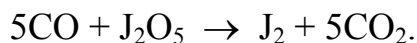


Равновесия этих реакций смещены в сторону образования карбоксигемоглобина HbCO, устойчивость которого в 210 раз больше, чем оксигемоглобина HbO₂. Это приводит к накоплению карбоксигемоглобина в крови и, следовательно, к снижению ее способности переносить кислород, и, в итоге, – к отравлению организма и смерти. СО является сильным восстановителем, но при высоких температурах. Для аналитических целей в качестве окисли-

теля CO используется раствор соли PdCl₂, образующий при наличии CO черный осадок Pd:



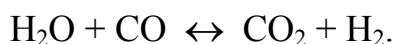
Количественное определение оксида углерода CO основано на восстановлении гемипентоксида йода J₂O₅:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Снижение содержания CO в выхлопных газах автомобилей достигается в основном совершенствованием конструкции двигателя внутреннего сгорания, чтобы увеличить приток кислорода в камеру сгорания, а также снижением числа остановок автотранспорта в черте города.

Удаление больших количеств CO из промышленных отходов основано на реакции образования водяного газа:



Оставшийся оксид углерода CO удаляют каталитическим восстановлением чистым водородом в присутствии катализатора NiO·Al₂O₃:

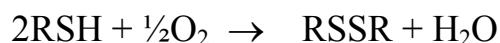


4.4. Диоксид серы SO₂

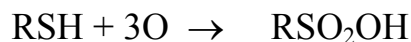
Источником выбросов, содержащих SO₂, являются теплоэнергетика, цветная металлургия и химическая промышленность. Первое место по количеству выбросов занимает теплоэнергетика. Все нефтяные дистиллятные топлива, особенно высококипящие фракции нефти, к которым относится мазут, содержат сероорганические соединения. Почти во всех нефтях содержание серы увеличивается с увеличением доли ароматических соединений – аренов.

Сернистые соединения делятся на следующие группы: меркаптаны, сульфиды, тиофаны, дисульфиды и полисульфиды, тиофены. Кроме того, в мазуте присутствуют сероводород и сера элементарная.

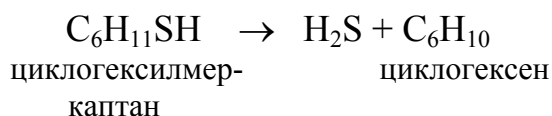
Меркаптаны представляют собой группу сернистых соединений, молекулы которых построены по типу RSH, где R – какой-либо углеводородный радикал циклического и нециклического характера. Это летучие жидкости, обладающие неприятным запахом. Плохо растворяются в воде и хорошо в углеводородах. На воздухе окисляются в дисульфиды:



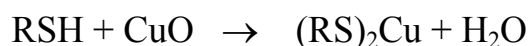
Концентрированная азотная кислота и атомарный кислород окисляют меркаптаны до сульфокислот:



При повышенных температурах меркаптаны распадаются на сероводород и соответствующий углеводород:

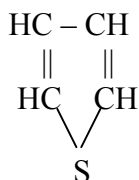


Меркаптаны – реакционноспособные вещества, взаимодействуют с металлами и их оксидами:



Сульфиды имеют общее строение RSR_1 . Сульфиды являются нейтральными, нерастворимыми в воде веществами, более термостойки.

Тиофены представляют собой сероорганические соединения следующей структуры:



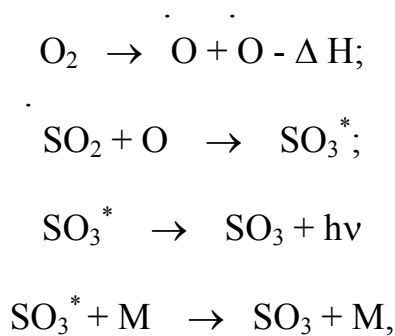
Тиофен реакционноспособен и легко вступает в различные реакции сульфирования, нитрования и др. Тиофены обладают самой высокой термической стойкостью. Они не разлагаются даже при 500°C . Однако, если ввести в их структуру какой-либо радикал алканов, то термостойкость тиофенов понизится. Тиофены разлагаются на сероводород [19, 31].

4.5. Превращения соединений серы при сжигании нефтяных топлив

При сжигании топлива содержащиеся в нем сернистые соединения сгорают с окислением серы в основном до SO_2 и в весьма малом количестве до SO_3 . Окисление сероорганических соединений проходит через ряд стадий с образованием промежуточных простых веществ и свободных радикалов. В зависимости от условий сгорания, например, мазута при недостатке кислоро-

да ($\alpha < 1$), непосредственно в факеле обнаружены были, кроме SO_2 , двухатомная сера S_2 , сероводород H_2S , и свободные радикалы $\text{S}\dot{\text{O}}$, $\dot{\text{S}}$, $\dot{\text{S}}\text{H}$. При сгорании мазута в дымовых газах содержится примерно 99% SO_2 и лишь от 0,3 до 1,3% – SO_3 . Повышение содержания серы в мазуте приводит к увеличению оксида серы (VI) в дымовых газах. При сжигании мазута в дымовые газы переходит в виде $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ практически вся сера мазута. Хотя концентрация SO_3 в продуктах сгорания даже высокосернистых мазутов не превышает тысячных долей процента, уже при этой концентрации SO_3 образуется достаточное количество серной кислоты, вызывающей коррозию низкотемпературных поверхностей нагрева в зоне конденсации ее паров.

Процесс образования SO_3 в гомогенной фазе по Хедли можно представить в виде следующих стадий:

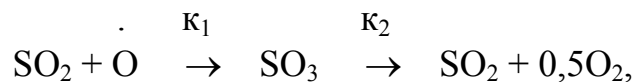


где: SO_3^* - молекула с запасом избыточной энергии;

$h\nu$ – квант излучения;

M – третье вещество.

Схема образования SO_3 при горении:



где k_1 и k_2 – константы скоростей стадий [31].

4.6. Образование бензапирена и способы его предотвращения

При локальном недостатке кислорода в отдельных зонах топки, в условиях неполного сгорания мазута компоненты его подвергаются как газификации, так и высокотемпературному пиролизу. Пиролиз протекает при практически полном отсутствии кислорода, вследствие чего пиролизу подвергаются внутренние части капли распыленного мазута. Образующиеся в результате пиролиза паро- и газообразные продукты содержат в своем составе различные высокомолекулярные углеводороды, в том числе и многоядерный углеводород – бензапирен – $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, являющийся сильнейшим канцерогеном. Это биологически активный углеводород, поэтому ПДК в атмосферном воздухе равна $0,1 \text{ мкг}/100\text{м}^3$.

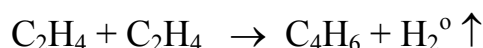
Бензапирен $C_{20}H_{12}$ образуется как при сгорании мазута, так и других видов топлива: газовых и твердых. Образование бензапирена протекает по гипотетическому уравнению:



где: \dot{C}_6H_2 – полирадикал, представляющий собой зародыш сажи; C_2H_2 и C_2H – элементарные строительные блоки. При температурах ниже $1000^\circ C$ основным строительным блоком при образовании бензапирена является дифенил $C_{12}H_{10}$. Молекула дифенила взаимодействует с двумя молекулами дивинила:



Дивинил получается по радикально-цепной реакции из этилена:

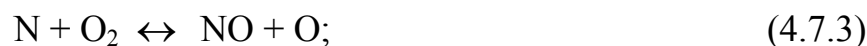


Бензапирен является полициклическим углеводородом. Температура плавления бензапирена $179^\circ C$, температура кипения $510^\circ C$. В зависимости от температуры дымовых газов он может переходить из одного агрегатного состояния в другое. По мере охлаждения дымовых газов бензапирен конденсируется, образуя сначала жидкий, а затем твердый аэрозоль. В процессе оседания бензапирен накапливается во времени, загрязняя атмосферу, почву и водоемы. Бензапирен не растворяется в воде, но растворяется в углеводородах. Бензапирен образуется при неполном сгорании любого вида топлива. Чем полнее сгорает топливо, тем меньше содержание бензапирена в дымовых газах. При $\alpha > 1$ бензапирен в дымовых газах отсутствует [18, 31].

4.7. Образование оксидов азота при сжигании нефтяных топлив

Оксиды азота образуются при сжигании любого вида топлива. Количество образующихся оксидов азота находится в определенной связи не только с условиями сжигания топлива, но и с содержанием азота в составе его органической массы. Содержание азота в мазуте составляет около 1%. Несмотря на это количество образующихся оксидов значительно. По теории образования оксидов азота, развитой Зельдовичем, Садовниковым, Франк-Каменецким, Семеновым, механизм образования складывается из следующих цепных реакций, носящих обратимый характер:





Реакция образования радикалов кислорода (4.7.1) является главной. Оксиды азота могут образоваться и через гидроксильные радикалы:



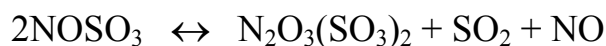
а также через радикалы NHO:



Определенное влияние на образование оксидов азота оказывают сернистые соединения. Поэтому возможны реакции:



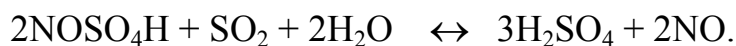
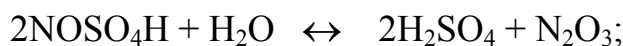
Реакции (4.7.14) и (4.7.15) протекают с заметной скоростью в диапазоне температур 470...870К. При 570К образуется ангидрид нитрозилсернистой кислоты $\text{N}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$ по реакции:



Присутствие водяных паров в продуктах горения приводит к образованию нитрозилсернистой кислоты по реакции:



которая реагирует с H_2O и SO_2 :



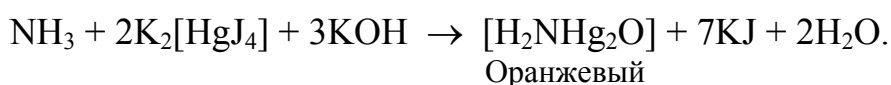
Таким образом, в продуктах горения могут присутствовать не только оксид азота NO , но и N_2 , N_2O , NO_2 , N_2O_3 , HNO_2 , NOSO_3 , NOSO_4H , $\text{N}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$. Большая часть их нестабильна. Преобладающими и стабильными компонентами являются NO и N_2O [40, 43].

Оксид азота NO_2 обнаруживается после поглощение пробы воздуха раствором KOH .

В щелочном растворе протекает реакция окислительно-восстановительной дисмутации с образованием ионов NO_2^- и NO_3^- :



Образовавшиеся ионы легко обнаружить с помощью дифениламина, который с этими ионами дает синее окрашивание. Образовавшиеся ионы можно обнаружить восстановлением их в щелочной среде до аммиака, открываемого с помощью реактива Несслера:



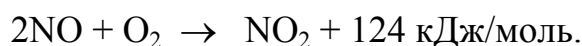
Количественное определение NO и NO_2 проводится путем измерения объема азота, выделившегося в реакции их каталитического восстановления в присутствии платины:



Образовавшиеся оксид углерода CO_2 и вода H_2O отделяются с помощью концентрированного раствора щелочи [19].

4.8. Способы предотвращения реакции образования оксидов азота при сжигании нефтяного топлива

Основными определяющими факторами, способствующими образованию оксидов азота, являются температура в зоне горения и концентрация в ней кислорода. Содержание азота в мазуте также играет определенную роль. Экспериментально установлено, что в процессе горения мазута оксиды азота образуются в виде оксида азота NO. При проходе оксида азота NO по газовому проходу он окисляется до NO₂ по реакции:



На выходе из дымовых труб содержание NO₂ повышается до 30...40%. Окисление оставшейся части NO до NO₂ происходит в атмосфере. Так как соотношение между NO и NO₂ переменное, то их концентрацию в дымовых газах пересчитывают в NO₂ и записывают как (NO)_x.

При большом избытке кислорода и большом времени реакции оксид NO может полностью превратиться в NO₂. Диоксид NO₂ может полимеризоваться затем в N₂O₄, который по токсическим свойствам не отличается от NO₂.

При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,15...1,3$ наблюдается максимум выхода (NO)_x. Увеличение выхода (NO)_x с ростом теплового напряжения топочного объема связано с тем, что относительный отвод тепла от зоны горения к стенкам камеры становится меньше, а температура в зоне горения выше.

С учетом трудностей при определении температуры в зоне горения Сигал [44] предложил формулу для приближенного определения концентрации (NO)_x, в которой эта концентрация связана с некоторыми параметрами топки и режима горения:

$$C_{(\text{NO})_x} = A \cdot D_{\text{Э}}^{0,8} \cdot q_V^{0,5} \cdot \alpha_T^3, \quad (4.8.1),$$

где $A = 0,17$ – коэффициент пропорциональности;

$D_{\text{Э}} = \sqrt{4F_T/\pi}$ – эквивалентный диаметр топки, м;

q_V – тепловое напряжение топочной камеры, МВт/м³;

α_T – коэффициент избытка воздуха в топке.

Установлено, что образование (NO)_x возрастает с ростом единичной мощности горелки, что связано с увеличением длины факела, а также с ростом объема зоны горения. Увеличение объема зоны горения приводит к относительному снижению теплоотвода и к росту температуры горения.

На образование оксидов азота при сжигании мазута определенное влияние оказывает азот, содержащийся в топливе. Содержание азота в мазуте больше, чем в исходной нефти. Атомы азота в мазуте входят в состав таких гетероциклических нейтральных соединений, как гомологи пиррола, карба-

зола, ароматических аминов. Механизм окисления азота, содержащегося в топливе, иной, чем механизм окисления атмосферного азота. Содержание $(NO)_x$ в продуктах сгорания находится в определенной зависимости от содержания азота в топливе. При окислении 0,1% содержания азота в жидком топливе образуется 130 мг $(NO)_x$. При высоком содержании O_2 в зоне горения степень окисления азота топлива приближается к 40%. Десульфуризация мазута при его гидроочистке сопровождается снижением содержания азота. Величина $(NO)_x^{max}$ определяется не суммарной паропроизводительностью парогенератора, а рядом тепловых и конструктивных параметров топочного устройства: тепловой форсировкой сечения топки, высотой зоны горения, типом и единичной производительностью горелки, температурой воздуха, подаваемого в топку.

Подавление процесса образования оксидов азота может быть достигнуто как реконструкцией топочных устройств, так и организацией топочного процесса, обеспечивающего сжигание топлива при малом избытке воздуха и при более низкой температуре в зоне горения.

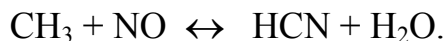
Таким образом, подавить процесс образования оксидов азота $(NO)_x$ можно следующими способами:

1) уменьшением избытка воздуха, подаваемого в топку. Минимальный выход $(NO)_x$ при номинальных нагрузках достигается при сжати мазута с $\alpha = 1,02-1,1$ для камерного и с $\alpha = 1,02-1,04$ для вихревого метода сжигания;

2) понижением температуры в зоне горения. Температура в зоне горения может быть понижена путем снижения температуры подогрева воздуха, подаваемого с топливом. Изменение температуры подогрева воздуха, подаваемого в горелки, влияет также на аэродинамику процесса смешения топлива и воздуха, а следовательно, и на интенсивность горения в начальном участке факела, поэтому выход $(NO)_x$ в этих условиях будет являться результатом ряда процессов, в том числе и взаимно противоположных с точки зрения образования $(NO)_x$. Например, при подогреве воздуха выше температуры $315^\circ C$ возрастает крутка воздуха в горелке и улучшается смешение, что приводит к возрастанию интенсивности горения в начальном участке факела и оксидов $(NO)_x$ образуется в большем количестве;

3) рециркуляцией дымовых газов. Снижение температуры в зоне горения и концентрации кислорода достигается возвратом в зону горения части холодных дымовых газов. Установлено, что наибольший эффект по снижению выхода $(NO)_x$ дает подача дымовых газов в смеси дутьевым воздухом через горелку. Наибольшая эффективность достигается при рециркуляции 20% дымовых газов. Это обеспечивает снижение процесса генерации $(NO)_x$ примерно в 2,5 раза. Эффект рециркуляции проявляется не столько благодаря низкой температуре вводимых дымовых газов, сколько в результате снижения температуры горения из-за изменения скорости цепных реакций вследствие присутствия инертных веществ и уменьшения концентрации реагирующих веществ. Отрицательный катализ приводит к обрыву цепей. Веществом, вызывающим обрыв цепей, является радикал метила, образующийся на ста-

дии пиролиза внутренних частей капель мазута и способный реагировать с оксидом азота:



Обрыв цепей и торможение реакций распада снижают скорость процесса образования оксидов азота в десятки раз;

4) двухступенчатым сжиганием мазута. Двухстадийное горение является одним из эффективных способов предотвращения процесса образования оксидов $(\text{NO})_x$. На первом этапе горения осуществляется газификация топлива при недостатке окислителя, а на втором этапе – происходит дожигание продуктов газификации при температурах не выше 1500°C , при которых интенсивность генерации оксидов азота резко снижается. Ступенчатое сжигание мазута позволяет снизить окисление как атмосферного, так и топливного азота. Схемы организации двухступенчатого сжигания мазута заключаются в следующем:

а) схема, предусматривающая работу всех горелок с коэффициентом подачи воздуха $\alpha = 0,7-0,9$ с последующим дожиганием продуктов газификации выше пояса горелок, куда через специальные сопла подается третичный воздух в виде острых струй.

б) схема нестехиометрического сжигания, согласно которой часть горелок работает с недостатком воздуха, а остальные – с избытком в количестве, достаточном для дожигания продуктов газификации, образующихся в соседних зонах. В данном случае уменьшение образования $(\text{NO})_x$ достигается и за счет того, что отклонение от некоторой средней величины α на малую долю в сторону недостатка воздуха снижает образование $(\text{NO})_x$ в топке значительно сильнее, чем возрастает количество оксидов азота при увеличении α после стехиометрического его количества на ту же долю.

Исследования показали возможность уменьшения образования оксидов азота $(\text{NO})_x$ путем рассредоточения фронта горения и при замене больших горелок несколькими мелкими. Если применяется горелка специальной конструкции с развитым тонким фронтом горения конической формы, то концентрация $(\text{NO})_x$ в топке снижается. Замена вихревых горелок с фронтовым и встречным расположением горелками тангенциальными также позволяет снизить генерацию оксидов $(\text{NO})_x$ на 30% и более. Кроме режимных и конструктивных мероприятий образование оксидов $(\text{NO})_x$ можно снизить, если ввести в систему химические соединения, непосредственно влияющие на механизм образования $(\text{NO})_x$ в топке. Ввод в зону активного окисления атмосферного азота таких ингибирующих соединений, как водяной пар и вода позволяет снизить генерацию $(\text{NO})_x$. Необходим поиск присадок, ингибирующих окисление атмосферного и топливного азота. Следует переходить к низкотемпературному способу сжигания мазута [51, 52].

4.9. Селен Se

Селен – микроэлемент, содержание которого в земной коре составляет примерно $6 \cdot 10^{-5}\%$. В малых количествах селен необходим живым организмам, но на почвах, обогащенных Se, растительность становится токсичной для животных. Селен – электронный аналог серы, находится в главной подгруппе VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. Степени окисления селена: -2; +4; +6. Селен образует оксиды SeO_2 и SeO_3 , которым соответствуют селенистая H_2SeO_3 и селеновая H_2SeO_4 кислоты; соли селениты и селенаты соответственно. H_2SeO_3 – кислота слабая с $K_{\text{д1}} = 2 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{д2}} = 5 \cdot 10^{-9}$. Селеновая кислота сильная, близкая по силе к серной кислоте. Селениты щелочных металлов – растворимые соли, селениты других металлов малорастворимы. H_2Se – слабая селеноводородная кислота, соли селениды. Селен образует селеноорганические соединения со связью Se – C, относящиеся к следующим классам: 1) селенолы; 2) селениды; 3) селенониевые соединения; 4) селеноальдегиды и селенокетоны; 5) моно- и диселенокарбоновые кислоты; 6) селеносодержащие аминокислоты; 7) гетероциклические соединения селена. Предполагается, что в почве присутствует элементарный селен. В атмосферу соединения селена поступают за счет вулканической деятельности; газообразные летучие соединения селена продуцируются почвенными микроорганизмами, в кислородной среде – грибами, а также люцерной и селено аккумулялирующими растениями, такими как астрагалы.

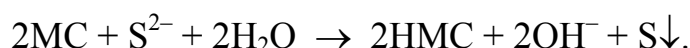
Из летучих соединений известны диметилселенид и диметилдиселенид. Много селена поступает в окружающую среду при сжигании топлива, особенно угля. Из атмосферы селен возвращается на поверхность Земли с осадками и в виде твердой пыли. Диапазон концентраций селена в почвах велик. В лесах Швеции в грубом гумусе содержится от 150 до 2000 мг/кг селена при среднем содержании селена порядка 600 мг/кг. В пахотном слое почв Финляндии было найдено 0,290 мг/кг, причем наивысшее содержание 1,28 мг/кг было найдено в органогенной почве. Почвы, развитые на сланцах, содержат большие количества селена; в таких районах обогащены селеном и природные воды. В гумидных и семигумидных регионах соединения селена, как и серы, выщелачиваются, поэтому токсичные уровни селена накапливаются в аридных и семиаридных условиях. По содержанию селена почвы делятся на три класса: а) почвы карбонатные, щелочные с токсичным уровнем селена, так как селен в них находится в форме селенатов; б) кислые почвы, обогащенные железом, и содержащие селен в количествах 1...15 мг/кг, следовательно, не токсичные по селену; в) почвы с низким содержанием селена. Это почвы развитые на изверженных породах и молодых вулканических извержениях. Растения различаются по способности накапливать селен. Некоторые растения одинаково растут как на обычных почвах, так и на почвах, содержащих селен. Эти растения накапливают селен до нескольких тысяч мг/кг. Вторая группа растений накапливает селен до сотен мг/кг почвы. Растения третьей группы накапливают селен только до 50 мг/кг почвы. Это злаки, травы, древесные породы.

Состояние селена в биосфере и его миграция обусловлены рядом факторов: а) окислительно-восстановительными условиями и рН, от которых зави-

сят формы минеральных и частично органических соединений селена; б) деятельностью микроорганизмов и высших растений, накапливающих селен или трансформирующих его соединения в летучие органические формы – диметилселениды, диметилдиселениды и диметилселеноны. Интенсификация превращения соединений селена в летучие метилселениды достигается обогащением почвы соединениями углерода – пектином, крахмалом, листьями кукурузы; в) адсорбцией, влияющей на закрепление соединений селена в почвах и породах; г) миграцией с водными потоками, включающей выщелачивание в гумидных ландшафтах и аккумуляцией при соленакоплении в аридных областях [19, 50].

В сильно окислительной среде ($pe + pH > 15,0$) преобладает SeO_4^{2-} как в кислых, так и в щелочных почвах. В диапазоне $pe + pH = 7,5-15,0$ наибольшее значение имеют как $HSeO_3^-$, так и SeO_3^{2-} , $HSeO_3$ преобладает в кислых почвах, а SeO_3^{2-} – в щелочных. В сильно восстановительной среде ($pe + pH < 7,5$) преобладает HSe^- и только в очень кислой среде значителен вклад H_2Se в общую концентрацию селена в растворе. Анион Se^{2-} присутствует в малых количествах и не имеет существенного значения для большинства почв [25].

Источниками загрязнения окружающей среды селеном являются отходы производства серной кислоты, накапливающиеся в пылеуловителях, и анодный шлам, образующийся при электролитической очистке цветных металлов. Обнаружение селена основано на реакции селенистой кислоты или щелочного селенита с 1,8-нафтилэтилендиамином в уксусной кислоте с образованием осадка коричневого цвета. Для селенитов эта реакция является специфической. Количественно селениты определяются титриметрически с помощью иодида калия. В качестве индикатора используется раствор крахмала. Реакционную смесь титруют стандартным раствором хлорида гидразина до исчезновения синей окраски крахмала. Для определения селена можно использовать реакцию между метиленовым синим (МС) и сульфид-ионом:



В присутствии селена образуются ионы $[S-Se]^{2-}$, реагирующие значительно быстрее, чем ионы серы S^{2-} . Высвобождающийся селен снова вступает в реакцию с сульфид-ионом [26].

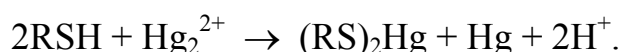
4.10. Ртуть Hg

Ртуть при обычной температуре находится в жидком состоянии ($T_{пл} = -39^{\circ}C$). Основным источником ртутных загрязнений в быту являются разбитые ртутные термометры и манометры, а также лампы дневного света.

