

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

Кафедра прикладной экологии

О.В. НИКИТИН

**КОНТРОЛЬ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**

Конспект лекций

Казань – 2015

*Принято на заседании кафедры прикладной экологии
Протокол № 5 от 26 декабря 2014 года*

Рецензенты:

кандидат химических наук,
доцент кафедры прикладной экологии КФУ **О.Г. Яковлева;**

Никитин О.В.

Контроль источников загрязнения атмосферного воздуха /

О.В. Никитин. – Казань: Казан. ун-т, 2014. – 32 с.

В настоящее время возрастает роль экологического контроля, как одной из эффективных мер по улучшению качества окружающей среды. Экологический контроль направлен на предотвращение, выявление и пресечение нарушения законодательства в области охраны окружающей среды, обеспечение соблюдения промышленными предприятиями требований, в том числе стандартов и нормативных документов, в области охраны окружающей среды.

В курсе рассмотрены вопросы организации различных видов экологического контроля, методы экологического контроля, выбор контролируемых приоритетных компонентов-загрязнителей окружающей среды, средства экологического контроля, приборы контроля загрязнения воздуха, воды, почвы; аппаратура для отбора проб воздуха, воды, почвы; автоматизированные системы экологического контроля, для целей производственного контроля в системе Министерства природных ресурсов и экологии РФ.

© **Никитин О.В., 2015**

© **Казанский университет, 2015**

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМА 1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ СПЕЦИАЛЬНОГО КУРСА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ	4
ТЕМА 2. МЕСТО КОНТРОЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕДПРИЯТИИ	9
ТЕМА 3. ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОМВЫБРОСОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ	13
ТЕМА 4. ОБЗОР ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ КОНТРОЛЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ	18
ТЕМА 5. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ	26
ТЕМА 6. КОНТРОЛЬ ГАЗООЧИСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ	28

ТЕМА 1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ СПЕЦИАЛЬНОГО КУРСА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ

Аннотация: Состояние атмосферного воздуха в РФ и РТ, вклад основных источников загрязнения атмосферного воздуха (ИЗА): теплоэнергетики, топливной, химической и нефтехимической, металлургической промышленности, автотранспорта. Классификация промышленных выбросов разных производств по фазовому, химическому, гранулометрическому составу. Опасность промышленных выбросов разных производств для окружающей среды.

Повышенные концентрации в атмосферном воздухе загрязняющих веществ, таких как взвешенные вещества, диоксид серы, диоксид и оксид азота, оксид углерода, и специфических загрязняющих веществ, характерных для отдельных территорий, в том числе бенз(а)пирена и формальдегида, оказывают негативное влияние на здоровье человека и экосистемы. Некоторые из этих загрязняющих веществ также приводят к коррозии элементов технической инфраструктуры. Фотохимические реакции, происходящие с участием оксидов азота и органических соединений, приводят к образованию озона в приземном слое атмосферы, который является одним из наиболее токсичных газов.

Выброс - это вещество, поступающее в атмосферу из источника примеси. Согласно ГОСТу 17.2.1.01-76, выбросы в атмосферу классифицируются по четырем признакам:

- по агрегатному состоянию - газообразные, жидкие и твердые;
- по химическому составу;
- по размеру частиц (только твердых);
- по массе вещества (в кг/ч).

Эта классификация используется при учете выбросов загрязняющих веществ, в газоочистке, при нормировании выбросов и т.п.

Важнейшим направлением атмосфероохранной деятельности является государственный контроль источников загрязнения атмосферного воздуха в целях получения объективной информации о выбросах вредных веществ в атмосферу промышленными предприятиями и транспортом и оценки соответствия фактических значений выбросов установленным нормативам.

Основные функции и задачи экологического контроля

Экологический контроль можно рассматривать с двух позиций. Во-первых, как функцию управления охраной окружающей природной среды. В этом смысле он представляет собой самостоятельный вид деятельности, в содержание которой входят сбор информации о подконтрольных объектах, ее обработка, оценка и передача для принятия управленческих решений в заранее определенных целях. Во-вторых, в качестве гарантии выполнения экологических мероприятий и реализации регулирующих их правовых норм, способа обеспечения законности в экологическом управлении.

Задачи экологического контроля делятся на две группы. Первая - наблюдение за состоянием окружающей природной среды и ее изменением под влиянием хозяйственной и иной деятельности. Вторая состоит в проверке выполнения планов и мероприятий по охране природы, рациональному использованию природных ресурсов, оздоровлению окружающей природной среды, соблюдению требований природоохранительного законодательства и нормативов качества окружающей природной среды. Они должны уточняться применительно к конкретному виду контроля.

Система экологического контроля включает четыре вида: государственную службу наблюдения за состоянием окружающей природной среды, государственный, производственный и общественный контроль.

Государственная служба наблюдения за состоянием окружающей природной среды является, по существу, не чем иным, как государственным экологическим мониторингом. Под ним понимается процесс сбора и преобразования информации о состоянии, естественных и антропогенных (в результате деятельности человека) изменениях окружающей природной среды

в целях ее охраны, рационального использования природных ресурсов, охраны здоровья и благосостояния людей.

Основными задачами данной службы являются: наблюдение за происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими, биологическими процессами, за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов и последствиями влияния загрязнения на растительный и животный мир; обеспечение заинтересованных организаций и населения текущей и экстренной информацией об изменениях в окружающей природной среде предупреждениями и прогнозами ее состояния. Исполнительными органами данной службы являются Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) и ее подразделения на местах.

Задача государственного экологического контроля - обеспечить соблюдение экологического законодательства, экологических норм и правил и нормативов, выполнение мероприятий по охране окружающей природной среды всеми государственными органами, предприятиями, организациями, независимо от их подчиненности и форм собственности, на которых они основаны, должностными лицами, работниками, а также гражданами. Это означает, что государственный экологический контроль имеет надведомственный характер, в чем состоит его основное отличие от производственного контроля.

