



УДК 628.17.175

Е.Г. Чикляев – аспирант

О.Р. Каратаев – кандидат технических наук, доцент

Е.С. Перикова – кандидат технических наук, доцент

Тел.: 89047666221, e-mail: elena_perikova@inbox.ru

В.Ф. Новиков – доктор химических наук, профессор

Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

А.В. Танеева – кандидат химических наук, доцент

Тел.: 89503258555, e-mail: sun-2007@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

АННОТАЦИЯ

Проведена оценка степени загрязнения воздушной среды Казанского домостроительного комбината с использованием газохроматографического и линейно-колористического метода анализа. В ходе анализа была найдена зависимость концентрации загрязняющих веществ различной химической природы от объема производственных помещений и наличия в них различных энергетических установок. Установлены причины, по которым концентрация загрязняющих веществ в воздушной среде промышленного предприятия превышает нормы ПДК.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: хроматография, индикаторная трубка, загрязнение, линейно-колористический метод.

E.G. Chiklyayev – post-graduate student

O.R. Karataev – candidate of technical sciences, associate professor

E.S. Perikova – candidate of technical sciences, associate professor

Тел.: 89047666221, e-mail: elena_perikova@inbox.ru

V.F. Novikov – doctor of chemical sciences, professor

Kazan State Power-Engineering University (KSPEU)

A.V. Taneeva – candidate of chemical sciences, associate professor

Тел.: 89503258555, e-mail: sun-2007@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

ECOLOGICAL SAFETY PROBLEMS OF AIR ENVIRONMENT OF THE INDUSTRIAL ENTERPRISES

ABSTRACT

The estimation of the contamination level of air at the Kazan building construction complex was made using gas chromatography and linear-dyeing method of analysis. In the course of analysis the dependence of concentration of pollutants of various chemical natures on the size of workshops and the presence of various energetic installations was found. The reasons have been set why the content of the air pollutants of an industrial enterprise exceed the MPC standards.

KEYWORDS: chromatography, display tube, pollution, linear-colored method.

Как известно, основными объектами, загрязняющими окружающую среду, являются предприятия химии, нефтехимии, машиностроения, нефтяной промышленности, энергетики, транспорта и др. При этом техногенная нагрузка на окружающую среду в городе Казани по многим показателям выше, чем в других городах Республики Татарстан [1].

К одним из основных загрязнителей воздушного бассейна города Казани и Республики Татарстан

относится теплоэнергетический комплекс, в который входит 22 предприятия ОАО «Татэнерго» и 35 предприятий объектов «Таткомунэнерго», которые выбрасывают в окружающую среду большое количество вредных химических веществ.

Предприятия строительного комплекса, как правило, располагаются на промышленных площадках, расположенных в городской черте. Они специализируются на выпуске крупнопанельных



изделий, которые используются на строительстве объектов жилого и производственного назначения. В состав предприятия обычно входят цеха, потребляющие значительное количество энергоресурсов, такие как: производство бетонных смесей и арматурных изделий, формовочные, ремонтно-механические и транспортные цеха, а также котельные, работающие на жидком, твердом или газообразном топливе.

Предприятия строительного комплекса выбрасывают в окружающую среду относительно небольшое количество загрязняющих веществ. Однако, если учесть тот факт, что количество таких предприятий достаточно велико и располагаются они в густо населенных районах городов и рабочих поселках, становится актуальной проблема обеспечения экологической безопасности районов, подверженных влиянию таких объектов [2]. Загрязняющие вещества, попадающие в атмосферный воздух г. Казани из технологических установок предприятий строительного комплекса, за счет трансграничного переноса могут перемещаться на большие расстояния, при этом под воздействием различных факторов они могут трансформироваться с образованием более токсичных соединений, чем исходные [3]. При этом существует риск возникновения заболеваний организма человека, связанных с экологическим фактором [4].