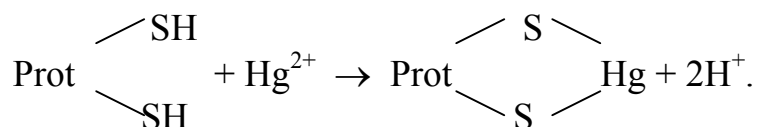
В промышленности ртуть используется в электротехническом и электрометаллургическом производствах, отходы которых создают серьезную экологическую проблему, так как ртуть и ее соединения сильно ядовиты.

Из солей ртути хорошо известны каломель Hg_2Cl_2 и сулема HgCl_2 . Наряду с такими солями как сульфаты, хлориды, нитраты Hg (II) образует металлоорганические соединения типа R-HgX и $\text{R}_2\text{-Hg}$. С точки зрения токсикологии, наиболее важными являются метилртутные соединения, так как они могут образовываться в организме за счет метилирования биосубстратами присутствующих соединений ртути. В отличие от неорганических солей ртути они способны проникать в клеточные мембраны и накапливаться в жировой ткани.

Соединения ртути (I) в присутствии веществ, содержащих тиольные группы, подвергаются окислительно-восстановительной дисмутации:

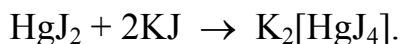
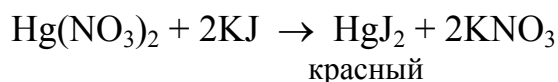


Соединения ртути (II) образуют устойчивые комплексы с биологически важными молекулами. Это приводит к денатурации белков и ингибированию ферментов:

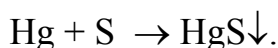
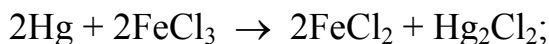


Защитным действием против отравления ртутью обладают хелатирующие препараты, содержащие тиольные группы – унитиол, сукцимер, а также тиосульфат натрия.

Для качественного определения иона ртути используется раствор иодида калия KJ. При недостатке KJ в присутствии Hg^{2+} образуется характерный красный осадок, который в избытке KJ растворяется вследствие комплексообразования:



Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью необходима их обработка или раствором FeCl_3 или элементарной серой:

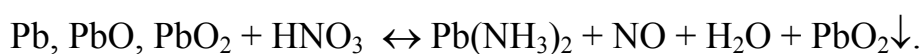


Пролитую ртуть можно засыпать мелким порошком цинка или меди и иодосодержащим углем [19].

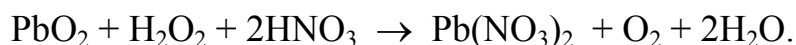
4.11. Тяжелые металлы и их соединения

4.11.1. Свинец, оксиды свинца PbO и PbO₂ и тетраэтил свинца Pb(C₂H₅)₄ [19]

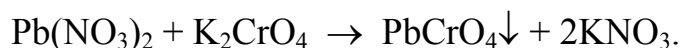
Свинец Pb, его оксиды и другие соединения находятся в атмосфере в виде аэрозолей. Для их обнаружения пробу воздуха пропускают через раствор азотной кислоты. Протекают реакции:



Осадок PbO₂ обрабатывают пероксидом водорода H₂O₂ в кислой среде:



Из полученного раствора свинец осаждают в виде желтого осадка хромата свинца:



Для обнаружения тетраэтилсвинца в бензинах – растворителях его кипятят с раствором иода. Тетраэтилсвинец разлагается и образуется осадок PbJ₂. Осадок растворяют ацетатным раствором, затем раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в капле дистиллированной воды. Полученный раствор наносят на фильтровальную бумагу, в центр капли наносят каплю раствора родизоново-кислого натрия. Если в бензине есть Pb(C₂H₅)₄, то по краю растекшейся капли появляется темно-бурое кольцо. Для количественного определения тетраэтилсвинца используется молибдатный метод. Свинец определяется по массе выделившегося осадка. Чтобы не загрязнять атмосферу свинцом, необходимо отказаться от добавок его соединений в бензин, так как фильтры, устанавливаемые на автомобилях, себя не оправдали. Сущность метода определения содержания свинца в воде заключается в том, что при введении в водный раствор, содержащий свинец, сульфид-иона-S²⁻ образуется бурая коллоидная взвесь сульфида свинца PbS, которую колориметрируют с синим светофильтром.

Определение содержания тяжелых металлов Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Fe, Ti, As и других в донных отложениях и грунтах основано на экстрагировании их из проб донных отложений и грунтов соляной кислотой при кипячении. Отгоняют соляную кислоту, а оставшийся раствор, содержащий примеси пере-

численных металлов, подвергают хроматографированию по прописи методики определения ядохимикатов в воде [15].

4.12. Аэрозоли. Коллоидные свойства аэрозолей

Это коллоидные системы с газовой дисперсионной средой, но дисперсность их ниже коллоидной, поэтому их следует называть аэродисперсными системами. Вязкость дисперсионной газовой среды меньше, поэтому броуновское движение в аэрозолях происходит интенсивнее, а седиментация частиц идет быстрее. В газовой среде не происходит электролитической диссоциации, поэтому невозможно образование двойного электрического слоя из ионов вокруг частиц аэрозоля.

Аэрозоли делят на туманы – системы с жидкой дисперсной фазой, и дымы – системы с твердыми частицами. К дымам следует отнести и пыли – системы с твердыми, но более крупными частицами. При сгорании топлива образуется дым, содержащий как твердые частицы сажи и золы, так и жидкие частицы продуктов перегонки топлива и капли воды, образовавшиеся в результате конденсации водяного пара. Дымы, в которых частицы дисперсной фазы адсорбировали значительное количество влаги из атмосферы, являются одновременно и дымами и туманами. Такие системы образуются при большом содержании влаги в задымленной атмосфере над большими промышленными городами, и называются особым английским словом «смог» (дым + туман) [18,53].

Дымы имеют размер частиц от $10^{-7} \dots 10^{-3}$ см, пыли имеют размеры частиц больше 10^{-3} см. Туманы имеют размеры капелек от $10^{-5} \dots 10^{-3}$ см. Аэрозоли делят на диспергационные и конденсационные. Диспергационные аэрозоли образуются при измельчении твердых тел или распылении жидкостей. Они полидисперсны и имеют крупные частицы. Аэрозоли, полученные методом конденсации из пересыщенных паров или в результате химических реакций, являются высокодисперсными системами с более однородными по размеру частицами.

Размеры частиц некоторых типичных аэрозолей (см):

Туман (H_2O)	$- 5 \cdot 10^{-5}$
Слоистые облака	$- 1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$
Дождевые облака	$- 1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4 (туман)	$- 1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$
ZnO (дым)	$- 5 \cdot 10^{-6}$
Табачный дым	$- 1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2}$
P_2O_5 (дым)	$- 5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-4}$

Форма частиц аэрозолей зависит от агрегатного состояния вещества дисперсной фазы. В туманах капельки жидкости шарообразны. В дымах частицы

могут быть игольчатые, пластинчатые, звездообразные. Размер и форму частиц аэрозолей определяют с помощью обычной микроскопии, ультрамикроскопии и электронной микроскопии. Концентрацию воды в облаке можно определить с помощью радиолокаторов. В аэрозолях в сильной степени проявляется светорассеяние (опалесценция) вследствие большой разности в плотностях газовой дисперсной фазы и дисперсионной среды [31...35].

Электрические свойства аэрозолей. Вокруг частиц в газовой дисперсионной среде не могут возникать двойные электрические слои. Тем не менее, частицы аэрозолей в определенных условиях могут быть заряженными, хотя заряд их обычно невелик. Электрический заряд на частицах в аэрозолях возникает либо в результате образования и последующего нарушения контакта частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью, либо, чаще всего, вследствие адсорбции их на поверхности частиц ионов газов. Если заряд коллоидной частицы обуславливается избирательной адсорбцией ионов стабилизатора-электролита и отвечает равновесию между частицей и дисперсионной средой, то у аэрозолей заряд частиц случаен и целиком зависит от причин его вызывающих. По тем же причинам у аэрозолей не существует строгой зависимости между дисперсностью и величиной заряда. Однако, можно полагать, что заряд частицы аэрозоля тем больше, чем больше ее размеры. Частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно несут отрицательный заряд, например, Fe_2O_3 , MgO , Zn , ZnO .

Частицы аэрозолей неметаллов и их оксидов заряжены положительно (SiO_2 , P_2O_5). Положительно заряжены частицы NaCl , угля, крахмала. Частицы муки имеют отрицательный заряд. Встает вопрос, могут ли возникать на поверхности частиц аэрозоля молекулярные адсорбционные слои и способны ли такие слои обуславливать агрегативную устойчивость аэрозолей. Как показано во многих работах, образование вокруг частиц аэрозоля диффузных газовых слоев невозможно. Однако поверхность твердых частиц аэрозолей может быть покрыта пленкой жидкости. Например, у частиц дыма такая пленка может состоять из жидких продуктов перегонки топлива и из конденсированной влаги. Однако стабилизирующее действие жидкостных адсорбционных оболочек сомнительно. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ всегда достаточно велико, чтобы обеспечить понижение свободной энергии системы при слипании частиц. Чем больше влажность дыма, тем больше слипается (коагулирует) частиц, и агрегаты частиц становятся более компактными. Таким образом, аэрозоли, обладая при высокой дисперсности достаточной седиментационной устойчивостью, являются агрегативно неустойчивыми системами, и в них постоянно идет процесс коагуляции [53,54].

4.12.1. Аэрозоли в атмосфере

Некоторые частицы попадают в атмосферу в готовом виде и переносятся ветром на большие расстояния, другие образуются при извержении вулканов и при падении метеоритов. В настоящее время человек энергично помогает

вулканам запылять атмосферу. В результате извержений вулканов ежегодно выбрасывается около $80 \cdot 10^{12}$ г взвешенных частиц, а в результате сжигания ископаемого топлива – $30 \cdot 10^{12}$ г. Еще $15 \cdot 10^{12}$ г частиц аэрозолей выбрасывают в воздух промышленные предприятия. Количество производимой человеком пыли растет в результате увеличения потребления энергии, развития промышленности, вырубки лесов. Запыление атмосферы уменьшает ее прозрачность, изменяет ее отражательную способность. В настоящее время нельзя знать однозначного ответа, какая из тенденций окажет наибольшее влияние на изменение климата на Земле: увеличение в атмосфере диоксида углерода, создающего «парниковый эффект», или накопление пыли в атмосфере. Сильное запыление атмосферы в основных индустриальных районах, которые занимают 1% поверхности Земли также должно привести к местным изменениям климата.

Большое количество частиц аэрозолей образуется в атмосфере в результате реакции между газообразными примесями, либо между газами и парами воды. Одной из наиболее важных характеристик частиц аэрозолей является их распределение по размерам. Можно выделить три основных типа распределения частиц в тропосфере: фоновое, океаническое и континентальное. Наиболее важным является фоновое распределение. Оно одинаково, как в средней, так и в верхней тропосфере. Содержание частиц аэрозолей, составляющее фоновый уровень, определяется общим числом частиц N в 1 см^3 , причем величина 700 частиц в 1 см^3 является верхним пределом концентрации. Над океанами, в области нижней тропосферы, содержатся частицы океанического происхождения. Распределение океанических аэрозолей по размерам отличается от фонового интервалом радиусов от 0,5 до 20 мкм. В нижней тропосфере над континентами имеет место континентальное распределение. Над сельскими районами концентрация составляет около 10^4 частиц в 1 см^3 , а над загрязненными большими городами превышает 10^5 частиц в 1 см^3 .

Многие аэрозольные частицы образуются из газов, например SO_2 или из углеводородов. При этом принимают участие оксиды азота, сульфид водорода, аммиак, кислород и озон. Выделяемые растениями в воздух в очень малых концентрациях (1 мкг/м^3 воздуха) пары органических соединений – терпинолов, α -пиренов и др. могут служить источником аэрозольных частиц. Принимают в этом участие и оксиды азота. Пары углеводородов, находящиеся в воздухе, поглощают солнечные лучи. При этом выделяется атомарный кислород, который инициирует цепные реакции, приводящие к образованию частиц. Частицы аэрозолей могут образоваться за счет гомогенной и гетерогенной конденсации. Многие газообразные вещества, присутствующие в тропосфере, взаимодействуют с частицами аэрозолей. Такими веществами являются аммиак с H_2SO_4 , пары азотной кислоты с NaCl , озон с частицами органических веществ. Сульфат аммония является важным компонентом атмосферных аэрозолей и образуется при взаимодействии аммиака с каплями серной кислоты. Во влажном воздухе протекает реакция между диоксидом азота NO_2 с аэрозольными частицами NaCl , при этом образуются нитраты.

Сульфаты щелочных металлов также образуются в виде аэрозольных частиц. Пребывание частиц аэрозолей в атмосфере является динамическим процессом, в течение которого они находятся в состоянии равновесия между образованием в первоначальной форме и удалением из атмосферы в другой форме. Ниже приводятся пути образования частиц аэрозолей различного химического состава радиуса менее 20 мкм над поверхностью Земли (в Мт/год):

Естественные пути:

- | | |
|------------------------------------|-------------|
| 1) Частицы почвы и горных пород | – 100...500 |
| 2) Лесные пожары и очистка вырубок | – 3...150 |
| 3) Морская соль | – 300 |
| 4) Вулканическая пыль | – 25...150 |

Частицы из газовых выбросов:

- | | |
|-----------------------------|-------------|
| 5) Сульфаты из H_2S | – 130...200 |
| 6) Аммониевые соли | – 80...270 |
| 7) Нитраты из $(NO)_x$ | – 60...430 |
| 8) Углеводороды из растений | – 75...200 |

Итого: - 773...1900

Антропогенное происхождение аэрозолей

- | | |
|-----------------------------------|-------------|
| 9) Непосредственный выброс частиц | – 10...90 |
| 10) Частицы из газовых выбросов: | |
| а) сульфаты из SO_2 | – 130...200 |
| б) нитраты из $(NO)_x$ | – 30...35 |
| в) углеводороды | – 15...90 |

Итого: - 185...415

Всего: - 958...2315

Все перечисленные частицы аэрозолей попадают в тропосферу или с поверхности Земли, или образуются в атмосфере. Путем изучения рассеяния света с помощью ракетной техники был обнаружен хорошо выраженный слой аэрозолей на высоте 18...20 км, то есть в стратосфере. Частицы сильно различаются по форме и представляют собой следующие три группы:

а) группа с центральной частицей окруженной почти со всех сторон мелкими сателлитами;

б) группа с центральной частицей, окруженной слоем без отдельных сателлитов;

в) группа отдельных частиц без сателлитов.

Частицы аэрозолей в стратосфере содержат одно или несколько нерастворимых ядер, которые могут иметь космическое происхождение. Стратосферные частицы аэрозолей состоят главным образом из сульфатов. Соотношение концентрации $[NH_4^{1+}]/[SO_4^{2-}]=12$, то есть основным компонентом аэрозолей является сульфат аммония. Среднюю концентрацию $[SO_4^{2-}]$ можно принять равной 0,1 мг/м³ воздуха. Стратосферные частицы аэрозолей делятся на частицы с радиусом $R(0 < R < 1 \text{ мкм})$ и частицы с радиусом $>1 \text{ мкм}$. В 1 см³

воздуха содержится $10^2 \dots 10^3$ ядер на 1 см^3 . Концентрация частиц с размерами $0,1 \text{ мкм}$ составляет $12 \dots 69$ частиц в 1 см^3 . Равновесная концентрация частиц в стратосфере может быть в 10 или 100 раз выше, чем в тропосфере.

Стратосферные частицы образуются из газообразного SO_2 , попадающего в стратосферу при извержении вулканов и окисляющегося до SO_3 . SO_3 взаимодействует с парами воды и образует серную кислоту. Частицы представляют собой капли радиусом от одной десятой до нескольких микрометров. Мелкие нерастворимые частицы играют роль ядер конденсации и способствуют образованию частиц аэрозолей.

Под воздействием ионизирующих излучений и космических лучей происходит ионизация молекул газа с образованием положительно заряженных ионов, а освобождающиеся электроны присоединяются к нейтральным молекулам газа, образуя отрицательно заряженные ионы. Эти ионы оседают на нейтральных газовых молекулах и становятся ядрами, которые играют важную роль в формировании стратосферных частиц. Период пребывания частиц аэрозолей в стратосфере составляет от одного до нескольких лет. В течение этого времени частицы подвергаются коагуляции и оседанию.

Существует несколько критериев седиментационной устойчивости аэрозолей. Если внешней силой, действующей на частицу аэрозоля, является гравитационное поле, то время жизни частицы в атмосфере определяется скоростью ее седиментации. При радиусе частицы, большем, чем величина среднего свободного пробега молекулы, скорость седиментации частиц аэрозоля выражается уравнением Стокса:

$$V_g = 2r^2 \rho_r g / (9\mu),$$

где r – радиус частицы;

ρ_r – плотность частицы, если она сферическая;

g – ускорение силы тяжести;

μ – динамическая вязкость газа; для воздуха при 298K $\mu = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

V_g зависит от высоты над уровнем моря. В слое воздуха в качестве верхнего предела принимается значение $0,1 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ при $\rho_r = 1 \text{ г}/\text{см}^3$.

Это первый критерий седиментационной устойчивости. Данное значение V_g определяет скорость оседания частиц аэрозоля радиусом $r = 30 \text{ мкм}$.

В атмосфере присутствуют и большие по размеру частицы аэрозолей. Благодаря восходящим атмосферным потокам эти частицы обнаруживаются на значительных расстояниях от источников выбросов.

Второй критерий седиментационной устойчивости аэрозолей определяется уравнением:

$$\rho V r / \mu = \text{Re} < 1 ,$$

где ρ – плотность воздуха;

V – скорость движения аэрозольной частицы, обусловленного внешним воздействием;

r – радиус частицы;

μ – динамическая вязкость воздуха;

Re – число Рейнольдса.

Если при нормальных атмосферных условиях аэрозольная дисперсная система устойчива, то скорость движения частицы радиусом 10 мкм не может превышать $30 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а если радиус равен 30 мкм, то критическая скорость равна 10 см/с. Если внешнее воздействие обусловлено только силой гравитации, то второй критерий седиментационной устойчивости эквивалентен первому.

Если радиус частицы аэрозоля $r < 0,5$ мкм, то скорость броуновского движения частиц резко возрастает и появляется третий критерий седиментационной устойчивости. Броуновское движение аэрозольных частиц является следствием их соударения с молекулами газов, входящих в состав атмосферы. Если площадь поверхности частицы больше ее объема в 10 раз, то в физико-химических превращениях аэрозолей значительную роль начинают играть поверхностные явления, вследствие чего появляется четвертый критерий устойчивости.

Все четыре критерия позволяют установить верхний предел размеров аэрозольных частиц. Дисперсная система рассматривается, как аэрозоль, если размер частиц аэрозоля больше, чем размер молекул газа дисперсионной среды, то есть $m_q \gg m_r$, где m_q – масса аэрозольной частицы, m_r – масса молекулы газа. Исходя из среднего размера молекул основных газообразных компонентов атмосферы, в качестве нижнего предела можно принять значение 1 нм.

В процессе броуновского движения аэрозольные частицы сталкиваются между собой, и происходит их коагуляция. Скорость коагуляции описывается уравнением:

$$-dN/d\tau = 8 \pi D r N^2,$$

где N – число частиц в единице объема;

τ – время;

D – коэффициент диффузии, рассчитываемый по уравнению:

$$D = kT (1 + AL/\tau)(6\pi\mu r),$$

где k – константа Больцмана;

T – абсолютная температура, К;

A – поправочный коэффициент Стокса-Кунихема;

L – средняя длина свободного пробега молекул газа; при нормальных условиях $L = 65,3$ нм.

Коэффициент Стокса-Кунихема определяется уравнением:

$$A = 1,257 + 0,400 \exp(-1,10 r/L).$$

Объединяя два последних уравнения, получаем выражение для скорости коагуляции:

$$-dN/d\tau = 4kT(1 + AL/\tau)N^2/(3\mu).$$

Последнее уравнение показывает, что скорость выведения частиц аэрозоля из атмосферы в результате их коагуляции прямо пропорциональна квадрату концентрации и обратно пропорциональна радиусу частиц.

Аэрозоли содержат как микрочастицы, так и макрочастицы. Микрочастицы имеют радиус меньше 0,5...1,0 мкм, они образуются в процессах коагуляции и конденсации. Макрочастицы имеют радиус >1,0 мкм и образуются при распыливании поверхности Земли.

Частицы, имеющие размер порядка 10^{-6} см, более стабильны, коагуляция таких частиц протекает медленно. Частицы, имеющие размер 10^{-5} см, называются «большими». На такие частицы оказывают слабое воздействие как броуновское движение, так и гравитационное поле. Частицы таких размеров обладают наибольшим временем жизни. Частицы, имеющие размер 1 мкм или 10^{-4} см, называются «хвостами» фракции гигантских частиц в атмосфере. На такие частицы действует сила тяжести. Скорость падения таких частиц равна $2 \cdot 10^{-2}$ см/с.

За сутки медленное осаждение этих частиц составляет 20 м.

Приблизительный размер ядер облака составляет 10 мкм (10^{-3} см). Скорость седиментации такой частицы с плотностью $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ при нормальных условиях составляет 2 см/с. Такие частицы видны невооруженным глазом.

Частицы, имеющие размер 100 мкм (10^{-2} см), это капли измороси со скоростью седиментации ~ 100 см/с. В хорошую погоду такие частицы в атмосфере отсутствуют.

Размер дождевых капель составляет 1 мм (10^{-1} см), что составляет 10 капель на 1 см^2 поверхности Земли или 10 капель на 1 м^3 воздуха.

Град и снежинки могут достигать размеров 1 см. Имеются сведения о граде, имеющем размер 10 см. Это верхний предел размеров аэрозольных частиц. Итак, размеры аэрозольных частиц занимают область от 10^{-8} см до 10 см.

Аэрозоли играют важную роль в жизни и деятельности человека. Природные аэрозоли – облака и туманы, имеют огромное значение для метеорологии и сельского хозяйства, поскольку они определяют выпадение осадков и обуславливают климат того или иного района. Такие природные явления как дождь или снег, гроза, радуга целиком определяются наличием в атмосфере аэрозолей. В биологии пыльца растений – тоже аэрозоль и легко переносится ветром.

Аэрозоли, являющиеся результатом практической деятельности человека, вредны. Дымы ТЭС, металлургических и химических предприятий выбрасывают много вредных веществ в атмосферу. В шахтах скапливается угольная пыль, которая является причиной сильных взрывов. Особенно опасна для окружающей среды и здоровья человека тонкодисперсная пыль, но она становится еще более опасной, если на ее частицах оседают токсичные вещества, например, тяжелые металлы.

Антропогенные аэрозоли вызывают ряд негативных явлений в атмосфере: фотохимический смог, уменьшение прозрачности и интенсивности солнечной радиации, отрицательное воздействие на процессы фотосинтеза.

Методы разрушения вредных аэрозолей: очистка дымов и воздуха и улавливание вредных веществ методом инерционного осаждения в циклонах, фильтрация, действие ультразвука или электрического поля, введение зародышей или коагуляция. Ультразвук применяют для разрушения сернокислотных производственных туманов, для чего разработаны промышленные установки производительностью до $1000 \text{ м}^3/\text{мин}$ [53...57].

Глава 5. Химические превращения загрязняющих веществ в атмосфере

5.1. Физико-химические процессы, протекающие в ионосфере

Солнечная радиация производит ионизацию молекул и атомов земной атмосферы на высотах от 50 до 1000 км. Образуется ионосфера Земли. В высоких широтах состав ионосферы обуславливается преимущественно корпускулярной солнечной радиацией. В низких и средних широтах состав ионосферы обуславливается волновой природой солнечной радиации. Концентрация заряженных частиц в ионосфере определяется скоростью ионизации атомов и молекул, скоростью рекомбинации заряженных частиц и количеством носителей заряда, поступающих в единичный объем атмосферы и покидающих его в единицу времени [4, 7].

Ионосфера состоит из нескольких четко разделенных слоев. Слои обозначили индексами D, E, F. Ионосферный слой F располагается на высоте около 300 км, которая меняется в зависимости от времени года, суток и широты. Слой E располагается на высоте 100 км, слой D находится еще ниже. Местонахождение слоя D определяют по поглощению радиоволны коротковолнового диапазона ($10\text{ м} < \lambda < 100\text{ м}$).