Должностные лица органов государственного экологического контроля в соответствии с их полномочиями имеют право в установленном порядке:

– посещать предприятия, учреждения, организации, независимо от форм собственности и подчинения, включая воинские части, специальные объекты и службы Вооруженных Сил, органов внутренних дел и государственной безопасности, знакомиться с документами, результатами анализов, иными материалами, необходимыми для выполнения их служебных обязанностей;

– проверять работу очистных сооружений и других обезвреживающих устройств, средств их контроля, соблюдение нормативов качества окружающей природной среды, природоохранительного законодательства, выполнение планов и мероприятий по охране окружающей природной среды;

– выдавать разрешения на право выброса, сброса, размещения вредных веществ;

– устанавливать по согласованию с органами Роспотребнадзора нормативы выбросов, сбросов вредных веществ стационарными источниками загрязнения окружающей природной среды;

– назначать государственную экологическую экспертизу, обеспечивать контроль за выполнением ее заключения;

– требовать устранения выявленных недостатков, давать в пределах предоставленных прав указания или заключения по размещению, проектированию, строительству, реконструкции, вводу в эксплуатацию, а также по эксплуатации объектов.

Введение производственного экологического контроля было предусмотрено еще Постановлением Правительства СССР от 5 июля 1968 г. «О мерах по дальнейшему улучшению здравоохранения и развитию медицинской науки в стране». Оно предусматривало организацию на промышленных предприятиях лабораторий или отделений в составе заводских лабораторий для постоянного контроля за соблюдением санитарно-гигиенических нормативов в цехах и на других производственных участках, а также за загрязнением атмосферного воздуха, почвы и водоемов промышленными выбросами.

Задача производственного экологического контроля:

- проверка выполнения планов и мероприятий по охране природы и оздоровлению окружающей среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов;

- соблюдение нормативов качества окружающей природной среды;

- выполнение требований природоохранительного законодательства в деятельности конкретного предприятия.

Практически речь идет о самоконтроле предприятия за своей деятельностью в области охраны окружающей природной среды.

Органом производственного экологического контроля является экологическая служба предприятия, учреждения, организации. Ее ядро составляют специальные структурные подразделения предприятия: управления (отделы) охраны природы, санитарно-промышленные и тому подобные лаборатории и др.

Осуществление экологического контроля в части предотвращения загрязнения окружающей природной среды, обеспечения безопасных условий труда, выпуска не причиняющей вреда здоровью человека продукции является обязанностью не только предприятий, но и любого предпринимателя.

Особенностями производственного контроля являются его потенциально высокая оперативность, возможность специализации с учетом специфики производства, возможность увязать результаты контроля с экономическим механизмом стимулирования природоохранной деятельности.

Порядок организации производственного экологического контроля регулируется положениями, утвержденными предприятиями, учреждениями, организациями в соответствии с природоохранительным законодательством.

Взаимоотношения органов производственного экологического контроля с органами государственного экологического контроля должны строиться с учетом требований как экологического законодательства, так и законодательства о предприятиях.

Общественный экологический контроль - третий элемент в системе экологического контроля. Его задача - проверка выполнения требований законодательства об охране окружающей природной среды министерствами и ведомствами, предприятиями, учреждениями, организациями, независимо от форм собственности и подчиненности, а также должностными лицами и гражданами. Задачи общественного экологического контроля во многом

совпадают с задачами государственного экологического контроля. Однако правовая основа, органы, формы и порядок ее решения имеют свою специфику.

Государственный учет и отчетность предприятий за охраной окружающей среды

Государственный учет вредных воздействий на атмосферный воздух предусмотрен Законом РФ «Об охране атмосферного воздуха». Согласно ему объекты, оказывающие вредное воздействие на атмосферный воздух, виды и количества вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, а также виды и размеры вредных физических воздействий на нее подлежат государственному учету.

В настоящее время порядок ведения государственного учета вредных воздействий на атмосферный воздух определен «Положением о государственном учете вредных воздействий на атмосферный воздух». Согласно этому положению, государственному учету подлежат все объекты, оказывающие вредное воздействие на атмосферный воздух. При этом основная работа по первичному учету выполняется самими предприятиями.

ТЕМА 2. МЕСТО КОНТРОЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕДПРИЯТИИ

Аннотация: *Порядок осуществления экологического контроля за выбросами в атмосферный воздух на предприятии. Определение класса опасности предприятия по многолетним статистическим данным 2тп-воздух.*

Система документального учета выбросов на промышленном предприятии

Первичный учет выбросов ЗВ в атмосферу включает в себя определение источников загрязнения атмосферы (ИЗА), номенклатуры и объемов выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) на предприятии. При отсутствии данных о

выбросах на предприятии проводят инвентаризацию. В дальнейшем при проведении работ по разработке нормативов ПДВ и их пересмотру (периодичность этих работ не реже 1 раза в 5 лет) уточняются характеристики этих источников.

Результаты первичного учета выбросов ЗВ на предприятиях фиксируют в журналах ПОД-1, ПОД-2 и ПОД-3 на которые существуют типовые формы.

Журнал по форме ПОД-1 является первичным документом учета стационарных ИЗА и их характеристик по каждому цеху (участку) предприятия. Записи в журнале ведут на основании и по мере проведения замеров параметров ИЗА и данных обработки результатов лабораторного анализа отобранных проб. При этом надо учитывать все ЗВ, выбрасываемые как неорганизованными, так и организованными ИЗА.

По источникам, оборудованным газопылеулавливающими установками, приводят данные измерений, проведенных на входе и выходе очистных установок. При необходимости приводят данные замеров характеристик по каждому источнику выделения, входящему в группу источников, а для газопылеулавливающих установок - данные замеров после каждой ступени очистки.

Журнал по форме ПОД-2 применяют для учета выполнения мероприятий, разработанных для обеспечения выполнения заданий государственного плана и других мероприятий по сокращению количества ЗВ, выбрасываемых в атмосферу. Здесь же отражают объем затрат на мероприятия по охране атмосферного воздуха.

Журнал по форме ПОД-3 используют для учета работы газоочистных и пылеулавливающих установок.