В выбросах промышленных предприятий строительного комплекса содержится большое число различных вредных примесей как неорганической, так и органической природы. При сжигании газообразного топлива, которое в настоящее время используется в котельных цехах, в основном выбрасываются оксиды азота. Однако при нарушении режима горения топлива в атмосферу могут попадать и ароматические углеводороды, часть которых относится к канцерогенно-активным веществам [5].

Для получения информации о качественном и количественном составе органических и неорганических химических веществ, загрязняющих воздушную среду, необходимо осуществлять регулярный контроль за их концентрацией [6], так как в результате антропогенной деятельности в окружающую среду ежегодно поступают токсичные вещества, которые приводят к ухудшению экологических условий жизнедеятельности живых организмов, нанося ущерб здоровью человека. Организация и проведение наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха в городах на региональном и фоновом уровнях, методики химического анализа концентрации вредных веществ в воздушной среде, методы сбора, обработки и статистического анализа результатов наблюдений регламентируются рядом нормативных документов [7-14]. С целью оценки экологического состояния воздушной среды нами были проведены исследования по определению содержания химических веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух от технологических установок Казанского домостроительного комбината.

Для решения этой задачи нами в соответствии с методическими рекомендациями, опубликованными в литературе [10-14], были отобраны пробы воздуха в стеклянные газовые пипетки объемом 250 мм с помощью электрического аспиратора путем прокачивания воздуха в течение 5 минут со скоростью 2 мл/мин. После прокачки аспиратор отключали и перекрывали оба зажима на концах газовой пипетки. В процессе отбора пробы проводили измерение температуры окружающей среды и атмосферного давления с целью введения поправочных коэффициентов в формулу расчета массовой концентрации. Непосредственно перед проведением анализа газовые пипетки с анализируемыми пробами предварительно выдерживали в помещении лаборатории до комнатной температуры.

Экспериментальную часть работы проводили на газовом хроматографе Кристалллюкс-4000М, оборудованном катарометром и пламенно-ионизационным детектором, насадочными колонками, заполненными слабополярными сорбентами и приспособлением для дозирования пробы, состоящим из крана-дозатора и адсорбционного патрона, позволяющего улавливать примеси кислородосодержащих соединений и пропускать алкилароматические углеводороды. В качестве адсорбционного патрона применяли стеклянную трубку, заполненную хлорноокислым магнием, который улавливает кислородосодержащие соединения, затрудняющие анализ алкилароматических углеводородов, в результате «наложения» хроматографических пиков. При этом хроматографические пики бензола, толуола, ксилолов, α -метилстирола выходят симметричными, пригодными для количественной интерпретации.

Для определения ароматических углеводородов пробу воздуха вытесняли в дозирочную петлю крана-дозатора газового хроматографа через фильтрующий патрон с хлорноокислым магнием, который улавливает кислородосодержащие соединения.

Дозировку пробы в хроматограф осуществляли краном-дозатором не менее трех раз. При этом кран-дозатор переводили в положение «отбор» пробы, подсоединяли к нему газовую пипетку и вытесняли пробу объемом 1 мл в дозирочную петлю газового хроматографа. Вытеснение пробы из пипеток проводили насыщенным раствором хлористого натрия, в котором ароматические углеводороды не растворяются, что исключает их потери на стадии пробоподготовки. После этого газовую пипетку отсоединяли от крана-дозатора для выравнивания в нем давления и через 1-2 сек. переводили кран-дозатор в положение «анализ».

Анализ проводили в соответствии с методикой, применяемой для государственного экологического мониторинга окружающей природной среды [11].

Разделение проводили на сорбенте, приготовленном на основе твердого носителя



Цветохром фракции 0,14-0,25 мм, который предварительно обрабатывали соляной кислотой в течение трех часов. После обработки Цветохром отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. На обработанный таким образом твердый носитель наносили неподвижную жидкую фазу – нитрилтрипропионитрил в количестве 10 % от его массы. Нитрилтрипропионитрил растворяли в растворителе и заливали в колбу с твердым носителем, выдерживали в течение одного часа и при осторожном перемешивании нагревали на водяной бане до получения сыпучей однородной массы. Полученный таким образом сорбент загружали в хроматографическую колонку, подсоединяли её к хроматографу и проводили кондиционирование при температуре 100 °С в течение пяти часов.

