



УДК 34

А.С. Курников, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, академик Российской академии транспорта ФГБОУ ВО «ВГУВТ»

Д.Е. Шляхтин, аспирант 3 курса ФГБОУ ВО «ВГУВТ»

603951, Нижний Новгород, ул. Нестерова, 5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЧИЩЕННЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ДЕЗИНФЕКТАНТА

Ключевые слова: выпускные газы, балластная вода, система очистки балластной воды

В данной статье рассматривается процесс растворенности газов в воде. Показано содержание вредных примесей в выпускных газах. Данные исследования предназначены для применения очистки балластной воды.

При работе СЭУ выбрасывают в атмосферу выпускные газы главных двигателей и котлов, токсичность которых определяется сортом топлива и условиями его сгорания. Выпускные газы способствуют задымлению атмосферы: черный цвет, который им придают сажа и зола. Дымление, кроме загрязнения биосферы, также ухудшает видимость [1].

В продуктах неполного сгорания топлива - выпускных газах - основными вредными (токсичными) веществами являются сажа, зола, окись углерода, углеводороды и альдегиды.

Основными «поставщиками» загрязнений атмосферы являются судовые главные и вспомогательные дизели и котлы. В выпускных газах СЭУ обнаруживается около 200 компонентов. По характеру воздействия на организм человека, химической структуре и свойствам основные компоненты делятся на семь основных групп:

- 1) нетоксичные вещества — азот N_2 , кислород O_2 , водород H_2 , водяной пар H_2O , а также углекислый газ CO_2 ;
- 2) окись углерода CO ;
- 3) окислы NO_x ;
- 4) углеводороды C_nH_m ;
- 5) альдегиды (формальдегид и акролеин);
- 6) сажа (характеризует дымность);
- 7) бенз(а)пирен.

В состав выпускных газов при использовании сернистого топлива входят также: сернистый ангидрид SO_2 и сероводород H_2S , которые при определенных условиях образуют сернистую и серную кислоты.

К первой разновидности токсичных компонентов относят вещества, образующиеся при сгорании традиционного углеводородного топлива — продукты его частичного окисления и разложения: CO , углеводороды различного химического состава и строения и сажу. Ряд углеводородов образуют также пары несгоревшего топлива, наличие которого в отработавших газах не связано непосредственно с процессом окисления топлива.

Вторую разновидность токсичных веществ представляют окислы азота NO_x , образующиеся в процессе сгорания независимо от вида и свойств применяемого топлива.

К наиболее токсичным компонентам в выпускных газах СЭУ относятся окислы азота и сажа. Главная опасность сажи заключается в возможности переносить канцерогенные вещества типа бенз(а)пирена и др.

Четыре компонента N_2 , O_2 , H_2O и CO_2 составляют (99...99,9)% объема газа, на остальные (0,1...1,0)% объема приходятся примеси, которые не представляют интереса с технической точки зрения, но являются вредными для окружающей среды.

Количество вредных выбросов в выпускных газах СЭУ зависит от многих причин, главными из которых можно отметить следующие: обеспечение полноты сгорания топлива; качество топлива; наличие различных присадок; конструктивные особенности СЭУ; температурный режим; смесеобразование топлива; применение водо-топливных эмульсий; уровень обслуживания; режим эксплуатации.

Таблица 1.1

Состав и количество отработавших газов при различных режимах работы дизелей

Режим работы	Окись углерода, %	Углеводороды, %	Окислы азота, $м^3/м^3 \cdot 10^{-6}$	Формальдегид, $м^3/м^3 \cdot 10^{-6}$
Малый ход	0,0	0,055	68	17
Средний ход	0,05	0,021	856	37
Полный ход	0,0	0,015	178	9
Маневры	0,0	0,038	9	70

Растворенные в воде газы можно разделить на две категории [2]:

а) химически взаимодействующие как с водой, так и с некоторыми присутствующими в ней веществами — аммиак, углекислота;

б) химически не взаимодействующие с водой и содержащимися в ней примесями — азот, водород, кислород.

