

## ЦИВІЛЬНА БЕЗПЕКА

УДК 504.064.4:66.097

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.54

БЄЛОКОНЬ К.В., к.т.н., доцент  
МІХАЙЛУЦА О.М., к.т.н., доцент  
ЗАНУДА Т.О., магістр  
ТАРАБАН Є.В., магістр

Інженерний інститут Запорізького національного університету

### ПРОГНОЗУВАННЯ РОЗСІЮВАННЯ В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ ВИКИДІВ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ, ЩО МІСТЯТЬ ОКСИД ВУГЛЕЦЮ І ВУГЛЕВОДНІ

**Вступ.** Протягом останніх років в Україні спостерігається тенденція підвищення шкідливих викидів промислових підприємств у середньому на 3-7%. Спостереження свідчать про щорічне надходження до атмосфери близько 10 млн. тонн забруднюючих речовин, що на 70% обумовлено внеском стаціонарних джерел викидів. Особливої актуальності ця проблема набуває у регіонах зі значною концентрацією підприємств чорної та кольорової металургії, хімічної промисловості, машинобудівних, теплоенергетичних та металообробних підприємств. Це неодмінно підкреслює актуальність вирішення питань охорони здоров'я населення, що мешкає на техногенно-навантажених територіях [1].

Техногенними джерелами забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю (II) і вуглеводнями ( $C_mH_n$ ) є теплоелектростанції, двигуни внутрішнього згоряння, підприємства хімічної, нафтохімічної і металургійної галузей промисловості. Значні обсяги та властивості (хімічні, біологічні) CO та  $C_mH_n$  в газових викидах зумовлюють підвищену екологічну небезпеку в районі об'єктів, де вони утворюються. Концентрація CO і  $C_mH_n$  у викидах багатьох зазначених джерел не відповідає встановленим нормативам газових викидів, тому вони є чинником інтенсивного погіршення якості атмосферного повітря. Забруднене оксидом вуглецю і вуглеводнями повітря шкідливо впливає на фауну та флору. Наявність CO і  $C_mH_n$  в атмосферному повітрі також завдає шкоду здоров'ю людини, а саме викликає захворювання системи кровообігу, дихальної і нервової систем та є особливо небезпечним для дітей. Тому розробка заходів, які спрямовані на забезпечення екологічної безпеки викидів, що містять оксид вуглецю та вуглеводні, є однією з актуальних екологічних задач.

**Постановка задачі.** Підприємства з виробництва електродів є значними джерелами забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю (II) та вуглеводнями. Тому метою роботи є здійснити розрахунок розсіювання цих викидів в повітрі, встановити рівні усереднених концентрацій пріоритетних забруднюючих речовин в приземному шарі атмосфери та обґрунтувати необхідність розробки технічних рішень для підвищення екологічної безпеки викидів в зоні впливу підприємств з виробництва електродів.

**Результати роботи.** В цілому по Україні підприємства з виробництва електродів виділяють у навколишнє середовище близько 4-5 млн. м<sup>3</sup> газу на годину, що містить CO та смолисті речовини, які є сумішшю поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Частина цих речовин має канцерогенні властивості.

Вугільні або графітовані електроди виготовляються з наступних матеріалів: малозольного нафтового коксу (близько 85%), електродного бою (близько 15%), кам'яно-вугільного пеку (у якості сполучної речовини).

Компоненти проходять етапи дроблення, прожарювання, подрібнення, розділення по фракціях, дозування і змішування. Далі електродна маса обробляється в потуж-

них горизонтальних пресах. Отримані зелені електроди сушаться, обпалюються та проходять процес графітування.

Вміст шкідливих домішок у газах, що утворюються при прожарюванні нафтококсів, становить, мг/м<sup>3</sup>: 1400 CO; 470 SO<sub>2</sub>; 107 NO<sub>2</sub>, 0,45 бензолу, 0,7 стиролу, 0,005 бенз(а)пірену, 1,1 нафталіну, 7,5 аценафтена, 0,65 фенолу.