Журналы ПОД-1, ПОД-2, ПОД-3 используют, составляя годовой отчет предприятия по форме № 2-тп (воздух). Форма ежегодной статистической отчетности № 2-тп (воздух) является официальным документом, на основании которого производится государственный учет выбросов ЗВ в атмосферу, а

также разрабатываются статистические отчеты организациями Госкомстата. Полнота и достоверность данных, приведенных в форме, значительно зависят от добросовестности и компетентности природоохранной службы предприятия, осуществляющей первичный учет выбросов ЗВ в атмосферу.

Форма № 2-тп (воздух) содержит 4 раздела. Данные о количественном и качественном составе выбросов ЗВ от предприятия в целом содержатся в разделах 1 и 2. В разделе 3 содержатся сведения о числе ИЗА на предприятии, в том числе с установленными нормативами ПДВ и ВСВ. В разделе 4 содержатся сведения о выполнении мероприятий по уменьшению выбросов ЗВ в атмосферу, затратах на них и достигаемом при этом результате.

Документом, в котором приведены сведения о степени влияния предприятия на окружающую территорию, является «Проект нормативов предельно допустимых выбросов для предприятия».

Этот документ содержит:

- а) общие сведения о предприятии;
- б) характеристику предприятия как ИЗА, краткую характеристику технологии производства и технологического оборудования (описание выпускаемой продукции, основного исходного сырья, расход основного и резервного топлива), краткую характеристику существующих установок очистки газа и сведения об их техническом состоянии и эффективности работы;
- в) перспективу развития предприятия;
- г) количественную характеристику выбрасываемых в атмосферу ЗВ, характеристику аварийных и залповых выбросов;
- д) результаты расчетов нормативов ПДВ;
- е) план мероприятий по снижению выбросов ЗВ в атмосферу в целях достижения нормативов ПДВ;
- ж) план мероприятий по сокращению выбросов ЗВ в атмосферу при неблагоприятных метеорологических условиях;
- з) организацию контроля за соблюдением нормативов ПДВ на предприятии.

Определение перечня ЗВ, подлежащих контролю

Перечень ЗВ, подлежащих контролю, составляют следующим образом:

1) составляют общий перечень ЗВ, выбрасываемых предприятиями на контролируемой территории;

2) определяют критерий опасности i -го ЗВ (KOB_i):

$$KOB_i = \left(\frac{M_i}{ПДК_{cc_i}} \right) * a_i,$$

где M_i - суммарный выброс i -го ЗВ на контролируемой территории (город, район, область и

т.д), т/год;

$ПДК_{cc_i}$ - среднесуточная предельно допустимая концентрация i -го ЗВ, мг/м;

a_i - постоянная, учитывающая класс опасности i -го ЗВ:

Класс	1	2	3	4
a_i	1,7	1,3	1,0	0,9

Категорию опасности ЗВ на контролируемой территории определяют исходя из полученных значений:

Категории опасности ЗВ

Категория	1	2	3
KOB_i	$\geq 10^5$	$10^3 - 10^5$	$< 10^3$

Далее составляют перечень наиболее опасных ЗВ на контролируемой территории, содержащей:

1) основные ЗВ (СО, NO_x, SO₂, пыль);

2) вещества 1-й категории опасности. При отсутствии на контролируемой территории веществ 1-й категории опасности перечень формируют на основе веществ 2-й категории опасности.

3) вещества, для которых по данным наблюдений на контролируемой территории зарегистрирована концентрация более 5 ПДК.

ТЕМА 3. ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОМВЫБРОСОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Аннотация: *Размещение и оборудование точек контроля. Обоснование программы работ на ИЗА. Измерение аэродинамических параметров потока в ИЗА. Определение статического давления в газоходе. Определение линейной и объемной скорости газа. Метод измерения динамического давления. Выбор точек замера. Определение температуры и влажности ГВС. Инструментально-лабораторные методы контроля. Отбор проб газообразных примесей. Отбор проб ГВС на пыль и аэрозоли с соблюдением условия изокинетичности.*

Методы и технические средства контроля источников загрязнения атмосферы

Осуществление мероприятий по контролю промышленных выбросов является одной из необходимых мер по их снижению. В основе этих мероприятий лежит система государственных и отраслевых стандартов, регламентирующих нормы содержания загрязняющих веществ в выбросах, методы и средства измерения.

При контроле выбросов в атмосферу используются следующие методы:

1. Инструментальный метод. Основан на применении автоматических газоанализаторов, непрерывно измеряющих концентрации ЗВ в выбросах контролируемых источников. Инструментальным методом целесообразно контролировать основные ЗВ (пыль, SO₂, NO_x, CO) и наиболее распространенные специфические ЗВ (C_xH_x, NH₃, Cl₂, HF и др.).

2. Инструментально-лабораторный метод. Основан на отборе проб отходящих газов из контролируемых источников с последующим их анализом в химических лабораториях и на автоматических и полуавтоматических приборах. Метод применяют для контроля широкого спектра специфических ЗВ, не обеспеченных средствами инструментального контроля.

3. Индикаторный метод. Основан на использовании селективных индикаторных элементов (колористических трубок), изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ЗВ в отбираемой пробе газа. Метод применяют для экспресс-анализа и предварительной оценки концентрации ЗВ в ИЗА.

4. Расчетный метод. Основан на определении массовых выбросов ЗВ по данным о составе исходного сырья и топлива, технологическом режиме и т.п. Метод применяют для предварительной оценки и при невозможности или экономической нецелесообразности прямых измерений.

5. Метод контроля выбросов по результатам анализа фактического загрязнения атмосферы. Основан на определении фактических уровней загрязненности воздуха выбросами предприятия за его пределами и последующем их сравнении с эталонными (с учетом направления и скорости ветра). Метод применяют для контроля большого числа мелких источников, в том числе неорганизованных, рассредоточенных по территории предприятия. Результаты контроля оформляют для предприятия (промышленной площадки) в целом и сравнивают с нормативами, установленными для предприятия (промышленной площадки) в целом.

В настоящее время основной объем данных о количественном составе выбросов в атмосферу получают на основе измерений с помощью инструментально-лабораторных методик или газоанализаторов (переносных или стационарных).

