

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Таранина Ольга Александровна



**ОБОСНОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ
ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВЫБРОСАХ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Волкодаева М.В.

Санкт-Петербург - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ПАУ.....	10
1.1 Разделение ПАУ между газовой и твердой фазой.....	10
1.2 Обзор методов отбора проб.....	13
1.3 Фильтры и их сравнение.....	19
1.4 Сорбенты и их сравнение.....	22
1.5 Использование оксида алюминия в качестве сорбента ПАУ.....	25
1.6 Подготовка сорбентов и экстракция отобранных образцов.....	28
1.7 Выводы по главе 1.....	30
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ	32
2.1 Определение качественного и количественного состава ПАУ.....	32
2.2 Исследование адсорбции ПАУ в динамических условиях.....	35
2.3 Исследование фазового разделения ПАУ в промышленных выбросах.....	37
2.4 Определение удельной поверхности и пористости оксида алюминия.....	40
2.5 Определение дисперсного состава оксида алюминия.....	41
2.6 Исследование спектра флуоресценции образцов.....	41
2.7 Исследование источников неопределенностей.....	42
2.8 Выводы по 2 главе.....	46
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ПАУ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ	47
3.1 Экспериментально-теоретическое обоснование применения оксида алюминия в качестве сорбента ПАУ.....	47
3.2 Теоретическое обоснование пробоотборного устройства.....	57
3.3 Схема отбора проб.....	61
3.4 Выводы по главе 3.....	64

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ	66
4.1 ПАУ в твердой и газовой фазах промышленных выбросов.....	66
4.2 Расчет коэффициента фазового разделения.....	71
4.3 Изучение динамики адсорбции ПАУ оксидом алюминия.....	74
4.4 Моделирование потоков в пробоотборном устройстве.....	88
4.5 Расчет расширенной неопределенности результатов измерений	97
4.6 Выводы по 4 главе.....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113
ПРИЛОЖЕНИЕ А Рентгенограммы образцов	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Выходные кривые.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ В Разброс экспериментальных данных.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Заключение о внедрении результатов диссертационного исследования.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Отбор проб является одним из важных этапов аналитического контроля загрязняющих веществ в промышленных выбросах техногенных объектов. Выбор метода пробоотбора может оказать решающее влияние на достоверность полученных результатов и привести к искажению результатов локального мониторинга выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями, который проводится с целью получения информации о влиянии источников загрязнения на окружающую среду и снижения негативного воздействия техногенных объектов на окружающую среду.

Одними из наиболее опасных веществ, образующихся при производствах топливно-энергетической, химической, нефтехимической, металлургической промышленности являются полиароматические углеводороды (ПАУ) [55, 64, 75]. ПАУ относятся к приоритетным стойким органическим загрязнителям. и повышенный интерес к данным веществам вызван их высокой токсичностью, мутагенными и канцерогенными свойствами [134]. Одним из источников поступления ПАУ в атмосферный воздух является алюминиевая промышленность. Данные вещества входят в состав возгонов каменноугольного пека (смолистых веществ), выделяющихся в процессах производства алюминия [11, 59, 104, 125]. Основными источниками поступления данных загрязняющих веществ в атмосферу при производстве алюминия являются аэрационные фонари и дымовые трубы корпусов электролиза, работающих с применением технологии Содерберг, а также дымовые трубы цехов производства анодной массы и обожженных анодов [10, 30].

О наличии ПАУ в газовой смеси принято судить, главным образом, по одному соединению – бенз(а)пирену, для которого установлен следующий гигиенический норматив: ПДК с.с. – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ [15, 117]. К настоящему времени большинство методик измерения концентрации ПАУ в промышленных выбросах, применяемых в РФ, разработаны с целью контроля концентрации только бенз(а)пирена. Существует несколько методик позволяющих проводить

измерения концентрации 16 приоритетных ПАУ (16 ПАУ рекомендованных для контроля в окружающей среде Агентством по защите окружающей среды США) в промышленных выбросах [62].

Для контроля концентрации смолистых веществ в промышленных выбросах алюминиевых заводов были разработаны методики измерения [57], позволяющие измерять суммарную концентрацию смолистых веществ без разложения пробы на отдельные ПАУ. При этом проведенные ранее исследования показывают, что количественный и качественный состав смолистых веществ меняется в зависимости от типа используемого пека, температуры технологического процесса и источника выделения [65, 84].

Значительный вклад в разработку методов пробоотбора ПАУ внесли такие зарубежные исследователи как A.J. Peters, D. Grosjean, K. Andersson, T. F. Bidleman, Lee J.J. Среди отечественных исследователей проблемой контроля смолистых веществ в отходящих газах производства алюминия и изучением сорбционных свойств оксида алюминия по отношению к смолистым веществам занимались сотрудники ЛОС ВАМИ: Г.И. Ильинская, В.Н. Белохвостова, В.С. Буркат, Ю.Б. Алексеев а также сотрудники Свердловского научно-исследовательского института гигиены труда и профзаболеваний, в частности А.И. Кузьминых. Изучением метода пробоотбора ПАУ с использованием оксида алюминия занимались П.П. Дикун, В.А. Корягин, К.В.Февелев, В.Ю. Безруких, а также Olav Vjorseth, Conrad Krohn, Svein Togersen, Per Einar Fjeldstad.

В связи с тем, что в последние годы возрастает интерес к дифференциации выбросов ПАУ в зависимости от источников с целью идентификации источников поступления полициклических ароматических углеводородов в объекты окружающей среды, то интерес к контролю приоритетных ПАУ в промышленных выбросах возрастает [109, 152, 140]. Поскольку ПАУ в отходящих газах разделяются между газовой и твердой фазой, данный факт необходимо учитывать при выборе метода контроля ПАУ в промышленных выбросах.

Объект исследования – экологический контроль выбросов полиароматических углеводородов.

Предмет исследования – аналитический метод контроля ПАУ в промышленных выбросах производства алюминия, основанный на адсорбционном методе отбора проб ПАУ.

Идея работы:

Теоретически обосновать, спроектировать, разработать и апробировать пробоотборное устройство для контроля концентрации ПАУ на различных источниках загрязнения атмосферы производства алюминия, основанное на применении оксида алюминия в качестве адсорбента, позволяющее контролировать концентрацию ПАУ, находящиеся в газообразном состоянии в промышленных выбросах, для обеспечения объективной и достоверной оценки промышленных выбросов ПАУ.

Цели и задачи

Разработка метода контроля ПАУ в промышленных выбросах различных источников загрязнения атмосферы алюминиевых заводов, отличающегося тем, что для контроля ПАУ, находящихся в газообразном состоянии применяется адсорбционный метод отбора проб на основе использования оксида алюминия.

В связи с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- Проанализировать существующие методы аналитического контроля ПАУ в выбросах техногенных объектов;
- Проанализировать существующие методики измерений концентрации ПАУ в промышленных выбросах;
- Изучить фазовое разделение ПАУ в выбросах алюминиевого производства;
- Исследовать процесс динамической сорбции для выбранного адсорбента в зависимости от режима отбора проб;
- Разработать пробоотборное устройство ПАУ.

Научная новизна

- С целью обоснования метода контроля ПАУ в промышленных выбросах выявлены закономерности разделения ПАУ между твердой и газовой фазой в зависимости от температуры газовой смеси на источниках загрязнения

атмосферы российских заводах по производству алюминия. Предложено использовать уравнение Ямасаки-Панкоу для определения коэффициента разделения ПАУ между твердой и газовой фазами в зависимости от температуры и концентрации взвешенных частиц в газовой смеси.

- Экспериментально определены значения динамической сорбции оксида алюминия по отношению к ПАУ, позволяющие использовать оксид алюминия в качестве адсорбента при контроле ПАУ на источниках загрязнения атмосферы производства алюминия при объемном расходе 15 л/мин в течении 20 мин.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Установлено, что для описания разделения ПАУ между твердой и газовой фазами в промышленных выбросах с учетом общей запыленности газовой смеси и температуры можно применять уравнение Ямасаки –Панкоу.

- Исследована сорбционная способность оксида алюминия относительно ПАУ при разных режимах отбора проб. Разработано пробоотборное устройство для контроля ПАУ в промышленных выбросах. Результаты работы являются основой методики измерения концентрации ПАУ в промышленных выбросах производства алюминия.

Методология и методы исследований

В ходе работы были проведены теоретические и экспериментальные исследования. Решение поставленных задач выполнялось с использованием методов химического анализа: высокоэффективной жидкостной хроматографии и флуоресцентной спектрометрии; метода математического моделирования движения газопылевого потока; изучение адсорбционных характеристик проводилось на основании полученных выходных кривых сорбции.

Положения, выносимые на защиту

1 Метод аналитического контроля промышленных выбросов ПАУ, основанный на использовании адсорбционного метода отбора проб с использованием оксида алюминия, как метод контроля концентрации ПАУ, находящихся в газовой фазе в промышленных выбросах, поступающих в атмосферу через аэрационные фонари и дымовые трубы корпусов электролиза.

2 Разработанное пробоотборное устройство для проведения аналитического контроля промышленных выбросов с целью проведения экологического мониторинга ПАУ, находящихся как в твердой, так и в газовой фазе в промышленных выбросах производства алюминия.

Работа соответствует следующим областям исследования паспорта специальности 05.11.13 Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий в части области исследования: п. 2: «Разработка и оптимизация методов расчета и проектирования элементов, средств, приборов и систем аналитического и неразрушающего контроля с учетом особенностей объектов контроля», п.4: «Разработка методического, технического, приборного и информационного обеспечения для локальных, региональных и глобальных систем экологического мониторинга природных и техногенных объектов».

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертационной работы базируется на большом объеме экспериментальных данных, статистической обработке полученных экспериментальных данных, использовании современного химико-аналитического оборудования.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», (г. Санкт-Петербург, 2016), VI международной научно-практической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики – IPDME – 2018» (г. Санкт-Петербург, 2018г.), VII Всероссийском конгрессе молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2018г.), международной конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», (г. Санкт-Петербург, 2018г.), VI международной научно-практической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики – IPDME – 2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), VIII Всероссийском конгрессе молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2019 г.).