Ионосферный слой E возникает вследствие ионизации основных компонентов атмосферы рентгеновскими лучами в диапазоне $1\text{ нм} < \lambda < 10\text{ нм}$. Величина эффективного сечения поглощения излучения σ составляет $10^{-19} < \sigma \text{ (см}^2\text{)} < 10^{-18}$.

Слой D возникает в результате ионизации при поглощении рентгеновского излучения в диапазоне $0,1\text{ нм} < \lambda < 1\text{ нм}$, при этом $\sigma < 10^{-19}\text{ см}^2$. Ионизация заряженными частицами протекает на всех высотах ионосферы.

Главную роль при этом играют ионы водорода – протоны, обладающие энергией 10...100 МэВ, которые создают свободные электроны в области D во всей полярной «шапке». Образовавшиеся свободные электроны участвуют в ряде реакций с атомными и молекулярными ионами и в процессах тройных соударений. Константы скоростей ионно-молекулярных реакций зависят от температуры. При увеличении температуры в 10 раз скорость диссоциативной рекомбинации электрона и положительно заряженных ионов O_2^+ , N_2^+ , NO^+ уменьшается значительно, в 10...100 раз.

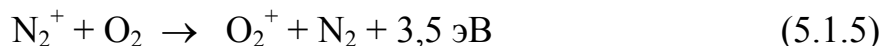
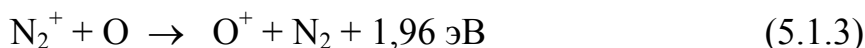
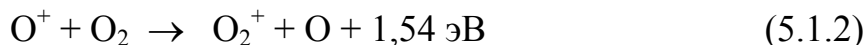
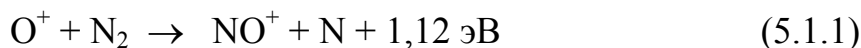
На высоте ниже 100 км, то есть в нижней части области D, электроны при соударениях с нейтральными молекулами как бы прилипают к ним, образуя отрицательно заряженные частицы. Ниже 100 км ионно-молекулярные реакции протекают между нейтральными атомами, молекулами, отрицательно и положительно заряженными ионами и электронами. В нижнем слое атмосферы главную роль играют не основные компоненты атмосферы, а также примеси как озон O_3 и оксид азота NO.

На высотах 90...200 км протекают фотохимические процессы, а выше 200 км главную роль играют диффузионные потоки и в частности амбиполярная диффузия, представляющая собой совместную диффузию противоположно заряженных частиц в направлении уменьшения их концентрации.

На высотах ниже 90 км основной вклад в процессы вносят отрицательно заряженные ионы и ион – гидраты $H^+(H_2O)_n$, где: $n = 1, 2, 3$ и т.д.

На высотах 90...200 км в состоянии фотохимического равновесия основными первичными ионами являются ионы: O^+ , O_2^+ , N_2^+ . Реакции ионов N^+ , H^+ , He^+ , NO^+ на этих высотах не учитываются.

Электрические и магнитные поля могут нарушать фотохимическое равновесие и тогда ионный состав может сильно изменяться. Например, если на высотах области F действует электрическое поле напряженностью 50...150 мВ/м, то ионный состав меняется полностью и основным является ион NO^+ . Ионы O^+ , N_2^+ , O_2^+ в ионосфере участвуют в следующих реакциях:



На высоте выше 120...140 км основными являются реакции (5.1.1-5.1.4), а ниже этой высоты – реакции (5.1.5-5.1.8). Ниже ионосферной области E ионы N_2^+ участвуют в реакции (5.1.4), а на высотах ниже 100 км – в реакции (5.1.5) ионы O_2^+ вступают в реакции (5.1.6-5.1.8), но только в области E и ниже. В результате образуются ионы NO^+ .

В ионосферной области F главной является диффузия ионов O^+ через газ, состоящий из атомов O. Коэффициент амбиполярной диффузии D_a ионов O^+ через атомы кислорода O выражается уравнением:

$$D_a = n(O^+)^{-1} \cdot 1,38 \cdot 10^{21} \cdot (T/1000)^{1/2}, (\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}) \quad (5.1.9)$$

где $n(O^+)$ – концентрация ионов O^+ , м^{-3} ;
T – температура, K.

Магнитное поле оказывает существенное влияние на движение заряженных частиц. Вдоль магнитных силовых линий заряженные частицы движутся беспрепятственно. Движение заряженных частиц поперек магнитного поля затруднено. В вертикальном разрезе ионосферы, на экваторе, силовые линии магнитного поля направлены горизонтально и поэтому роль диффузии здесь мала. В высоких широтах силовые линии магнитного поля направлены вертикально и амбиполярная диффузия протекает эффективно. Так как процесс изменения концентраций заряженных частиц конкурирует с процессами образования ионов и их рекомбинации, то роль диффузии в изменении концентрации на разных высотах различна. С увеличением высоты скорость процесса рекомбинации уменьшается быстрее, чем скорость образования ионов, вследствие чего равновесное значение электронов $n(e^-)$ увеличивается. Однако в верхних слоях ионосферы имеется определенная высота, где диффузия вносит такой же вклад в концентрацию электронов, как и рекомбинация. На высоте H_m справедливо соотношение:

$$4D_a/H_m^2 \sim \beta_e, \quad (5.1.10)$$

где β_e – константа скорости гибели электронов по реакции 1-го порядка.

На высоте H_m образуется максимум концентрации электронов в ионосферной области F. Выше максимума роль амбиполярной диффузии в формировании электронного профиля является главной. Выше ионосферной области F распределение концентрации свободных электронов по высоте H выражается барометрической формулой:

$$n(e^-) = n_0(e^-)e^{-H^*/H}, \quad (5.1.11)$$

где $n_0(e^-)$ – концентрация электронов на границе области F;
 H^* – высота однородной атмосферы:

$$[H^*=kT/(mg)]. \quad (5.1.12)$$

Химический состав и его изменение оказывают влияние на концентрацию электронов в верхних слоях атмосферы. В ионосферной области F электроны образуются в процессах фотодиссоциации атомов O и молекул азота N_2 . При низкой концентрации молекул N_2 преобладающей является ионизация атомарного кислорода с образованием ионов O^+ . Скорость реакции диссоциативного переноса заряда в этих условиях лимитируется концентрацией N_2 , вследствие чего чем больше соотношение $[O]/[N_2]$, тем концентрация электронов выше.

Когда концентрация N_2 возрастает, то возрастает и концентрация ионов NO^+ , и протекает реакция:



В результате этой реакции концентрация свободных электронов уменьшается.

Условия в атмосфере зависят от широты. В средних широтах концентрация электронов наиболее стабильна, так как она определяется волновым излучением Солнца. В нижних широтах распределение электронов связано со структурой геомагнитного поля. Над экватором силовые линии геомагнитного поля на высоте 100...115 км расположены горизонтально, вследствие чего возникают электрические токи, которые называются экваториальной струей. Экваториальные электрические струи обуславливают возникновение экваториальных аномалий. В высоких широтах основным источником образования ионосферы является корпускулярное излучение Солнца, поэтому распределение электронов в этих широтах более сложное и изменчивое. Ионосфера – это такая область околоземного пространства, в которой текут интенсивные электрические токи, регистрируемые как изменение магнитного поля Земли.

Электрические токи наиболее интенсивны на экваторе и в высоких широтах. Магнитное поле этих токов влияет на состояние здоровья человека и на биосферу Земли в целом [4, 7, 14].

В табл. 5.1.1 и 5.1.2 представлены верхние пределы длин волн λ ионизации атомов, молекул и радикалов.

Таблица 5.1.1

Верхний предел λ ионизации атомов

Атом	λ , нм	Атом	λ , нм	Атом	λ , нм
Na	241,2	C	110,0	Ar	78,7
Al	207,1	H	91,1	Ne	57,5
Ca	202,8	O	91,0	He	50,4
Mg	162,2	N	85,2		
Si	152,1				

Таблица 5.1.2

Верхний предел λ ионизации молекул и радикалов

Молекула или радикал	λ , нм	Молекула или радикал	λ , нм	Молекула или радикал	λ , нм
NO ₂	134,0	O ₂	102,6	O	91,0
CH ₃	126,0	HO ₂	98,5	CO ₂	89,9
CH	111,7	O ₃	96,9	CO	88,5
		CH ₄	95,4	N ₂	79,6
		OH	94,0		

5.2. Образование радикалов в тропосфере

Слой атмосферы, непосредственно примыкающий к поверхности Земли, называется тропосферой. Основными компонентами тропосферы являются азот N_2 (78%), кислород O_2 (21%), инертные газы гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Ra, а также водород H_2 , метан CH_4 , озон O_3 , диоксид углерода CO_2 , диоксид серы SO_2 , сероводород H_2S [6, 28, 29, 36]. Дождевая вода содержит нитрат-, сульфат- и хлорид- анионы и катионы аммония NH_4^+ . Солнечное излучение проникает через тропосферу и используется продуцентами в реакции фотосинтеза.

В последнее время установлено наличие в тропосфере большое количество примесей, объемы которых не превышают одной миллионной от объема атмосферного воздуха. Роль этих малых примесей в химических превращениях в тропосфере очень велика. Одни примеси токсичны для живых организмов, другие уменьшают, прозрачность атмосферы для теплового излучения Земли, третьи влияют на процесс конденсации паров воды в тропосфере. Концентрация примесей значительно превосходит равновесные концентрации и такое различие равновесных и истинных концентраций указывает на то, что тропосфера является неравновесной химически активной системой. В табл. 5.2.1 приведены концентрации некоторых примесей в тропосфере.

Таблица 5.2.1

Концентрация некоторых примесей в тропосфере

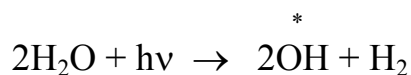
Примесь	Расчетное равновесное значение концентрации, млн ⁻¹	Экспериментально найденное значение концентрации, млн ⁻¹
CH_4	10^{-139}	1,6
CO	$6 \cdot 10^{-43}$	0,05...0,2
O_3	$3 \cdot 10^{-24}$	$10^{-2} \dots 10^{-1}$
O	$2 \cdot 10^{-13}$	0,3
H_2	$2 \cdot 10^{-36}$	0,5
OH	$5 \cdot 10^{-22}$	$10^{-9} \dots 10^{-6}$
HO_2	$4 \cdot 10^{-22}$	$10^{-7} \dots 10^{-5}$
H_2O_2	$1 \cdot 10^{-18}$	$10^{-4} \dots 10^{-2}$

Знания о скоростях и механизмах процессов поступления примесей из природных, промышленных и хозяйственных источников и образование их непосредственно в тропосфере и удаления или стока в другие резервуары позволяют составить баланс атмосферной части глобального круговорота вещества в природе.

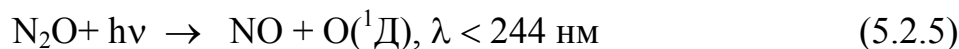
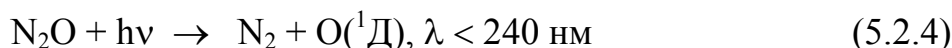
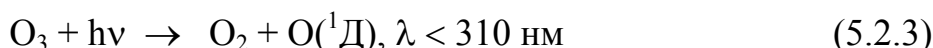
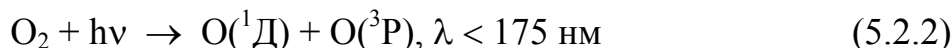
Большинство газообразных примесей, поступающих с поверхности Земли в тропосферу, находятся в восстановленной форме или в виде оксидов с

низкой степенью окисления. Например, H_2S , NH_3 , CH_4 , N_2O , NO и др. Примеси, которые поступают из тропосферы на поверхность Земли, представляют собой соединения с высокой степенью окисления. Например, H_2SO_4 и её соли, HNO_3 и её соли, CO_2 .

Тропосфера играет на Земле роль глобального окислительного резервуара. Реакции окисления примесей в тропосфере протекают как в гомогенной фазе – в газах и в растворе, после абсорбции примесей капельками воды, так и в гетерогенной фазе – на поверхности твёрдых частиц после их адсорбции на этой поверхности. Главную роль в процессах окисления примесей в газовой фазе играют свободные радикалы, а не озон O_3 и H_2O_2 , как считали раньше. Свободные радикалы имеют по одному неспаренному электрону, очень реакционноспособны, сильные окислители и участвуют в процессах окисления примесей в тропосфере. Следует выделить гидроксидный радикал OH , который образуется как в нижних, так и в верхних слоях атмосферы. В верхних слоях стратосферы под действием солнечного излучения происходит фотодиссоциация воды, в результате которой образуется свободный радикал OH и атмосферный водород:



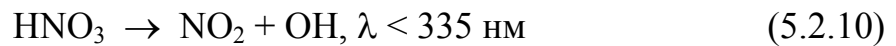
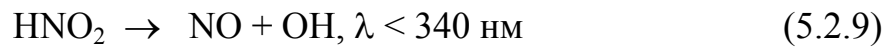
Свободные радикалы в тропосфере образуются в результате химических превращений с участием синглетно возбуждённого атома кислорода $\text{O}(^1\text{D})$. $\text{O}(^1\text{D})$ появляется в атмосфере в результате фотодиссоциации O_2 , O_3 и оксидов азота $(\text{NO})_x$:



Образующийся синглетно возбуждённый атом кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ вступает в химические реакции с образованием OH -радикала:



OH – радикал образуется и по другим реакциям:



ОН-радикал вступает в химическое взаимодействие со многими примесями:



где M – третье вещество или тело.

Образующийся по реакции (5.2.7) водород вступает в реакцию с O_2 с образованием гидропероксидного радикала:



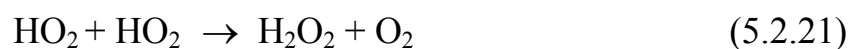
HO_2 -радикал образуется и по другим реакциям:



HO_2 -радикал взаимодействует с оксидом азота NO и озоном O_3 , образуя ОН-радикал:



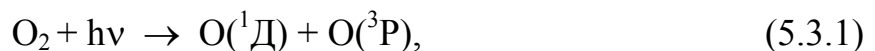
ОН-радикал замыкает цепочку превращений, протекающих с участием свободных радикалов:



Концентрация ОН – радикала в тропосфере составляет $0,5 \dots 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ и увеличивается в стратосфере до $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$. Содержание радикала ОН на высоте от 5 до 35 км постоянно и составляет $10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-3}$ [4, 7, 14].

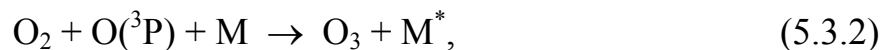
5.3. Превращения озона O₃

Атмосфера представляет собой постоянно изменяющуюся среду, в которой протекают постоянно изменяющиеся во времени и пространстве процессы. Это связано с периодическим изменением облучения Солнца по суткам и по временам года. Все процессы в атмосфере протекают во время облучения воздуха лучами Солнца, но протекают с разной скоростью, по-разному, в зависимости от интенсивности светового излучения. Днем эти процессы протекают в одном направлении, а ночью протекают в обратном направлении или скорость их протекания значительно уменьшается или протекание их вообще прекращается. На процессы, протекающие в атмосфере, оказывают влияние давление и перемещение воздуха. Все это в атмосфере протекает постоянно, поэтому равновесного или стационарного состояния в атмосфере не наблюдается. Поскольку поведение атмосферы переменчиво, то синтез и разложение в атмосфере представляет собой сложный процесс. Под действием солнечного коротковолнового излучения происходит диссоциация и молекул кислорода O₂ и молекул озона O₃ на атомы. Атомы вновь соединяются, образуя O₂ и O₃. Под действием длинноволнового солнечного излучения O₃ снова разлагается на молекулы и атомы кислорода. Озон образуется из атомов кислорода, которые возникают при взаимодействии молекул кислорода при поглощении им солнечного излучения с длиной волны $\lambda < 240$ нм:



где O(¹D) – атом кислорода в возбужденном состоянии;
O(³P) – атом кислорода в основном состоянии.

Образование озона возможно при взаимодействии молекул кислорода с атомом кислорода, находящимся в основном состоянии:



где M – третье вещество или тело, необходимое для отвода части энергии, выделяющейся в результате реакции.

Скорость процесса диссоциации молекул кислорода пропорциональна интенсивности солнечного излучения J₂ и концентрации кислорода [O₂]:

$$d[\text{O}]/d\tau = 2J_2[\text{O}_2] \quad (5.3.3)$$

где J₂ – зависит от длины волны светового излучения и поперечного сечения молекул кислорода.

На небольших высотах, где больше длинноволнового излучения, разложение озона происходит по реакции:



Разложение озона может начаться при длине волны $\lambda < 1140$ нм. При этом образуется молекула O_2 и $O(^3P)$. При длине волны с $\lambda < 308$ нм и $\lambda < 260$ нм озон O_3 разлагается на O_2 и $O(^1D)$. Скорость этой реакции выражается уравнением:

$$-d[O_3]/d\tau = J_3[O_3], \quad (5.3.5)$$

где J_3 – интенсивность света.

При более низких высотах, при больших давлениях и низких интенсивностях солнечного излучения атомы кислорода участвуют в тройных столкновениях:



По этой реакции озон будет получаться в таких количествах, что может протекать реакция:



а также реакция бимолекулярного разложения:



Для скорости образования и разложения озона и молекул кислорода получим кинетические уравнения:

$$\frac{d[O_3]}{d\tau} = -J_3[O_3] + k_2[O][O_2][M] - k_5[O][O_3], \quad (5.3.9)$$

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = 2J_2[O_2] + J_3[O_3] - k_2[O][O_2][M] - k_5[O][O_3], \quad (5.3.10)$$

где k_2 и k_3 – константы скорости, характеризующие реакции (5.3.2) и (5.3.6).

k_2 – константа скорости реакции третьего порядка, имеющая размерность $см^6/моль^2 \cdot с$;

k_5 – константа скорости реакции второго порядка, имеющая размерность $см^3/моль \cdot с$;

Из уравнений (5.3.9) и (5.3.10) получаем:

$$2J_2[O_2] + J_3[O_3] - k_2[O][O_2][M] - k_5[O][O_3] = 0 \quad (5.3.11)$$

$$-J_3[O_3] + k_2[O][O_2][M] - k_5[O][O_3] = 0 \quad (5.3.12)$$

Решение этих уравнений относительно [O] дает выражение:

$$[O] = J_2[O_2]/k_5[O_3] \quad (5.3.13)$$

Вычитая уравнение (5.3.12) из уравнения (5.3.11), получаем выражение:

$$J_2[O_2] + J_3[O_3] = \frac{k_2}{kk_5} \cdot \frac{J_2[O]^2[M]}{[O_3]} \quad (5.3.14)$$

На высоте между 15 и 40 км $J_2[O_2] \ll J_3[O_3]$, поэтому получаем выражение:

$$[O_3] = \sqrt{\frac{k_2 J_2 [O_2]^2 [M]}{k_5 J_3}} \quad (5.3.15)$$

Реакции, выражаемые уравнениями (5.3.2) и (5.3.4) называются нулевым циклом озона O_3 [4, 7, 58].

Слой озона постоянно возникает и разрушается. Атомы кислорода образуются на больших высотах благодаря коротковолновому излучению. Процесс образования распространяется до нижней границы 18...25 км. При давлении на этой высоте достигается достаточное парциальное давление молекулярного кислорода, чтобы начала проходить реакция с образованием тяжелых молекул озона (5.3.2). Тяжелый озон движется вниз и одновременно разлагается по реакции (5.3.4) благодаря длинноволновому излучению. При более низких высотах с $\lambda < 1100$ нм происходит еще большее разложение O_3 . Образующиеся при этом O_2 и O как более легкие частицы движутся вверх. Так существует постоянный поток O_3 вниз, который называется «озоновым дождем». Озонные осадки могут достигать $3 \cdot 10^9$ т/год. Поток озона O_3 из стратосферы в тропосферу ответствен и за годовое изменение содержания O_3 в атмосфере. В период с апреля до октября увеличивается солнечная радиация, а содержание озона в нижней части атмосферы уменьшается. С октября до апреля при слабой солнечной радиации содержание озона в нижней части атмосферы увеличивается.

Большой вклад в процесс разрушения озона вносят цепные реакции, протекающие с участием оксидов азота (азотный цикл), водяного пара (водородный цикл), соединений хлора и брома (хлорный и бромный циклы) и других малых примесей, содержащихся в атмосфере [59, 60].

5.4. Влияние примесных газов на превращение озона в атмосфере

5.4.1 Азотный цикл

Роль азота в образовании и разложении озона очень велика и до конца не выяснена.

Фотохимических реакций азота много, около 50. Верхние слои атмосферы – мезосфера и термосфера – состоят из атомов азота, образовавшихся в результате диссоциации его молекул под действием коротковолнового солнечного излучения, и ионов азота, а также продуктов взаимодействия ионов и атомов азота с кислородом и другими примесными газами.

Образование озона происходит в верхних слоях атмосферы, на высоте 80 км, где давление приблизительно равно 10^{-2} тор и где возможно образование молекул при тройных столкновениях. На высоте ниже 80 км, в стратосфере, происходит основное образование озона, и влияние на этот процесс начинают оказывать оксиды азота NO и NO₂. В тропосфере содержания NO и NO₂ убывает с высотой вследствие взаимодействия их с водяными парами. В стратосфере происходит обратный процесс, увеличение содержания NO и NO₂ с высотой. Оксиды азота (NO)_x образуются в атмосфере благодаря солнечному излучению. На высоте 28 км после восхода Солнца возрастает и концентрация NO примерно на два порядка. Отношение общего объема оксидов азота к общему объему атмосферы изменяются от 10^{-10} до 10^{-8} . Возможны следующие цепные реакции с участием оксидов азота:



Эти реакции уменьшают концентрацию атомарного кислорода и озона в атмосфере.

Возможна и такая реакция:



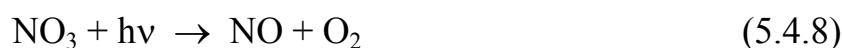
Оксид азота NO используется в качестве реагента на атомарный кислород.

Известно, что в тихом электрическом разряде в кислороде с добавлением небольшого количества смеси (NO)_x образования озона не происходит вследствие протекания следующих цепных процессов:



Помимо приведенных реакций возможен еще один цикл:





По мнению Гальрозе, азотный цикл в основном определяет разложение озона O_3 . В нем разлагается до 80% озона.

Возможна и такая реакция:



Возможно образование гемипентоксида азота N_2O_5 , который затем переходит в азотную кислоту. В азотную кислоту переходит и NO_2 :



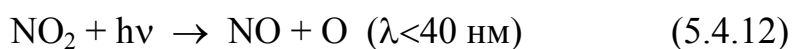
Максимум содержания HNO_3 наблюдается на высоте примерно 25 км, то есть на той высоте, где расположен максимум озона O_3 .

Азотная кислота является стоком, куда устремляются оксиды азота из атмосферы. Однако азот может и способствовать образования озона O_3 .

Возможно участие возбужденного активного азота в возбуждении и диссоциации молекул кислорода при помощи “ударов второго рода”:



Образование атомарного кислорода возможно и по реакции:



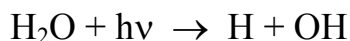
Таким образом, роль оксидов азота в разложении озона очень велика и до конца не изучена.

5.4.2. Водородный цикл

Водяной пар, содержащийся в атмосфере, дает существенный вклад в процессы образования и разложения озона, особенно в состоянии атомарного водорода $\dot{\text{H}}$ и гидроксидного радикала OH .

Водяной пар содержится в основном в тропосфере. Тропопауза препятствует проникновению водяных паров в стратосферу. Тропическая тропопауза, расположена на высоте около 18 км, имеет температуру около $-80 \dots 85^\circ\text{C}$ и служит местом конденсации водяного пара. Сконденсированная вода выпадает в виде осадков. Однако оставшаяся от конденсации вода проникает через тропопаузу в стратосферу. Ее масса составляет от 0,33 до 1,13 млрд. тонн ежегодно. Большое количество воды проникает в стратосферу с конвективными потоками и струйными течениями. В стратосфере вода образуется при окислении метана CH_4 .

Молекулы воды поглощают световое излучение с $\lambda < 240$ нм, и идет их распад на атомарный водород и гидроксидный радикал:



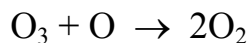
Далее идут реакции:



или



Образовавшиеся гидроксидные радикалы вступают в реакцию с озоном:



Содержание гидроксидного радикала в атмосфере сильно меняется, возрастает с восходом Солнца и падает до минимума после его захода. По данным некоторых ученых, содержание гидроксидного радикала составляет 10^7 частиц в 1 см^3 .