Как правило, газоанализаторы используются для определения приоритетных газовых примесей (SO_2 , NO_x , CO) и наиболее важных специфических загрязняющих веществ (NH_3 , H_2S , фториды, меркаптаны, галогены и др.). Но уже сейчас число веществ, подлежащих контролю, достигло нескольких сотен, что делает невозможным создание автоматических приборов для каждого из загрязняющих веществ. Таким образом, в ближайшие годы, очевидно, сохранится ведущая роль инструментально-лабораторных методов как источников получения информации о выбросах в атмосферу и основных средств контроля за соблюдением технических нормативов и нормативов ПДВ.

В этой связи особое значение приобретает создание и внедрение в практику контроля наиболее эффективных лабораторных методов с учетом современных требований к методикам выполнения измерений.

Государственными нормативными актами определено, что при контроле источников загрязнения атмосферы можно использовать только методики, отвечающие предъявляемым к ним требованиям и согласованные в установленном порядке. В настоящее время функции согласующих ведомств выполняют Министерство природных ресурсов и экологии и Госстандарт России. Все остальные методические документы по контролю источников загрязнения атмосферы, в том числе и согласованные Минздравсоцразвития России методики, нельзя применять при контроле содержания загрязняющих веществ в выбросах. Это распространяется как на государственный, так и на производственный контроль.

В России создан Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга, в который включены методики контроля промышленных выбросов.

Контроль промышленных выбросов осуществляется средствами измерения физических параметров газовых потоков и концентраций загрязняющих веществ. К измеряемым параметрам газовых потоков относятся: температура, давление (разрежение), влажность и скорость газа в газоходе.

Все технические средства, применяемые для измерения физических параметров газовых потоков промышленных выбросов, должны быть аттестованы, внесены в Государственный реестр средств измерений РФ и иметь методическое обеспечение.

Выполнение измерений вышеперечисленных физических параметров газовых потоков технически осуществляется с помощью давно существующих и широко применяемых средств измерений (термометры, термопары, барометры, манометры, психрометры, пневмометрические трубки и др.).

Действующие государственные стандарты детально регламентируют проведение измерений скорости, давления и температуры газопылевых потоков. Особняком стоит выполнение измерений влажности газопылевых потоков. Вода не является загрязняющим веществом, однако неучет влажности может приводить к значительным завышениям значений массовых выбросов. Это объясняется тем, что скорость газового потока измеряется в реальных условиях (температура, избыточное давление (разрежение), влажность), а концентрации загрязняющих веществ приводятся к нормальным условиям (0°C, 101,3 КПа, сухой газ).

Выполнение измерений массовых концентраций загрязняющих веществ физико-химическими методами технически обеспечивается общелабораторным оборудованием и приборами, которые применяются при анализе не только промышленных выбросов, но и всех других сред.

Схема проведения измерений концентраций загрязняющих веществ в выбросах с помощью лабораторно-инструментальных методов обычно состоит из следующих этапов:

- отбор проб отходящих газов на источнике промышленных выбросов;
- транспортировка отобранной пробы в аналитическую лабораторию (хранение пробы);
- анализ пробы (подготовка пробы, перевод ее в аналитическую форму и получение аналитического сигнала);
- контроль точности выполненных измерений;
- оформление результатов измерения.

При выполнении измерений концентраций загрязняющих веществ, находящихся как в газовой, так и в аэрозольной фазах, применяются почти все известные физико-химические методы (атомная абсорбция, спектрофотометрия, газовая и жидкостная хроматография, полярография, потенциометрия и т. д.).

Различие между анализом газовой и аэрозольной фазы лежит в основном в отборе проб. Для анализа аэрозолей необходимо проводить отбор проб с

соблюдением условий изокинстичности, тогда как при отборе газовых компонентов выполнение этого условия не обязательно.

Отбор газовых проб регламентируется для каждого конкретного загрязняющего вещества в конкретной методике. Однако можно выделить несколько основных способов отбора проб:

- отбор проб в газовые пипетки, стеклянные шприцы или полимерные емкости; преимущество этого метода состоит, прежде всего, в простоте отбора (нет необходимости поддерживать или точно измерять скорость отбора газа и соответственно измерять объем отбираемой пробы, измерять температуру и давление в процессе отбора). Однако этот метод применим только для малореакционных газов, таких, как CO, легкие углеводороды и т.п., при этом срок хранения пробы, за исключением оксида углерода, в значительной мере ограничен);

- отбор проб в жидкостные поглотители абсорбция, хемосорбция; преимущества метода - достаточно высокая эффективность, возможность подобрать поглотительный раствор практически для любых компонентов. Недостатки метода - необходимость строгого контроля условия отбора (температура, давление или разрежение в газоходе и скорость отбираемого газа), ограничение применения при отрицательных температурах для водных растворов и неудобство транспортировки;

- отбор проб на твердые сорбенты (адсорбция на полимерных сорбентах, на силикагелях или на различных активированных углях, сажах, волокнистых углеродистых сорбентах) или на пленочные сорбенты (обычно хемосорбция; недостатки те же, что и при отборе проб в жидкостные поглотители и, кроме того, обычно более жесткие условия к соблюдению рекомендуемой скорости отбора, учитывающие возможность проскока. К достоинствам следует отнести удобство транспортирования пробы, возможность работы при отрицательных температурах и в большинстве случаев более длительные сроки хранения отобранных проб.

Отбор проб аэрозолей осуществляется двумя методами: методом внутренней фильтрации (фильтрующий элемент находится внутри газохода) и методом внешней фильтрации (фильтрующий элемент находится вне газохода). Оба этих метода имеют свои достоинства и недостатки. Однако предпочтение следует отдавать методу внутренней фильтрации. В качестве фильтрующих элементов используются бумажные фильтры (различные фильтры на основе целлюлозы), фторопластовая, стеклянная или для очень высоких температур кварцевая вата.

Особо следует отметить необходимость соблюдения условий изокинетичности при отборе проб аэрозолей. Условия изокинетичности означают, что скорость газового потока и скорость отбираемой пробы на входе в пробоотборный зонд равны.