В качестве газа-носителя использовали воздух, который предварительно пропускали через каталитический реактор, в котором происходил процесс его очистки от органических примесей. Колонку с сорбентом подключали к пламенно-ионизационному детектору хроматографа.

Градуировку детектора хроматографической аппаратуры проводили по бензолу (аттестованная газовая смесь бензол в азоте) измеряли концентрации от 0,2 до 100 мг/м³. Градуировку проводили методом абсолютной калибровки путем использования серии аттестованных газовых смесей бензола в азоте с различными концентрациями.

При анализе градуировочных смесей проверяли выполнение следующего условия:

$$\frac{S_{i \max} - S_{i \min}}{\bar{S}_i} \cdot 100 \% \leq 10 \% ,$$

где $S_{i \max}$ – максимальная площадь хроматографического пика, мм²; $S_{i \min}$ – минимальная площадь хроматографического пика, мм²; \bar{S}_i – среднее арифметическое площадей пиков, мм².

Приведенное значение площадей ($S_{пр}$) пика бензола в i -ой смеси рассчитывали по формуле:

$$S_{пр} = \bar{S}_i \cdot M ,$$

где M – масштаб ослабления выходного сигнала детектора.

Массовую концентрацию бензола вычисляли по формуле:

$$\bar{X}_B = S_{впр} \cdot A \cdot k \cdot z \cdot f ,$$

где K – градуировочный коэффициент, мг/м³·мм²; A – коэффициент относительной чувствительности, равны для бензола 0,81; z – поправочный коэффициент, который учитывает различия в атмосферном давлении при анализе и градуировке:

$$z = \frac{P_{сп}}{P_a} ,$$

где $P_{сп}$ и P_a – атмосферное давление при градуировке и при анализе, кПа; f – коэффициент, учитывающий поправку массовой концентрации к температуре, который берется из справочных данных [12].

Обработку полученных экспериментальных данных проводили на разработанной компьютерной программе, в которую заложены формулы расчета массовой концентрации приоритетных загрязнителей окружающей среды. Формирование сигнала производили через интерфейс сопряжения компьютер-хроматограф, где детектор и является исполнительным механизмом.

В соответствии с рис. 1 газовый хроматограф подключали к последовательному интерфейсу (com-порту) компьютера, который передает результаты анализа индивидуального состава анализируемой смеси в компьютерную программу. Вначале данные от хроматографа поступали в часть программы, где осуществляли управление аппаратурой, контролировали его техническое состояние в реальном режиме времени, проводили обработку полученных хроматограмм с возможностью вывода их на печать. Аналитические сигналы хроматографа обрабатывали в соответствии с базой данных хроматографической части программы, в которой находятся значения характеристик удерживания определенных веществ при использовании различных сорбентов и сорбатов, а также их физико-химические характеристики.

Компьютерная программа по результатам анализа проводила сравнение полученных экспериментальных данных с нормируемыми характеристиками в соответствии с базой данных. В случае отклонения полученных значений от нормируемых показателей формируется сигнал на исполнительный механизм, величина которого определяется базой данных компьютерной программы.

Аналитический сигнал, сформированный компьютерной программой, перед поступлением на исполнительный механизм преобразовывается и усиливается, после чего газовый хроматограф проводит измерение концентрации ароматических углеводородов. Впоследствии через определенный промежуток времени проводится проверочный анализ произведенных ранее измерений концентраций. Если отклонение не будет обнаружено, то программа оставляет все без изменений и сигнал не формируется.