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 4 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Содержит 150 страниц машинописного текста, 46 рисунков, 18 таблиц, список литературы из 153 наименований и 4 приложения на 17 страницах.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ПАУ

1.1 Разделение ПАУ между газовой и твердой фазой

Соединения ПАУ обладают широким диапазоном давления насыщенных паров и разделяются между газовой и твердой фазами (под твердой фазой понимают сконденсировавшиеся пары ПАУ на взвешенных частицах), что влияет на выбор метода пробоотбора ПАУ. Так, ПАУ с давлением насыщенных паров в диапазоне от $10^{-5,9}$ до $10^{0,1}$ Па относят к легколетучим соединениям [94].

Отношения между размером взвешенных частиц и содержанием на них ПАУ в аэрозолях атмосферного воздуха были определены в исследованиях [90, 91, 99, 123, 128, 129, 144]. Было показано, что ПАУ главным образом ассоциируются с частицами, диаметр которых меньше 3 мкм. Также был сделан вывод о том, что чем выше молекулярная масса соединения, тем меньше размер частиц на которых адсорбируются данные соединения. Данный факт связан с тем, что с увеличением молекулярной массы увеличивается температура кипения и уменьшается давление насыщенных паров, что повышает вероятность адсорбции на субмикронных частиц (данные частицы обладают наибольшей удельной поверхностью). Аналогичные исследования были проведены для рабочей зоны [68, 72, 111], из которых был сделан вывод, что ПАУ в основном оседают на частицах размером менее 3,5 мкм.

Результаты исследований промышленных выбросов показали, что аэрозоли от печи обжига кокса имели максимальные количества ПАУ во фракции крупностью от 0,85 до 1,86 мкм и 94 процентов изученных ПАУ были во фракции 2,9 мкм и меньше [72]. В работе [113] было показано, что ПАУ, выделяющиеся при обжиге кокса, адсорбируются главным образом на частицах $PM_{1,4}$ (диаметр $\leq 1,4$ мкм), данная закономерность наблюдалась и в атмосферном воздухе рядом с заводами по производству кокса. В работе [113] изучено разделение бенз(а)пирена между фракциями твердых частиц, содержащихся в газах, поступающих на газоочистку от электролиза и печей обжига анодов. Показано,

что в отходящих газах электролиза бенз(а)пирен в основном содержится на фракции менее 1 мкм, а в газах от печей обжига на фракции менее 3 мкм.

Ряд работ, проведенных ранее, показал, что ПАУ, содержащие от 3 до 5 ароматических колец, могут присутствовать и в газовой фазе [73, 79, 103, 105, 121, 137]. Было проведено несколько исследований с целью определения разделения ПАУ между газовой фазой и сорбентом при высокообъемном пробоотборе (объем отобранной пробы более 1000 м³) [73, 83, 138, 147] и низкообъемном пробоотборе (объем отобранной пробы менее 2 м³) [65, 69, 116].

Х. Ямасаки и соавторы [150] показали, что существует обратно пропорциональная зависимость между коэффициентом разделения ПАУ между газовой и твердой фазами и температурой для ПАУ, содержащих от трех до пяти колец. Данная зависимость была выведена из модели адсорбции Ленгмюра и справедлива, когда площадь поверхности, покрытая ПАУ, мала по сравнению с общей площадью поверхности твердых частиц.

В работе [73] авторы приводят коэффициенты разделения между твердой и газовой фазой нескольких ПАУ (коэффициенты, характеризующие отношение концентрации вещества в твердой фазе к концентрации вещества в газовой фазе). Для фенантрена, антрацена, метилпирена и метилантрацена коэффициенты варьировались от 0,027 до 0,088. Таким образом, большинство из этих веществ находятся в газовой фазе при пробоотборе. Флуорантен и пирен имели промежуточные значения (0,26 и 0,49, соответственно), в то время как бенз(а)антрацен, хризен, бенз(к)флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(а)пирен, бенз(е)пирен и перилен находились прежде всего в твердой фазе. Их коэффициенты разделения находились в диапазоне от 3,15 до 11,5.

Коэффициенты разделения для нескольких ПАУ были получены Thrane и Mikalsen в работе [139]. Авторы приводят следующие значения коэффициентов: фенантрен и антрацен - от 0,019 до 0,275; флуорантен - от 0,35 до 1,1; пирен - от 0,4 до 1,4; бенз(а)антрацен - от 2,2 до 64; бенз(б)флуорантен - от 31 до 81; бенз(е)пирен, бенз(а)пирен и перилен - от 5,6 до 8,8.

В результате исследования, представленного в работе [69], были получены коэффициенты разделения ПАУ между твердой и газовой фазами воздуха рабочей зоны заводов по производству алюминия, кокса, ферросплавных заводов. Было установлено, что для алюминиевых и коксовых заводов коэффициенты разделения ПАУ аналогичны. Флуорен, фенантрен, флуорантен, бенз(б)флуорен и пирен были найдены в обеих фазах, в газовой фазе их содержание варьировалось в пределах от 100 до 35 процентов. Более тяжелые ПАУ практически полностью находились в ассоциированном с частицами виде.

В исследовании проведенных на коксовом заводе, алюминиевых заводах и производстве креозота Andersson и др. [65] показали, что более 99 процента бенз(а)пирена, бензо(к)флуорантена, бенз(б)флуорантена и хризена находились в твердой фазе. Содержание нафталина, фенантрена, антрацена и флуорантена в твердой фазе находилось в диапазоне от 0 до 35 процентов.

Суммарное содержание ПАУ в газовой и твердой фазе в виде смолистых веществ в зависимости от температуры отходящих газов электролизного производства рассмотрено в работе [11] и показано в таблице 1.

Таблица 1 - Распределения смолистых веществ в зависимости от температуры отходящих газов

Температура, °С	Количество смолистых веществ, %	
	Твердая фаза	Газовая фаза
50-60	90,8	9,2
75-90	85,1	14,9
100-115	82,0	18,0
115-135	76,3	23,7
130-145	72,2	27,8

1.2 Обзор методов отбора проб ПАУ

Методы пробоотбора загрязняющих веществ подразделяются на пассивные, основанные на диффузионных процессах, и аспирационные, основанные на пропускании газопылевой смеси через пробоотборное устройство. В свою очередь аспирационные методы в зависимости от метода концентрирования загрязняющих веществ делятся на фильтрационные, адсорбционные, абсорбционные и криогенное концентрирование.

Фильтрационные методы основаны на процессе фильтрации газопылевого потока через фильтрующие материалы с целью накопления загрязняющих веществ на поверхности фильтра. Применяются для улавливания аэрозолей: дымов, туманов, пыли, взвешенных частиц.

В основе абсорбционного метода лежит поглощение загрязняющего вещества, содержащегося в исследуемом воздухе, в объем жидкого абсорбента. Различают химическую и физическую абсорбцию. При физической абсорбции происходит физическое распределение контролируемых веществ в системе газ-жидкость, при хемосорбции происходит химическая реакция между загрязняющим веществом и компонентами абсорбента с образованием нового нелетучего вещества. Процесс хемосорбции в большинстве случаев необратим, его энергия выше, чем энергия физической абсорбции и составляет более 25 кДж/моль [44]. Метод обладает высокой селективностью и простотой реализации. К недостаткам относят испарение поглотительного раствора в процессе пробоотбора и потерю контролируемых веществ в следствии каплеуноса [26].

Криогенное концентрирование основано на фазовом переходе контролируемых соединений из газовой в жидкую или твердую фазу (вымораживание) при пропускании исследуемого газа через охлаждаемую трубку [44]. Температура концентрирования должна быть значительно ниже температуры кипения выделяемого компонента. Метод позволяет концентрировать реакционноспособные соединения, которые способны взаимодействовать с сорбентами при температуре окружающей среды [24]. К недостаткам метода

относится возможность изменения состава пробы вследствие присутствия в трубке сконденсировавшейся влаги.

Наиболее распространенными являются адсорбционные методы пробоотбора. Под адсорбцией понимают концентрирование вещества на поверхности или в объеме микропор твердого тела. В качестве адсорбентов применяются пористые вещества с удельной поверхностью от сотен до нескольких тысяч $\text{м}^2/\text{г}$ [31]. В зависимости от диаметра пор их делят на микропористые, мезопористые и макропористые. Поры микропористых адсорбентов соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул и варьируются в пределах от 0,3 до 2 нм. Мезопористые или переходнопористые адсорбенты имеют поры с размером от 2 до 200 нм, макропористые адсорбенты имеют поры диаметром больше 200 нм.

Все адсорбционные процессы делятся на два типа: физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия: дисперсионного, индукционного и ориентационного. При химической адсорбции происходит образование химической связи между компонентами. Данный процесс протекает на поверхности раздела фаз. Физическую и химическую адсорбцию различают по теплоте адсорбции. Так для физической адсорбции теплота адсорбции не превышает 125 кДж/моль, для хемосорбции характерны значения на порядок выше [21].

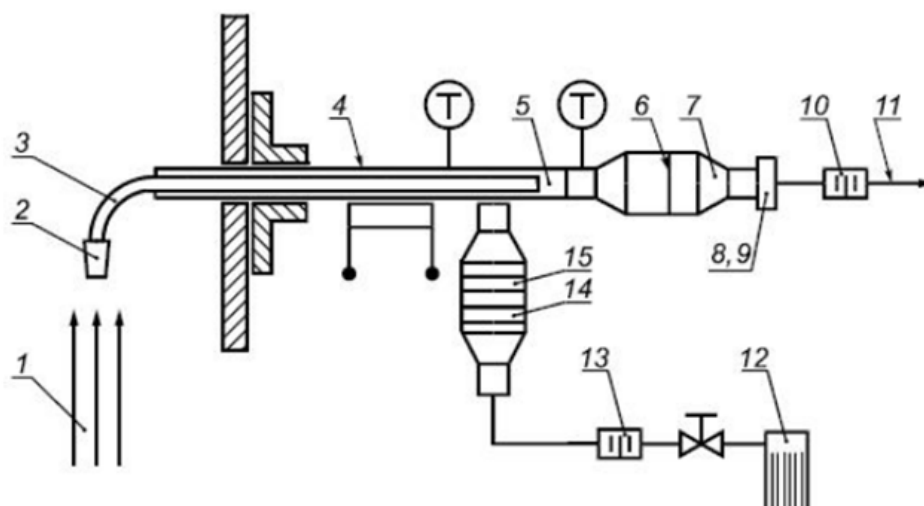
Отбор пробы газовой смеси с целью изучения концентрации ПАУ традиционно проводили методом фильтрации взвешенных частиц через фильтр, но проведенные исследования показали, что фильтры не способны удержать соединения с низкой молекулярной массой такие как нафталин и антрацен. Дальнейшее изучение процесса пробоотбора воздуха показало, что даже при использовании различных сорбционных материалов с целью эффективного улавливания ПАУ, данные соединения способны десорбироваться в процессе пробоотбора.