ТЕМА 4. ОБЗОР ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ КОНТРОЛЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Аннотация: *Обеспечение единства измерений при выборе метода контроля. Инструментальные методы контроля ИЗА. Принципы построения систем пробоотбора и пробоподготовки: метод прямого измерения и метод разбавления. Газоанализаторы: Инфракрасный метод и оптико-акустический газоанализатор. Принцип метода, оптическая и газовая схемы, режимы измерения. Люминесцентный метод. Хемилюминесцентный газоанализатор. Принцип метода. Определение оксидов азота в промвыбросах. Принцип действия прибора и режимы работы. Пламенно-ионизационный метод. Газоанализаторы. Принцип метода определения углеводородов. Характеристика газовой схемы и пламенно-ионизационного детектора. Основные этапы работы.*

Измерение концентраций загрязняющих веществ в выбросах может проводиться с помощью газоанализаторов. Однако при выборе и применении газоаналитической техники ситуация значительно сложнее. В настоящее время на рынок газоаналитической техники поступило значительное количество многокомпонентных и однокомпонентных газоанализаторов как отечественных, так и импортных, основанных на различных физико-химических принципах. Основными методами являются: электрохимические, оптические (абсорбционные в УФ-, ИК- и видимой областях спектра и эмиссионные) и плазменно-ионизационный.

В основе работы многокомпонентных приборов лежат измерения ряда компонентов (CO , SO_2 , NO_x , O_2 и пр.) малоселективными датчиками, обсчет по заданной программе аналитических сигналов от каждого датчика с учетом взаимовлияния компонентов и последующей выдачи данных. В основе работы однокомпонентных приборов лежат измерения селективными датчиками. Значения измеряемых концентраций, указываемые в инструкциях по эксплуатации, устанавливают диапазоны измеряемых концентраций с учетом только приборной погрешности и не учитывают влияние на погрешность измерения концентраций неизмеряемых компонентов, а также других эксплуатационных погрешностей. Анализ парка газоанализаторов показывает, что практически все газоанализаторы, применяемые для выполнения измерений концентраций загрязняющих веществ, внесены в Государственный реестр средств измерений РФ. Однако только для некоторых газоанализаторов разработаны и аттестованы в установленном порядке методики выполнения измерений, соответствующие действующим государственным стандартам или другим нормативным документам. В большинстве случаев потребители пользуются инструкциями по эксплуатации приборов, при этом зачастую не обращают внимания на область их применения и диапазон концентраций, в которых может применяться газоанализатор, что приводит к получению ложной информации.

Пределы допускаемой относительной (суммарной) погрешности измерений массовой концентрации загрязняющих веществ с помощью автоматических и полуавтоматических газоанализаторов в рабочих условиях (с учетом основной и дополнительных погрешностей) должны составлять не более ± 25 % измеренной величины во всем диапазоне измерений. Для газоаналитической техники в большинстве случаев установлена основная приведенная погрешность (погрешность измерения, отнесенная к верхнему значению диапазона измерений).

Парк приборов, предлагаемых потребителям, имеет различные метрологические, эргономические и технические характеристики. В связи с этим важное значение имеет государственное регулирование и контроль за соблюдением закона России о единстве измерений. Механизмом реализации этого закона является проведение государственными органами сертификации аналитической аппаратуры экологического назначения и внесением данного типа приборов в Государственный реестр средств измерений.

Сертификация аппаратуры заключается в определении соответствия технических и метрологических характеристик сертифицируемого оборудования государственным стандартам. На основании испытаний готовится пакет документации для внесения данного оборудования в Госреестр России. Сертификация аппаратуры в России выполняется органами Госстандарта. Неотъемлемой частью рассматриваемого пакета документов является акт об экологической экспертизе сертифицируемой аппаратуры. Экологическая экспертиза заключается в определении применимости аппаратуры для контроля промышленных выбросов и области использования приборов в тех или иных технологических процессах различных отраслей промышленности. Экспертиза осуществляется либо путем анализа документации по метрологической аттестации, либо путем опытной эксплуатации сертифицируемых приборов на реальных объектах в различных отраслях производств. В результате экологической экспертизы было определено, например, что приборы, основанные на электрохимическом

принципе измерения, могут быть предназначены только для измерения выбросов в процессах горения природного топлива и не могут быть использованы для контроля выбросов химического производства.

Экологическую экспертизу проводят органы Министерства природных ресурсов и экологии России. Сертификацию и экологическую экспертизу проводят как для типа приборов, так и для единичного образца или отдельной партии аппаратуры.

Использование аналитических приборов и комплексов потребителями возможно лишь при наличии сертификата установленного образца и номера в Государственном реестре средств измерений. При этом область применения должна соответствовать области, указанной в акте экологической экспертизы.

Физико-химические методы инструментального анализа выбросов

Для инструментального анализа состава газовых смесей применяют ряд физико-химических методов газового анализа, наиболее же распространены электрохимические, оптические, хроматографический и пламенно-ионизационный методы.

Электрохимические методы подразделяют на кондуктометрический и кулонометрический.

Работа кондуктометрических анализаторов заключается в регистрации изменений электропроводности раствора, возникающих в результате поглощения газовой смеси. Кондуктометрический метод не требует применения сложной аппаратуры, приборы обладают высокой чувствительностью, быстродействием и компактностью. Недостатком метода является то, что все растворяющиеся в реактиве с образованием ионов газы сильно влияют на электропроводность электролита, на точность показаний влияет температура внешней среды, прибор нуждается в частой смене электролита и имеет нелинейную шкалу.

Кулонометрический метод состоит в непрерывном автоматическом титровании вещества реагентом, электрохимически генерируемым на одном из

электродов в реакционной схеме. При этом ток электродной реакции служит мерой содержания определяемого вещества в реакционной среде.

Кулонометрический метод анализа обладает высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном. Современные кулонометрические анализаторы имеют сравнительно простое устройство, небольшие габариты и массу, сравнительно низкую стоимость. К недостаткам кулонометрических приборов можно отнести низкую селективность и необходимость периодической смены электролита.

Оптические методы анализа включают в себя абсорбционные и эмиссионные методы.