При випаленні пресованих (зелених) електродів від однієї камери обпалювальної печі відходить близько 4 тис. м<sup>3</sup>/год. газу [2]. Під час випалу спостерігається різке збільшення концентрації основних шкідливих компонентів в газовій фазі (CO, CH<sub>4</sub>, смолисті речовини, включаючи бенз(а)пірен) в початковий період нагрівання електродних виробів. Це обумовлено виділенням з кам'яновугільного пеку низькокиплячих вуглеводнів, наприклад, бензолу, і їх піролізом до найпростіших компонентів при відносно низьких температурах в окисній атмосфері під склепінням печі (пальники на природному газі) [2].

Основними токсичними компонентами, що викидаються в атмосферне повітря від печей графітування електродів, є CO, SO<sub>2</sub> і смолисті речовини. Концентрація SO<sub>2</sub> у газовій фазі досягає 12-33 мг/м<sup>3</sup>, концентрація пилу в газах становить 17-25 мг/м<sup>3</sup>.

Вміст CO в газовій фазі з початку роботи печі по мірі підвищення струмового навантаження збільшується і досягає максимального значення 770 мг/м<sup>3</sup>.

Присутність смолистих речовин у відхідних газах спостерігається протягом всього процесу графітування електродів. Найбільш різке зростання їх концентрації від 1,5-2,0 до 8-9 мг/м<sup>3</sup> відбувається на 37-ій год. роботи печі, коли значно підіймається температура теплоізоляційного шару шихти [2].

Для оцінки екологічної безпеки викидів підприємства з виробництва електродів в житловій забудові виконано розрахунок рівня приземних концентрацій забруднюючих речовин в атмосферному повітрі. Розрахунок проведено з використанням програмного комплексу «ЕОЛ-2000», заснованого на «Методиці розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що містяться у викидах промислових підприємств» (ОНД-86).

Розрахунки виконано для умов, коли відхідні гази від печей випалювання та графітування викидаються в атмосферу без очищення.

При виконанні розрахунків враховані коефіцієнти рельєфу місцевості, стратифікації, значення температур і швидкості вітру.

Розрахунки проводилися за середньозважених небезпечних швидкостях вітру U<sub>оп.</sub>, 0,5 U<sub>оп.</sub>, 1,5 U<sub>оп.</sub>, 0,5 м/с, 4,0 м/с. Перебір напрямків вітру здійснювався з кроком, рівним 5 градусам.

Поля максимальних концентрацій розраховувалися для території, яка має вигляд квадрата розміром 3000×3000 м з кроком координатної сітки 250 м, і п'яти точок в прилеглій житловій забудові.

Розрахунки розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері проводились згідно з критерієм доцільності.

Доцільність проведення розрахунків розсіювання для всіх забруднюючих речовин, що викидаються підприємством, визначається виконанням нерівностей, згідно з ОНД-86 [3]:

$$\frac{M}{ГДК} > \Phi, \quad (1)$$

де  $\Phi = 0,01 \cdot \bar{H}$  при  $\bar{H} > 10$  м;  $\Phi = 0,1$  при  $\bar{H} \leq 10$  м;

M – сумарне значення викидів від всіх джерел підприємства, включаючи вентиляційні отвори і неорганізовані викиди, що відповідає найбільш несприятливим умовам, г/с;

ГДК – максимально разова гранично допустима концентрація, мг/м<sup>3</sup>;

$\bar{H}$  – середньозважена по підприємству висота джерел викиду, м.