Аспирационные методы пробоотбора требуют использование вакуумных насосов или аспирационных устройств и поддержания постоянной скорости отбора пробы. Поскольку, как было сказано выше, ПАУ в выбросах находятся как в газовой, так и в твердой фазе, то отбор проб ПАУ подразумевает отбор проб, как взвешенных частиц, так и газовой составляющей. Отбор проб взвешенных веществ промышленных выбросов в дымовых трубах проводят с соблюдением условия изокINETичности (условие равенства скоростей газа в потоке и во входном сечении газозаборной трубки), при этом скорость отбора проб на предприятиях алюминиевой промышленности варьируется в диапазоне от 1 до 15 л/мин. Время отбора проб ограничивается требованием 20 - 30 минутного интервала осреднения выбросов [49].

В международном стандарте ISO 11338-1:2003 (ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008) приводят три метода отбора проб ПАУ в выбросах стационарных источников: А – метод разбавления; В – метод с использованием (подогреваемого) фильтра/холодильника/адсорбера; С – метод с использованием охлаждаемого зонда/адсорбера [19].

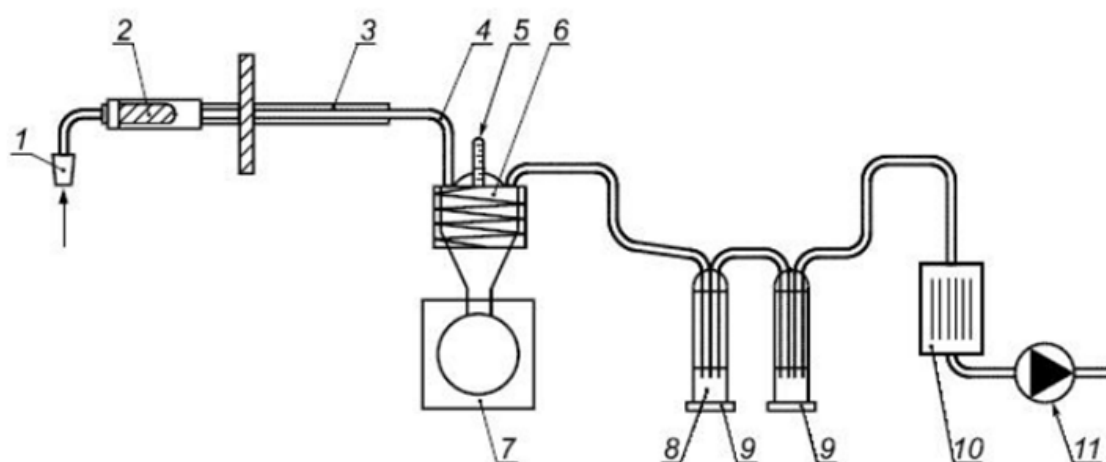
Метод А предполагает охлаждение пробы газопылевой смеси до температуры ниже 40 °С путем разбавления осушенным и отфильтрованным воздухом. Скорость отбора пробы устанавливается в диапазоне от 33 до 133 л/мин, объем отобранной пробы от 8 до 10 м³. Схема пробоотборного устройства приведена на рисунке 1.

Метод В предполагает фильтрацию газопылевого потока через нагреваемый фильтр. Далее газ охлаждают до температуры ниже 20 °С, газообразные ПАУ улавливают с помощью поглотителей или твердых сорбентах. Скорость отбора пробы устанавливается в диапазоне от 16 до 100 л/мин. Схема пробоотборного устройства приведена на рисунке 2.



1 – отходящий газ, 2 – пробоотборный зонд, 3 – коленчатое соединение, 4 – подогреваемая трубка, 5 – смешивательная трубка, 6 – фильтр для отбора проб, 7 – отделение А, 8 – скруббер с твердым сорбентом, 9 – отделение В, 10 – газовый счетчик, 11 – выход на экстрактор, 12 – осушительная колонна, 13 – газовый счетчик, 14 – адсорбер с твердым сорбентом, 15 – фильтр для охлажденного воздуха.

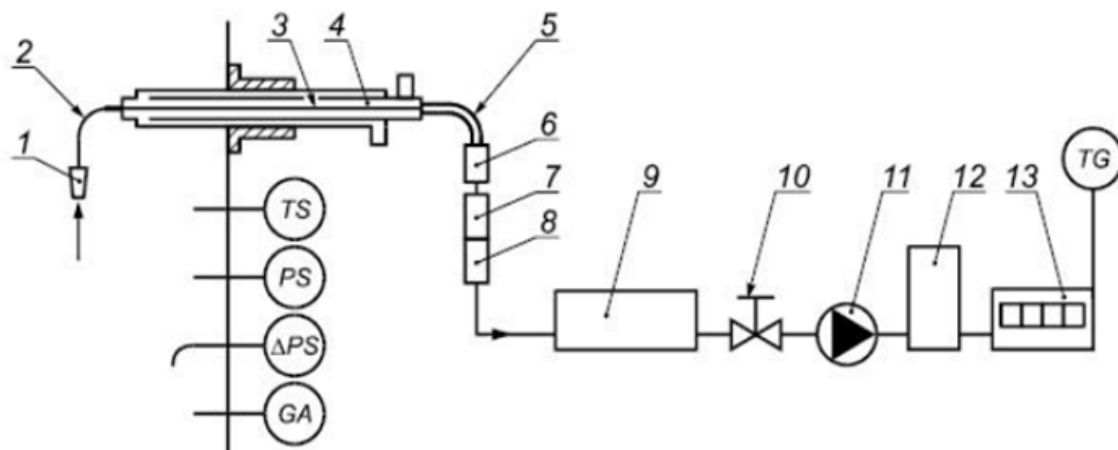
Рисунок 1 – Схема пробоотборного устройства, применяемого при реализации метода А



1 – насадка, 2 – держатель с фильтром, 3 – подогреваемый зонд, 4 – соединения (стеклянные), 5 – средство измерения температуры, 6 – холодильник, 7 – колба для сбора конденсата, 8 – диэтиленгликоль, 9 – барботер, 10 – осушительная колонна, 11 – побудительный расход (насос, клапан, газовый счетчик).

Рисунок 2 – Схема пробоотборного устройства, применяемого при реализации метода В

Метод С предполагает охлаждение газопылевого потока до температуры ниже 40 °С и дальнейшее улавливание газообразных ПАУ и твердых частиц. Скорость отбора пробы устанавливается в диапазоне от 8 до 33 л/мин. Схема пробоотборного устройства приведена на рисунке 3.



1 – насадка, 2 – коленчатое соединение, 3 – вставная стеклянная трубка, 4 – охлаждаемая пробоотборная трубка, 5 – стеклянное соединение, 6 – колба для сбора конденсата, 7 – фильтр из кварцевого волокна, 8 – картридж с XAD-2, 9 – холодильник для измеряемого газа, 10 – регулирующий клапан, 11 – насос, 12 – осушительная колонна с силикагелем, 13 – газовый счетчик, TG – средство для измерения температуры в газовом счетчике, TS – средство для измерения температуры в газоходе, PS – средство для измерения давления в газоходе, ΔPS – средство для измерения равновесного давления в газоходе (динамического), GA – газоанализатор отходящего газа.

Рисунок 3 – Схема пробоотборного устройства, применяемого при реализации метода С

Метод ЕРА измерения концентрации ПАУ в стационарных источниках загрязнения: Method 429: Polycyclic aromatic hydrocarbon (ПАУ) emissions from stationary sources – предполагает использования не только сорбентов, но охлажденных поглотителей [111]. Схема пробоотбора предлагаемая данным методом приведена на рисунке 4.