Абсорбционные методы анализа основаны на способности веществ избирательно поглощать лучистую энергию в характерных участках спектрального диапазона. В свою очередь абсорбционные методы делят на недисперсионные и дисперсионные.

Недисперсионный метод анализа основан на выделении нужной спектральной области без разложения излучения в спектр. Для такого выделения чаще всего используют газовые фильтры.

Дисперсионный метод основан на выделении нужной спектральной области путем разложения излучения в спектр.

Существует множество вариантов построения газоанализаторов: однолучевые, многолучевые, одноканальные, многоканальные и т.д. В качестве диспергирующего элемента, разлагающего излучение в спектр, можно использовать призмы, решетки и интерферометры. Метод является в настоящее время одним из высокочувствительных, однако приборы, основанные на этом методе, пока существенно дороже и сложнее недисперсионных.

Среди абсорбционных методов в отдельную группу выделяют **лазерные** методы. Перспективность метода обусловлена специфическими особенностями лазерного излучения - монохроматичностью, высокой энергетической плотностью, направленностью и др. При этом анализируется поглощение не во всей полосе, а на отдельной линии поглощения, что существенно повышает

избирательность и чувствительность газового анализа. Идея лазерного контроля состоит в следующем: проходя через газовую среду, импульс лазерного излучения взаимодействует с последней, оставляя за собой след в виде света, рассеянного по определенному закону, или потерянной энергии вследствие ее поглощения, или поглощенной атомами и молекулами и тут же обратно излученной ими световой энергии, или частоты излучения на основе эффекта комбинационного рассеяния света.

Метод требует применения сложной аппаратуры, и чаще всего его применяют при оценке содержания ЗВ в атмосфере в пределах значительных площадей.

Фотоколориметрические методы анализа - одна из разновидностей абсорбционного оптического анализа. Принцип действия фотоколориметрических газоанализаторов основан на измерении интенсивности окраски цветного соединения, образующегося при взаимодействии измеряемого компонента со вспомогательным реагентом. В зависимости от среды, где происходит эта реакция, фотоколориметры делят на жидкостные и ленточные. Чувствительность фотоколориметрических анализаторов может быть очень высокой, особенно при использовании метода накопления анализируемого вещества в растворе или на ленте. Существенными недостатками ленточных фотоколориметров являются большая погрешность, вызванная неравномерностью протяжки ленты и ее старением, а также сильная зависимость показаний от температуры. В жидкостных фотоколориметрах анализируемую газовую смесь барботируют через раствор вспомогательного реагента. Интенсивность окраски, пропорциональная концентрации измеряемого компонента, измеряется фильтровым фотометром. Фотометрические приборы имеют высокую чувствительность, подбором соответствующих реагентов можно добиться хорошей селективности, однако точность и избирательность этих приборов достигаются путем их значительного усложнения.

Эмиссионные методы анализа основаны на измерении интенсивности излучения анализируемой газовой смеси. Для анализа используют как спектры теплового излучения, так и молекулярную люминесценцию. Сущность метода состоит в том, что исследуемые молекулы тем или иным способом приводят в состояние оптического возбуждения и затем регистрируют интенсивность люминесценции или флуоресценции, возникающей при возвращении их в равновесное состояние.

Хемилюминесцентный метод в настоящее время является одним из основных эмиссионных методов измерения, используемых при контроле окислов азота. Метод основан на свойстве NO выделять квант света при взаимодействии с атомарным кислородом. Реакция окисления NO до NO₂ сопровождается люминесцентным свечением в диапазоне длин волн 590-2500 нм с максимумом свечения при 1200 нм.

В хемилюминесцентных газоанализаторах NO, реагируя с избыточным количеством озона, превращается в NO₂, причем часть молекул NO₂ находится в возбужденном состоянии. Переходя в основное состояние, они выделяют энергию - свечение хемилюминесценции, интенсивность которого пропорциональна содержанию NO в потоке поступающего газа. Свечение хемилюминесценции выделяется оптическими фильтрами, усиливается фотоэлектронным умножителем и поступает на регистрирующий прибор. Этим методом можно определить и концентрацию NO₂, восстанавливая ее с помощью специальных катализаторов до NO. Реакция восстановления проходит при температуре 300-600°C. При наличии в пробе NH₃ он также окисляется и превращается в NO, что вносит погрешность в измерения содержания NO_x.

Пламенно-ионизационный метод применяют при контроле углеводородов. Он основан на измерении изменения тока ионизации, полученного при введении в пламя водорода органических веществ. В отсутствие органических примесей ток ионизации, возникающий в чистом водородном пламени, ничтожно мал. Молекулы органических веществ,

вводимые в водородное пламя, легко ионизируются, в результате чего электропроводность пламени резко возрастает. Если такое пламя поместить между электродами, к которым приложено постоянное напряжение, то между ними появится ионизационный ток, который усиливается и подается на регистрирующий прибор.

Пламенно-ионизационный метод обладает высокой чувствительностью к органическим веществам, линейной характеристикой преобразования, нечувствительностью к большинству примесей неорганического происхождения.

Среди инструментально-лабораторных методов контроля особое место занимает хроматографический анализ. Хроматография - это физико-химический метод разделения смеси веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна.

Неподвижная фаза может быть твердым адсорбентом или жидкостью, нанесенной на поверхность твердого носителя. Подвижная фаза (газ или жидкость) перемещает анализируемую смесь вдоль слоя неподвижной фазы, на поверхности которой происходит многократный процесс перераспределения веществ.

Существуют несколько вариантов хроматографического разделения, основными из которых являются газовая и жидкостная хроматография. В газовой хроматографии подвижная фаза газообразна, в жидкостной - жидкая.

Различают два варианта газовой хроматографии - газоадсорбционную и газожидкостную. В газоадсорбционной хроматографии неподвижной фазой является адсорбент (активизированный уголь, силикагель, графитированная сажа, полимерные сорбенты). В газожидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы используют слой жидкости, нанесенной на поверхность твердого инертного носителя. Из-за различной сорбируемости компоненты смеси будут продвигаться через слой неподвижной фазы, помещенной в хроматографическую колонку, с разной скоростью.