Растворимость химически не взаимодействующих газов определяется законом Генри:

$$q_i = a_r \times p_i$$

где i — индекс газа; a_r — коэффициент абсорбции; p_i — парциальное давление рассматриваемого газа над жидкостью.

Значение p_i если оно неизвестно, можно определить из уравнения Менделеева — Клапейрона для идеальных газов, считая на 1 кг воздуха

$$p_i = \frac{C_i \times R \times T}{M_i \times \vartheta_i}$$

где C_i — концентрация рассматриваемого газа, г/кг воздуха; ϑ_i — удельный объем газа, л/кг; R — газовая постоянная, равная для данного случая $0,082 \text{ л} \times \text{атм}/(\text{моль} \times \text{К})$; M_i — молекулярная масса данного газа, г/моль; T — абсолютная температура, К.

Отсюда

$$q_i = a_i \times \frac{C_i \times R \times T}{M_i \times \vartheta_i}$$

Коэффициент распределения K_p в состоянии равновесия равен:

$$K_p = \frac{C_i \times 10^3}{q_i} = \frac{M_i \times \vartheta_i \times 10^3}{a_i \times R \times T}$$

Углекислый газ является бесцветным газом, имеющим кислый запах и вкус, растворимым в воде веществом. Если его как следует охладить, то образуется

снегообразная масса, называемая сухим льдом (фотография ниже), которая сублимирует при температуре -78°C .

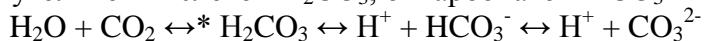
Является одним из продуктов гниения или горения любого органического вещества. Растворяется в воде только при температуре 15°C и только в том случае, если отношение вода: углекислый газ равно 1:1. Плотность углекислого газа может быть разной, но в стандартных условиях она равняется $1,976 \text{ кг/м}^3$. Это, если он находится в газообразном виде, а в других состояниях (жидком/газообразном) значения плотности тоже будут другими. Данное вещество является кислотным оксидом, его добавление в воду приводит к получению угольной кислоты. Если соединить углекислый газ с любой щелочью, то в результате последующей реакции образуются карбонаты и гидрокарбонаты. Этот оксид не может поддерживать горение, кроме некоторых исключений. Это активные металлы, и при реакции такого вида они забирают у него кислород [3].

Способ рекарбонизации воды основан на повышении содержания в воде свободной углекислоты с целью предотвращения распада бикарбоната кальция. В качестве источника углекислоты используются дымовые газы — продукты сжигания топлива. Парциальное давление CO_2 в дымовых газах в зависимости от вида сжигаемого топлива и избытка воздуха при его горении составляет $0,01—0,02 \text{ МН/м}^2$ [4].

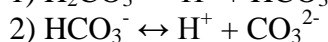
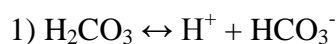
В большинстве случаев дымовые газы содержат сернистый ангидрид, который, необратимо поглощаясь водой, понижает карбонатную жесткость воды. Свободная углекислота, растворенная в циркулирующей воде, практически полностью удаляется в охладителе, поэтому необходимы непрерывное восполнение потерь CO_2 , и обработки дымовыми газами всей циркулирующей воды. При этом карбонатная жесткость не должна превышать допустимой величины.

В ряде случаев для обработки оборотной воды могут быть использованы отходы производства. Например, для предотвращения карбонатных отложений в системе оборотного водоснабжения установки очистки доменного газа применяется обработка оборотной воды углекислотой, содержащейся в дымовых газах, образующихся после сжигания доменного газа в воздухонагревателях или в котельных установках. В результате такой обработки (рекарбонизации) в газоочистных аппаратах, трубопроводах, насосах и градирнях интенсивных карбонатных отложений не наблюдается [5].

С точки зрения химической кинетики процесс растворения углекислого газа в воде достаточно сложен. Когда CO_2 растворяется в воде, то устанавливается равновесие между угольной кислотой H_2CO_3 , бикарбонатом HCO_3^- и карбонатом CO_3^{2-} .