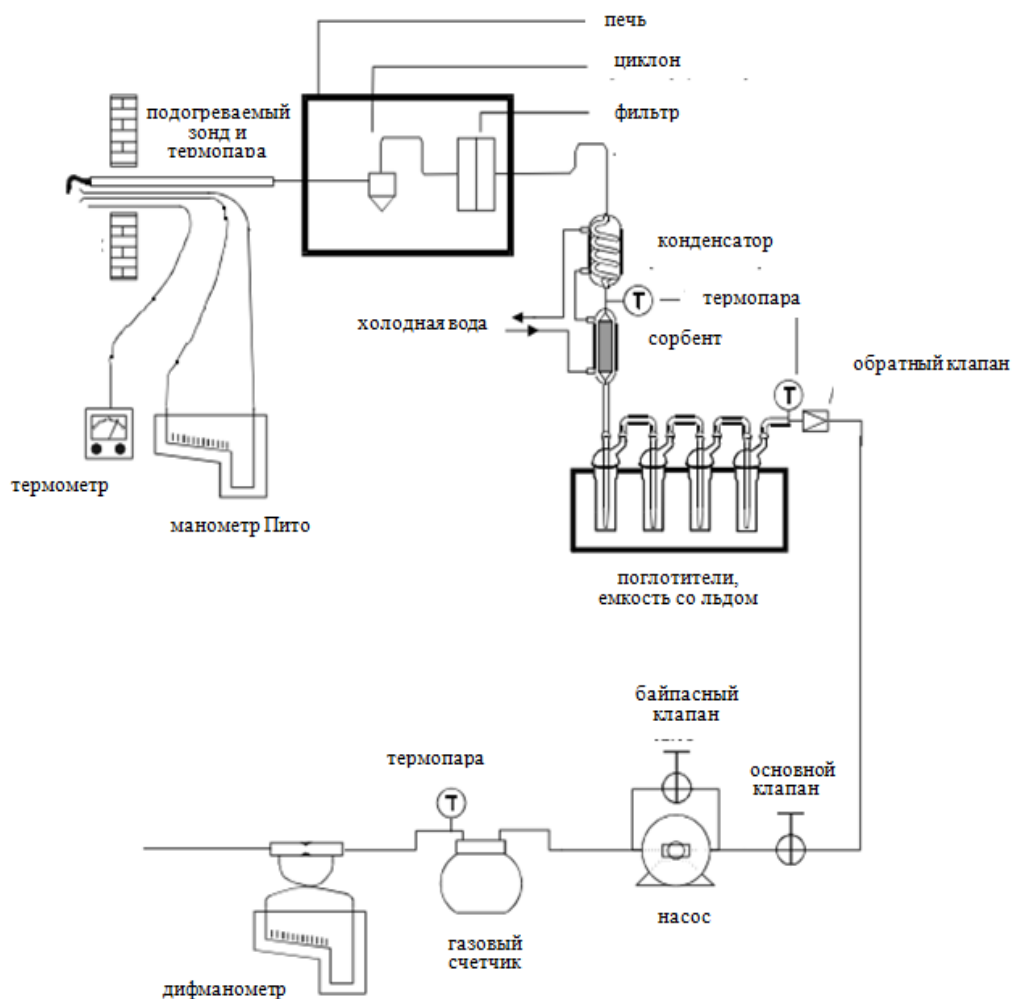
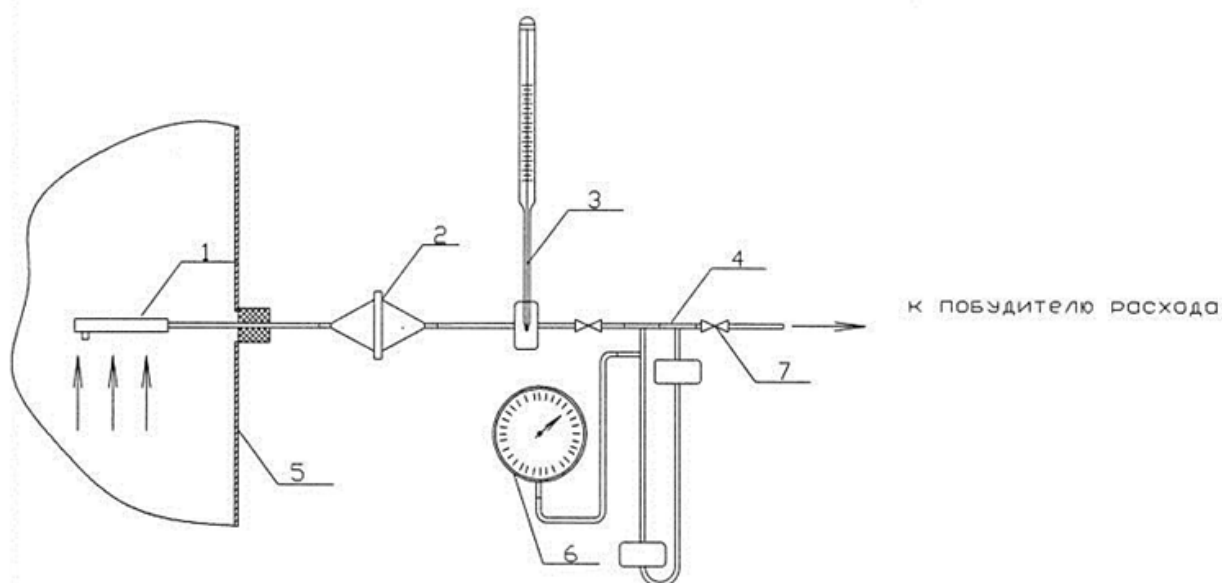


Рисунок 4 – Схема отбора проб Method 429

Методики предназначенные для контроля концентрации смолистых веществ: МВИ № ПрВ 2000/9 «Методика выполнения измерений смолистых веществ в промышленных выбросах при производстве алюминия и электродной продукции гравиметрическим методом» [36] и МИ № АВС33 2012/1 «Выбросы из аэрационных фонарей электролизных корпусов и атмосферный воздух санитарно-защитной зоны производства алюминия, методика измерений массовой концентрации смолистых веществ» [37] были разработаны специально для алюминиевых заводов АО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт» и ООО «РУСАЛ ИТЦ». Схема отбора пробы реализуемая в МВИ № ПрВ 2000/9 приведена на рисунке 5.



1 - фильтровальный патрон; 2- фильтродержатель; 3 – термометр; 4 – реометр с диафрагмой; 5 – газоход; 6 – вакуумметр; 7 – кран

Рисунок 5 - Схема отбора проб смолистых веществ в газоходах

1.3 Фильтры и их сравнение

В основном все работы, связанные с изучением эффективности улавливания ПАУ различными фильтрами и сорбентами проводились с целью контроля содержания ПАУ в атмосферном воздухе, что предполагает преимущественно использование высокообъемных методов пробоотбора, при котором скорости пробоотбора варьируются от 0,05 до 1 м³/мин, а время отбора проб составляет от 12 часов до 7 суток [100, 122, 126]. Однако, выводы, сделанные при таких режимах работы, применимы для контроля промышленных выбросов.

В настоящее время существует несколько типов фильтрующих материалов, используемых для отбора ПАУ и других органических веществ. Наиболее часто используются фильтры, изготовленные из стекловолокна и тефлона. В работах [65, 80, 84] можно встретить упоминание о серебряных мембранных фильтрах. Выбор фильтра из стекловолокна был связан с низким уровнем загрязнения холостых фильтров ПАУ [76]. Перед применением данные фильтры можно предварительно обработать обжигом при температуре от 400 до 500 °С.

В работе [88] авторы сравнивают эффективность улавливания ПАУ фильтрами из стекловолокна (Gelman A/E), кварцевыми (Pallflex) и тефлоновыми фильтрами (Millipore FALP, размер пор - 1 мкм) в атмосферном воздухе при

различной скорости отбора. По результатам проведенных экспериментов авторы приходят к выводу, что кварцевые и фильтры из стекловолокна менее эффективно улавливают ПАУ (85 и 83 процентов, соответственно), чем фильтры из тефлона. D. Grosjean предполагает, что использование фильтров из стекловолокна приводит к занижению концентрации ПАУ в окружающей среде. В данных экспериментах не было исследована возможность деструкции ПАУ на фильтрах вследствие химической реакции данных соединений с другими загрязняющими веществами (O_3 , NO_2 , SO_2), присутствующими в воздухе [89].

В работе [106] сравнивали пять типов фильтров, а именно: из стекловолокна (Gelman A), кварца (Pallflex), фильтры из стекловолокна, покрытые тефлоном (Pallflex), тефлоновые мембранные фильтры на подложке из полиэтилена (Millipore, Fluoropore, 0,2 и 0,5 мкм) и тефлоновые мембранные фильтры (Ghia, Zefluor, 0,2 и 1 мкм) для оценки содержания ПАУ в холостых пробах и возможности потери ПАУ после отбора проб. Самые низкие значения холостых проб были получены при использовании фильтров Zefluor. При использовании фильтров Fluoropore в холостых пробах были обнаружены неполярные соединения, вероятно, из полимерного материала подложки, которые могут мешать определению ПАУ методом флуоресценции. На фильтры перед отбором проб был нанесен ^{14}C -меченый бенз(а)пирен. После отбора проб на тефлоновых мембранных фильтрах данный изотоп сохранился в большем количестве по сравнению с остальными фильтрами. Порядок извлечения аналита был следующим: тефлоновый мембранный фильтр > фильтр из стекловолокна, покрытый тефлоном > стекловолоконный или кварцевый фильтры. Превосходные характеристики тефлоновых фильтров авторы объяснили меньшей деградацией ПАУ, отобранных на данные фильтры, по сравнению с другими фильтрами. Потери бенз(а)пирена наблюдали при хранении образцов в темноте. Данный факт позволил сделать предположение, что на активных поверхностях, таких как кварц или стекло во время и после отбора проб протекают реакции в которых участвуют уловленные соединения. Степень потерь данных веществ при хранении зависит от нагрузки фильтра: на слегка загруженных фильтрах были большие потери

вследствие того, что большая доля частиц контактировала с поверхностью фильтра [106]. Потери бенз(а)пирена, отобранного на стеклянные фильтра от выхлопных труб дизельных двигателей, составили 67 процентов после 150 дней хранения [136].

В работе [135] оценивали мембранные фильтры из ацетата целлюлозы (диаметр 260 мм, размер пор 1,2 мкм) и стекловолоконные фильтры. Результаты показали, что фильтры из ацетата целлюлозы собирают больше ПАУ, состоящих из трех и четырех бензольных колец, чем фильтры из стекловолокна. Отбор проб продолжительностью 30 и 72 часа дали сходные результаты. Суммы фенантрена, флуорантена и пирена на фильтре из стекловолокна находились в диапазоне от 7 до 42 процентов от количеств, собранных на целлюлозном фильтре. Количество отобранных более тяжелых ПАУ (бенз(b)флуорантен, бенз(j)флуорантен, бенз(e)пирен, бенз(a)пирен и бенз(ghi)перилена были одинаковыми для обоих типов фильтров. В тоже время были зафиксированы потери (до 20 процентов) антрацена и пирена, что указывает на низкую эффективность мембранных фильтров для более легких ПАУ.

Использование серебряных мембранных фильтров при отборе проб ПАУ в воздухе рабочей зоны первоначально было предложено в связи с высокими значениями содержания ПАУ в холостых пробах фильтров из стекловолокна, экстрагированных бензолом [65]. Но данные фильтры обладают высоким сопротивлением, что ограничивает скорость отбора проб от 1 до 5 л/мин [143]. К тому же, Kaiser и соавторы в работе [97] сообщили о возможности образования мутагенных веществ после экстракции данных фильтров. Поскольку серебряный мембранный фильтр легко забивается взвешенными частицами, то Американский Национальный институт по охране труда и промышленной гигиене для исследования воздуха рабочей зоны рекомендовало использовать фильтр из стекловолокна [76, 132].