«Влажная теория», развитая Хесстведтом, учитывает 36 реакций образования и разложения озона. Эти реакции приведены в табл. 5.4.2.1.

Фотохимические реакции во влажной атмосфере

№ реакции	Реакция	Константа, молекул/см ³ ·с
1	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$k_1 = 2,7 \cdot 10^{-33}$
2	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 8,2 \cdot 10^{-35} \exp(890/RT)$
3	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_3 = 8 \cdot 10^{-12} \exp(-3260/RT)$
4a	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$J_{2a}(175,9 < \lambda < 242,4 \text{ нм})$
4б	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$J_{2б}(\lambda < 175,9 \text{ нм})$
5a	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$J_{3a}(\lambda > 310,0 \text{ нм})$
5б	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$J_{3б}(\lambda < 310,0 \text{ нм})$
6	$OH + O(^3P) \rightarrow H + O_2$	$k_6 = 5 \cdot 10^{-11}$
7	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$k_7 = 10^{-11}$
8	$H + M + O_2 \rightarrow HO_2 + M$	$k_8 = 7,4 \cdot 10^{-32}$
9	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$k_9 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
10	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{10} = 10^{-11}$
11	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	$J_{H_2O_2}(187,5 < \lambda < 382,5 \text{ нм})$
12	$O(^3P) + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$k_{12} = 10^{-15}$
13	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{13} = 3 \cdot 10^{-12}$
14	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2H$	$k_{14} = 4 \cdot 10^{-13}$
15	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{15} = 2,8 \cdot 10^{-12}$
16	$H_2O + h\nu \rightarrow OH + H$	$J_{H_2O}(135,0 < \lambda < 237,5 \text{ нм} + L_{\text{va}})$
17	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$k_{17} = 10^{-11}$
18	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$k_{18} = 2 \cdot 10^{-13}$
19	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$k_{19} = 10^{-10} \exp(-5600/RT)$
20	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$k_{20} = 10^{-10}$ для $M = O_2$ $k_{20} = 2,2 \cdot 10^{-11}$ для $M = N_2$
21	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	$k_{21} = 10^{-11}$
22	$O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$	$k_{22} = 4,1 \cdot 10^{-11} \exp(-7700/RT)$
23	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$k_{23} = 10^{-14}$
24	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_{24} = 5 \cdot 10^{-13}$
25	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	$k_{25} = 10^{-13}$
26	$HO_2 + h\nu \rightarrow OH + O(^3P)$	J_{HO_2}
27	$H + OH \rightarrow H_2 + O(^3P)$	$k_{27} = 1,8 \cdot 10^{-11} \exp(-5800/RT)$
28	$H + O_2 \rightarrow OH + O(^3P)$	$k_{28} = 1 \cdot 10^{-9} \exp(-16800/RT)$
29	$H + O_3 \rightarrow HO_2 + O(^3P)$	$k_{29} = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-4000/RT)$
30	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$k_{30} = 10^{-11}$
31	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$k_{31} = 2,5 \cdot 10^{-31}$
32	$O(^3P) + OH + M \rightarrow HO_2 + M$	$k_{32} = 1,4 \cdot 10^{-31}$
33	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{33} = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-4000/RT)$
34	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$k_{34} = 2,6 \cdot 10^{-32}$
35	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_{35} = 10^{-11}$
36	$H + O(^3P) + M \rightarrow OH + M$	$k_{36} = 8 \cdot 10^{-33}$

Теория Хесстведта не считает, что все частицы находятся в равновесии. Только O, H и OH имеют равновесную концентрацию в зависимости от интенсивности солнечного излучения. Для остальных частиц, таких как O₃, NO₂, H₂O₂, H₂O и H₂ составляются и решаются дифференциальные уравнения. Если принять, что скорость изменения концентрации атомов кислорода, равна нулю, диссоциацией молекул кислорода можно пренебречь, то есть J₂[O₂] << J₃[O₃], а скорость реакции атомов кислорода с молекулами O₃ считать намного меньше скорости образования самих молекул O₃, то для конденсации O(³P) и O(¹D) будем иметь следующее выражение:

$$[O] = \frac{J_3[O_3]}{k_2[O_2][M]} \quad (5.4.18)$$

Если не считать многих реакций, приведенных в табл. 5.4.2.1, и принять, что образование атомарного водорода происходит по реакциям 6 и 16, а исчезновение по реакциям 8 и 9, то для равновесной концентрации атомарного водорода получим выражение:

$$[H] = \frac{k_6[O][OH] + J_{H_2O}[H_2O]}{k_8[O_2][M] + k_9[O_3]} \quad (5.4.19)$$

Считая, что частицы гидроксила OH образуются по реакциям 7 и 23, а расходуется по реакциям 6 и 24, для равновесной концентрации гидроксидных радикалов получим выражение:

$$[OH] = \frac{k_7[O] + k_{23}[O_3]}{k_6[O] + k_{24}[O_3]} [HO_2] \quad (5.4.20)$$

или:

$$[OH] = \frac{k_7 J_3 + k_2 k_{23} [O_2][M]}{k_6 J_3 + k_{24} k_2 [O_2][M]} \cdot [HO_2] \quad (5.4.21)$$

Концентрация озона не достигает равновесного значения, поэтому составляется дифференциальное уравнение:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -A[O_3]^2 - 2B[O_3][HO_2] + 2J_2[O_2], [M] \quad (5.4.22)$$

где:

$$A = \frac{2k_3 J_3}{k_2 [O][M]}; \quad B = 2 \cdot \frac{k_{23} + k_7 J_3}{k_2 [O_2][M]}.$$

Подобные уравнения составлены и решены для других неравновесных частиц.

Данные приведены в табл. 5.4.2.2.

Таблица 5.4.2.2

Число частиц в 1 см³ атмосферы на высоте 15...20 км (день)

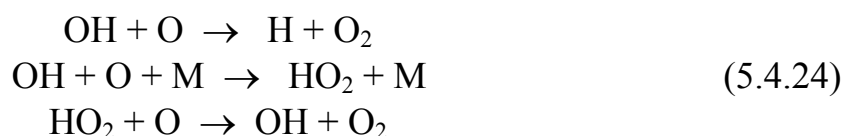
Час- тица	Высота, км					
	40	35	30	25	20	15
O(¹ Д)	230	130	50	9,9	1,2	0,034
O(³ Р)	1500·10 ⁶	560·10 ⁶	170·10 ⁶	31·10 ⁶	2,4·10 ⁶	0,032·10 ⁶
O ₂	1,8·10 ¹⁶	3,8·10 ¹⁶	8,0·10 ¹⁶	18·10 ¹⁶	41·10 ¹⁶	98·10 ¹⁶
O ₃	0,47·10 ¹²	1,5·10 ¹²	3,1·10 ¹²	3,7·10 ¹²	2,0·10 ¹²	0,15·10 ¹²
ОН	140·10 ⁴	63·10 ⁴	41·10 ⁴	23·10 ⁴	11·10 ⁴	6,1·10 ⁴
НО ₂	22·10 ⁶	24·10 ⁶	19·10 ⁶	11·10 ⁶	5,3·10 ⁶	3,1·10 ⁶
H ₂	110·10 ⁴	73·10 ⁴	23·10 ⁴	2,1·10 ⁴	0,044·10 ⁴	0,00041·10 ⁶
H ₂ O	0,69·10 ¹²	1,3·10 ¹²	2,3·10 ¹²	4,2·10 ¹²	8,0·10 ¹²	110·10 ¹²
H	780	33	1,5	0,033	0,00023	-
H ₂ O ₂	1,9·10 ⁸	9,1·10 ⁸	15·10 ⁸	10·10 ⁸	3,6·10 ⁸	1,5·10 ⁸
O ₃	0,48·10 ¹²	1,3·10 ¹²	2,9·10 ¹²	5,3·10 ¹²	2,2·10 ¹²	0,35·10 ¹²

«Водородные циклы» разложения озона в атмосфере рассматривали и другие ученые (Тальрозе). По мнению этих ученых, имеющиеся в атмосфере водосодержащие примеси могут реагировать с образованием «нечетного водорода» – ОН, НО₂, Н, Н₂О₂. Соединения с «нечетным водородом» реагируют с соединениями с «нечетным кислородом», то есть с атомами кислорода и молекулами озона, приводя к разложению озона. Рассмотрено пять таких циклов:

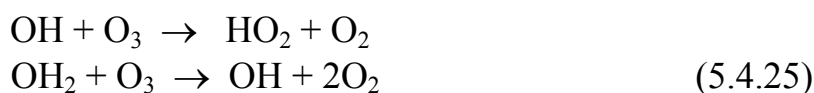
I



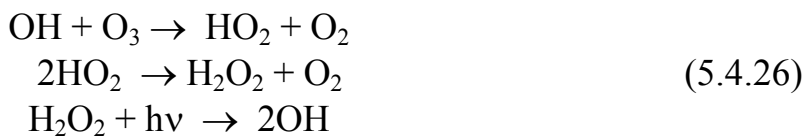
II



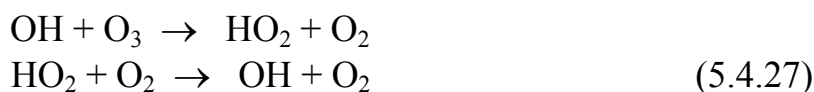
III



IV



V



5.4.3. Азотный цикл с участием гемиоксида азота N₂O

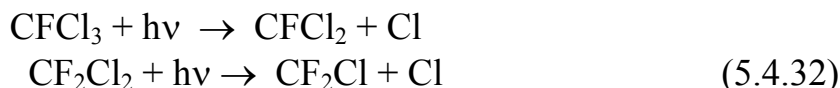
Опасность для озонового слоя представляют только образующиеся непосредственно в стратосфере оксид и диоксид азота NO и NO₂. Образующиеся в воздухе тропосферы оксиды азота имеют малое время жизни и не успевают достигнуть стратосферы. Опасность для озонового слоя представляет образующийся на поверхности Земли гемиоксид азота N₂O. Это оксид имеет большое время жизни и способен преодолеть глобальный инверсионный барьер и достичь зоны максимальной концентрации озона. N₂O взаимодействует с возбужденным атомом кислорода, превращается в оксид NO, который инициирует азотный цикл гибели озона:



5.4.4. Хлорный цикл [58, 59]

В стратосфере с молекулой озона взаимодействует атом хлора. Атомарный хлор появляется в стратосфере в результате фотохимического разложения хлорфторуглеродов. Хлорфторуглероды обладают малой химической активностью, большим временем жизни, поэтому успевают достигнуть зоны максимального содержания озона в стратосфере. Наибольшую опас-

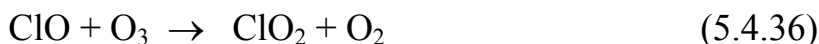
ность для озона представляют фреоны – насыщенные алифатические галогенпроизводные метана, этана, бутана, содержащие фтор: CFCl_3 до CF_4 и C_2F_6 . Это нетоксичные, пожаровзрывобезопасные соединения, обладающие низкой реакционной способностью. Попав в стратосферу, эти углеводороды могут взаимодействовать с излучением с $\lambda < 240$ нм, при этом образуется атомарный хлор. Например, фреон CFCl_3 :



Образовавшийся атом хлора взаимодействует с молекулой озона O_3 с образованием оксида хлора ClO и O_2 . ClO взаимодействует с атомарным кислородом, находящимся в невозбужденном состоянии $\text{O}(^3\text{P})$, с образованием атомарного хлора и молекулы O_2 . Хлорный цикл замыкается, а нулевой цикл озона нарушается:



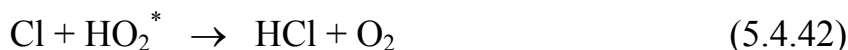
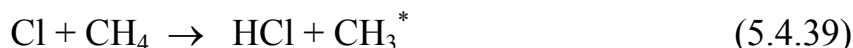
Тальрозе указывает, что возможны и другие циклы с участием «нечетного галогена», например:



Реакцию (5.4.36) может заменить реакция:



Обрыв цепей проходит благодаря реакции атомарного хлора с молекулами метана CH_4 , молекулярным водородом H_2 , молекулами пероксида водорода H_2O_2 и радикалом HO_2^* :



На рис. 5.4.4.1 приведены вклады различных циклов в разложение озона O_3 [7].

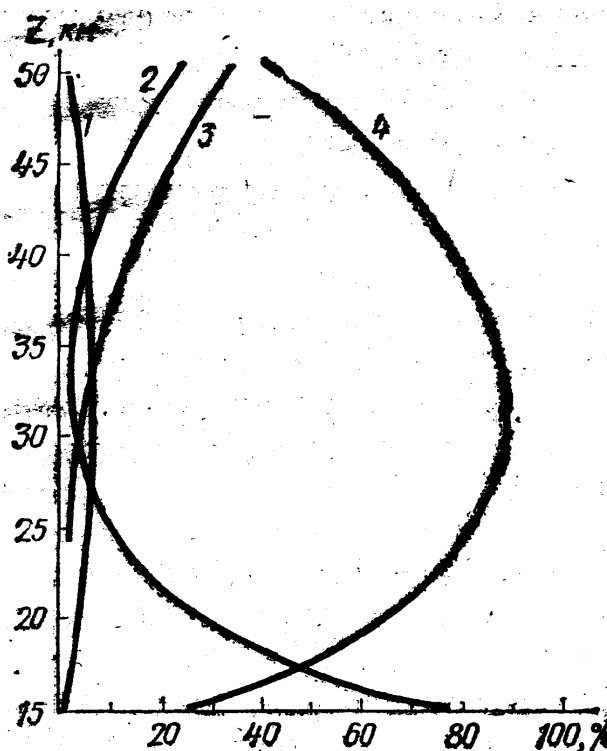
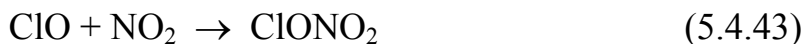


Рис. 5.4.4.1. Вклад различных циклов в скорость разложения озона (%):
1 — галоидный цикл; 2 — водородный; 3 — кислородный; 4 — азотный

Из рис. 5.4.4.1 вытекают следующие выводы: галоидный цикл ни на каких высотах не играет существенной роли в разложении озона; основной вклад в разложение озона O_3 вносят водородный и азотный циклы. На малых высотах, 15...20 км, действует водородный цикл. На больших высотах, 30...35 км, преобладает азотный. Большое значение имеют реакции взаимодействия между циклами. Активные частицы циклов могут вступать в другие реакции и образовывать временные резервуары. Так, возможны реакции:



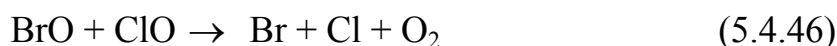
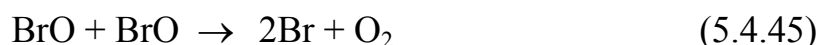
Реакция образования хлористого нитрозила $ClONO_2$ может в значительной степени влиять на эффективность действия циклов. Образующийся в результате реакции (5.2.43) хлористый нитрозил устойчив и инертен по отношению к озону. При увеличении концентрации ClO и NO_2 этот процесс интенсифицируется и одновременное протекание азотного и хлорного циклов становится невозможным.

В соответствии с Монреальским протоколом и другими международными протоколами, подписанными в последние годы, производство озоноразрушающих веществ

опасных фреонов практически прекращено. Вместо них используются менее эффективные, но более безопасные органические соединения. Введение в молекулу хлорфторуглеводорода атома водорода делает это соединение более реакционноспособным, его время жизни в тропосфере уменьшается. Такие соединения не способны достичь стратосферы и повлиять на содержание в ней озона. Частичная или полная замена атомов хлора в молекуле фреона делает углеводород более реакционноспособным с малым временем жизни, не представляющим опасности для озонового слоя [59].

5.4.5. Бромный цикл

Бром наиболее опасен для озонового слоя. Однако, влияние этого цикла на озоновый слой меньше, чем влияние других циклов. Это связано с меньшими концентрациями брома в стратосфере. Основными источниками брома в стратосфере являются бромсодержащие органические соединения, так называемые галоны, используемые для тушения пожаров. Галоны устойчивы в тропосфере, имеют большое время жизни и, попадая в стратосферу, разлагаются под действием жесткого ультрафиолетового излучения. Образующийся атом брома реагирует с молекулой озона, образуя оксид брома BrO и молекулу кислорода O₂. Однако, в отличие от ClO BrO вступает в реакцию с другой молекулой BrO или с ClO, образуя два атома соответствующего галогена и молекулу O₂.

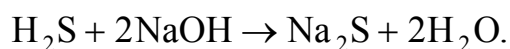


В бромном цикле не участвует атомарный кислород, реакция с которым является наиболее медленной. В бромном цикле процесс вследствие этого значительно ускоряется.

В рассмотренных цепных процессах «активные» частицы не расходуются. Каждая активная частица может до 10⁷ раз инициировать цикл разрушения озона, пока не будет выведена из зоны с максимальным содержанием озона, где ее присутствие наиболее опасно. Наличие процессов стока (вывода) активных частиц, приводящих к обрыву реакционной цепи, имеет большое значение для сохранения озонового слоя. Гидроксидный и гидропероксидный радикалы – активные частицы «водородного цикла» могут вступать во взаимодействие с различными компонентами атмосферного воздуха, но наиболее вероятны следующие реакции:



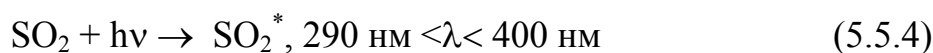
Очистка газообразных выбросов от H_2S основана на использовании его кислых свойств. Для поглощения H_2S смесь газов пропускают через растворы оснований: NaOH или этаноламинов ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ или $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$) [19]:



Сероводород H_2S свободными радикалами окисляется до SO_2 :



Окисление SO_2 протекает в газовой, жидкой и твердой фазах. Молекулы SO_2 , поглощая солнечное излучение, возбуждаются и в возбужденном состоянии реагируют с кислородом, образуя SO_3 и O_3 :



или по реакции с участием третьего тела M :



Триоксид серы SO_3 реагирует с водой:

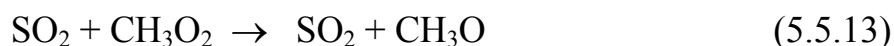


Окисление SO_2 возможно и атомарным кислородом в присутствии третьего тела M :



Однако ведущую роль в процессе окисления SO_2 играют свободные радикалы:

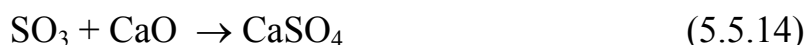




Скорость окисления SO_2 в воздухе, имеющем средние для тропосферы значения концентраций свободных радикалов, составляет около $0,1\% \cdot \text{ч}^{-1}$, что соответствует времени пребывания SO_2 в тропосфере, равному 5 суткам. В тропосфере промышленных регионов с повышенным содержанием свободных радикалов, скорость окисления SO_2 увеличивается до $1\% \cdot \text{ч}^{-1}$.

Образующийся при окислении SO_2 триоксид серы SO_3 взаимодействует с капельками атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты H_2SO_4 . Серная кислота реагирует с аммиаком или катионами металлов, содержащихся в капельках воды, с образованием сульфатов аммония, натрия, кальция, магния и др.

Сульфаты образуются и на поверхности твердых частиц пыли и аэрозолей:



Катализаторами процесса окисления SO_2 являются оксиды железа Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и других металлов, которые содержатся в воздухе.

В присутствии частиц Fe_2O_3 скорость реакции окисления SO_2 составляет около $100\% \cdot \text{ч}^{-1}$, но содержание Fe_2O_3 в воздухе было в 100...200 раз больше фоновых концентраций. Поэтому реакция окисления диоксида серы SO_2 протекает в сильно запыленном воздухе. В дождливую погоду, при высокой влажности молекулы SO_2 поглощаются каплями атмосферной влаги и протекает реакция:



Окислителем является пероксид водорода H_2O_2 :



Когда в растворе находятся только ионы SO_3^{2-} и высокие значения pH, то скорость окисления SO_2 увеличивается. Образовавшаяся серная кислота превращается в сульфаты. Превращения неорганических соединений серы в тропосфере представлены на рис. 5.5.1.

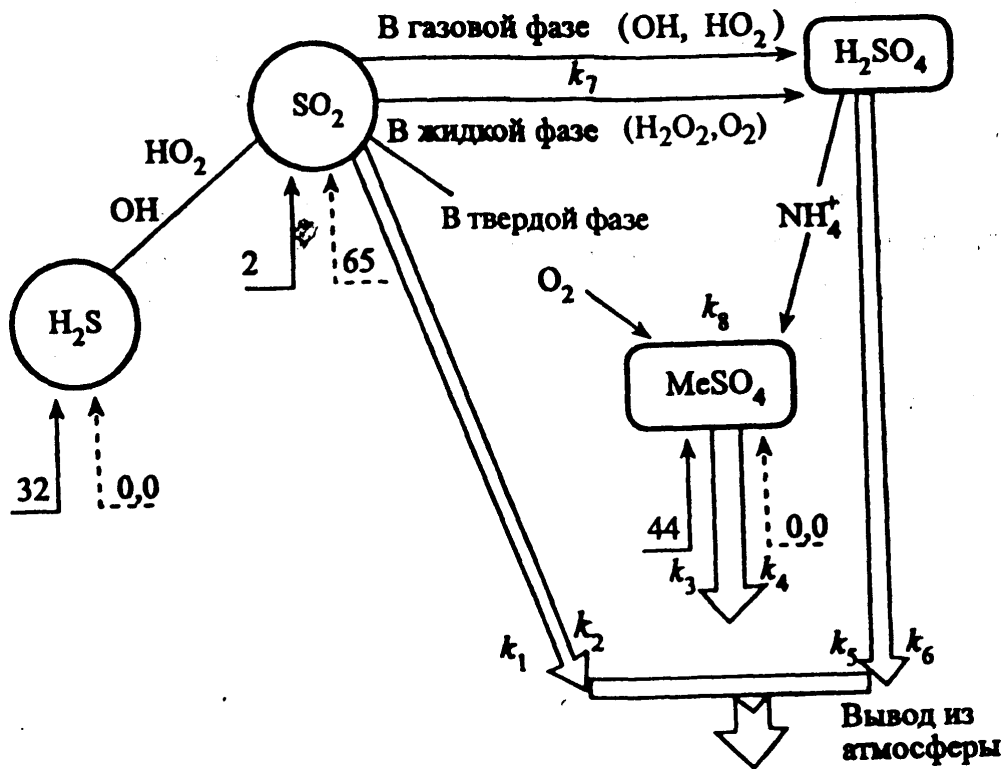


Рис. 5.5.1. Превращения неорганических соединений серы в тропосфере (числа – млн. т элементарной серы в год):

- ↑ – природные поступления соединений серы;
- ↑ – антропогенные поступления соединений серы;
- ↓ – вывод из атмосферы

Скорость процессов окисления и стока диоксида серы SO_2 , серной кислоты и сульфатов, протекающих в гомогенной среде, описывается кинетическими уравнениями первого порядка:

$$V_{SO_2} = -\frac{dC_{SO_2}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_7)C_{SO_2}, \quad (5.5.18)$$

где C_{SO_2} – концентрация SO_2 .

$$V_{H_2SO_4} = \frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = k_7 \cdot C_{SO_2} - (k_5 + k_6 + k_8) \cdot C_{H_2SO_4}, \quad (5.5.19)$$

где $C_{H_2SO_4}$ – концентрация H_2SO_4 .

$$V_{\text{MeSO}_4} = \frac{dC_{\text{MeSO}_4}}{dt} = k_8 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (k_3 + k_4) \cdot C_{\text{MeSO}_4}, \quad (5.5.20)$$

где C_{MeSO_4} – концентрация сульфатов;

τ – время;

k_1 и k_2 , k_3 и k_4 , k_5 и k_6 – константы скорости процессов мокрого и сухого осаждения SO_2 , сульфатов и серной кислоты соответственно; k_7 – константа скорости процесса превращения SO_2 в серную кислоту, которая учитывает общую скорость окисления в газовой и жидкой фазах; k_8 – константа скорости процесса образования сульфатов из SO_2 и H_2SO_4 .