Середньозважена по підприємству висота джерел викиду для *i*-ї речовини визначається за формулою [3]:

$$\bar{H} = \frac{5M_{(0-10)} + 15M_{(11-20)} + 25M_{(21-30)} + \dots}{M}; \quad (2)$$

$$M = M(0-10) + M(11-20) + M(21-30) + \dots \quad (3)$$

Якщо усі джерела підприємства є низькими або наземними (висота викиду не перевищує 10 м), то  $\bar{H}$  приймається рівною 5 м. Доцільність проведення розрахунків розсіювання для усіх забруднюючих речовин в атмосферному повітрі наведено в табл.1. Як впливає з табл.1, розрахунок розсіювання повинен проводитися для усіх забруднюючих речовин, крім бензолу.

Таблиця 1 – Доцільність проведення розрахунків розсіювання для усіх забруднюючих речовин підприємства з виробництва електродів в атмосферному повітрі

Найменування речовини	Сумарне значення викидів, М, г/с	ГДК <sub>м.р.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	$\frac{M}{ГДК}$	Середня висота, $\bar{H}$ , м	Ф	Доцільність проведення розрахунків
Оксид вуглецю	114,77158	5	22,95	55,7	0,557	так
Бензол	0,65812	1,5	0,44	55,7	0,557	ні
Стирол	0,53507	0,04	13,38	55,7	0,557	так
Бенз(а)пірен	0,00238	-	-	55,7	0,557	так
Нафталін	1,17620	0,003	392,07	55,7	0,557	так
Аценафтен	8,56240	0,07	122,32	55,7	0,557	так
Фенол	0,88337	0,01	88,34	55,7	0,557	так
Дибутилфталат	0,71883	0,1	7,19	55,7	0,557	так
Диметилсульфід	3,94430	0,08	49,30	55,7	0,557	так

Розрахунок розсіювання виконувався з урахуванням фонових концентрацій. Перелік максимальних приземних концентрацій в точках на межі житлової забудови наведено в табл.2. Як видно з табл.2, значення максимальних приземних концентрацій від власних викидів підприємства за усіма речовинами, крім оксиду вуглецю, нафталіну та фенолу в житловій зоні не перевищують санітарно-гігієнічних норм.

Приземні концентрації на межі житлової забудови за кількістю оксиду вуглецю (II), нафталіну та фенолу перевищують санітарні норми з урахуванням фонового забруднення та становлять 1,052 ГДК, 1,095 ГДК та 1,140 ГДК відповідно, що обумовлює необхідність проведення природоохоронних заходів з мінімізації цих викидів [4].

**Огляд існуючих методів очищення відхідних газів від оксиду вуглецю і вуглеводнів.** Для зниження концентрацій CO та C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> у викидах промислових газів частіше застосовують термічний, термокаталітичний та адсорбційний методи.

Методи абсорбції широко застосовуються в хімічній промисловості для очищення технологічних газів від різних домішок, у тому числі CO. Сутність цих методів полягає в поглинанні речовини з газового середовища поверхневим шаром твердого тіла (адсорбенту) чи рідини. Застосувати їх до технологічних газів виробництв металургійної промисловості практично неможливо через суттєві витрати газу, який очищається, складні технологічні схеми очищення від пилу та інших домішок, а також високу вартість.

Таблиця 2 – Значення максимальних приземних концентрацій забруднюючих речовин в житловій забудові

Найменування речовини	ГДК <sub>м.р.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Фонова концентрація, мг/м <sup>3</sup>	Максимальна концентрація з урахуванням фону, мг/м <sup>3</sup>
		частки ГДК	частки ГДК
Оксид вуглецю (II)	5,0	4,69	0,571 (5,26)
		0,938	0,114 (1,052)
Бензол	1,5	0,6	0,018 (0,618)
		0,4	0,012 (0,412)
Стирол	0,04	0,016	0,011 (0,027)
		0,4	0,280 (0,680)
Бенз(а)пірен	-	-	0,000010 (-)
		-	0,990 (-)
Нафталін	0,003	0,0012	0,002 (0,003)
		0,4	0,695 (1,095)
Аценафтен	0,07	-	0,063 (-)
		-	0,902 (-)
Фенол	0,01	0,004	0,007 (0,011)
		0,4	0,740 (1,140)
Дибутилфталат	0,1	-	0,014 (-)
		-	0,137 (-)
Диметилсульфід	0,08	0,032	0,017 (0,049)
		0,4	0,220 (0,620)

Методи адсорбційного очищення газів засновані на селективному поглинанні домішок, які видаляються, поверхнею твердих сорбентів і найчастіше застосовуються для знешкодження технологічних газів від домішок речовин, що перебувають у пароподібному стані. Ці методи мають істотні недоліки: потребують значних капітальних та матеріальних витрат, а головне – не забезпечують у певних випадках необхідного рівня очищення газів.