На территории РФ распространения получили фильтры АФА-ВП, изготовленные из волокон перхловинила [34, 104]. Данные фильтры используются в лабораторной практике для улавливания твердых частиц.

Фильтры гидрофобны и способны улавливать аэрозоли с размером частиц 0,3 мкм и выше.

1.4 Сорбенты и их сравнение

Для эффективного улавливания ПАУ, находящихся в газовом состоянии или десорбирующихся с поверхности фильтров во время пробоотбора, было предложено использовать пропитанные фильтры, твердые сорбенты.

Фильтры из стекловолокна, пропитанные глицерил трикаприлатом, по сравнению с необработанными фильтрами, улавливали бóльшие количества летучих ПАУ, но при использовании данных фильтров наблюдались потери легколетучих ПАУ при продолжительном отборе проб от 4 до 12 недель. Было обнаружено на 78 процентов меньше флуорантена в образце при 12 недельном пробоотборе по сравнению с 4-х недельных пробоотбором. Было сделано предположение, что потери данных соединений вызваны реакциями с веществами, содержащимися в воздухе, такими как диоксид серы и оксиды азота [144]. На фильтрах, пропитанных трикаприлатом или жидким парафином [114], было обнаружено одинаковое количество ПАУ. Данные фильтры способны улавливать легколетучие ПАУ, но при длительном пробоотборе также наблюдалась потеря данных соединений. Обработка фильтров смесью метанола и глицерина в количестве 3:1 была успешно использована для пробоотбора на заводах по производству кокса [132].

В работе [133] авторы рекомендуют сократить время пробоотбора для уменьшения потерь ПАУ в процессе отбора проб. Как было показано в работах [102, 133, 141], количество ПАУ, отобранных на фильтры, уменьшается с увеличением продолжительности пробоотбора. В работе [88] показано, что концентрации ПАУ, определенные после 6-часового отбора проб, были до 6,5 раз больше, чем полученные с использованием 24-часового отбора.

Для улавливания загрязняющих веществ из газовой фазы воздуха были использованы твердые и пленочные сорбенты. Выбор сорбента определяется несколькими факторами, такими как эффективность концентрирования, емкость

сорбента (количество адсорбтива, поглощенное до проскока), химическая стабильность сорбента во время отбора проб, хранения и извлечения, низкие холостые значения, низкое сродство к водяному пару и легкое извлечение сорбированных компонентов.

Для отбора проб ПАУ используют следующие сорбенты: Tenax (сорбент на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида), XAD-2 (стирол/дивинилбензоловая смола), пенополиуретан (ППУ), Флорисил, Хромосорб 102. Широко использовались угольные трубочки для концентрирования органических паров, особенно ПАУ, состоящих из трех колец, но их использование ограничивалось трудной десорбцией ПАУ из угля [87].

Andersson и др. [65] в отборе проб воздуха рабочей зоны с источниками каменноугольных смол, использовали серебряный мембранный фильтр и сорбент Amberlite XAD-2 массой около 3 г; скорость пробоотбора составила 1,8 л/мин, продолжительность от 1 до 2 часов.

В высокообъемном пробоотборнике были использованы такие сорбенты как Porapak Q и S, Хромосорб [79, 149], Tenax [153, 67] и пенополиуретан [71] для отбора газовой фазы углеводородов с низкой молекулярной массой. В работе [145] авторы установили, что Tenax-GC предрасположен к загрязнению, что затрудняет его использование в качестве сорбента для ПАУ (и других органических веществ). Эффективность улавливания исследованных ПАУ (нафталина, 1-метилнафталина) данным материалом при 30 °С была определена Уайт и др. [148] в лабораторном исследовании.

Пенополиуретан (ППУ) стал широко использоваться вследствие низкого сопротивления, особенно в высокообъемных пробоотборниках. Очищенный ППУ обладает низкими значениями содержания ПАУ в холостых пробах. В настоящее время данный материал рекомендуется к использованию стандартам ISO 11338-1:2003 [19]. Lindgren и др. [108] сравнивал эффективность удерживания двух дисков ППУ диаметром 27 мм и толщиной 38 мм, Bondapak-C₁₈ (на Porasil B 37-75 мкм) и GC Bondapak-C₁₈ (на сетке Porasil C 120-150, в два слоя от 5 до 7 мм, разделенных стекловатой). При одинаковых объемах воздуха Bondapak-C₁₈

поглощает большее количество ПАУ, чем ППУ. Однако, Bondapak-C₁₈ обладает гораздо более высоким сопротивлением воздушного потока, чем ППУ. Thrane и Mikalsen [103] использовали два ППУ диска толщиной 5 см в пробоотборнике, работающем со скоростью 416 л/мин. На первом диске было найдено от 65 до 70 процентов ПАУ, на втором от 25 до 30 процентов. Когда было использовано три диска, определили, что проскок в основном формировался из нафталина, небольших количеств фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена. Сумма ПАУ на третьих дисках варьировалась от 0,3 до 13 процентов от общего количества ПАУ в образце. Davis и др. [72] исследовали ППУ, XAD-2 и Florisil, в качестве сорбентов ПАУ. Используемые фильтры ППУ (три фильтра диаметром 79 мм и толщиной 25 см) были эффективны даже при улавливании наиболее летучих ПАУ (флуорантен). Во всех случаях менее 5 % от измеренного количества ПАУ было обнаружено на третьем ППУ диске. Аналогично для XAD-2 в третьей сорбционной трубочке (каждая трубочка содержала по 15 г сорбента), сохраняется 9 % или менее от всех ПАУ. Для изучения Florisil (силикат магния) было использовано только по две сорбционные трубочки из-за большого сопротивления (по 12 г сорбента). Во второй трубочке было найдено 15 % флуорантена и 29 % пирена. Объемы проскоков для паров флуорена, фенантрена, антрацена и пирена через ППУ при большом объеме (500 л/мин) были описаны в работе [151]. В работе [131] проводят сравнение сорбционной способности Tenax TA, Chromosorb, Porapak N, Carborack F, отмечается, что наилучшей сорбционной способностью обладают Chromosorb, Porapak N.

Проскок нафталина через XAD-2 при высокообъемном пробоотборе описаны Flotard и соавторами в работе [81]. Но при скорости потока от 33 до 35 л/мин в течение 105 минут через 120 г XAD-2 было получено эффективное удерживание данного соединения. В работе [107] приводится сравнение трех сорбентов: XAD-2, XAD-4 и XAD-16, имеющих разную удельную поверхность (330, 725, 800 м²/г, соответственно) и размер пор (9, 4, 10 нм, соответственно). Авторы приходят к выводу, что наиболее эффективным является XAD-4 и связывают это с механизмом сорбции (для данного сорбента характерна

микropopовая адсорбция). При этом сорбционные свойства всех трех сорбентов уменьшаются с увеличением температуры.

1.5 Использование оксида алюминия в качестве сорбента ПАУ

Использование оксида алюминия в сухих газоочистных установках (ГОУ) показало его эффективность не только как сорбента по отношению к фтористому водороду, но и по отношению к смолистым веществам, в состав которых входят ПАУ.

Эксперименты по хроматографическому разделению ПАУ на оксиде алюминия показали хорошую адсорбционную способность данного материала по отношению к ПАУ [9, 38]. Данные эксперименты позволили предположить возможность использования оксида алюминия в качестве адсорбента при отборе проб воздуха рабочей зоны с целью определения ПАУ. В работе [70] Olav Vjorseth и Conrad Krohn предложили использовать установку с кипящим слоем алюминия (Merk, γ - Al_2O_3 , 150-500 мкм, удельная поверхность 100 м²/г). Диаметр входного отверстия составлял 37 мм, скорость отбора проб от 0,4 до 1,0 м³/час, масса оксида от 15 до 20 г. Схема пробоотборного устройства представлена на рисунке 6. Авторы указывают на эффективность улавливания легколетучих соединений, таких как нафталин и метил-нафталин в размере от 40 до 90 %. Для остальных веществ данная величина составила более 97 %.

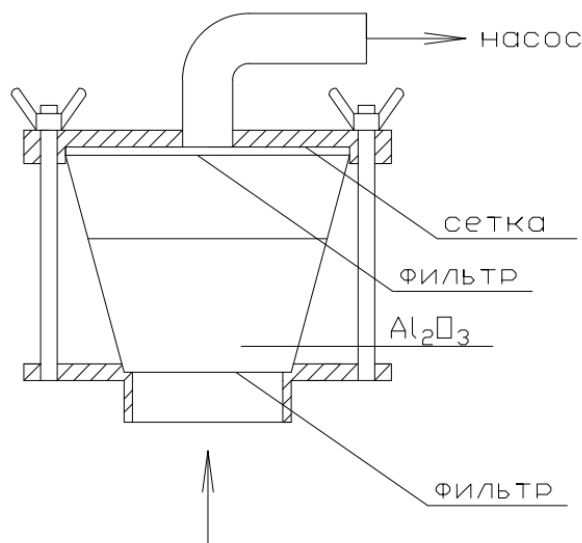


Рисунок 6 – Схема пробоотборного устройства

В работе [28, 2] изучена статика адсорбции смолистых веществ с целью использования оксида алюминия в газоочистных установках для очистки технологических газов от смолистых веществ. Были исследованы адсорбционные свойства смолистых веществ промышленными глиноземами, имеющими разные свойства (удельную поверхность, размер зерна, количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Было показано, что на величину сорбционной емкости оксида алюминия влияет величина удельной поверхности и содержания в нем активной окиси алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