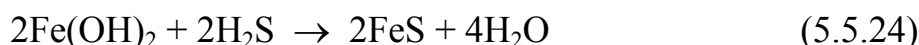
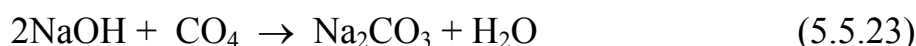
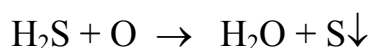
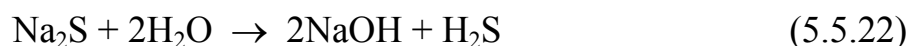
Решение системы уравнений (5.5.18 – 5.5.20) позволяет определить долю отдельных компонентов, присутствующих в тропосфере в заданное время после выброса единичного объема SO_2 в атмосферу. При решении приведенной выше системы уравнений следует использовать среднеевропейские значения констант скорости процессов мокрого и сухого осаждения и превращения соответствующих соединений, равные:

$$k_1 = k_4 = k_6 = k_8 = 0,03 \text{ ч}^{-1}; \quad k_2 = 0,025 \text{ ч}^{-1}; \quad k_3 = k_5 = 0,01 \text{ ч}^{-1}; \quad k_7 = 0,1 \text{ ч}^{-1}.$$

В первый момент после выброса SO_2 серная кислота и сульфаты отсутствуют. С течением времени содержание SO_2 в тропосфере уменьшается, а доля серной кислоты увеличивается, проходит через максимум через 10...15 часов после выброса, содержание сульфатов постепенно возрастает в течение 40...50 часов, затем медленно начинает уменьшаться [3, 4, 60, 61].

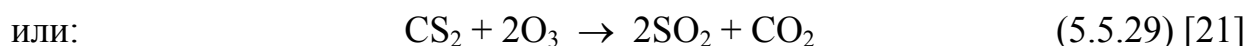
В последние годы количество выбрасываемого в атмосферу SO_2 уменьшилось, серная кислота является основным компонентом, приводящим к закислению атмосферных осадков, поэтому необходим контроль содержания в тропосфере не только SO_2 , но и H_2SO_4 и сульфатов.

Сульфаты попадают в Мировой океан. В илах, обогащенных органическим веществом, протекают реакции:



Среди других соединений серы следует отметить окисульфид или серооксид углерода COS, сероуглерод CS₂ и диметилсульфид (CH₃)₂S. Эти соединения серы вследствие сильного окислительного действия тропосферы легко превращаются в SO₂, затем в H₂SO₄ и сульфаты.

Так, возможны реакции:



5.6. Превращения соединений азота в тропосфере

В состав тропосферы входит ряд азотосодержащих микровеществ, из которых наиболее распространен гемиоксид азота N₂O. В нижних слоях воздуха N₂O нейтрален и безвреден. В тропосфере присутствуют оксиды азота NO и NO₂. Соотношение оксидов NO и NO₂ в тропосфере меняется, они могут легко превращаться друг в друга, поэтому для них применяется единое обозначение (NO)_x. Такие оксиды как NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ в условиях тропосферы неустойчивы и разлагаются:

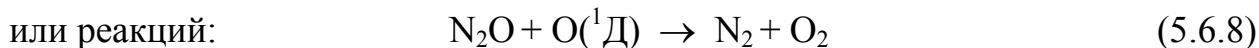
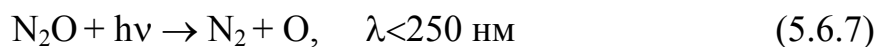


В тропосфере присутствуют и такие соединения азота, как аммиак NH₃, соли аммония, азотная кислота и ее соли нитраты.

Содержание N₂O в тропосфере меняется незначительно с высотой и составляет, по данным различных авторов, 0,26 или 0,33 млн⁻¹. Большое количество N₂O поступает в тропосферу в результате разложения азотных удобрений бактериями, что составляет около 100 млн. тонн в год. Общее количество N₂O в атмосфере оценивается величиной в 2000 млн. тонн.

Отсюда среднее пребывание молекул N_2O в тропосфере составляет 20 лет.

Гемиоксид азота N_2O выводится из атмосферы в результате протекания реакции фотодиссоциации:



При стандартных условиях, то есть при 298К константы скоростей реакций (5.6.8 и 5.569) соответственно равны: $7,4 \cdot 10^{-11}$ и $8,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Так как концентрация синглетно возбужденных атомов кислорода $O(^1D)$ в тропосфере мала вследствие отсутствия излучения с $\lambda < 250 \text{ нм}$, то молекулы N_2O могут переместиться в стратосферу. В стратосфере наличие излучения с $\lambda \leq 250 \text{ нм}$, концентрация $O(^1D)$ больше и скорость разрушения N_2O увеличивается. Уже на высоте 35 км концентрация N_2O в 10 раз меньше, чем в тропосфере.

В тропосфере идет процесс окисления NO в NO_2 :



В состоянии равновесия концентрация NO_2 должна превышать концентрацию NO в 100 раз. Однако исследования последних десятилетий показали, что содержание NO в приземном слое сопоставимо с содержанием NO_2 . Это является следствием интенсивного поступления оксида NO с поверхности Земли в атмосферу, и равновесие практически не достигается.

Природными источниками оксидов азота являются процессы денитрификации, действия микроорганизмов на удобрения, окисления аммиака и азота при грозовых разрядах. Эти источники поставляют в тропосферу от 21 до 89 млн. тонн $(NO)_x$ ежегодно. Антропогенные источники выбрасывают ежегодно 20 млн. тонн азота в виде оксида NO . Процессы сгорания ископаемого топлива на ТЭС и сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания автомобилей являются основными источниками загрязнения атмосферы оксидами азота $(NO)_x$. На рис. 5.6.1 представлена схема превращений оксидов азота в атмосфере.

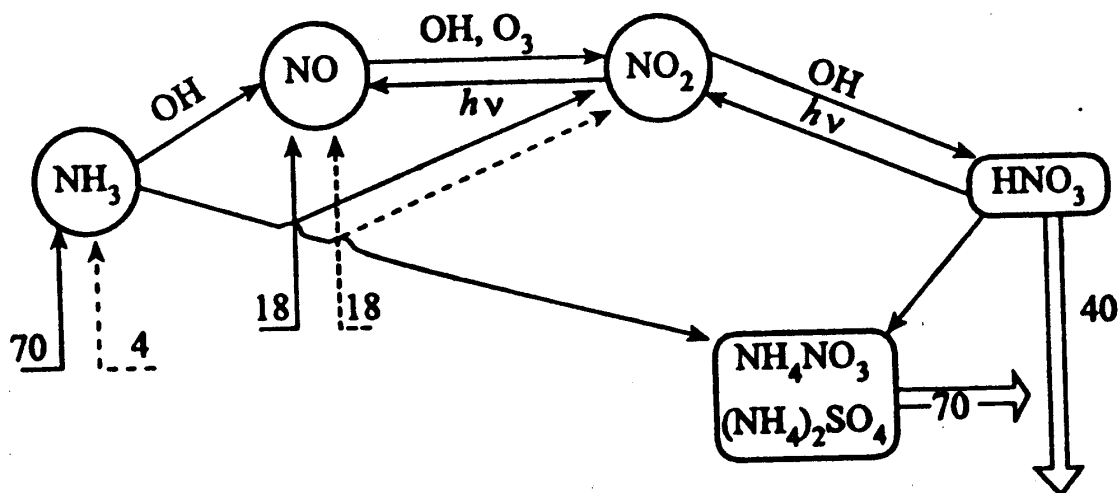
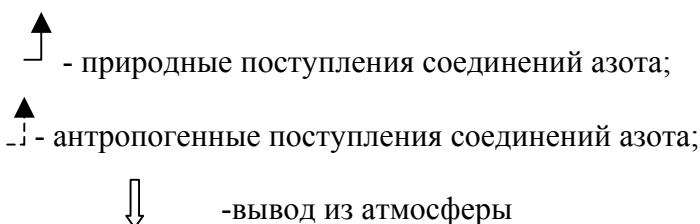


Рис. 5.6.1. Превращения оксидов азота в атмосфере
(числа – млн. т элементного азота в год):



Оксид азота NO взаимодействует с радикалом HO_2 :



а также с озоном:



При стандартной температуре, равной 298 К, константа скорости реакции (5.6.11) равна $8,4 \cdot 10^{-12}$, а реакции (5.6.12) – $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. В присутствии излучения с $\lambda < 398 \text{ нм}$ NO_2 разлагается по реакции:



Образующийся NO снова окисляется до NO_2 , а атомарный кислород $\text{O}(^3\text{P})$ приводит к появлению озона O_3 .

В результате химических превращений оксидов азота в тропосфере образуется азотная кислота HNO_3 . При взаимодействии NO_2 с радикалом OH образуется 44%-ная HNO_3 :



а при взаимодействии гемипентоксида N_2O_5 с водой образуется 24%-ая HNO_3 :



Часть азотной кислоты разлагается по реакциям:



Азотная кислота, в отличие от серной, может долгое время оставаться в газообразном состоянии, так как она плохо конденсируется. Азотная кислота обладает большей летучестью, чем серная. Пары азотной кислоты поглощаются капельками облаков и частицами аэрозолей. Большая часть азотной кислоты выводится из атмосферы с атмосферными осадками в виде растворов HNO_3 и ее солей нитратов. Основное количество среди нитратов составляет нитрат аммония NH_4NO_3 , который образуется при взаимодействии аэрозолей HNO_3 с аммиаком NH_3 . Главным источником аммиака является почва. Находящиеся в почве органические вещества разрушаются бактериями, и одним из конечных продуктов этого процесса является аммиак.

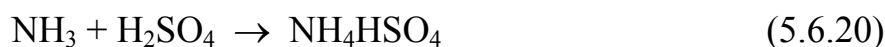
Ежегодно из природных источников в тропосферу поступает около 70 млн. тонн NH_3 в пересчете на азот. Выбросы NH_3 из антропогенных источников составляют от 3 до 8 млн. тонн ежегодно. В тропосфере аммиак вступает во взаимодействие со свободными радикалами:



NH_2 окисляется до NO :



Аммиак в водном растворе имеет щелочную реакцию и играет значительную роль в регулировании кислотных дождей, так как он может нейтрализовать атмосферные кислотные соединения посредством следующих реакций:



Ежегодно из атмосферы с атмосферными осадками выводится около 70 млн. тонн соединений аммония в результате сухого осаждения.

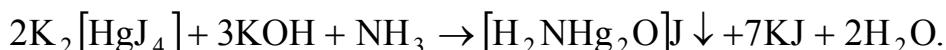
В табл. 5.6.1 представлены соединения азота и их концентрация в тропосфере.

Таблица 5.6.1

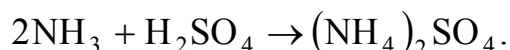
Соединения азота и их концентрация в тропосфере Земли

Соединение	Химическая формула	Концентрация, мкг/м ³		
		Загрязненный район	Отдаленные районы	Океан
Оксид азота	NO	5...50	0,05...0,5	0,05
Диоксид азота	NO ₂	5...50	0,2...2,0	0,2
Азотная кислота	HNO ₃	2,0	0,2...2,0	0,2
Аммиак	NH ₃	-	0,1...10	0,3
Ион нитрата	NO ₃ ⁻	2,0	0,1...0,4	0,02
Ион аммония	NH ₄ ⁺	-	1,0...2,0	0,4

Определение содержания аммиака в воздухе проводят, используя специфическую реакцию с реактивом Несслера:



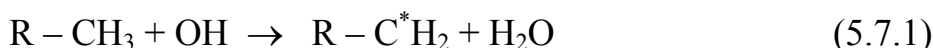
Цвет образующегося осадка зависит от количества аммиака в воздухе. При малых количествах NH₃ в воздухе – осадок желтый, при большом содержании – осадок красно-бурого цвета. При очень малом содержании NH₃ в воздухе концентрацию его определяют спектрофотометрическим методом. Макроколичества NH₃ определяют по изменению объема газовой пробы до и после поглощения раствором H₂SO₄:



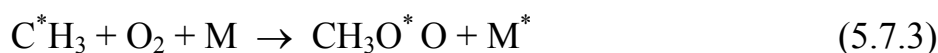
Очистка газов от аммиака производится водными растворами кислот [19].

5.7. Превращения органических загрязняющих веществ в тропосфере [60,61]

В тропосфере метан CH₄ и его гомологи подвергаются фотохимическому окислению по радикальному механизму. Окисление начинается с реакции взаимодействия органического соединения с гидроксидным радикалом:



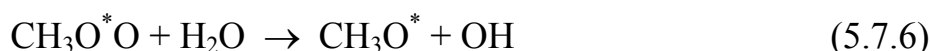
Метильный радикал C^*H_3 в присутствии третьего тела M с молекулой кислорода образует неустойчивый метилпероксидный радикал:



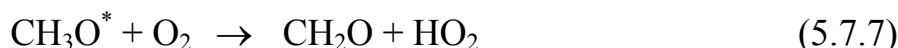
Радикал $\text{CH}_3\text{O}^*\text{O}$ разлагается по реакции:



Образуется формальдегид и кислород.
Возможны и такие реакции:



Здесь CH_3O^* - метоксильный радикал.
 CH_3O^* реагирует с кислородом по реакции:



Вследствие большей устойчивости молекулы формальдегида в тропосфере являются промежуточным продуктом окисления метана.

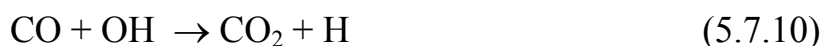
Молекулы CH_2O поглощают излучение в ближней ультрафиолетовой области и подвергаются фотолизу:



или



CO – оксид углерода – устойчивый промежуточный продукт процесса окисления метана CH_4 и его гомологов. CO реагирует с радикалом OH :



CO_2 – конечная стадия окисления метана и его гомологов. В процессе окисления органических соединений через ряд последовательных стадий, происходит образование органических радикалов, обладающих большой реакционной способностью и малым временем жизни в атмосфере, а также устойчивых промежуточных соединений, являющихся более токсичными соединениями, чем исходные органические вещества [1..4, 60, 61].

5.8. Распространение кислотных веществ в атмосфере [8]

Загрязняющие вещества, выделяющиеся из источников, близких к поверхности Земли, не задерживаются на одном месте, а распространяются в вертикальном и горизонтальном направлениях, подвергаясь при этом химическим и фотохимическим преобразованиям. Вертикальное перемещение происходит посредством конвекционных упорядоченных и турбулентных неупорядоченных движений. При этом происходит перемешивание загрязняющих веществ. В зависимости от структуры атмосферы и ее состояния в данный момент перемешивание может достигать определенной высоты, которая зависит в первую очередь от распространения температуры по вертикали в атмосфере. Начиная с поверхности Земли, температура воздуха по мере движения вверх обычно снижается в среднем на $0,6^{\circ}\text{C}$ на каждые 100 метров. На высоте 8...18 км от поверхности это понижение исчезает, более того, двигаясь выше, можно наблюдать потепление. Слой, где происходит изменение температуры в обратном направлении, называется тропопаузой. Тропопауза отделяет прилегающую к поверхности Земли тропосферу от стратосферы. Высота тропопаузы зависит от географической широты и для данного места постоянна. В тропосфере потепление в вертикальном направлении происходит в результате поглощения коротковолнового ультрафиолетового излучения и протекания фотохимических реакций. Разделяющая две сферы тропопауза действует как экранирующий слой между тропосферой и стратосферой. Физическим условием движения потока вверх является снижение температуры воздуха в этом же направлении. Поэтому перемешивание в тропопаузе замедляется, и загрязняющие вещества могут проникать в стратосферу только с помощью молекулярного движения – диффузии. Диффузия протекает медленно и те загрязняющие вещества, которые находятся в тропосфере недолго, практически не могут попасть в стратосферу. Микроэлементы, которые находятся в тропосфере в течение короткого времени (соединения серы и азота), могут попасть в более высокие слои воздуха другим путем, например, при сильном извержении вулкана или во время полетов самолетов в стратосферу.

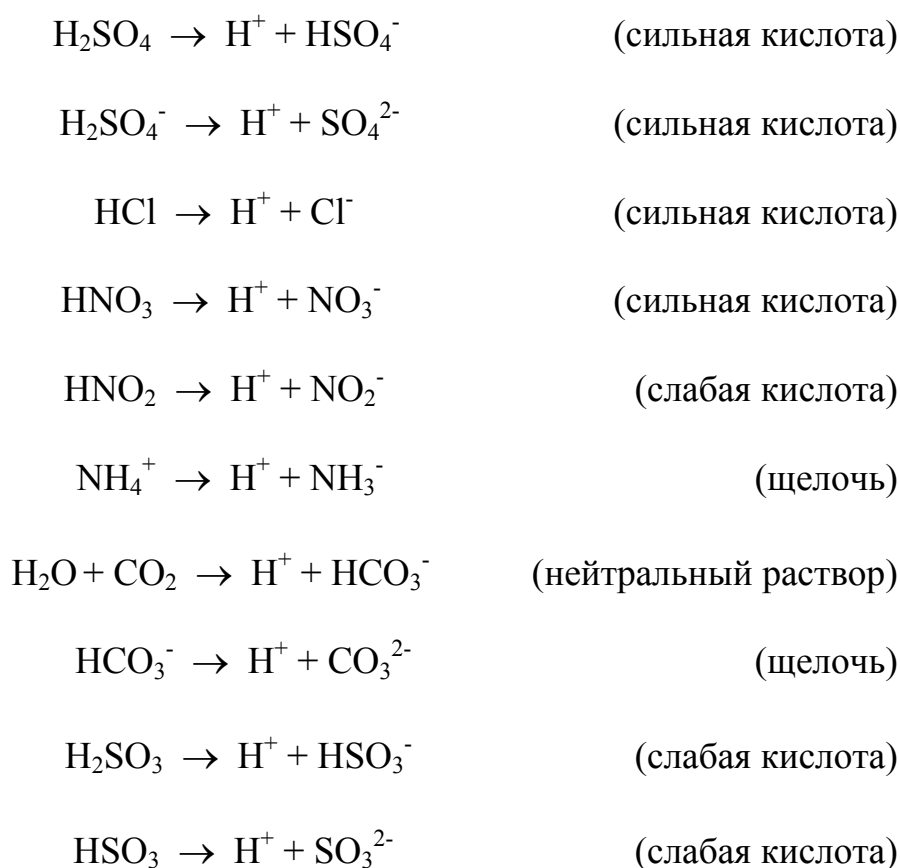
В нижних слоях тропосферы, вблизи от поверхности Земли, наблюдается инверсия температуры, то есть изменение ее в противоположном направлении, которое также приводит к прекращению вертикального перемещения. На границе инверсии температуры прекращается вертикальное перемещение загрязняющих веществ. Этот близкий к поверхности Земли слой называется слоем перемешивания. Высота его зависит от времени года и метеорологических условий. Кислотные загрязняющие вещества распространяются и в горизонтальном направлении. Этот процесс происходит под воздействием так называемой адвекции в направлении скорости ветра при упорядоченном движении воздуха или же в результате турбулентного неупорядоченного движения. На больших расстояниях, более 50 км, решающим фактором является адвекция. Расстояние, которое может пройти одна молекула загрязняю-

щего вещества зависит не только от скорости ветра, но и от времени ее пребывания в атмосфере. Все находящиеся в атмосфере вещества через определенное время либо вступают в химическую реакцию, либо выпадают на поверхность Земли в виде осадка. Это выпадение веществ на поверхность Земли называется седиментацией. Седиментация – заключительный этап в круговороте загрязняющих веществ в тропосфере.

Седиментация протекает двумя путями: 1) вымывание осадка или влажная седиментация; 2) выпадение осадков или сухая седиментация. Совокупность этих процессов называется кислотной седиментацией. Влажная седиментация происходит во время образования облаков и осадков. Одним из условий образования облаков является пересыщение. Это означает, что воздух содержит больше водяного пара, чем он может принять при заданной температуре, сохраняя равновесие. В таком случае принято говорить, что относительное содержание пара в воздухе более 100%. При понижении температуры способность воздуха накапливать воду в виде пара уменьшается. Если воздушная масса начинает подниматься перпендикулярно вверх, то она остывает и воздух становится пересыщенным относительно водяного пара. Тогда начинается конденсация водяного пара, которая происходит до тех пор, пока не прекратится пересыщенность. При обычных атмосферных условиях водяной пар способен конденсироваться только при относительной влажности 400...500%. При относительной влажности 100,5% капельки облаков могут возникать только на частицах аэрозоля – так называемых конденсационных ядрах. Этими ядрами являются хорошо растворимые в воде соединения серы и азота. После начала образования капель элемента облака продолжают поглощать аэрозольные частицы и молекулы газа. Воду облаков и их кристаллы можно рассматривать как раствор атмосферных микроэлементов. Элементы облаков не могут безгранично увеличиваться. Возникающая под действием гравитации седиментация, растет с увеличением размера капель, рано или поздно приводит к выпадению капель облаков с высоты нескольких сотен или тысяч метров. Во время выпадения эти капли промывают слой атмосферы между облаками и поверхностью Земли. В это время поглощаются новые молекулы газа, и новые аэрозольные частицы захватываются падающей каплей. Достигающая поверхности Земли вода никоим образом не является дистиллированной водой. Химические реакции протекают также в капельках облаков и осадках. Кислотность воды осадков определяется сложными физическими и химическими процессами. Для характеристики кислотности воды используется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, так называемый $pH = -\lg[H^+]$.

Десятикратное изменение концентрации соответствует изменению pH на единицу. Значение pH воды осадков определяют растворенные в ней микроэлементы, и в зависимости от их концентрации в растворе создается кислотно-щелочной баланс.

Основные реакции, протекающие в воде осадков:



Влияние кислотности сказывается на состоянии пресных вод и лесов. Воздействие кислотных дождей на леса происходит либо косвенным путем через почву и корневую систему, либо непосредственно на листву. Гибель лесов и других растений в наибольшей степени наблюдается вблизи от выбросов загрязнений в радиусе нескольких десятков километров от их источника. Гибель лесов происходит и в результате закисления лесных почв.

Кислотные дожди приводят к закислению пашни, пресных вод, в результате чего гибнут микроорганизмы, грибы. Происходят генетические и видо-вые изменения растений и микроорганизмов. Кислотные дожди оказывают влияние и на дыхание человека.

Способы защиты от кислотных дождей:

1. Значительное сокращение выбросов соединений серы и азота в атмосферу.
2. Снижение содержания серы в различных видах топлива. Необходимо очищать нефть и уголь от серы.
3. Применение высоких дымовых труб.
4. Понижение температуры горения топлива, при которой образуется меньше оксидов серы и азота.
5. Известкование почвы и воды. В озера, реки, почву добавляют CaCO_3 , происходит медленное растворение CaCO_3 , гидролиз этой соли, сопровождаемый выделением щелочи, которая нейтрализует кислоты [8].

5.9. Диффузия загрязняющих веществ и экология

Это диффузия, протекающая в масштабе всей планеты. Поскольку на границе раздела двух сред, например, воздух – океан, присутствуют тонкие неконвертируемые слои, представляющие для компонентов атмосферы преграду, которую они вынуждены преодолевать по диффузионному механизму, поскольку речь идет о переносе вещества через пластину.

Существование диффузии из слоя в слой также имеет место в почве, атмосфере и в океане, но эффективность этой диффузии, протекающей в среде большой протяженности, существенно меньше, чем конвективные и гидродинамические потоки, возникающие из-за перепада температур.

Водная поверхность Земли составляет более 70%, поэтому именно океаническая масса играет роль регулятора и ловушки загрязнений атмосферы. Перенос газа через границу раздела воздух–океан осуществляется по диффузионному механизму [62, 63]. Сначала молекулы газообразного загрязняющего вещества диффундируют в пограничную воздушную пленку, примыкающую к водной поверхности океана. Затем они переходят в неподвижную водную пленку поверхности океана, толщина которой не более нескольких десятков микрон. После преодоления двух пограничных слоев молекулы газообразных загрязнителей распределяются в водной массе океана. Пленочная модель диффузии допускает представление о диффузионном сопротивлении на границе раздела двух фаз. Диффузионное сопротивление представляет собой сумму двух слагаемых, отражающих уменьшение скорости переноса в тонком слое газа и в неперемешиваемом слое жидкости:

$$R_{\text{д}} = r_{\text{г}} + r_{\text{ж}} = \frac{1}{k_{\text{г}} N_{\text{о}}} + \frac{1}{k_{\text{ж}}}, \quad (5.9.1)$$

где $R_{\text{д}}$ – диффузионное сопротивление;
 $k_{\text{г}}$ и $k_{\text{ж}}$ – константы обмена в газовой фазе и жидкости соответственно;
 $N_{\text{о}}$ – константа Генри данного газа.

Физический смысл констант обмена « k » – коэффициент диффузии, деленный на толщину диффузионного слоя.