Если на выходе из колонки регистрировать с помощью детектора какое-либо физическое свойство вещества, то выходная хроматографическая кривая (хроматограмма), записанная на ленте регистрирующего устройства, будет представлять собой ряд пиков над нулевой (базовой) линией. Оба варианта газовой хроматографии позволяют выполнять качественный и количественный анализ компонентов смесей любых органических и неорганических газов, жидкостей и твердых тел, имеющих при температуре анализа достаточную упругость паров.

ТЕМА 5. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Аннотация: Принцип работы индикаторных трубок (ИТ). Особенности работы с ИТ, обеспечивающие точность и воспроизводимость измерений. Подготовка и проведение измерений с помощью ИТ. Примеры использования ИТ в контроле ИЗА. Определение массовых выбросов ЗВ по результатам измерений. Расчетные методы определения массовых выбросов. Балансовый метод. Метод с использованием удельных показателей. Расчет выбросов ЗВ от котлов тепловых электростанций. Расчет массовых выбросов твердых частиц, диоксида серы, оксида углерода, оксидов азота. Погрешности расчетных методик.

Индикаторный метод. Основан на использовании селективных индикаторных элементов (колористических трубок), изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ЗВ в отбираемой пробе газа. Метод применяют для экспресс-анализа и предварительной оценки концентрации ЗВ в ИЗА.

Для повышения эффективности контроля ИЗА используют газоопределители колориметрического типа и индикаторные трубки, основанные на химических реакциях определяемых компонентов с

нанесенными на твердый сорбент реагентами, в результате которых образуются окрашенные продукты.

Если для контроля содержания примесей в атмосфере создано много рецептов индикаторных масс на широкий класс ЗВ: CO, CO₂, H₂S, (NO+NO₂), CH₂O и т.д., то приборы на основе ИТ для контроля ИЗА разработаны лишь на ограниченное число ЗВ. К ним относятся приборы ГХ-4 с ИТ ТИСО-0,2 и ГХСО-5 с ИТ ТИСО-5, определяющие концентрацию CO в диапазоне 0,25-62500 мг/м³ (0,005-5% объема).

Прибор ГХПВ-1 SO₂-10 с ИТ ТИ-SO₂-10 определяет концентрацию SO₂ в отходящих газах предприятий в диапазоне 0,5-10,0 г/м³. Прибор ГХПВ-1 NO_x-1 определяет концентрацию NO+NO₂ в пересчете на NO₂ в диапазоне 0,1-1,0 г/м³.

Разработаны ИТ для определения NH₃ и H₂S. Диапазон измеряемых концентраций NH₃ 0,02-1,0 г/м³, H₂S - 0,01-1,5 г/м³. Комплекты ИТ выпускаются НПК "Экотест" с маркой ГХПВ-2. Приборы аттестованы с погрешностью 25%.

Все ИТ конструктивно унифицированы и могут использоваться с аспиратором сильфонного типа АМ-5. Необходимый для определения измеряемого компонента объем пробы меняют от 100 до 1000 см³ в зависимости от применяемой индикаторной трубки и концентрации загрязняющего вещества.

Необходимое для анализа время колеблется от 15 с до 4 мин и зависит от объема пробы и плотности набивки индикаторной массы.

В соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78, все индикаторные средства имеют основную приведенную погрешность не более 25%.

Диапазон температур анализируемого газа на входе в индикаторные трубки 0-35 °С.

Требования к влажности анализируемой газовой смеси менее жесткие, однако капельно-жидкая фаза должна отсутствовать.

Расчетный метод. Основан на определении массовых выбросов ЗВ по данным о составе исходного сырья и топлива, технологическом режиме и т.п.

Метод применяют для предварительной оценки и при невозможности или экономической нецелесообразности прямых измерений.

ТЕМА 6. КОНТРОЛЬ ГАЗООЧИСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Аннотация: *Типы газоочистного оборудования: инерционные пылеуловители, фильтры, электрофильтры, мокрые пылеуловители. Контроль ГОУ с применением газоанализаторов промышленных выбросов. Контроль ГОУ с применением газоанализаторов микроконцентраций. Контроль с переключением коэффициента разбавления. Основные методы снижения промышленных выбросов: аэрозольных частиц, диоксида серы, оксидов азота, оксида углерода, углеводородов.*

Промышленность серийно выпускает широкую номенклатуру различных типов газоочистных установок (ГОУ, рис. 1):