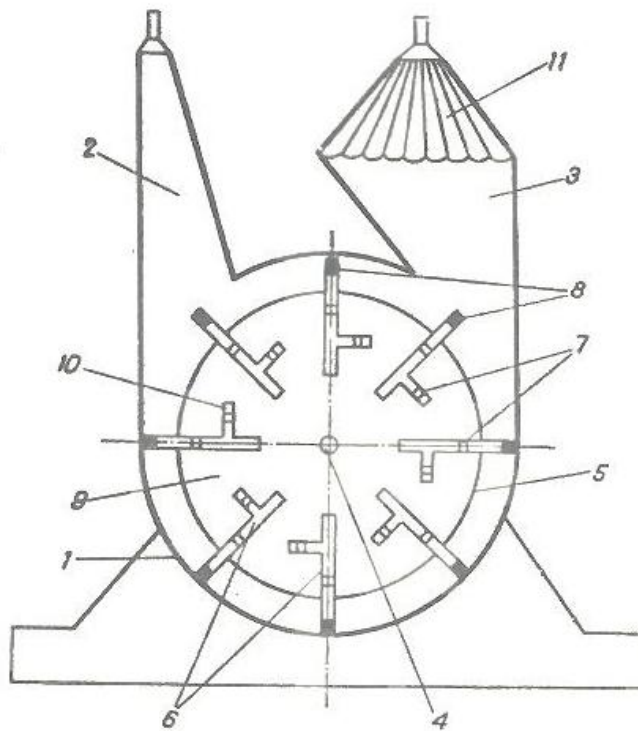
Для улавливания смолистых веществ, присутствующих в отходящих газах в газовой фазе, в методике МВИ № ПрВ 2000/9 «Методика выполнения измерений смолистых веществ в промышленных выбросах при производстве алюминия и электродной продукции гравиметрическим методом» [37] предусматривалось использование сорбционных фильтров АФАС-ПАУ. Для контроля смолистых веществ, находящихся в твердом состоянии, применялся фильтровальный аллонж, в котором в качестве фильтрующего материала применялась фторопластовая стружка. В работе [52] показаны результаты исследования фильтров АФАС-ПАУ состоящих из фильтров АФА-ВП (перхлорвинил) и высокодисперсного оксида алюминия с поверхностной плотностью около 10 мг/см^2 . Оксид алюминия в данных фильтрах в количестве от 2 до 3 г наносился между двумя фильтрами АФА-ВП [39]. Результаты экспериментов по изучению проскока после фильтров в зависимости от скорости отбора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Эффективность улавливания смолистых веществ

Скорость газового потока, w, м/сек	Проскок смолистых веществ, К, %	Проскок бенз(а)пирена, К, %
0,1	8,2	4,7
0,2	7,3	4,0
0,4	2,3	0,30
1,0	1,7	0,00

Полученные результаты показали, что эффективность улавливания смолистых веществ возрастает с увеличением скорости фильтрации. Авторы работы объясняют данный факт особенностями процесса сорбции. В настоящее время данные фильтры не производятся.

В работах [4, 22, 23] также предлагается использовать оксид алюминия в качестве сорбента ПАУ. Авторы используют взвешенный слой оксида алюминия для хроматографии, указывая на недостатки использования неподвижного слоя сорбента (увеличение сопротивления системы при большой запыленности, что требует постоянного контроля скорости отбора проб). На рисунке 7 показана схема установки для отбора проб ПАУ, предложенная авторами [22].



1- корпус; 2 – входной патрубок, 3 - выходной патрубок, 4 – вал, 5 – ротор, 6 – радиальные лопасти, 7 – перфорация, 8 – щетки, 9 – торцевые диски, 10 – дополнительные лопасти, 11 – сепаратор.

Рисунок 7 – Схема пробоотборного устройства с применением кипящего слоя оксида алюминия

1.6 Подготовка сорбентов и экстракция отобранных образцов

Одним из существенных недостатков при использовании ППУ и синтетических сорбентов является необходимость их очистки перед использованием. Разные исследователи предлагают различные схемы проведения очистки. Как правило, для очистки сорбентов применяют метод жидкостной экстракции, которую проводят в аппарате Сокслета или в ультразвуковой установке.

Так, в работе [82] авторы предлагают экстрагировать ППУ ацетоном в аппарате Сокслета в течении 24 часов. В работе [122] ППУ предлагают сначала промывать водой, затем промывать деионизированной водой, сушить в течение ночи при температуре 35 °С и затем экстрагировать в аппарате Сокслета дихлорметаном в течении 24 часов. В работе [142] ППУ перед использованием кипятили в воде, после этого промывали ацетоном, и экстрагировали н-гексаном в аппарате Сокслета в течении 24 часов.

Смола XAD-2 в работе [65] промывают метанолом и экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета в течение ночи. Авторы [107] перед использованием XAD дважды промывали в ультразвуковой ванне 500 мл раствора деионизированная вода/ацетон в течении 10 мин, затем промывали чистым ацетоном и высушивали, после этого смачивали смолу раствором дихлорметан/ацетон и высушивали в вакуумном шкафу в течении 10 часов. В работе [130] XAD-2 очищали экстракцией в аппарате Сокслета дихлорметаном в течение 24 часов, затем метанолом в течение 24 часов. Данную схему повторяли дважды, после чего смолу сушили досуха при 90 °С. В работе [95] XAD-2 до отбора проб экстрагировали в аппарате Сокслета гексаном в течение 24 часов, затем сушили при температуре 80 °С.

После отбора проб сорбенты также подвергают экстракции с целью извлечения аналитов для дальнейшего анализа. Так в работе [82] авторы экстрагировали ППУ после отбора проб смесью дихлорметана и петролейного эфира в соотношении 1:4 в течение 24 часов, экстракты концентрировали до 5 мл в роторном испарителе для дальнейшего анализа. В работе [122] ППУ после

отбора проб экстрагировали в аппарате Сокслета 250 мл гексана в течении 12 часов. В работе [142] ППУ экстрагировали *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течении 24 часов. В работе [147] ППУ после отбора проб экстрагировались 700 мл раствора диэтилового эфира в гексане (10 %) в Сокслете в течение 18 часов. В работе [96] авторы использовали метод экстракции под вакуумом, для этого ППУ экстрагировали раствором петролейного эфира и ацетона (72:25). В работе [120] ППУ экстрагировали гексаном в аппарате Сокслета в течение 24 часов. В работе [110] ППУ экстрагировали методом проточной экстракции хлористым метиленом в объеме от 40 до 200 мл.

XAD-4 авторы в работе [122] экстрагируют 3 раза гексаном по 250 мл. В работе [127] для извлечения ПАУ из смолы предлагается использовать метод сверхкритической флюидной экстракции CO₂. В работе [95] XAD-2 экстрагировали раствором гексан/этиловый эфир (10:1) в течении 0,5 ч, процедура повторялась несколько раз в зависимости от концентрации загрязняющих веществ. В ГОСТ Р ИСО 11338-2-2008 предполагается использовать либо ППУ, либо XAD-2, которые после отбора проб экстрагируются раствором 10%-ного диэтилового эфира в *n*-гексане в течение приблизительно 20 ч в аппарате Сокслета [16].

В работе [66] Тенax после пробоотбора экстрагировали в аппарате Сокслета в течении 4 часов бензолом и циклогексаном. В работе [127] Тенax после пробоотбора экстрагировали в аппарате Сокслета в течении 4 часов и более 125 мл циклогексана.

Поскольку метод экстракции в аппарате Сокслета требует огромного количества растворителя, который необходимо упаривать для проведения анализа, то существует риск потерь аналита при концентрировании. В работе [77] рассмотрена возможность перехода на низкообъемный пробоотбор атмосферного воздуха (2 часа со скоростью 12 л/мин). В этом случае для предотвращения потерь аналитов авторы использовали метод экстракции с небольшим объемом растворителя. Для извлечения использовали 15 мл дихлорметана, извлечение

проводили встряхиванием в течении 15 мин на возвратно-поступательном шейкере с частотой колебаний 1400 оборотов в минуту.

В тоже время фильтры на основе оксида алюминия не требовали предварительной подготовки, а извлечение аналитов проводили с использованием этилового спирта или н-гексана в ультразвуковой ванне в течение 15 минут, процедуру проводили трижды [12, 36, 37, 40, 41, 42].

1.7 Выводы по 1 главе

В аналитическом обзоре работ российских и зарубежных специалистов, представленном в первой главе, рассмотрены различные типы сорбентов, фильтров, используемые для отбора проб ПАУ, рассмотрены существующие методы пробоотбора ПАУ в промышленных выбросах. Показано, что в практике зарубежных лабораторий в основном присутствуют синтетические полимерные сорбенты, требующие многочасовой процедуры очистки перед применением и многочасовой экстракции аналитов после отбора проб воздуха. Данные процедуры также предполагают большой расход растворителей. При этом большинство работ зарубежных исследователей посвящено изучению пробоотбора атмосферного воздуха, что обуславливает выбор адсорбента, его количество и режимы пробоотбора.

Ранее проведенные работы показывают возможность использования оксида алюминия в качестве сорбента ПАУ, при этом данное соединение не требует длительной подготовки перед использованием. Ограничение в применении данного сорбента – высокое сопротивление – можно снять, изучив динамические характеристики сорбции и рассчитав параметры пробоотборного устройства, исходя из концентрации аналитов в газопылевых потоках, режимов пробоотбора и требования 20 - 30- минутного осреднения выбросов. Согласно имеющимся данным извлечение компонентов методом экстракции составляет не более часа, что снижает время проведения пробоподготовки в несколько раз. Уменьшение времени проведения аналитического контроля позволит оперативно получать информацию о состоянии газоочистного оборудования и изменениях в

технологическом процессе, что является важнейшим этапом экологического мониторинга с целью соблюдения российского природоохранного законодательства, в частности, Закона об охране атмосферного воздуха и других федеральных законов.