Таким образом, по результатам газохроматографического анализа состава загрязняющих веществ в воздушной среде полученные результаты сравнивали со значением базы данных по ПДК для определяемых компонентов в компьютерной программе. Формирование сигнала на

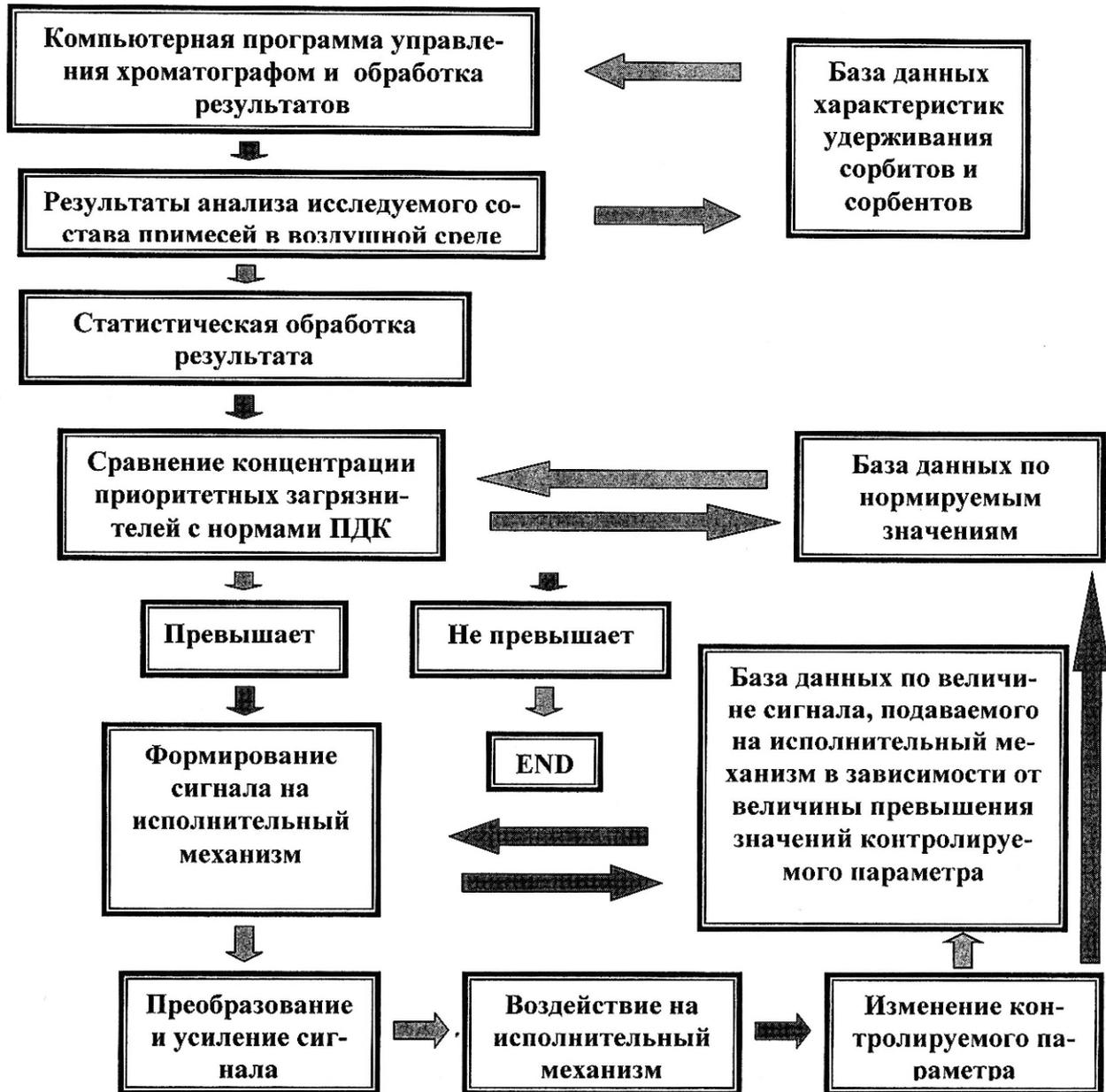


Рис. 1. Алгоритм компьютерной программы анализа приоритетных загрязнителей воздушной среды промышленных предприятий методом газовой хроматографии

исполнительный механизм происходило в соответствии с базой данных, в которой записаны зависимости величин превышений ПДК в воздушной среде предприятий. В случае загрязнения производственных помещений регулирование и контроль качества воздуха проводили путем изменения кратности воздухообмена с окружающей средой и её температурой.