Расчёт константы ионизации в данном случае проводится по нижеследующей схеме:



Константа первой стадии ионизации равна $\text{pK}_{a1} = 4,4 \times 10^{-7}$,

Константа второй стадии ионизации равна $\text{pK}_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$,

Поскольку в растворе угольной кислоты обе стадии ионизации находятся в состоянии равновесия, можно скомбинировать первую и вторую константы ионизации pK_{a1} и pK_{a2} , умножив их:

$$\text{pK}_{a1} \times \text{pK}_{a2} = 4,4 \times 10^{-7} \times 5,6 \times 10^{-11} = 2,46 \times 10^{-17}$$

Баланс между углекислым газом, бикарбонатом и карбонатом зависит от pH: здесь действует принцип Ле Шателье - наличие в растворе ионов водорода сдвигает щелочную реакцию среды и кислую сторону (pH до 5,5). И наоборот, удаление протонов из системы смещает равновесие реакции влево, когда углекислый газ восполняется из карбоната и бикарбоната. Таким образом, при низком значении pH в системе преобладает углекислый газ, и фактически ни бикарбоната, ни карбоната не образуется, тогда как при нейтральном значении pH, бикарбонат доминирует над CO_2 и H_2CO_3 . И только при высоком pH, преобладает карбонат [6].

Когда CO₂ растворяется в воде, формируется равновесие между угольной кислотой (H₂CO₃), бикарбонатом HCO₃(-) и карбонатом CO₃(2-): [7]
$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow^* \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}(+) + \text{HCO}_3(-) \leftrightarrow \text{H}(+) + \text{CO}_3(2-)$$

На сегодняшний момент в производстве активно эксплуатируется основное коммерческое свойство углекислого газа — консервирующее (обеззараживающее, дезинфицирующее, антимикробное). Т.е. углекислый газ – это консервант, вещество, губительно действующее на живые микроорганизмы, присутствующие в воде, которая никогда не является стерильной, также как и водопроводная вода.

Углекислый газ изменяет водородный показатель (рН) продукта, определяющий характер химических и биологических процессов, происходящих в воде. В зависимости от величины рН меняется скорость биологических реакций, токсичность загрязняющих веществ и т. д. Для дистиллированной воды оптимальным считается уровень рН в диапазоне от 6,5 до 8,5, отклонение от которого может существенно отразиться на запахе, привкусе и внешнем виде воды да и на показателях безопасности в целом [8].

Список литературы:

- [1] Курников А.С. Совершенствование систем обеспечения обитаемости и повышения экологической безопасности судов на основе активированных окислительных технологий, Нижний Новгород - 2002.
- [2] Белан Ф.И. Водоподготовка (расчеты, примеры, задачи) М.: Энергия, 1980 - 256.
- [3] Syl [Электронный ресурс]// CO₂ свойства.- Режим доступа: <https://www.syl.ru/article/98447/uglekislyiy-gaz-svoystva-poluchenie-primenenie> (дата обращения: 15.05.2018).
- [4] Novostrojka [Электронный ресурс]// Обработка воды.- Режим доступа: <http://novostrojka.ru/content/view/2959/33/> (дата обращения: 15.05.2018).
- [5] Ecology [Электронный ресурс]// Рекарбонизация воды.- Режим доступа: <http://ru-ecology.info/pics/202700602880002/> (дата обращения: 15.05.2018).
- [6] O8ode [Электронный ресурс]// Растворимость газов воде.- Режим доступа: <http://www.o8ode.ru/article/learn/ugaz.htm> (дата обращения: 15.05.2018).
- [7] Aquamaniac [Электронный ресурс]// CO₂ в воде.- Режим доступа: <http://aquamaniac.ru/forum/viewtopic.php?f=53&t=409> (дата обращения: 15.05.2018).
- [8] Bckspc [Электронный ресурс]// Польза CO₂.- Режим доступа: <https://bckspc.com/zachem-gaziruyut-vodu-polza-co2-v-vode/> (дата обращения: 15.05.2018).

THE EXHAUST GASES

A. S. Kurnikov , D. E. Shlyakhtin

Key words: exhaust gases, ballast water, ballast water treatment system

This article discusses the process of gas solubility in water. The content of harmful impurities in the exhaust gases is shown. These studies are intended for the use of ballast water treatment.