Таким образом, тема диссертации, посвященная разработке пробоотборного устройства ПАУ в промышленных выбросах для локальных систем экологического мониторинга, является актуальной и своевременной.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ

2.1 Определение качественного и количественного состава ПАУ

До середины 2000-х годов в практике отечественных лабораторий для определения ПАУ, в том числе бенз(а)пирена, наибольшее распространение получил метод низкотемпературной люминесценции, основанный на регистрации квазилинейчатых спектров люминесценции низких концентраций (менее 10 мкг/см³ в экстракте) в углеводородных (н-гексан, н-октан) матрицах, замороженных при температуре кипения жидкого азота (77 К). При этом было установлено, что спектр флуоресценции отдельных ПАУ представляют собой несколько пиков с максимума интенсивности при разных длинах волн, при этом отдельные пики разных ПАУ могут накладываться друг на друга. Так, например, при определении бенз(а)пирена, аналитический сигнал которого измеряется при длине волны 403 нм, мешающим фактором является наличие в пробе бенз(к)флуорантена, аналитический сигнал, которого измеряется при длине волны 404 нм. С учетом того, что концентрация бенз(к)флуорантена в промышленных выбросах алюминиевых заводов сопоставима с концентрацией бенз(а)пирена, то данное вещество влияет на сигнал люминесценции бенз(а)пирена. При этом необходимо отметить, что аналитический сигнал бенз(б)флуорантена измеряется также при длине волны 403 нм, аналитический сигнал дибенз(а,б)антрацена измеряется при длине волны 405 нм, а аналитический сигнал антрацена измеряется при длине волны 402 нм [8, 35, 53, 98]. Для устранения мешающих влияний сопутствующих аналитов анализируемые вещества селективно возбуждались и использовался метод добавок или метод внутреннего стандарта, в качестве внутреннего стандарта применялся дибенз(г,и)перилен. Данный метод исследовался с целью измерения концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах алюминиевых заводов [50, 51]. В связи со сложностью проведения анализа в условиях низких температур и наличия мешающих факторов в настоящее время данный метод рассматривается как экспресс-метод [14], также

авторы в работе [25] рассматривают возможность проведения анализа при комнатных температурах.

В настоящее время одним из наиболее селективных и чувствительным методом анализа ПАУ является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [6, 56]. Данный метод используется в ГОСТ Р ИСО 11338-2-2008 [19], «Методике выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» М-МВИ-52-99 [46], «Методике выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» М-02-902-150-07 [47].

Для изучения качественного и количественного состава ПАУ в газовой смеси в данной работе был использован метод ВЭЖХ с сочетанием двух детекторов: флуоресцентного и детектора с диодной линейкой. Использование дополнительно диодно-матричного детектора дает информацию о чистоте пика по спектрам и возможность идентификации пика по спектрам сравнения [7].

После отбора проб из пробоотборных аллонжей извлекался фильтрующий материал. Для извлечения ПАУ применялся метод экстракции этанолом под действием ультразвука. Суммарный объем экстракта составлял 50 см³. Количественный анализ полученных экстрактов проводился на хроматографе Shimadzu LC-20 с флуоресцентным детектором RF-20A и матричным детектором SPD-M20A, с использованием колонки Supelcosil LC-PAH 150x4,6 мм. Во время проведения измерений хроматографическая колонка термостатировалась при температуре 35 °С. Для разделения смеси на компоненты использовался градиентный режим с двумя элюентами: вода и ацетонитрил. Была задана следующая программа элюирования:

- 37 % ацетонитрила до 4 минуты;
- 90 % ацетонитрила до 33 минуты;

- 100% ацетонитрила до 40 минуты.

Скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Время анализа 52 минуты. Программа переключения длин волн возбуждения и детектирования флуоресцентного детектора указана в таблице 3.

Таблица 3 – Длины волн детектирования и возбуждения

Время, t, мин	Длина волны детектирования, $\lambda_{\text{ем}}$, нм	Длина волны возбуждения, λ_{ex} , нм
0.0	330	224
21.35	320	276
22.30	370	250
24.00	390	256
25.30	420	250
29.00	390	270
33.50	430	305
40.80	500	300

Во время анализа определяли концентрацию 17 ПАУ. Для проведения градуировки жидкостного хроматографа использовались 15 стандартных образцов состава раствора данных веществ в ацетонитриле, произведенные ООО «Экосхим» (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,и)перилен). Для приготовления стандартных растворов индено(1,2,3-сд)пирена использовался стандарт, производства Supelco, для приготовления стандартных растворов 1-метилнафталина использовался раствор АО «Экос-1». Обработка результатов измерений приведена в п. 4.5.

2.2 Исследование адсорбции ПАУ в динамических условиях

Диффузионный процесс адсорбции определяется следующими механизмами: внешней диффузией – подводом вещества из ядра потока к внешней поверхности твердых частиц, и внутренней диффузией – диффузией адсорбата внутри частиц. При достаточно высоких скоростях потока процесс сорбции ограничивается внутренней диффузией, в данном случае имеет большое значение время контакта адсорбата и адсорбента [31]. Поэтому в исследовании ставилась задача определения скорости потока и высоты слоя адсорбента. Согласно модели, предложенной Н.А. Шиловым, время защитного действия слоя является линейной функцией высоты слоя и рассчитывается по формуле (1):

$$\tau_{\text{пр}} = KN - \tau_0 = \frac{1}{U} N - \tau_0, \quad (1)$$

где K – коэффициент защитного действия слоя, с/м;

τ_0 – потеря времени защитного действия слоя, с;

U – скорость движения зоны массопередачи, м/с.

Под термином “время защитного действия” понимается время, в течение которого единица длины слоя обеспечивает удаление компонента из газа до заданной величины проскока. Средняя концентрация адсорбата во всем слое адсорбента, достигнутая к моменту «проскока» называется динамической активностью a_d (под термином «проскок» понимается появление соответствующего адсорбата за слоем адсорбента в процессе динамической сорбции).

На практике зависимость времени защитного действия от высоты слоя не имеет прямолинейного характера. Данная зависимость характеризуется перегибом в точке А в соответствии с рисунком 8. Криволинейный участок – это период формирования зоны массопередачи или сорбционного фронта (распределение концентрации вещества в любой из фаз, достигнутое ко времени). Прямолинейный участок - это период параллельного переноса фронта адсорбции. При постоянной скорости перемещения сорбционного фронта зависимость времени от высоты линейная. Тангенс угла наклона данного прямолинейного

участка соответствует коэффициенту защитного действия слоя адсорбента. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует времени потери защитного действия слоя τ_0 .

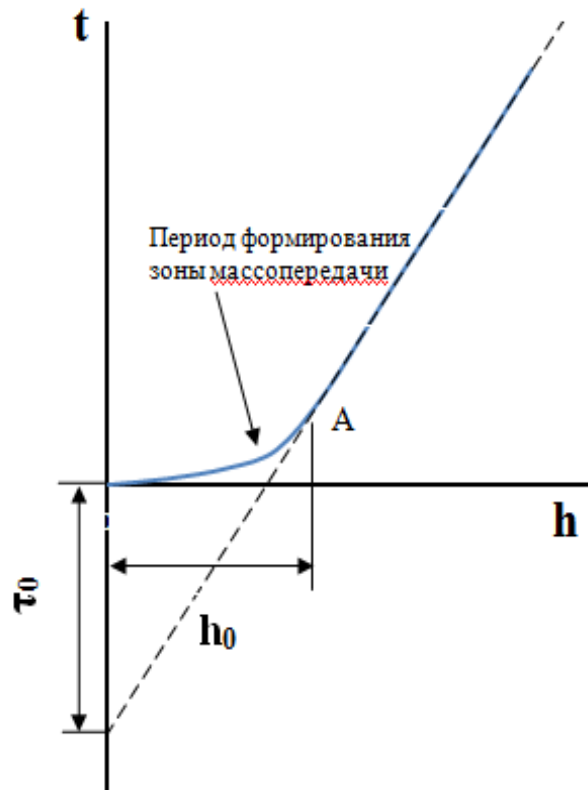
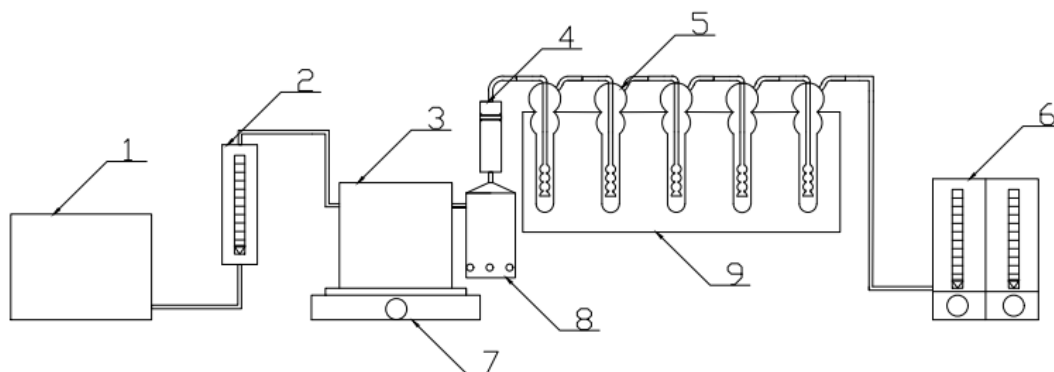


Рисунок 8 - Зависимость времени защитного действия от высоты слоя адсорбента

Высоту слоя адсорбента можно определить экспериментальным путем, получив выходные кривые сорбции вещества адсорбентом при разной высоте фильтрующего слоя. Для этого в данной работе через неподвижный слой оксида алюминия, помещенный в сорбционную трубку диаметром 25 мм, пропускали газовоздушную смесь, содержащую ПАУ. Источником ПАУ служил каменноугольный пек, нагретый до температуры от 220 до 250 °С. Схема установки приведена на рисунке 9. В зону смешения подавали одинаковое количество паров ПАУ. Их массовую концентрацию контролировали температурой нагрева пек и скоростью подачи в зону смешения. Пробы ПАУ, не уловленные оксидом алюминия, отбирали в охлаждаемые поглотители, заполненные этанолом, в трех режимах: со скоростью отбора проб 5, 10, 15 л/мин.

Скорость отбора проб контролировали аспирационным устройством ОП-280 ТЦ - С. Высота слоя оксида алюминия составляла 2,3 мм, 2,9 мм, 3,5 мм, что соответствовало количеству оксида алюминия 0,5 г, 1,0 г, 1,5 г. Продолжительность отбора проб составляла 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин.



1 – компрессор, 2 – ротаметр, 3 – источник ПАУ, 4 – сорбционная трубка со слоем оксида алюминия, 5 – поглотители Рыхтера, 6 – аспиратор, 7 – электрическая плита, 8 – смеситель, 9 – контейнер со льдом.