Возможны два случая диффузионного загрязнения водной массы газами: а) когда преобладает сопротивление воздуха и б) когда преобладает сопротивление жидкости. Случай, когда преобладает диффузия в газовой фазе, наблюдается для диоксида серы SO_2 . В морской воде SO_2 растворяется с образованием H_2SO_3 , которая диссоциирует при условии, когда $\text{pH} > 2$. В морской воде $\text{pH} \sim 8$, поэтому в ней существуют ионы SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, обладающие высокой подвижностью и низким сопротивлением $r_{\text{ж}}$.

Пограничный воздушный слой имеет переменную толщину. Чем сильнее ветер, тем меньше толщина этого слоя и тем меньше его диффузионное сопротивление. Для расчета переноса SO_2 из атмосферы в океан используют эффективную константу переноса $k_{\text{г}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$, общую площадь океана,

равную $3,7 \cdot 10^{14} \text{ м}^2$, и среднее содержание газа в надводном слое воздуха $0,5 \text{ мкг/м}^3$. Тогда масса поглощенного SO_2 составляет $8,2 \cdot 10^7 \text{ т/час}$, что соответствует количеству SO_2 , выбрасываемому в атмосферу при сжигании топлива.

Оксид углерода CO не вступает во взаимодействие с водой, не диссоциирует в ней. Скорость переноса молекул CO через жидкость не велика, и может лимитировать скорость пересечения границы океан – атмосфера. Исследовательские суда, проводившие измерения концентрации CO в поверхностном слое толщиной 30 мкм Атлантического и Тихого океанов, обнаружили, что в нем концентрация CO больше, чем в воздухе: $6 \cdot 10^{-8}$ и $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{см}^3$ соответственно.

Это значит, что не океан поглощает CO из атмосферы, а он сам выделяет CO в атмосферу. Поток CO в настоящее время направлен из океана в атмосферу, поэтому океан является регулятором CO в атмосфере Земли. По аналогии SO_2 для всех газообразных загрязнителей, растворимых в морской воде с образованием диссоциирующих на ионы кислот, газовое сопротивление r_g больше, чем $r_{ж}$.

Велика роль растений для очистки атмосферы от загрязняющих веществ. И здесь представление о диффузионном сопротивлении оказывается весьма плодотворным. Скорость поглощения газа зеленой массой растений представляется как набор параллельных и последовательных сопротивлений.

На рис. 5.9.1 показаны возможные сопротивления, возникающие в листе растений.

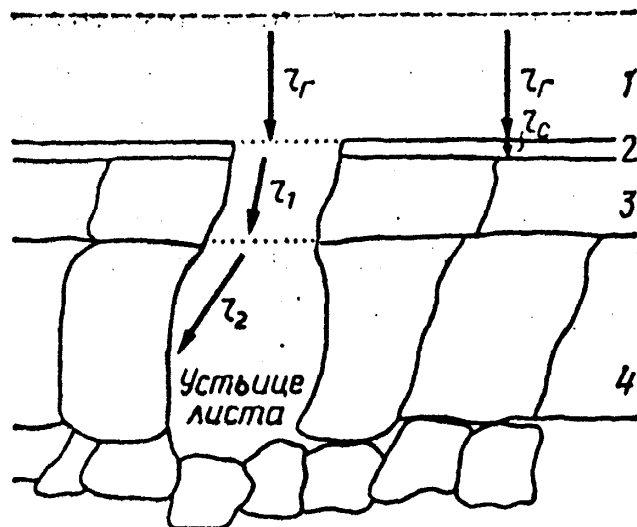


Рис. 5.9.1 Схема диффузионного сопротивления переносу газа в листе растения [46]:

- r_g – сопротивление поверхностного слоя воздуха;
- r_c – сопротивление надкожицы (воскового слоя);
- r_1 – сопротивление каналцев (устьиц) листа;
- r_2 – сопротивление клеток листа (мезофила)

В соответствии со схемой, представленной на рис. 5.9.1, сопротивление диффузионному переносу определяется выражением:

$$\frac{1}{R_{\text{д}}} = \frac{1}{r_{\text{г}} + r_{\text{с}}} + \frac{1}{r_{\text{г}} + r_1 + r_2}, \quad (5.9.2)$$

где $r_{\text{г}}$ – сопротивление переносу через слой воздуха над поверхностью листа;

$r_{\text{с}}$ – сопротивление переносу через поверхностный восковой слой листа;

r_1, r_2 – сопротивления устьица и клеток листа соответственно.

Поверхность листа покрыта восковым слоем, на котором у некоторых растений может конденсироваться влага. Кроме того, эта поверхность пронизана большим числом канальцев, которые называются устьицами. Устьица участвуют в биохимических реакциях листа и могут открываться и закрываться в зависимости от условий освещенности и влажности воздуха. Поэтому величина r_1 – величина не постоянная.

После прохождения устьица газ диффундирует к поверхности клетки, находящейся внутри листа. Здесь относительная влажность воздуха составляет 100%, поэтому поверхность внутренних клеток – мезофила, может также быть покрыта слоем воды. Следовательно, у поглощенного газа существуют два параллельных пути сорбции зеленой массой, что и отражает формула (5.9.2). Величина r_2 определяется скоростью ветра, обдувающего листья, и может быть определена количественно. В темноте и при умеренном содержании влаги устьица полностью закрыты, что позволяет рассчитать $r_{\text{с}}$. Когда все устьица открыты, а это достигается при высокой влажности и на свету, то, зная r_2 и $r_{\text{с}}$ из предыдущего эксперимента и измерив R , можно определить сумму сопротивлений. Принимают r_1 величиной, одинаковой для всех газов и равной сопротивлению водяного пара в устьице листа. Скорости поглощения некоторых вредных газов растениями, рассчитанные на основе изложенной модели, представлены в табл. 5.9.1. Скорость определяется следующим соотношением:

$$V_{\text{д}} = 1/R_{\text{д}} \quad (5.9.3)$$

Из табл. 5.9.1 видно, что газы активно поглощаются растительным покровом, причем на свету скорость поглощения в десятки раз выше, так как устьица листьев в этом случае открыты. Заметное понижение концентрации озона O_3 , диоксида серы, оксидов азота в загрязненном воздухе наблюдается также и для деревьев, очистительное действие которых на 60...80% превосходит действие травы.

Параметры очистки атмосферы от вредных газов растениями (данные Д. Спеддинга)

Газ	Растение	V_d , см/с	R_d , с/см	Концентрация газа, мкг/м ³	Объем газа, очищенного 1 м ² поверх- ности, в м ³
O ₃	Маис	1,25	0,4	400	500
SO ₃	Трава Polygonum aviculare	0,8	1,3	500	340
CO	Горох	0,012	80	10000	5
NO ₂	Люцерна	2,0	0,5	200	850

В основе моделей переноса загрязнителей на большие расстояния лежит схема распространения струи примеси от источника известной интенсивности в поле переменного ветра. В моделях переноса учитываются химические преобразования примесей, выведение их из атмосферы за счет осаждения и вымывания осадками. Следует учитывать также, что определение констант химических превращений, коэффициентов турбулентного рассеяния, сухого и влажного выведения из атмосферы, а также осаждения на подстилающую поверхность связано с большими экспериментальными и теоретическими трудностями. Анализ ролей ветра для определения прямых и обратных траекторий переноса тоже очень сложен.

Модели основаны на решении уравнений трехмерной турбулентной диффузии с постоянными коэффициентами, для невесомой примеси имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial r} = D_r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + D_l \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (5.9.4)$$

где C – концентрация примеси;
 v – постоянная скорость переноса вдоль оси r ;
 l – перпендикулярное оси горизонтальное направление;
 z – вертикальная координата.

Коэффициенты турбулентной диффузии и дисперсии (σ^2) примеси в соответствующих направлениях выражаются уравнением:

$$D_{r,l,z} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \cdot \sigma_{r,l,z}^2 \quad (5.9.5)$$

Решение уравнения (5.9.4) для единичного мгновенного точечного источника, расположенного на высоте $z = h$, при $z \rightarrow \infty$, $l \rightarrow \pm\infty$, имеет вид:

$$C(r, l, z, \tau) = \frac{\psi(z, \tau) \delta(r/v - \tau)}{2\pi v \sigma_j} \exp(-l^2/2\sigma_j^2), \quad (5.9.6)$$

где функция $\psi(z, \tau)$ описывает распределение примеси по вертикали в зависимости от условий поглощения ее земной поверхностью;

δ – функция Дирака.

Функция сухого осаждения $\xi_d(\tau)$ выражается уравнением:

$$\xi_d(\tau) = \int_0^{\infty} \psi(z, \tau) dz \quad (5.9.7)$$

Интегрируя выражение функции (5.9.7), при надлежащих граничных условиях получим выражение:

$$\xi_d(\tau) = \operatorname{erf} \frac{h}{\sqrt[2]{D_z \tau}} + \operatorname{erfc} \frac{h + 2v_d \tau}{\sqrt[2]{D_z \tau}} \exp \frac{v_d h + v_d^2 \tau}{D_z}, \quad (5.9.8)$$

где v_d – скорость сухого осаждения.

Если источник выброса примеси действует постоянно, а его эмиссия не изменяется и равна Q_s , то в стационарном состоянии при $\tau \rightarrow \infty$ уравнение (5.9.6) примет вид:

$$C(r/v, l, z) = Q_s \frac{\psi(z, r/v)}{\sqrt{2\pi v \sigma_j}} \exp\left(-\frac{l^2}{2\sigma_j^2}\right). \quad (5.9.9)$$

Выпадение примесей с осадками и их химические превращения описываются линейными дифференциальными уравнениями 1-го порядка, а их решения являются экспоненциальными функциями:

$$\xi_T(\tau) = \exp(-\lambda_T \tau) \quad (5.9.10)$$

где $\xi_T(\tau)$ – функция химического превращения;

λ_T – коэффициент химического превращения;

$\tau = r/v$ – возраст данной порции примеси.

С учетом полей ветра и строится модель осаждения и переноса примеси, решение которой с помощью компьютерной технологии дает плотность выпадений примеси.

Параметры, входящие в уравнения (5.9.4 – 5.9.10), определяются экспериментально [62, 63].

Глава 6. Воздействие загрязнения окружающей среды на человека

На состояние здоровья человека оказывают влияние множество факторов, среди которых следует назвать: природно-климатические условия, питание, условия труда и быта, уровень медицинской науки, доступность медицинской помощи, загрязненная природная среда. Основными составляющими природной среды, обуславливающими возможность жизни на Земле животных и растительных организмов являются воздух и вода, которые образуют атмосферу и гидросферу земного шара. Все жизненные процессы в организме человека протекают с участием воды и воздуха. Как известно, человек вдыхает за сутки 20-30 м³ воздуха, а сам организм человека примерно на 65% своей массы состоит из воды. Выделить и изучить влияние только природной среды на здоровье чрезвычайно трудно [64...66]. Многочисленные успешные исследования показали, что эффект воздействия загрязненной окружающей среды на человека определяется уровнем и качеством загрязнения, длительностью его влияния, возрастом, исходным уровнем здоровья, сочетанием воздействия природной среды и неудовлетворительных социально-гигиенических факторов. Оптимальной моделью для изучения влияния загрязняющих веществ на здоровье является детский организм. Это определено несколькими причинами: особенности обмена веществ, роста и развития у детей, возможность учета и влияния за относительно короткий срок, отсутствие профессиональных вредностей и вредных привычек, организованность детских коллективов, специфика их медицинского обслуживания.

В зависимости от длительности и интенсивности воздействия загрязняющих веществ его влияние на здоровье может быть острым и хроническим. Острое действие проявляется при залповых или аварийных выбросах токсикантов промышленных предприятий. Загрязняющие вещества окружающей среды могут оказывать провоцирующее действие, обострять или утяжелять имеющиеся у людей заболевания, а также могут стать причиной специфического заболевания.

Примером острого провоцирующего влияния атмосферных загрязняющих веществ является токсический смог, который возникает периодически в разных городах мира в периоды резких перепадов температур, совпадающих с безветрием. Главной причиной токсического смога является повышенная концентрация диоксида серы SO₂ в атмосфере. При высокой влажности воздуха наличие кислотных продуктов приводит к образованию густого тумана, который захватывает также частицы сажи и пыли. Такой токсичный туман и называется токсическим смогом. Оксид серы (IV) SO₂ особенно опасен для здоровья людей, страдающих заболеваниями дыхательных путей. При концентрации SO₂ в воздухе 0,5 мг/м³ заболеваемость бронхитом населения составляет 6%, при 1,0 мг/м³ - 13,2%, при 5 мг/м³ - 71,2%, при концентрации

6,8 мг/м³ – все население заболевает бронхитом. Основной вред окружающей среде наносит не столько сам SO₂, сколько продукт его окисления SO₃ и кислоты H₂SO₃ и H₂SO₄, которые являются причиной кислотных дождей.

При отравлении токсическим смогом увеличивается смертность лиц, страдающих сердечно — сосудистыми заболеваниями и заболеваниями легких.

Гораздо чаще загрязнители окружающей среды влияют на здоровье человека посредством хронического действия. Длительное влияние факторов малой интенсивности - типичное проявление действия загрязнителей на здоровье.

При возрастании силы и длительности воздействия загрязняющих веществ в организме происходят поэтапные процессы. Сначала вредные вещества накапливаются в тканях и органах, в том числе в коже, подкожной клетчатке, костях, волосах, ногтях. При накоплении загрязнителей до определенного уровня в организме начинаются физиологические и другие сдвиги: меняется деятельность ферментных систем, регулирующих процессы обмена, иммунологическая реактивность, деятельность органов дыхания, кровообращения, нервной, эндокринной систем. На следующем этапе возникают симптомы болезни, и при неблагоприятном варианте течения наступает смерть.

В организме человека происходит кумуляция или накопление токсических веществ, и она может протекать по-разному. Кумуляция одной группы веществ проявляется через физиологические процессы, и для возникновения эффекта важна концентрация поступающего вещества: если она ниже пороговой, то не вызывает физиологического эффекта, несмотря на длительный контакт с вредным веществом.

При материальной кумуляции химические вещества постепенно накапливаются в организме. Поступление их может происходить в количествах, не причиняющих человеку видимого вреда. Когда накопление доходит до определенной критической величины, то вещества проявляют свое неблагоприятное воздействие.

Задача медицинской науки заключается в овладении методами диагностики неблагоприятных изменений в состоянии здоровья на более ранних стадиях. Этот подход называется «донозологической диагностикой». Это выявление отрицательных сдвигов в здоровье на уровне пред болезни [67].

6.1. Заболеваемость населения, обусловленная факторами окружающей среды

6.1.1. Влияние на детей

Многочисленные исследования, проведенные учеными Москвы, Санкт-Петербурга, Казани и др. городов, позволяют говорить об изменении показателей роста и массы детей под влиянием загрязняющих веществ окружающей среды.

Сравнительно небольшие концентрации загрязнителей могут несколько стимулировать процессы роста детей. Если атмосферный воздух загрязнен оксидом углерода (II) CO, оксидами азота (NO)_x и диоксидом серы SO₂, то доля детей с повышенной массой тела увеличится. Так, при одновременном увеличении в атмосферном воздухе в два раза выше ПДК концентрации CO и (NO)_x, доля детей с повышенной массой тела увеличится в 6 раз. При дальнейшем увеличении концентрации химических загрязнителей рост детей, наоборот, замедляется. Это проявляется увеличением доли детей, имеющих сниженные показатели длины тела.

Одновременное замедление процесса роста с увеличением массы тела приводит к дисгармоничному физическому развитию вплоть до ожирения. Ожирение является пусковым механизмом многих заболеваний у детей и у подростков. Исследования немецких и чехословацких ученых показали, что загрязнение атмосферы химическими вредными веществами и пылью вызывает нарушение нормального развития костей у детей. Дошкольники и школьники, особенно мальчики, проживающие в загрязненных районах, отстают по костному возрасту от своих сверстников из экологически чистых районов. В «алюминиевых» городах и других крупных промышленных центрах Российской Федерации у детей наблюдается патология зубов, проявляющаяся в изменении эмали зубов, а также наблюдается изменение опорно-двигательного аппарата детей. В Уфе, Екатеринбурге, Нижнем Новгороде у детей первых трех лет жизни наблюдается картина астенизации – узкая грудь, минимизация массы тела при сохранности минимальной нормы роста.

В зоне производств йодорганического и фторорганического синтеза города Перми наблюдаются массовые заболевания детей. Так, в возрасте 12...17 лет у 57% мальчиков и 82% девочек выявлены гиперплазия щитовидной железы, дисфункция надпочечников. Величина риска заболеваний нервной системы в зонах экологического неблагополучия превышает 60%. Ведущее место в структуре причин детской инвалидности занимают поражения центральной нервной системы, болезни мозга, такие как умственная отсталость, психические болезни – у 30%, болезни нервно-мышечной системы, в том числе церебральный паралич – у 20% от общего числа детей-инвалидов. Особую опасность для здоровья детей представляют выбросы свинца и его соединений. Даже самые малые дозы оказывают существенное влияние на развитие мозга у детей. Такое же влияние оказывает ртуть. Нынче под свинцовым прессом находится население таких городов РФ, как Мончегорск, Норильск, Курск, Ярославль, Москва, Санкт-Петербург, а также регионов Урала, Северной Осетии, Дальнего Востока.

Загрязнения окружающей среды оказывают влияние и на органы дыхания у детей. У детей изменяются жизненная емкость легких, объем фиксированного выдоха. Одной из основных систем организма реагирующей на загрязнения окружающей среды, является система кровообращения. Исследования Зайковской Ю.В. (г. Киев) показали, что информативными параметрами для оценки влияния окружающей среды на сердечно-сосудистую систему

являются показатели качества реакции (ПКР) на нагрузку, артериальное давление, частоту сердечных сокращений, минутный объем кровообращения. В условиях загрязненной среды ПКР на нагрузку снижается, пульс становится реже, появляется брадикардия, уменьшается систолический и минутный объемы кровообращения, развиваются вегетососудистые дистонии по гипер- или гипотоническому типу. Сопоставление изменений на электрокардиограмме у детей, проживающих в различных по уровню загрязнения районах, дает основание говорить о неблагоприятном влиянии факторов среды на электрофизиологические процессы в миокарде.

В обобщенном и упрощенном виде можно считать, что воздействие загрязнителей атмосферного воздуха на заболеваемость детей происходит поэтапно по мере нарастания силы влияния фактора:

1. увеличение тяжести заболевания;
2. возрастания уровня заболеваемости;
3. изменение обычной структуры заболеваемости.

На ранних стадиях меняется тяжесть заболевания, то есть формы болезни те же, количество их не растет, но меняется качественная характеристика заболевания. Предложено несколько критериев тяжести болезни: длительность одного случая в днях, доля детей, отнесенных к разным группам по длительности болезни (до 5 дней, 6-12 дней, 13 дней и более); коэффициент тяжести «А»: среднее число заболеваний в год на одного ребенка из числа болевших, умноженное на среднюю продолжительность одного случая. В табл. 6.1.1.1 представлена длительность одного случая заболевания детей.

Таблица 6.1.1.1

Длительность одного случая заболевания детей (в днях)

Болезни	Контрольный го- пол	Промышленный город
Верхних дыхательных путей	7,3	9,8
Нижних дыхательных путей	10,9	18,6
Отиты	9,3	11,8
Детские инфекции	9,5	11,2
По всем болезням	7,7	10,3

На более поздних стадиях воздействия загрязненной среды меняется уровень, а иногда и структура заболеваемости.

В табл. 6.1.1.2 представлено количество заболеваний в год на 1000 детей дошкольного возраста.

Количество заболеваний в год на 1000 детей дошкольного возраста

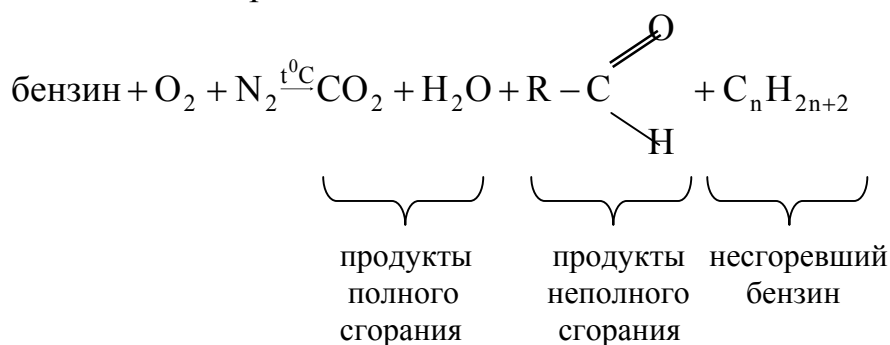
Возраст, годы	Контрольный город	Промышленный город
1	3474	4696
2	3113	4525
3	2988	3863
4	2594	3636
5	2332	3925
6	1993	3663
7	2199	2993

Повышение уровня заболеваемости может происходить путем увеличения количества заболеваний детей и увеличения кратности заболеваний на одного ребенка. Ученые наблюдали возрастание доли часто болеющих детей в экологически неблагополучных районах. В регионах России с высоким уровнем загрязнения атмосферы у детей, особенно школьного возраста, в 1,5-2,0 раза чаще регистрируются болезни верхних дыхательных путей, пневмония, бронхиальная астма, ангины и отиты, болезни кожи с аллергическим компонентом, болезни конъюнктивы глаза и ряд других заболеваний.

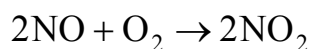
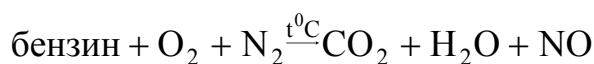
При очень значительном загрязнении окружающей среды меняется структура заболеваемости, возрастает удельный вес экологически зависимых заболеваний, определяемых приоритетными загрязнителями конкретной местности. Например, в регионах, где расположены предприятия по производству белково-витаминных концентратов (БВК) или медицинских препаратов (витамины, антибиотики и др.) преобладают заболевания с аллергическим компонентом: атопический дерматит, аллергический ринит, бронхит, бронхиальная астма и др. [68].

В крупных городах резко увеличилось количество транспортных средств. Автомобили с двигателем внутреннего сгорания (ДВС) выбрасывают колоссальное количество углеводородов, их производных, оксидов азота (NO)_x, CO. Это объясняется следующими причинами. В ДВС протекают следующие реакции:

а) при недостатке кислорода:

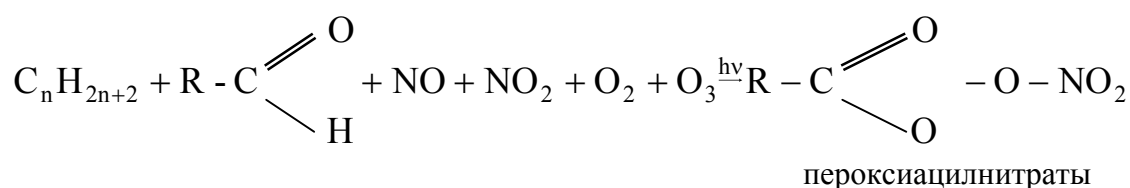


б) при избытке кислорода и при высокой температуре:



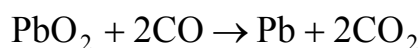
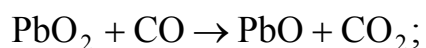
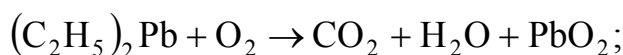
В среднем автомобиль с бензиновым двигателем за пройденные 15000 км потребляет 4350 кг кислорода, а выбрасывает 3250 кг CO_2 , 530 кг CO , 93 кг углеводородов, 30...70 кг альдегидов и 25...30 кг $(\text{NO})_x$. Оксиды азота подвергаются фотохимическому превращению с образованием атомарного кислорода O , что приводит к образованию озона O_3 .

Таким образом, в воздухе крупных городов появляется сложная смесь углеводородов, альдегидов, оксидов азота $(\text{NO})_x$, кислорода и озона O_3 , в состав которой входят как восстановители, так и окислители. Наличие в воздухе этой сложной смеси при интенсивном солнечном излучении, при наличии в приземном слое атмосферы застойной зоны над крупными городами, при отсутствии ветра являются причиной фотохимического смога (ФХС). Под действием солнечной радиации компоненты ФХС взаимодействуют между собой с образованием смеси высокотоксичных пероксиацилнитратов (ПАН):



ПАН вызывает сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, так как при контакте с водой образует кислоты и активные радикалы, которые, взаимодействуя с живыми тканями, перерождают их. Сохранение смоговой ситуации в течение длительного времени приводит к повышению заболеваемости и смертности детей и пожилых людей.