Для проведения предварительного экспресс-анализа воздушной среды в работе применяли линейно-колористический метод анализа, основанный на изменении цвета сорбента, помещенного в индикаторную трубку. Эта тест-система представляет собой автономное средство однократного использования,

которое позволяет проводить определение загрязняющих веществ в атмосферном воздухе в экспресс-режиме [13-17].

В этом случае хроматографические процессы, протекающие в индикаторной трубке при пропускании пробы анализируемого воздуха, протекают на границе раздела фаз. При этом разделяемые компоненты содержатся в газовой фазе, а "проявление" происходит в результате колористической реакции уже на первом этапе хроматографического процесса. Длина изменившего окраску столбика зависит не только от скорости химической реакции, но также и от скорости диффузии газа через слой продуктов реакции к свежей поверхности реактива, то есть от условий протекания



химической реакции и от свойств реактива, находящегося в индикаторной трубке. Концентрацию в исследуемой смеси определяли как:

$$C_{изм} = (C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n) / n,$$

где $C_{изм}$ – среднее арифметическое n -результатов измерения, мг/м³; $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ – результат измерения концентрации газа индикаторными трубками, n – количество измерений.

Для повышения точности определения концентрации анализируемого вещества полученные экспериментальные значения корректировали с учетом атмосферного давления воздушной среды.

С этой целью использовали уравнение связи:

$$C_{прив} = C_p \cdot K_p,$$

где $C_{прив}$ – значение концентрации анализируемого вещества в пробе, приведенное к условиям измерений, при которых выполнена градуировка индикаторных трубок (20 °С, 101,3 кПа); C_p – полученное значение концентрации диоксида серы; K_p – поправочный коэффициент на атмосферное давление:

$$K_p = P_{см} / P_p,$$

где $P_{см}$ – давление атмосферного воздуха, при котором выполнена градуировка ($P_{см} = 101,3$ кПа); P_p – атмосферное давление в момент проведения измерения, кПа.

В результате такого комплексного анализа в воздушной среде Казанского домостроительного комбината были найдены: диоксид азота, диоксид серы, диоксид углерода, изо-пентан, формальдегид и бензол, концентрации которых в некоторых производственных помещениях превышали норму ПДК для рабочей зоны.

Полученные результаты вполне согласуются с литературными данными [18], где было проведено исследование процессов горения газообразного топлива в теплотехнических установках Казанского домостроительного комбината и установлено существенное загрязнение окружающей среды газообразными продуктами горения.

На рис. 2. приведена зависимость концентрации различных загрязняющих веществ от места отбора пробы (ремонтно-механический цех, котельная).

Как видно из рисунка, для котельной содержание бензола и диоксида серы более чем в два раза превышает норму ПДК, что свидетельствует о неоптимальной работе котельной установки и требует проведения дополнительных исследований по оптимизации процесса горения в котлах, работающих на газообразном топливе.

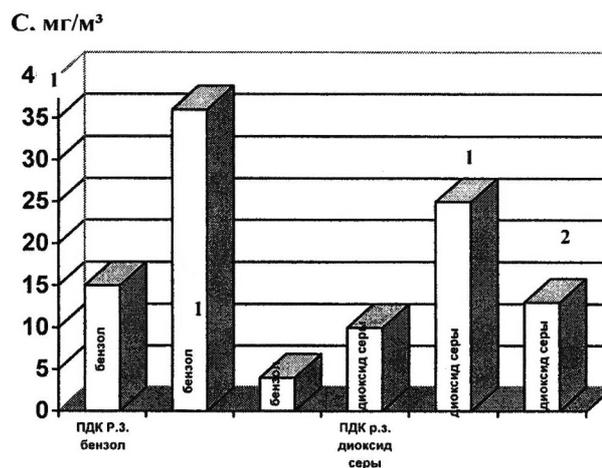


Рис. 2. Концентрации приоритетных загрязнителей воздушной среды Казанского домостроительного комбината:

$ПДК_{р.з.}$ – предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в рабочей зоне; 1 – котельная; 2 – ремонтно-механический цех

Для ремонтно-механического цеха содержание бензола не превышало нормы ПДК, что очевидно определяет его миграцию из котельной установки в результате инфильтрации через дверные и оконные проемы. Концентрация бензола в котельной превышает нормы ПДК более чем в два раза.

Выводы

С использованием газохроматографического и линейно-колористического метода проведен анализ экологического состояния Казанского домостроительного комбината и установлено, что концентрация бензола и диоксида серы в воздушной среде превышает нормы ПДК.

Литература

- Петров Б.Г. Экологическая безопасность Республики Татарстан // Безопасность жизнедеятельности, 2005, № 7. – С. 3-9.
- Гиззатуллин А.Р. Совершенствование методов и приборов контроля природной среды в зоне влияния предприятий строительной индустрии // Автореф. канд. дисс. – Казань, 2005. – 16 с.
- Мальшева А.Г. Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде // Гигиена и санитария, 1997, № 3. – С. 5-9.
- Киселев А.В., Фридман К.Б. Оценка риска здоровью. Подходы к использованию в медико-экологических исследованиях и практике управления качеством окружающей среды. – СПб., 1997. – 103 с.
- Салова Т.Ю., Громова Н.Ю., Шкрабак В.С., Курмашев Г.А. Основы экологии. Аудит и экспертиза техники и экологии. – СПб. – М. – Краснодар, 2004. – 335 с.
- Лейте В. Определение загрязнений воздуха в



- атмосфере и на рабочем месте / Пер. с нем. А.Ф. Дашкевича, под ред. П.А. Коузова. – Л.: Химия, 1980. – 342 с.
7. ГОСТ Р 50820-95 «Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газовых потоков».
 8. ПНД Ф 12.1.1-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий».
 9. Лурье А.А. Хроматографические материалы. – М.: Изд-во «Химия», 1978. – 438 с.
 10. ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны при установившемся технологическом режиме работы обследуемого источника выделения загрязняющих веществ в атмосферу».
 11. ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 «Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций предельных углеводородов C_2-C_5 (суммарно), непредельных углеводородов C_3-C_{10} (суммарно) и ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилола, стирола) при их совместном присутствии в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии».
 12. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
 13. ГОСТ Р 51712-2001. «Трубки индикаторные. Общие технические условия».
 14. ГОСТ Р 51945-2002. «Аспираторы. Общие технические условия».
 15. ГОСТ 12.1.014-84 «Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентрации вредных веществ индикаторными трубками».
 16. Трубки индикаторные технические модели ТИ - [ИК-К]. Технические условия. КРМФ. 415522.003 ТУ. – СПб.: ЗАО «Крисмас+».
 17. МИ 2606-200 Концентрация вредных веществ в воздухе, в атмосфере и выбросах в атмосферу. Методика выполнения измерений с использованием газоопределителей химических и трубок индикаторных. ГХ-Е. УНИМ. – Екатеринбург, 2000.
 18. Александров Ю.Б., Танеева А.В., Новиков В.Ф. Методы исследования процесса горения газообразного топлива в теплоэнергетических установках // Известия вузов. Проблемы энергетики, 2006, № 9. – С. 23-32.
 19. Александров Ю.Б. Совершенствование методов анализа индивидуального состава газообразного топлива и продуктов его горения на основе компьютерно-хроматографического модуля // Автореф. канд. дисс. – Казань: КГУ, 2007. – 24 с.