Методи термічного допалювання СО засновані на його допалюванні до СО<sub>2</sub> при високих температурах (800-1150°C). Цей метод може бути застосований при концентрації СО більше 12%, тобто у тому випадку, коли вміст СО перевищує межу запалення газової суміші, а також для очищення від складноокислювальних органічних сумішей, особливо, якщо в них наявні тверді органічні речовини (сажа, деревний пил та ін.).

При використанні термічного методу, незважаючи на високий ступінь окислення органічних речовин, не завжди вдається забезпечити ГДК оксиду вуглецю (II), що утворюється у повітрі. Тому в певних випадках цей метод використовується тільки на першому ступені очищення. Термічні установки прості в обслуговуванні, однак собівартість очищення газу досить висока. Цей метод також потребує додаткової витрати палива, значного за ціною пожежовибухонебезпечного обладнання, застосування спеціальних матеріалів і конструкцій, які здатні витримувати високі термічні навантаження.

Одним з перспективних напрямків знешкодження СО і С<sub>m</sub>Н<sub>n</sub> є каталітичний метод, який протікає, як правило, при температурі вище за 300°C та короткочасовому контакті, що пов'язано з великими швидкостями потоку промислових викидів і відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання.

При каталітичному допалюванні органічних речовин і СО доцільно врахувати

такі можливості: переробка багатокomпонентних газів з малими початковими концентраціями шкідливих домішок, досягнення високих ступенів очищення (97-99,9%), безпосереднє ведення процесу, уникнення у більшості випадків утворення вторинних забруднювачів.

Основні переваги каталітичного способу порівняно з термічним способом допалювання полягають у його високій ефективності, економічності та відсутності шкідливих побічних явищ.

Для каталітичного знешкодження оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів можуть застосовуватися як металеві, так і оксидні каталізатори. Проте, при використанні оксидних каталізаторів досить висока швидкість контактного процесу може бути досягнута тільки за порівняно високих температур (300-400°C).

Оксиди деяких металів за значенням питомої каталітичної активності можуть бути розташовані в такому порядку [4, 5]:



Питомі каталітичні активності наведених оксидів при температурі 300°C відрізняються більш ніж на п'ять порядків. Оксиди кобальту, міді, нікелю і заліза мають найбільшу каталітичну активність.

Металеві каталізатори характеризуються більш високою активністю щодо реакції взаємодії з CO і вуглеводнями, ніж оксидні. За питомою каталітичною активністю при температурі 180°C ряд деяких металів може бути розташований у такій послідовності [4, 5]:



З неблагородних металів найбільшу активність у цьому ряді мають нікель, кобальт і залізо, причому питома каталітична активність кобальту в 2,1 рази, а заліза в 16 разів менша від активності нікелю. Платина і паладій мають найкращі каталітичні властивості щодо реакції окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів. Однак питомі каталітичні активності платини і паладію трохи вищі від активності нікелю: платина активніша за нікель у 6 разів, а паладій – у 5. З іншого боку, нікель значно активніший за оксидні каталізатори: питома каталітична активність його при температурі 180°C на три порядки вища від активності оксиду кобальту і на шість порядків – оксиду цинку при 300°C.