Выбрасываемый в атмосферу автотранспортом оксид углерода CO – опаснейший токсикант. Он взаимодействует с гемоглобином крови. В отдельных крупных городах содержание CO в воздухе в десятки раз превышает ПДК. Это является одной из главных причин увеличения числа легочных и раковых заболеваний у детей, является причиной преждевременных родов. У новорожденных обнаруживаются начальные формы туберкулеза, отклонения в психике. Вместе с выхлопными газами выбрасываются в атмосферу частички свинца и его оксидов:



Свинец и его соединения в виде аэрозолей попадают в организм и накапливаются в клетках крови и тканей. Такие участки служат центрами опухолевых заболеваний.

Сера и серосодержащие соединения оказывают неблагоприятное влияние на организм детей, что обусловлено их токсическими свойствами, то есть способностью проникать различными путями в организм: через органы дыхания, кожные и слизистые покровы, желудочно-кишечный тракт и вызывать те или иные нарушения в различных органах и системах.

Х.Х. Медведев и В.В. Кварко обследовали состояние здоровья детей различных возрастов в зависимости от степени загрязнения атмосферного воздуха соединениями серы, мышьяка и др. и установили более высокую заболеваемость органов дыхания, глаз, кожи у всех детей опытной группы по сравнению с детьми контрольной группы. Эта зависимость была наиболее выражена у детей школьного возраста. Выявлено также неблагоприятное влияние загрязнения атмосферного воздуха выбросами нефтеперерабатывающих, нефтехимических, целлюлозно-бумажных и др. предприятий на здоровье детей. Вблизи этих заводов в атмосферном воздухе находится сероводород H_2S . Это сильный нейротоксичный яд. Порог ощущения запаха H_2S человеком и особенно детьми соответствует его концентрации в воздухе $(1...3)10^{-5}$ мг/дм³, но при этой концентрации быстро наступает привыкание, и дети и взрослое население перестают чувствовать запах H_2S . Головная боль, боль в глазах возникает при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. При концентрации H_2S , равной 1 мг/дм³, отравление наступает почти мгновенно, сопровождаемое судорогами и потерей сознания.

В крупных городах значительная часть жителей подвергается сочетанному действию шума и загрязнения атмосферного воздуха от автотранспорта и промышленных предприятий. Пребывание даже в течение 3^х часов младших школьников на территориях микрорайонов с высоким уровнем шума (70...80 дБ) и концентрацией оксида углерода CO 20 мг/м³ сопровождается неблагоприятными физиологическими изменениями в организме, а сочетание длительного воздействия шума и CO даже в допустимых уровнях для жилых территорий неблагоприятно влияет на центральную нервную систему и обменные процессы в организме.

Заболеваемость детей возрастает при увеличении уровня сочетанного действия шума и загрязнения атмосферного воздуха.

В табл. 6.1.1.3 представлены данные по заболеваемости детей при совместном действии химического и физического факторов [68].

Заболеваемость детей (на 1000) при совместном действии
химического и физического факторов

Величина акустического дискомфорта, %	Уровень заболеваемости при загрязнении CS ₂ атмосферного воздуха –		
	6 ПДК	8 ПДК	10 ПДК
28	3355	3689	3995
39,6	3779	4689	5274
51,3	4186	5302	5582

Промышленные предприятия, особенно предприятия строительной индустрии, автотранспорт, шахты, рудники, выбрасывают в атмосферу колоссальное количество пыли. При нормальном дыхании с каждым вдохом в организм человека поступает от 0,5 до 2 дм³ воздуха. Вдыхаемый воздух через трахею и бронхи попадает в альвеолы легких, где происходит газообмен между кровью и лимфой. В зависимости от размеров частиц пыли и ее свойств поглощение ее происходит по-разному. Грубые частицы задерживаются в верхних дыхательных путях. Если они не токсичны, то могут вызвать заболевание у детей, которое называется пылевой бронхит. Тонкие частицы пыли размером от 0,5 до 5 мкм достигают альвеол и могут привести к заболеванию, которое носит название пневмокониоз.

В зависимости от вида вдыхаемой пыли возникают разновидности пневмокониоза: силикоз при вдыхании пыли, содержащий оксид кремния SiO₂, антракоз – при вдыхании угольной пыли; асбестоз – при вдыхании пыли асбеста. Очень тонкая пыль, менее 0,5 мкм, в значительной степени удаляется из организма при выдохе. «Чистой» пыли в окружающей среде не бывает. Частицы пыли адсорбируют на поверхности газы (Cl₂, F₂, O₃ и др.), оксиды азота, оксиды серы, частицы металлов и их оксидов, углеводороды и их хлор- и фторпроизводные смолообразные вещества CS₂, H₂S и др.

Пыль - это носитель токсикантов.

Влияние концентрации токсичных пылей особенно заметно сказывается на организме детей. Хлор наносит урон органам зрения и дыхания. Соединения фтора попадают в организм через пищеварительный тракт, вымывают кальций из костей и многие дети страдают детским остеопорозом. Фториды снижают содержание кальция в крови, а при вдыхании отрицательно воздействуют на дыхательные пути. Дисульфид углерода CS₂ является ядом нервного действия, что может вызвать психическое расстройство. Острая форма отравления приводит к наркотической потере сознания. Вредны для здоровья детей соединения бериллия.

Диоксид серы поражает дыхательные пути. Очень опасны для здоровья детей даже в малых концентрациях альдегиды и кетоны. Альдегиды оказыва-

ют раздражающее действие на органы зрения и обоняния; являются наркотиками, разрушающими нервную систему. При этом ненасыщенные альдегиды по сравнению с насыщенными приводят к более тяжелым последствиям. Нервную систему детей поражают также фенольные соединения и органические сульфиды. Таким образом, при вдыхании пыли на организм детей одновременно действует не одно, а несколько химических веществ. При этом эффект может быть простым, суммарным, усиленным или ослабленным. Например, соединения бериллия инициируют действие фторидов на процессы, протекающие в легких. Совместное действие диоксида азота NO_2 со смолоподобными веществами вызывает обострение рака легких. Совместное содержание в воздухе диоксида серы SO_2 и пыли приводит к патологическим изменениям дыхательных путей – происходит их сужение и затруднение дыхания, что приводит к астме. Частицы пыли адсорбируют на своей поверхности и частицы сажи. Сажа адсорбирует сильный канцероген – бензапирен, и, совместно попадая в альвеолы легких, они способствуют раковым заболеваниям легких.

Загрязнение окружающей среды изменяет уровень и структуру смертности детей. Анализ структуры младенческой смертности и смертности детей старше 1^{го} года жизни, проведенный в одном из центров химической промышленности, показал, что 15 лет назад первое место в структуре младенческой смертности занимал сепсис, высока была смертность от пневмонии. Сегодня около 40% смертей детей до 1 года жизни приходится на врожденные пороки развития и родовые травмы. За последние три года первые три места в структуре младенческой смертности заняли именно эти состояния. Из всех причин смерти детей до года на них приходится уже около 70%. Особенно быстрыми темпами прогрессируют врожденные пороки развития. Треть всех смертей детей старше 1^{го} года обусловлена несчастными случаями и различными заболеваниями. Экологически зависимые состояния – злокачественные опухоли и врожденные пороки развития, занимают первые два места в структуре смертности детей. В настоящее время на них приходится 50% смертей. Многочисленными исследованиями доказано наличие прямой связи между уровнем младенческой смертности по причине врожденных пороков развития и дыхательных расстройств и степенью загрязнения окружающей природной среды веществами, чуждыми живому организму (ксенобиотиками) [69].

6.1.2. Влияние на взрослое население

Окружающая природная среда оказывает влияние на здоровье населения и в незагрязненном состоянии и в загрязненном состоянии. Существуют заболевания, связанные как с недостаточным, так и с избыточным содержанием каких-либо элементов в естественной природной среде. Например, вызывает заболевания недостаток в организме следующих микроэлементов – меди, марганца, молибдена, цинка, кобальта и др., которые играют важную роль в обмене веществ. Такие заболевания называются эндемичными, а ре-

гионы, где они регистрируются - биогеохимическими провинциями. Несколько примеров эндемических заболеваний. Если в питьевой воде мало фтора (меньше $0,3 \text{ мг/дм}^3$), то развивается кариес зубов.

Кариозные зубы - постоянный очаг инфекции в организме, провоцирующий возникновение многих заболеваний органов пищеварения, сердца, суставов, почек, печени и др. Все это ослабляет общую устойчивость организма к действию других загрязнителей. При систематическом использовании питьевой воды с избыточным количеством фтора у населения развивается эндемический флюороз. Отмечается характерное поражение зубов (крапчатость эмали), нарушение процессов окостенения скелета, истощение организма. Флюороз зубов проявляет себя в виде непрозрачных опалесцирующих меловидных полосок или пятнышек. При развитии заболевания флюорозные пятна увеличиваются, появляется пигментная эмаль темно-желтого или коричневого цвета, происходит ее необратимое разрушение. В тяжелых случаях наблюдается генерализованный остеосклероз, костные отложения на ребрах, костях конечностей, окостенение связок и суставов. Кроме того, фтор является нейротропным ядом и поражает нервную систему.

При недостатке йода в пище или при несбалансированном питании, затрудняющем его усвоение организмом, поражается щитовидная железа, развивается зоб с тиреотоксикозом или без него. Эти заболевания сопровождаются железодефицитными анемиями, отклонениями в физическом развитии детей, нарушением процессов нормального развития костей и полового развития, снижением показателей умственного развития.

Однако сегодня не эндемические заболевания делают погоду в совокупности влияния окружающей среды, тем более что многие из них можно предупредить. Гораздо более сильное влияние на здоровье населения оказывают антропогенные загрязнения окружающей среды, обусловленные хозяйственной деятельностью человека. Заболевания, вызванные антропогенными загрязнениями, называются антропогенными. Антропогенные заболевания могут оказывать специфическое и неспецифическое действие на организм.

Примерами специфического действия могут служить болезни: итай-итай, Минамата, Юшо, бериллиоз и др. Болезнь итай-итай («больно-больно») была зарегистрирована в 1959 г. среди японского населения, проживающего в бассейне реки Джанси. Начальными стадиями заболевания были острые мышечные боли, особенно в мышцах ног. На второй стадии появился белок в моче, снижалась масса тела, часто развивалась глаукома. Заключительная стадия болезни характеризовалась деформациями скелета в результате множественных переломов костей. Позднее было установлено, что болезнь «итай-итай» связана с соединениями кадмия. Питьевая вода из реки Джанси была загрязнена промышленными стоками рудообогатительной фабрики. Соединения кадмия имеют высокий коэффициент материальной кумуляции, поэтому длительное поступление даже минимальных количеств кадмия в организм приводит к заболеванию. Кадмий широко используется в промышленности всех стран мира, в частности для производства люминофоров в люминесцентных лампах.

В г. Минамата (Япония) среди рыбаков было обнаружено заболевание, которое проявлялось в виде спастических параличей у взрослых и детей. Спастический паралич сопровождался слепотой и умственной отсталостью. Причиной болезни оказалась метилртуть, образовавшаяся в окружающей среде из металлической ртути, попавшей в океан со сточными водами промышленных предприятий. Метилртуть с рыбой и морскими растениями попадала в организм человека, и оказывала на него разрушительный эффект. Токсичность соединений ртути заключается во вредном воздействии иона Hg^{2+} . В организм человека ртуть попадает в неионной форме. Ртуть вступает в соединение с белковыми молекулами крови, в результате чего образуются более или менее прочные комплексы - металлопротеиды. Страдают тиоловые ферменты и в организме возникают глубокие нарушения функций центральной нервной системы, что приводит к инертности корковых процессов в мозге.

При отравлении солью ртути – сулемой $HgCl_2$ – и др. солями возникают головные боли, поражение десен, стоматит, набухание лимфатических и слюнных желез, повышается температура. В тяжелых случаях - нефроз почек и через 5-6 дней смерть. При хроническом отравлении у людей и животных поражается нервная система, происходят изменения в клетках коры больших полушарий мозга, ствола спинного мозга, периферических нервов. Соединения ртути поражают хромосомный аппарат человека и приводят к генетическим мутациям. Каждый человек должен знать, что соединения ртути очень токсичны и чреватые отдаленными последствиями. Это чрезвычайно опасные яды.

Масляное заболевание (болезнь Юшо) возникло при употреблении в пищу растительного масла, загрязненного полихлорированными бифенилами (ПХБ). Характерными симптомами этого заболевания являются потемнение кожи, появление сыпи, особенно в кожных складках, воспаление век и слизистой глаз. ПХБ проходят через плацентарный барьер и способны поражать ребенка в утробе матери [70].

Большинство загрязняющих веществ оказывают и специфическое и неспецифическое влияние на организм человека. В качестве примера можно привести нитраты и пестициды. Несбалансированное и избыточное применение минеральных удобрений приводит к значительному накоплению нитратов в растениях, что нарушает в них протекание биохимических процессов. Это приводит к снижению пищевой ценности овощей: уменьшение содержания витаминов, незаменимых аминокислот, минеральных солей и усиление накопления овощами токсичных соединений из почвы (тяжелые металлы, радионуклиды). С продуктами питания загрязнители попадают в организм человека. До 65% нитратов в пищеварительном тракте превращается в нитриты. Всасываясь, они попадают в кровь и ткани организма. Нитриты наиболее опасны для детей грудного возраста, они в 100 раз чувствительнее к ним, чем взрослые, что обусловлено недостаточно развитой ферментной системой у детей раннего возраста.

Специфическое действие нитритов проявляется метгемоглобинемией - нитриты блокируют гемоглобин крови, образуется метгемоглобин, неспособный переносить кислород к органам и тканям. Следствием является нарушение транспортной функции крови, угнетение ферментных систем, регулирующих тканевое дыхание. Заболевание проявляется цианозом (посинением) губ, слизистых оболочек, иногда лица. Цианоз имеет выраженный шоколадно-бурый оттенок.

Неспецифическое действие нитратов – преобразование в организме в нитрозамины, обладающие канцерогенным действием и вызывающие злокачественные новообразования.

Специфическое действие пестицидов проявляется тем токсическим веществом, которое определяет его действие. Так, хлорорганические пестициды вызывают действие, аналогичное действию ПХБ, а ртутьсодержащие – аналогично болезни Минамата.

Неспецифическое действие пестицидов — угнетение иммунной системы организма и канцерогенный эффект.

К чрезвычайно опасным загрязнителям относятся синильная кислота HCN и ее соли – цианиды. Общее воздействие на организм цианида калия KCN и других солей синильной кислоты вызывает нарушение дыхания, резкое понижение способностей тканей потреблять доставляемый кислород. При хроническом отравлении возможно нарушение продуцирования гормонов щитовидной железы, тяжелое поражение дыхательных путей, головная боль, похудение, развитие анемии, лейкопения, поражение почек, ухудшение зрения и слуха, на коже образуется хроническая экзема. Смертельная доза KCN для человека составляет 0,12 г [70].

Чрезвычайно опасными для здоровья населения являются соединения сурьмы. Они вызывают раздражение слизистых дыхательных путей и пищеварительного тракта, кожи. При хроническом отравлении соединения сурьмы способны вызвать нарушения обмена веществ, негативно влияют на нервную систему и сердце. При гидролизе соли SbCl_3 в организме образуется соляная кислота HCl , приводящая к острому воспалению легких и дыхательных путей и опасному воздействию на пищеварительный тракт. SbCl_3 раздражает глаза, вызывает тошноту, рвоту, понос, мышечную слабость, задерживает мочеиспускание, в результате – судороги, сердечная слабость, коллапс, смерть.

Сильным канцерогенным веществом, чрезвычайно опасным для здоровья людей является бензапирен (1,2-бензпирен). 1,2-бензпирен обладает канцерогенной активностью в отношении человека и животных. Возможно развитие раковых опухолей самых разных органов: легких, желудка, молочных желез и др. Действие 1,2-бензпирена на организм происходит при его взаимодействии с элементами клетки. При этом образуются соединения, не имеющие самостоятельной роли, но создающие условия для онкогенных вирусов. ПДК бензапирена в атмосфере составляет 0,01 мкг/м³.

Свинец – высокоопасный яд, действующий на все живое, в особенности на нервную систему, кровь, сосуды; на эндокринную и пищеварительную систему действует в меньшей степени. Свинец активно влияет на синтез бел-

ка, энергетический баланс клетки и ее генетического аппарата; возможно денатурированное действие, подавление ферментативных процессов, выработка неполноценных эритроцитов из-за поражения кроветворных органов, нарушение обмена веществ; свинец обладает специфическими видами действия – эмбриотропным, гонадотропным.

Высокотоксичным веществом является озон O_3 . Было найдено, что минимально ощутимая по запаху концентрация озона для человека равна $0,015 \text{ мг/м}^3$, а максимально неощутимая – $0,01 \text{ мг/м}^3$. В концентрации $0,15 \text{ мг/м}^3$ озон обладает раздражающим действием на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Длительное пребывание людей в атмосфере, содержащей $0,2 \text{ мг/м}^3$ озона, может вызвать головные боли, а также раздражение глаз, то есть концентрацию $0,2 \text{ мг/м}^3$ можно считать предельно допустимой. При двухчасовом пребывании человека в атмосфере озона с концентрацией $0,4 \text{ мг/м}^3$ ощущалась сухость во рту, невозможность сосредоточиться, кашель. При концентрации озона $0,2\text{-}1 \text{ мг/м}^3$ наблюдается раздражение слизистых оболочек глаз и горла. Воздействие озона при концентрации $3\text{-}4 \text{ мг/м}^3$ в течение $0,5\text{-}1,5$ часов вызывает следующие реакции: раздражение верхних дыхательных путей, сухость во рту, неспособность сосредоточиться и думать, изменение вкусовых ощущений, боли в груди. При концентрации $15\text{-}20 \text{ мг/м}^3$ O_3 развивается отек легких. Длительное пребывание людей в помещении с концентрацией O_3 , равной $0,1\text{...}2 \text{ мг/м}^3$, вызывает нарушение нервной, сердечно-сосудистой и кроветворной систем. Установлено усиление токсичности при воздействии смесей озона с оксидами азота $(NO)_x$, CO_2 , аэрозоля серной кислоты H_2SO_4 .

Отходы, содержащие хлорид меди $CuCl_2$, сульфат меди $CuSO_4$, щавелевокислую медь $Cu(C_2O_4)_2$, соединения свинца, оксид сурьмы Sb_2O_3 , являются высокоопасными. Медь содержится в организме человека в виде комплексных органических соединений и играет важную роль в кроветворении. Во вредном действии избытка меди решающую роль играет реакция катиона Cu^{2+} с SH-группами ферментов. С колебаниями содержания меди в сыворотке и коже связано появление депигментации кожи, реакции соединений меди с белками тканей верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта. Токсичность хлорида меди $CuCl_2$ проявляется как действие катиона Cu^{2+} и образующейся в организме соляной кислоты. Попадание в желудок человека сульфата меди $CuSO_4$ вызывает анемию, язву желудка, изменения в печени, кровоизлияния в почках, желтуху, при почечной недостаточности – смерть. При хроническом отравлении медью и ее солями наблюдается функциональное расстройство нервной системы, нарушение функции печени и почек. При остром отравлении хлоридом никеля $NiCl_2$ возникает возбуждение, угнетение, покраснение слизистых оболочек и кожи, понос. Длительное воздействие $NiCl_2$ приводит к снижению числа эритроцитов [69, 70].

Отходы, содержащие сульфат магния, фосфаты, соединения цинка, оксиды свинца PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , четыреххлористый углерод CCl_4 , отходы обогащения полезных ископаемых флотационным способом с применением аминов, являются умеренно-опасными. Магний вызывает изменение фер-

ментных систем, нарушение нуклеинового обмена. У людей поражается носовая полость, выпадают волосы. Действие $MgSO_4$ на кожу приводит к дерматологическим заболеваниям.

Фосфаты - это соли различных металлов; многие из них используются в качестве удобрений. Так как анион фосфорной кислоты является физиологическим, то общее токсическое действие ее солей возможно лишь при весьма высоких дозах. Попадание пыли фосфатов в организм человека развивает пневмосклероз, сокращение бронхов и кровеносных сосудов. Сочетанное воздействие фосфатов и нитратов особенно опасно. Наиболее ядовита нитрофоска – смесь моно- и диаммония фосфатов с нитратом калия KNO_3 .

При контакте с фосфатами у человека развиваются дерматиты: сыпь, жжение, зуд, отек кожи лица, жжение в глазах, слезоточивость. При осложнениях возможно развитие бронхита и пневмонии [19].

Хлорид цинка $ZnCl_2$ у человека поражает дыхательные пути, иногда желудочно-кишечный тракт, реже возникает язва желудка.

Сульфат цинка $ZnSO_4$, а также цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ у человека может вызвать повышенную заболеваемость органов дыхания, пищеварения, кровообращения, кожи.

Сера и серосодержащие соединения в основном считаются сравнительно невысокотоксичными, но в условиях производства представляют определенную опасность для здоровья работающих: возможны случаи острого и хронического отравления при поступлении через органы дыхания, кожные покровы; раздражающее действие на органы дыхания, зрения, слизистые и кожные покровы.

Приводим данные по токсикологической характеристике наиболее часто встречающихся в окружающей и производственных средах серосодержащих соединений [71].

Сероуглерод CS_2 - жидкость с неприятным запахом. Большие концентрации CS_2 оказывают наркотическое действие. Вдыхание $1000 \dots 1200 \text{ мг/м}^3$ в течение нескольких часов вызывает головную боль, затем появляются сосудистые и двигательные расстройства. Концентрация CS_2 3600 мг/м^3 уже через полчаса вызывает головокружение, через $1,5 \dots 2$ часа – расстройство чувствительности. При $6400-10000 \text{ мг/м}^3$ CS_2 через час отмечаются боль в горле, легкое опьянение, неправильное дыхание. Если не устранено действие CS_2 , наступает глубокий наркоз: исчезают ответные реакции организма на внешние раздражения, зрачок не реагирует на свет. Далее может наступить смерть от остановки дыхания. После тяжелых общих отравлений отмечается неполное выздоровление, остаются расстройства чувствительности и зрения, нарушения рефлексов, желудочно-кишечные расстройства. Длительное действие малых концентраций CS_2 вызывает тяжелые органические заболевания различных отделов нервной системы и дегенеративные изменения во внутренних органах. Начальная стадия хронического отравления характеризуется картиной вегетативно-астенического синдрома: жалобы на головные боли, нарушение сна, понижение аппетита, усталость к концу рабочего дня и после пробуждения. При выраженных формах отравления развивается слабость в

мышцах, ослабление рефлексов, расстройство походки, симптомы поражения периферических нервов. Страдает и психика: наблюдается ослабление памяти, тупость, апатия, галлюцинация. Типичными являются расстройства зрения – уменьшение остроты, нарушение аккомодации, ослабление слуха. В крови обнаруживается уменьшение числа эритроцитов, содержание гемоглобина, увеличение количества моноцитов и лимфоцитов. Выздоровление наступает постепенно, иногда остаются стойкие остаточные явления. Порог запаха сероуглерода для человека находится на уровне $0,04 \text{ мг/м}^3$. Предельно допустимая концентрация ПДК CS_2 в воздухе рабочей зоны равняется 10 мг/м^3 .

Сероводород H_2S представляет собой раздражающий газ и сильный нервный яд. При действии концентрации 1000 мг/м^3 и выше отравление может развиваться почти мгновенно: судороги и потеря сознания оканчиваются быстрой смертью от остановки дыхания, а иногда и от паралича сердца. Если пострадавшего тотчас же после потери сознания вынести на свежий воздух, то возможно быстрое выздоровление. После отравления могут наблюдаться клинические судороги, синюшность, вялая реакция зрачков на цвет, глухие тоны сердца, учащенный пульс, снижение кровяного давления, потливость. В более поздних стадиях наблюдаются хрипы в легких, увеличение и болезненность печени, повышение температуры, задержка мочи. При концентрациях $200\text{-}280 \text{ мг/м}^3$ наблюдается жжение в глазах, светобоязнь, слезотечение, раздражение в носу и зеве, усталость, головные боли, стеснение в груди, тошнота. Четырехчасовое вдыхание H_2S концентрации 6 мг/м^3 вызывает головную боль, слезотечение, светобоязнь, насморк, боли в глазнице. Токсическое действие H_2S усиливается при сочетании воздействия с нефтяными газами, такими как бутан C_4H_{10} , этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилен C_4H_8 , CO_2 и CS_2 .

Механизм действия H_2S наряду с действием на центральную нервную систему (остановка дыхания) заключается в нарушении тканевого дыхания. Порог обонятельного ощущения H_2S находится в пределах $0,012\text{-}0,03 \text{ мг/м}^3$. ПДК H_2S в воздухе рабочей зоны составляет 3 мг/м^3 .