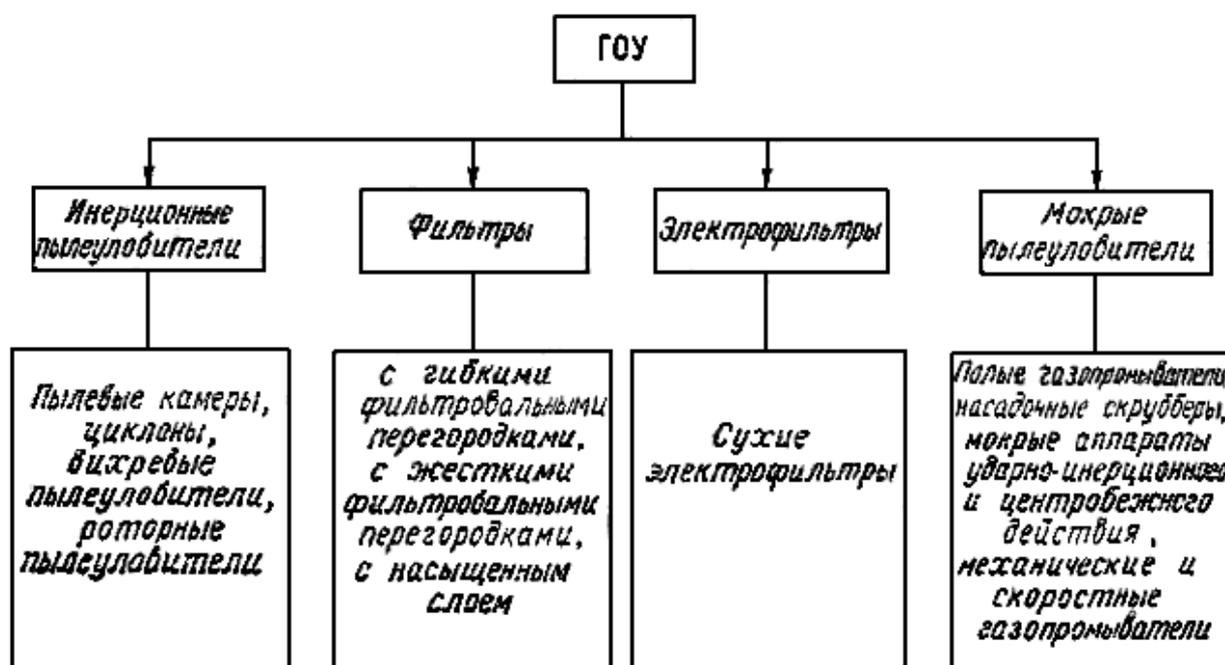


Рис. 1. Типы ГОУ

Инерционные пылеуловители. Простейшим методом удаления твердых частиц из газопылевого потока является их осаждение под действием силы тяжести. На этом принципе работают все аппараты сухого инерционного обеспыливания газов: пылесадительные камеры, жалюзийные аппараты, циклоны различных модификаций, дымососы-пылеуловители и др. Из всей разновидности инерционных аппаратов наиболее распространены циклоны. Применение пылесадительных камер и простейших по конструкции пылеуловителей инерционного типа оправдано лишь для предварительной очистки газов от частиц размером более 100 мкм.

Фильтры. В зависимости от назначения фильтровальные аппараты для улавливания твердых аэрозолей принято делить на фильтры для очистки атмосферного воздуха и фильтры для очистки технологических газов и аспирационного воздуха. В фильтрах для технологических газов и аспирационного воздуха можно очищать агрессивные, взрывоопасные и высокотемпературные газы с концентрацией пыли 60 г/м³ и более. Иногда фильтровальные аппараты используют не только для улавливания пылей, но и для химической очистки газов.

Общепромышленные фильтры предназначены для улавливания нетоксичных и невзрывоопасных пылей при температуре газов не более 140 °С. В зависимости от типа фильтровальных перегородок аппараты принято делить на фильтры с гибкими и жесткими фильтровальными перегородками и насыпным слоем.

Электрофильтры являются универсальными аппаратами для очистки промышленных газов от твердых и жидких частиц. К преимуществам электрофильтров относятся: высокая очистка, достигающая 99%; низкие энергетические затраты на улавливание частиц; возможность улавливания частиц размером 100-0,1 мкм и менее, при этом концентрация взвешенных частиц в газах может колебаться от долей грамма до 50 г/м³ и более, а их температура может превышать 500 °С.

Электрофилтры широко применяют почти во всех отраслях народного хозяйства: теплоэнергетике, черной и цветной металлургии, химии и нефтехимии, в строительной индустрии, при производстве удобрений и утилизации бытовых отходов, в атомной промышленности и др. Электрофилтры не применяют, если очищаемый газ является взрывоопасной смесью, так как при работе электрофилтра неизбежно возникают искровые разряды.

По конструкции осадительных электродов разделяют пластинчатые и трубчатые электрофилтры. По виду улавливаемых частиц и способу их удаления с электродов разделяют сухие и мокрые электрофилтры.

Мокрые пылеуловители. Целесообразность использования мокрых аппаратов газоочистки обычно определяется не только задачами очистки газов от пыли, но и необходимостью одновременного охлаждения и осушки (или увлажнения) газов, улавливании туманов и брызг, абсорбции газовых примесей и др. В мокрых пылеуловителях в качестве орошающей жидкости чаще всего применяют воду; при совместном пылеулавливании и химической очистке газов выбор орошающей жидкости (абсорбента) обуславливается процессом абсорбции.

Мокрые пылеуловители разделяют на группы в зависимости от поверхности контакта или по способу действия.

Основной величиной, характеризующей работу газоочистных установок (ГОУ) в промышленных условиях, является степень очистки воздуха, которую определяют по одному из следующих соотношений:

$$\eta = \frac{M_2}{M_1} = \frac{M_1 - M_3}{M_1} = \frac{M_2}{M_2 + M_3} = \frac{C_{\text{вх}} Q_1 - C_{\text{вых}} Q_3}{C_{\text{вх}} Q_1}$$

где $M_1 - M_3$ массы химического вещества или частиц пыли, содержащихся в газе до поступления в аппарат, уловленных в аппарате и содержащихся в очищенном воздухе после выхода из аппарата соответственно, кг;

$C_{\text{вх}}$ и $C_{\text{вых}}$ - средние концентрации вещества или частиц пыли в воздухе на входе в аппарат и на выходе из него соответственно, г/м³;

Q_1 и Q_3 - объемные расходы воздуха, поступившего в аппарат и вышедшего из него, приведенные к нормальным условиям, м³/ч.

Иногда для определения эффективности работы аппаратов применяют упрощенное соотношение:

$$\eta = 1 - C_{\text{ВЫХ}} / C_{\text{ВХ}}$$

справедливое только при одинаковых объемных расходах воздуха на входе и выходе из аппарата.

Все значения величин, входящих в вышеуказанные соотношения, следует определять одновременно.

Для контроля ГОУ необходимо знать характеристики пылегазовых потоков до и после прохождения через каждый аппарат в отдельности и всей газоочистки в целом.

Характеристика пылегазовых потоков включает в себя следующие показатели:

- количество газа на входе и выходе из ГОУ, м³/ч;
- температура газа на входе и выходе, °С;
- влажность газа до и после очистки, г/м³;
- давление или разрежение газов по всему газовому тракту, Па;
- запыленность газа на входе и выходе из ГОУ, г/м³;
- дисперсный состав пыли на входе и выходе из ГОУ.

Контроль ГОУ с использованием инструментальных методов в зависимости от типа газоанализаторов осуществляют в двух вариантах:

- 1) с применением газоанализаторов промышленных выбросов;
- 2) с применением газоанализаторов микроконцентраций.

Учебное издание

Никтин Олег Владимирович

**КОНТРОЛЬ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**

Подписано в печать

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28