Таким чином, у якості низькотемпературних каталізаторів окислення оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів більш доцільно застосовувати нікелеві та кобальтові каталізатори. Якщо врахувати більш високу активність, а також меншу вартість і дефіцитність нікелю порівняно з кобальтом, то вибір нікелевих каталізаторів для промислового застосування у процесах окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів слід визнати найбільш раціональним. При цьому до найбільш ефективних каталізаторів відносяться матеріали, які містять інтерметалідні сполуки нікелю, що пов'язують з його здатністю до перенесення активного кисню, який бере участь у процесі окислення [5].

З огляду на викладене вище та ймовірне використання каталізаторів у процесах окислення оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів проблему підвищення каталітичної активності каталізаторів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокomпонентних інтерметалідних каталізаторів на основі інтерметалідів системи Ni-Al сплавів з домішками перехідних металів. У якості основи для отримання каталізаторів інтерметалідного типу можуть бути використані Co, Ni, Cu, Cr, Mo, Si, Al, Mg та інші метали. До перспективних можна віднести каталізатори на основі інтерметалідів Ni, Co і Al з добавкою Mn, Cu та інших елементів.

**Висновки.** Відхідні гази підприємств з виробництва електродів повинні піддаватися очищенню від CO і C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, оскільки концентрація цих газів у викидах не відповідає

встановленим нормативам. Це є фактором інтенсивного погіршення екологічного стану атмосферного повітря.

Для оцінки екологічної безпеки викидів підприємств з виробництва електродів у житловій забудові виконано розрахунок рівня приземних концентрацій забруднюючих речовин в атмосферному повітрі. Приземні концентрації на межі житлової забудови за оксидом вуглецю, нафталіну та фенолу перевищують санітарні норми, що обумовлює необхідність проведення природоохоронних заходів з мінімізації цих викидів.

Одним з екологічно безпечних процесів очищення газових викидів від CO і C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> є каталітичний метод. Перспективним напрямком у цій галузі є розробка каталізаторів із заміною благородних металів на інтерметалідні сполучення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Белоконь К.В. Про підвищення екологічної безпеки газових викидів металургійних підприємств. *Металургія*, 2011. Вип. 25. С.164-169.
2. Белоконь К.В. Повышение экологической безопасности предприятий электродного производства путём каталитического обезвреживания газовых выбросов. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*, 2015. Вып. 70. С.42-49.
3. РД 52.04.212-86 (ОНД-86). Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ содержащихся в выбросах предприятий. Введ. 1987-01-01. Ленинград: ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ, 1987. 68с.
4. Belokon K.V., Belokon Y.A., Kozhemyakin G.B., Matukhno E.V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Scientific bulletin of National mining university, Scientific and technical journal*, 2016. №3 (153). С.87-94.
5. Belokon K., Belokon Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*, 2017. Vol. 262. P.221-224.

Надійшла до редколегії

УДК 629.039.58

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.55

МАХОВСЬКИЙ В.О., к.т.н, доцент  
КРЮКОВСЬКА О.А., к.т.н, доцент  
РОМАНЮК Р. Я., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### **АНАЛІЗ ПРИЧИН ВИНИКНЕННЯ ТА ЙМОВІРНОГО СЦЕНАРІЮ РОЗВИТКУ АВАРІЙ ПРИ РОЗВАНТАЖЕННІ НАФТОПРОДУКТІВ НА АВТОЗАПРАВНИХ СТАНЦІЯХ**

**Вступ.** Найбільшою потенційною небезпекою технологічної схеми автозаправної станції (АЗС) є порушення герметичності автоцистерни з нафтопродуктами на території АЗС. Це може спричинити вибух парів палива над проливом і пожежу проливу, а також вибух і пожежу усередині автоцистерни. У цих випадках зона дії вражаючих факторів аварії може бути розповсюджена навіть за межі території АЗС.

Основними причинами виникнення аварійних ситуацій на АЗС є [1-3]: відмова у роботі засобів контролю і протиаварійного захисту; перевищення технологічних параметрів процесів вище критичних значень; порушення норм технологічних режимів; ме-