Диоксид серы SO_2 раздражает верхние, а при более длительном действии больших концентраций также и глубокие дыхательные пути. SO_2 оказывает общее токсическое действие, нарушая обменные и ферментативные процессы. Обнаружены нарушения углеводного и белкового обменов, угнетение окислительных процессов в головном мозгу, печени, селезенке, мышцах, снижение содержания витаминов группы В и С. Диоксид серы при концентрации в пределах $20\text{-}60 \text{ мг/м}^3$ вызывает раздражение дыхательных путей и глаз. Более высокие концентрации SO_2 вызывают воспаление слизистых оболочек носа, носоглотки, трахеи и бронхов, выражающиеся в приступах сухого кашля, хрипоте, ощущении щекотания в носу, жжении, боли в горле, груди, подложной области, слезотечении.

Однократное вдыхание очень высоких концентраций SO_2 ($120\text{-}300 \text{ мг/м}^3$) приводит к одышке, синюшности и расстройству сознания. Воз-

можны случаи отравления со смертельным исходом. При хроническом отравлении SO_2 наблюдается ухудшение обоняния и понижение вкусового восприятия. Обнаруживаются хронические, чаще атрофические риниты, катары евстахиевых труб, фарингиты, ларингиты, бронхиты. Отмечаются также желудочно-кишечные расстройства и конъюнктивиты. В крови увеличивается или уменьшается число эритроцитов, содержание гемоглобина и числа нейтрофилов. Порог обонятельного ощущения SO_2 составляет 6 мг/м^3 . Предельно допустимая концентрация SO_2 в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 .

Меркаптаны (тиоспирты) - производные сероводорода, в молекуле которого один атом водорода замещен углеводородным радикалом. Все меркаптаны обладают сильным неприятным запахом. Большинство меркаптанов действуют на центральную нервную систему. Низшие меркаптаны вызывают угнетение функции центральной нервной системы, то есть проявляют наркотическое действие. Высшие меркаптаны ($\text{C}_6\text{--C}_{15}$) кроме наркотического действия вызывают оцепенение. Считается, что меркаптаны обладают политропным действием на человека, оказывая влияние на различные органы и системы. Имеются описания патологических изменений под влиянием меркаптанов в печени, нарушений сосудистой проницаемости и гемодинамических сдвигов в состоянии сердечно-сосудистой системы, отклонений биохимических показателей, характеризующих окислительно-восстановительные процессы. В производственных условиях низшие меркаптаны способны вызвать острое отравление.

Пороговая концентрация перхлорметилмеркаптана по влиянию на нервную систему равна 46 мг/м^3 . При длительном воздействии меркаптанов развивается хроническое отравление (нарушение сердечной деятельности, окислительно-восстановительных процессов, состояния нервной системы). При двухмесячном вдыхании перхлорметилмеркаптана в концентрации $33,0 \pm 3,4 \text{ мг/м}^3$ было выявлено кумулятивное действие. В условиях производства по степени опасности для здоровья работающих меркаптаны относятся в основном к чрезвычайно, высоко и сильнотоксичным соединениям. В настоящее время в России действуют ПДК: для этил-меркаптана – 1,0; метилмеркаптана – 0,5; бета-гидрооксиэтил меркаптана – 5,0; перхлорметилмеркаптана – 1 мг/м^3 .

Сульфиды (тиоэфиры) и дисульфиды (дитиоэфиры) являются нейтронными ядами, проявляют наркотические свойства. Наркоз под действием сульфидов продолжается более длительное время. Токсичность сульфидов нормального строения возрастает от метилсульфида к бутилсульфиду. Последующие члены этого ряда мало летучи, поэтому их смертельные дозы в воздухе не достигаются. Среди сульфидов и дисульфидов более токсичным является сульфид с ненасыщенными радикалами – этиленсульфид. В настоящее время утверждена ПДК в воздухе рабочей зоны для этиленсульфида – 0,1, диметилсульфида – 50,0 и тетраметилтиурамди-сульфида – $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Тиофан, тиофен и их низшие производные (метил-, этил-, пропил-, бутил-, тиофаны и тиофены) являются гетероциклическими соединениями се-

ры. Острое отравление тиофеном сходно с бензольной интоксикацией. Тиофен вызывает возбуждение центральной нервной системы и нарушает деятельность высших центров равновесия, что приводит к возникновению судорог и расстройству координации движений. Наркотическое действие у тиофена выражено слабо. Однако представители этой группы серосодержащих соединений проявляют ряд отличительных особенностей. Например, у этил- и пропилтиофенов сильнее выражены раздражающее действие и возбуждающее влияние на нервную систему. Метилтиофен и тиофан вызывают наркоз, сопровождаемый только слабыми судорогами. Тиофен и его производные при ингаляции оказывают раздражающее действие на органы дыхания и вызывают отек легких. Местное действие на кожу у тиофена и тиофана выражено слабо. У тиофена выявлены кумулятивные свойства. В соответствии с классификацией токсичности веществ тиофен и этилтиофен относятся к ядовитым соединениям, пропилтиофен, бутилтиофен, тиофан – к умеренно ядовитым, октилтиофен – к мало ядовитым, гексилтиофан и октилтиофан – к практически не ядовитым. В воздухе рабочей зоны для тиофена и метилтиофена утверждена ПДК, равная 20 мг/м^3 .

Сильный и неприятный запах меркаптанов также способен оказывать неблагоприятное влияние на самочувствие и работоспособность человека.

Меры индивидуальной защиты от воздействия серу содержащих соединений должны быть направлены на защиту органов дыхания, пищеварительного тракта, кожных покровов и слизистых оболочек.

Серосодержащие соединения, попадающие в водоемы, способны оказывать отрицательное влияние на санитарно-бытовые условия населения.

Поступление в поверхностные водоемы сточных вод, содержащих соединения серы, связано с ухудшением органолептических свойств воды и нарушением естественных процессов самоочищения водоема. По существующим в настоящее время санитарным правилам содержание некоторых серосодержащих соединений в водоёмах не допускается. Так, сульфиды в водоемах должны отсутствовать, что связано с очень малой их стабильностью в водной среде.

Исследованиями многих ученых показано, что свободный и связанный сероводород в воде очень быстро подвергается окислению, образуя сульфат-ионы. Промежуточным продуктом реакции окисления Na_2SO_3 в воде являются сульфитные SO_3^{2-} и тиосульфитные $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионы. Установлено, что процесс окисления в воде Na_2SO_3 протекает в две стадии: на первой стадии происходит очень быстрое окисление сульфит-ионов, зависящее от наличия кислорода в воде; на второй стадии протекает биохимический процесс окисления тиосульфат-ионов; этот процесс протекает медленно и зависит от наличия в воде тионовых групп бактерий. Кроме того, на скорость процесса окисления соединений серы в воде большое влияние оказывают и такие факторы: первоначальная концентрация их в воде, наличие кислорода в воде, температура перемешивания. Первая фаза окисления свободного и связанного сероводорода протекает при интенсивном потреблении кислорода: на окисление

0,53 мг H₂S до сульфатов или на окисление 1,09 мг H₂S до тиосульфатов расходуется 1 мг кислорода; убыль кислорода в воде не покрывается за счет нового его поступления в воду. Сброс названных сернистых соединений в водоем должен осуществляться с учетом кислородного режима в водоемах для зимних условий, то есть в соответствии с санитарными правилами после сброса в водоем сернистых соединений содержание растворенного кислорода не должно быть ниже 4 мг/дм³ воды при наличии ледяного покрова. Органические соединения серы (тиофен, сульфолан, сульфолен, бензолсульфоамид), растворяясь в воде, приводят к ухудшению ее органолептических свойств; они сообщают воде как привкус, так и запах. Пороговые концентрации их по органолептическому признаку вредности определяются по изменению запаха воды (ялан, сульфолен, тиофен и др.); для других – по ухудшению привкуса воды (бензол, сульфоамид, сульфолан, эфирсульфонат).

Выявлена довольно высокая стабильность органических соединений серы в воде. Например, при исходной концентрации эфирсульфоната 2,7...4,2 мг/дм³ на седьмой день в водном растворе еще оставалось 64,2...72,9% и на 20-й день – 41,3...42,8% исходного количества препарата.

Концентрации парахлорбензолсульфонокислого натрия, равные 100 и 500 мг/дм³, не претерпевали никаких изменений в течение месяца. Через 10 суток остаточное содержание бензолсульфоамида в воде составляло 88-93%. Высокая стабильность серосодержащих органических соединений способствует стойкому загрязнению рек, озер, водоемов.

Серосодержащие органические соединения оказывают влияние на процессы самоочищения водоемов. Под влиянием этих соединений в первую очередь изменяется первая фаза окисления органических соединений. Наблюдается более быстрое расходование растворенного в воде кислорода для окисления этих веществ, что приводит к повышению его биохимического потребления (БПК) (бензолсульфохлорид, сульфолан, сульфолен, ксантогенат бутиловый, дитиофосфат крезильный).

Угнетение этого процесса выявлено также под влиянием сульгина, сульфадимезина, бензолсульфоамида, эфирсульфоната, ялана. Влияние этих веществ на протекающие в воде процессы аммонификации и нитрификации выявлено при более высоких их концентрациях. Присутствие в водоемах и реках перечисленных серосодержащих органических соединений представляет потенциальную опасность для здоровья водопотребителей. Ялан, бензолсульфоамид, бензолсульфохлорид и др. являются малотоксичными. Дитиофосфат крезильный является умеренно ядовитым веществом, а парааминобензолсульфоамид и парахлорбензолсульфонокислый натрий – практически нетоксичные вещества. Содержащийся в воде бензолсульфоамид способен накапливаться в организме. Длительное поступление небольших доз органических соединений серы в организм с водой вызывает хроническое отравление. В табл. 6.1.2.1 представлены пороговые, недействующие и предельно допустимые концентрации серосодержащих органических соединений, мг/дм³.

Таблица 6.1.2.1

Пороговые, недействующие и предельно допустимые концентрации ряда серосодержащих органических соединений, мг/дм³

№ п/п	Вещества	Показатель вредности			ПДК, мг/дм ³
		Органолептический	Общесанитарный	Санитарно-токсикологический	
Концентрация, мг/дм ³					
1	Бензолсульфоамид	6,0	30,0	6,0'	6,0
2	Бензолсульфохлорид	0,5'	2,0	6,0	0,5
3	Сульфолан	0,58'	10,0	1000,0	0,5
4	Сульфолен	1000	0,1	1000,0	0,1
5	Ялан	0,07	10,0	1,0	0,07
6	Тиофен	2,0	20,0	20,0	2,0
7	Парааминбензолсульфоамид	108,0	0,5'	400,0	0,5
8	Сульгин	82,7	0,01	400,0	0,01
9	Сульфадимезин	22,3	1,0'	400,0	1,0
10	Эфирсульфонат	0,25'	1,0	15,0	0,2
11	Парахлорбензолсульфокислый натрий	20,0	50,0	2,0'	2,0
12	Ксантогенат бутиловый	0,001'	5,0	2,0	0,001
13	Дитиофосфат крезильный	0,001'	1,0	0,05	0,001

Однако не следует считать, что только химическое загрязнение окружающей среды влияет на здоровье человека. На здоровье людей оказывает влияние комплекс факторов, определяющих санитарное состояние окружающей среды. Конкретные особенности заболевания зависят от количества и качества окружающей среды. Охарактеризовать их в разных городах страны очень сложно, так как наряду с общими загрязнителями (пылью, оксидом углерода CO, оксидами азота (NO)_x, SO₂ и др.) в каждом населенном пункте есть своя специфика, обусловленная профилем работающих промышленных предприятий и рядом других факторов. Чаще всего химические загрязнения действуют в сочетании с физическими (шум, радиация, ультрафиолетовая недостаточность, напряженность электромагнитных полей) и биологическими факторами, а также в совокупности с социальными условиями жизни людей и с техникой защиты воздушного бассейна, вод и почвы от химических загрязняющих веществ [69...78],

В табл. 6.1.2.2 представлен ориентировочный перечень факторов окружающей среды влияющих на распространенность некоторых классов и групп заболеваний (по Звиняцковскому Я.И.) [65].

Ориентировочный перечень факторов окружающей среды, оказывающих влияние на распространенность некоторых классов и групп болезней

№ п/п	Болезни	Факторы окружающей среды
1	2	3
1.	Болезни органов дыхания	а) загрязнение атмосферного воздуха химическими веществами, особенно оксидами углерода и серы, а также пылью; б) загрязнение атмосферы пестицидами; в) погодные условия: влажность, ветер, быстрота смены погоды; г) социальные условия: материальный уровень семьи; жилище.
2.	Болезни сердца и сосудов (системы кровообращения)	а) эндемичность территории по микроэлементам (кальций, магний, медь и др.) б) загрязнение атмосферного воздуха токсикантами; в) состав питьевой воды (хлориды, нитраты, нитриты, жесткость); г) загрязнение продуктов питания пестицидами; д) шум и электромагнитные поля; е) перепады атмосферного давления, число дней с осадками, быстрота смены погоды.
3.	Болезни органов пищеварения	а) эндемичность территории по микроэлементам; б) загрязнение атмосферы химическими веществами, особенно диоксидом серы SO ₂ , и другими соединениями серы; в) загрязнение продуктов питания и воды ядохимикатами; г) химический состав питьевой воды, ее жесткость; д) шум и социальные условия: жилище и материальный жизненный уровень.
4.	Болезни эндокринной системы	а) загрязнения атмосферного воздуха, особенно оксидом углерода CO; б) эндемичность местности по микроэлементам, загрязненность солями тяжелых металлов; в) жесткость питьевой воды; г) шум и электромагнитные поля.
5.	Болезни мочеполовых органов	а) загрязнение атмосферного воздуха токсикантами; б) недостаток или избыток микроэлементов;

1	2	3
6.	Болезни крови	в) химический состав и жесткость питьевой воды. а) эндемичность местности по микроэлементам, особенно хром, кобальт, железо; б) загрязненность продуктов питания и воды нитратами, нитритами и пестицидами; в) электромагнитные поля.
7.	Болезни кожи и подкожной клетчатки	а) загрязнение атмосферного воздуха химическими веществами в сочетании с природными факторами: осадки, туман, давление б) недостаток или избыток микроэлементов во внешней среде.
8.	Болезни аллергической природы	а) загрязнение атмосферного воздуха химическими веществами; б) социальные условия: жилище и загрязнение пищи и воды пестицидами.
9.	Психические заболевания	а) суммарный уровень загрязнения воздуха химическими веществами; б) загрязнения среды ядохимикатами;
10.	Онкологические заболевания	в) электромагнитные поля а) загрязнение воздуха канцерогенными веществами; б) загрязнения продуктов питания и воды нитратами, нитритами, пестицидами и другими канцерогенами;
11.	Патология беременности и врожденные аномалии	в) эндемичность территории по микроэлементам; г) химический состав и жесткость питьевой воды; д) ионизирующая радиация. а) загрязнение атмосферного воздуха химическими веществами; б) недостаток или избыток микроэлементов в окружающей среде; в) загрязнение окружающей среды ядохимикатами; г) шум, электромагнитные поля, ионизирующая радиация.

Владея информацией о характере загрязнения окружающей среды, можно предположительно характеризовать здоровье населения данного региона, а также использовать эту информацию для прогноза здоровья населения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идея ноосферы – ответственности человека за судьбу биосферы – сформулированная В.И. Вернадским, приобретает все большую актуальность в современном международном сообществе.

Приведен анализ антропогенного загрязнения и разрушения глобальной природной среды за последнее столетие и дана характеристика основных источников химического загрязнения биосферы.

Изложены особенности поведения различных загрязняющих веществ при их попадании в окружающую среду, в их воздействии на процессы, протекающие в биосфере с участием природных экологических факторов и биогеохимических циклов в естественных условиях. Рассмотрены физико-химические превращения загрязняющих веществ в атмосфере, литосфере, гидросфере и живых организмах, обуславливающие современное состояние биосферы.

Показано, что современная антропогенная нагрузка на биосферу вносит существенное нарушение в механизмы равновесия природной среды и создает новые экологические проблемы.

Приведены сведения о воздействии экологических факторов окружающей среды на заболеваемость населения на примере детского и взрослого организма человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия окружающей среды. Под ред. О.М. Бокриса. М.: Химия, 1982. – 671 с.
2. Небел Б. Наука об окружающей среде. М.: Наука, 1993. – 386 с.
3. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999. – 271 с.
4. Бримблекумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. – 351 с.
5. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. – 400 с.
6. Исидоров В.А. Экологическая химия. С.-Пб.: Химия, 2001. – 287 с.
7. Филиппов Ю.В., Вобликов В.А. Озонный щит Земли. М.: Знание, 1980. – 64 с.
8. Хорват Л. Кислотный дождь. М.: Стройиздат, 1990. – 81 с.
9. Хван Т.А. Промышленная экология. Ростов на Дону: Феникс, 2003. – 315 с.
10. Ровинский Ф.Я., Громов С.А. и др. Тяжелые металлы: дальний перенос в атмосфере и выпадение с осадками. Журн. «Метеорология и гидрология», 1994, № 10, с. 5-14.
11. Лазарев В.И. Химические проблемы защиты атмосферы. М.: Химия, 1981. – 285 с.
12. Сагит Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. – 335 с.
13. Савченко В.С. Атмосферные аэрозоли как источник фосфора в водных экосистемах. Журн. «Водные ресурсы», 1995, т. 22, № 2, с. 187-196.
14. Богатырева Н.А., Лесненко Е.И. Химия Земли и экология. М.: МГУ, 1997. – 204 с.
15. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. – 325 с.
16. Коммонер Б. Замыкающий круг. Л.: Гидрометеиздат, 1974. – 272 с.
17. Рябчиков А.М. Тревожные антропогенные изменения природной среды (глобальный обзор). Журн. «Вестник МГУ», серия Географическая, 1990, № 2, с. 3-14.
18. Сигал В.Л., Духин С.С. Аэрозоли – наши друзья, наши враги. М.: Знание, 1975. – 62 с.
19. Слесарев В.И. Химия (основы химии живого). С.-Пб.: Химиздат, 2000. – 727 с.
20. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая промышленность, 1971. – 424 с.
21. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. М.: Химия, 1989. – 522 с.
22. Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. М.: Агропромиздат, 1988. – 375 с.

23. Макаров Б.Н. Газовый режим почвы. М.: Агропромиздат, 1988. – 103 с.
24. Цуриков А.Т. Почвоведение. М.: МГУ, 1992. – 286 с.
25. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1992. – 400 с.
26. Энерглин У., Брили Л. Аналитическая геохимия. Л.: Недра, 1975. – 296 с.
27. Аллисон А., Палмер Д. Геология. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. – 568 с.
28. Дуров В.В. Охрана атмосферного воздуха в цементной промышленности. Журн. «Цемент», 1988, № 6, с. 2-3.
29. Журавлев В.П., Серпокрылов Н.С., Пушенко С.Л. Охрана окружающей среды в строительстве. М.: АСВ, 1995. – 328 с.
30. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ. М.: МКХ РСФСР, 1962. – 360 с.
31. Добрянский А.Ф. Химия нефти. М.: Гостоптехиздат, 1961. – 315 с.
32. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. М.: Химия, 1966. – 360 с.
33. Яворский И.А., Алаев Г.П. и др. Влияние строения ископаемых углей на их горение. Новосибирск: Сибирское отделение АН СССР, 1963. – 385 с.
34. Гаврилов В.П. Черное золото планеты. М.: Недра, 1990. – 160 с.
35. Калечиц И.В. Роль химии в решении топливно-энергетической проблемы. М.: Знание, 1986. – 32 с.
36. Кренцель Б.А. Будущее нефтехимии. М.: Знание, 1985. – 47 с.
37. Рябцев Н.И. Природные и искусственные газы. М.: Стройиздат, 1967. – 356 с.
38. Попов С.Н. Химия нефти и газа. Львов: Львовский университет, 1960. – 255 с.
39. Новожилов Б.В. Цепное и тепловое пламя. М.: Знание, 1980. – 64 с.
40. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. – 94 с.
41. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. – 400 с.
42. Курс физической химии. Под ред. чл.-кор. АН СССР проф. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1973. – 624 с.
43. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. М.: АН СССР, 1947. – 145 с.
44. Сигал И.Я. Исследование выхода окислов азота при сжигании топлива в факеле и в псевдооживленном слое. Журн. «Теплоэнергетика», 1974, № 12, с. 31-34.
45. Химия нефти. Под ред. д.т.н., проф. Сюняева И.Э. Л.: Химия, 1984. – 256 с.
46. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959. – 350 с.
47. Чертков Я.Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. М.: Химия, 1964. – 320 с.
48. Эстль М. Продукты химической переработки нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959. – 350 с.
49. Химия твердого топлива. Сб. I и II. Пер. с англ. под ред. Караваева Н.М. М.: Иностранная литература, 1951. – 550 с.

50. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
51. Делягин Г.Н., Лебедев В.И., Пермьяков Б.А. Теплогенерирующие установки. М.: Стройиздат, 1986. – 485 с.
52. Хизмалан Д.М. Теория топочных процессов. М.: Энергоатомиздат, 1990. – 350 с.
53. Шелудко А. Коллоидная химия. М.: Иностранная литература, 1960. – 332 с.
54. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. – 512 с.
55. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. – 400 с.
56. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. – 352 с.
57. Дерягин Б.В. Аэрозоли (дымы и туманы). М.: Знание, 1961. – 32 с.
58. Александров Э.Л., Седунов Ю.С. Человек и стратосферный озон. Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 356 с.
59. Разушевский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. – 250 с.
60. Мак-Ивен М., Филиппс Х. Химия атмосферы. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. – 456 с.
61. Битгер С., Чарлстон Р. Введение в химию атмосферы. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. – 500 с.
62. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л. Диффузия – помощник и недруг. М.: Знание, 1982. – 64 с.
63. Берлянд М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнение атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 152 с.
64. Вронский В.А. Прикладная экология. Ростов на Дону: Феникс, 1996. – 510 с.
65. Звinyaцкий Я.И., Бердник О.В. Роль антропогенных факторов окружающей среды в процессе формирования здоровья населения большого города. М.: Знание, 1989. – 20 с.
66. Ревич Б.А. Здоровье городских жителей. Журн. «Природа», 1993, № 2, с. 24-29.
67. Буштуева Е.А., Случанко И.С. Методы и критерии оценки состояния здоровья населения в связи с загрязнением окружающей среды. М.: Медицина, 1979. – 160 с.
68. Сидоренко Г.И., Можаяев Е.А. Санитарное состояние окружающей среды и здоровье населения. М.: Медицина, 1987. – 128 с.
69. Шандала М.Г., Звinyaцкий В.И. Окружающая среда и здоровье населения. Киев: Здоровье, 1988. – 152 с.
70. Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье, природопользование в России. М.: Финансы и статистика, 1995. – 528 с.
71. Мурзакаев Ф.Г. Соединения серы и окружающая среда. М.: Знание, 1977. – 64 с.
72. Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек. М.: Химия, 1986. – 310 с.

73. Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клушин В.Н. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1981. – 256 с.
74. Гудериан Р. Загрязнение воздушной среды. М.: Мир, 1979. – 456 с.
75. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979. – 356 с.
76. Львович А.И. Защита вод от загрязнений. Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 280 с.
77. Рэуце К., Кырстя С. Борьба с загрязнениями почвы. М.: Агропромиздат, 1986. – 250 с.
78. Шеховцов А.А., Звонов В.И. Города Российской Федерации, отличающиеся высоким уровнем антропогенной нагрузки. Журн. «Метеорология и гидрология», 1993, № 1, с. 108-115.
79. Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулеменко Л.М. Технология вяжущих материалов. М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
80. Барина Л.С. Промышленность строительных материалов России и развитие производства цемента. Журн. «Цемент», 2004, № 2, с. 6-11.

Научное издание

**Вернигорова Вера Никифоровна
Макридин Николай Иванович
Соколова Юлия Андреевна
Максимова Ирина Николаевна**

ХИМИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ЭКОЛОГИЯ

Монография

Оригинал-макет подготовлен РИО Пензенского ГУАС

Подписано в печать 10.08.05.
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 15,0.
Тираж 1 000 экз. Заказ №

Издательство «Палеотип»
Лицензия ИД № 05916 от 28 сентября 2001 г.
125167, Москва, Ленинградский пр., д. 54а, оф. 43
Тел./факс: (095) 151-74-91
E-mail: paleotip@umail.ru

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ,
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403
Тел.: 554-21-86