Рисунок 9 – Схема лабораторной установки

2.3 Исследование фазового разделения ПАУ в промышленных выбросах

Для возможного прогнозирования количественного состава газозвушной смеси была применена модель разделения, предложенная Д. Панкоу [86]. Данная модель была сформулирована на основании зависимости Х. Ямасаки. Согласно данной модели коэффициент распределения, K_p , $\text{м}^3/\text{мкг}$, рассчитывается по формуле (2):

$$K_p = \frac{c_T}{c_{\text{п}} \cdot c_{\text{Г}}}, \quad (2)$$

где c_T – концентрация аналита, адсорбированного на твердых частицах, $\text{нг}/\text{м}^3$;

$c_{\text{п}}$ – общая концентрация твердых частиц, $\text{мкг}/\text{м}^3$;

$c_{\text{Г}}$ – концентрация аналита в газовой фазе, $\text{нг}/\text{м}^3$.

Связь коэффициента разделения с температурой описывается формулой (3):

$$\log K_p = \frac{m_p}{T} + b_p, \quad (3)$$

где m_p и b_p – коэффициенты;

T – температура, К.

Также Д. Панкоу [143] указал на связь коэффициента с давлением паров переохлажденной жидкости формулой (4):

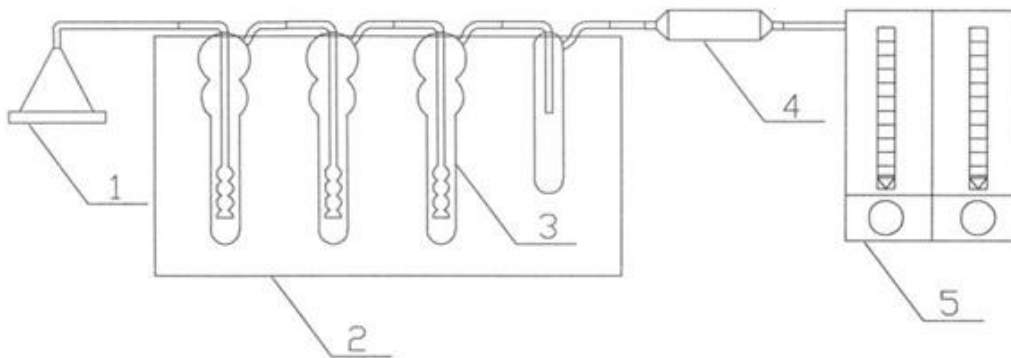
$$\log K_p = m_r \log(p_L^0) + b_r, \quad (4)$$

где m_r и b_r – коэффициенты;

p_L^0 – давление паров переохлажденной жидкости, мм рт.ст.

В уравнении используется давление паров переохлажденной жидкости поскольку большинство ПАУ при температуре окружающей среды находятся в твердом состоянии.

Для изучения фазового состава газовой смеси, выделяющейся из аэрационных фонарей корпусов электролиза, была собрана схема пробоотбора в соответствии с рисунком 10.

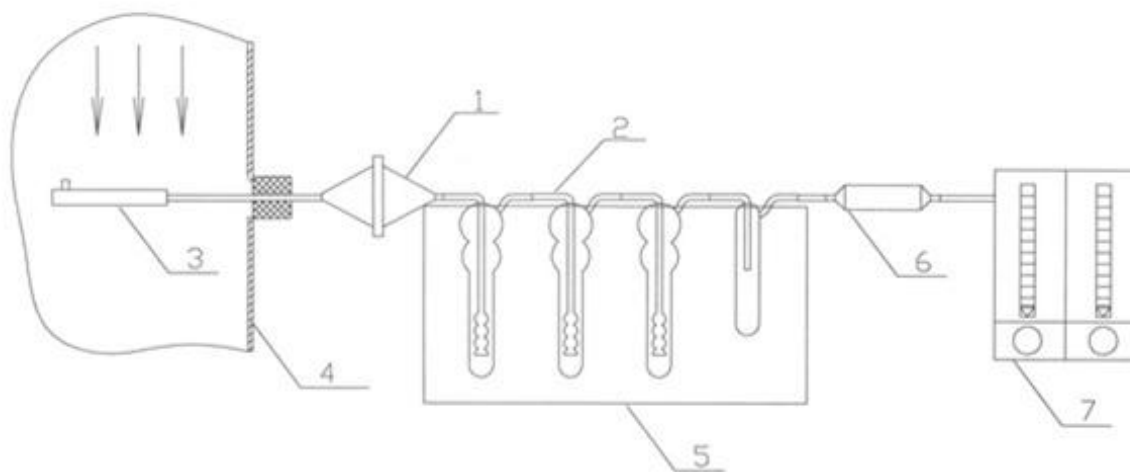


1 – фильтродержатель с фильтром, 2 – контейнер со льдом, 3 – поглотители, 4 – осушитель газа, 5 – аспиратор.

Рисунок 10 - Схема пробоотбора выбросов из аэрационных фонарей

В фильтродержатель ИРА-20 помещали мембранный фильтр Whatman 934-АН, изготовленный из кварцевого микроволокна, далее непосредственно к фильтродержателю была подсоединена система поглотителей, заполненных этанолом. Во время пробоотбора данная система находилась в емкости со льдом для постоянного охлаждения. Газ прокачивали со скоростью 2 л/мин в течении 20 минут.

Для изучения газовой смеси, поступающей на газоочистную установку и отходящей после очистки, была собрана схема пробоотбора в соответствии с рисунком 11.



1 - фильтродержатель с фильтром, 2 – поглотители, 3 – пробоотборный патрон, 4 – газопровод, 5 – контейнер со льдом, 6 – осушитель газа, 7 – аспиратор.

Рисунок 11 - Схема пробоотбора выбросов аэрационных фонарей

Согласно данной схеме после фильтровального аллонжа, изготовленного из фторопласта и набитого фторопластовой стружкой, подсоединялся фильтродержатель ИРА-10 с мембранным фильтром Whatman 934-АН. Отбор проб проводили с соблюдением условий изокINETичности. Расход газа составил от 4 л/мин до 10 л/мин в зависимости от скорости газовой смеси в точке проведения исследований. Для изучения газовой составляющей отходящих газов после фильтродержателя устанавливали систему поглотителей, наполненных этанолом. Во время пробоотбора данная система находилась в емкости со льдом

для постоянного охлаждения. Газ прокачивали со скоростью 2 л/мин в течение 20 минут.

После отбора проб фильтры были сразу же извлечены из фильтродержателей и упакованы. Этанол из поглотителей переливали в пробирки и плотно закрывали. Для предотвращения потерь аналитов фильтры и растворы хранили в холодильнике не более двух недель до анализа.

2.4 Определение удельной поверхности и пористости оксида алюминия

Величина удельной поверхности глинозема влияет на его адсорбционную способность [45]. В данной работе измерение площади удельной поверхности и размера пор проводилось на приборе «Autosorb IQ». Для определения удельной поверхности применялся метод тепловой десорбции. Данный метод заключается в том, что через исследуемый образец пропускают газ, который адсорбируется на поверхности исследуемого образца. Данная процедура проводится при температуре жидкого азота до установления равновесия между газовой и адсорбционной фазами. Затем исследуемый образец нагревают до температуры полной десорбции газа с поверхности образца. Измерение концентрации газа в потоке газовой смеси в ходе процессов «адсорбции-десорбции» регистрируется с помощью детектора состава газа. Выходным рабочим сигналом детектора является десорбционный пик газа. Площадь этого пика прямо пропорциональна объему десорбированного газа. Для калибровки прибора используется измерение стандартного образца удельной поверхности.

Для определения размера пор применялся метод DFT (Density Functional Theory), основанный на молекулярном моделировании. Данный метод учитывает прямое взаимодействие адсорбата с поверхностью адсорбента, процесс заполнения микропор, развитие толщины адсорбированной пленки, капиллярную конденсацию и капиллярное испарение.

2.5 Определение дисперсного состава оксида алюминия

Дисперсный состав (гранулометрический) оксида алюминия показывает распределение частиц, входящих в его состав, по размерам. Дисперсный состав оксида алюминия определялся на лазерном анализаторе частиц «Shimadzu Sald - 2300», принцип действия которого основан на методе лазерной дифракции. В процессе работы данного прибора происходит регистрация интенсивности и угла рассеянного излучения, после прохождения лазерного излучения через кювету с суспензией, расчет распределения частиц по размерам основан на теории Ми и/или приближения Фраунгофера [29].

Результаты испытаний представляют собой зависимость весовой доли частиц от их диаметра и представляются в виде гистограммы и таблицы.

2.6 Исследование спектра флуоресценции образцов

Для изучения влияния воды, содержащейся в оксиде алюминия на адсорбцию ПАУ, навески оксида алюминия массой 1,00 г с разным содержанием воды по массе помещали в контейнер, содержащий пары нафталина. Оксид алюминия выдерживали в контейнере в течение 11 часов, после чего извлекали и изучали флуоресценцию порошкообразного материала. Измерение проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301pc с использованием держателя для порошкообразных проб. Длина волны возбуждения составляла 276 нм. Спектр флуоресценции записывался в диапазоне от 300 до 400 нм.

После изучения интенсивности флуоресценции, образцы оксида алюминия экстрагировали гексаном в ультразвуковой ванне для извлечения адсорбированного нафталина. Процедуру экстракции проводили трижды в течение 15 минут, общий объем экстракта составил 10 см³. Изучали спектр флуоресценции гексановых экстрактов, записанный при условиях, идентичных для порошкообразных проб. По полученным значениям площади спектра флуоресценции рассчитывали массу нафталина, содержащегося в пробе. Для построения градуировочной характеристики, показывающей зависимость массы

нафталина в образце от площади спектра флуоресценции, использовался образец нафталина для хроматографии, произведенный ООО «ХромЛаб».

2.7 Исследование источников неопределенности

При контроле ПАУ в промышленных выбросах необходимо учитывать большое количество источников неопределенности, которые являются неустранимыми. Источники неопределенности результатов измерения концентрации ПАУ можно разделить на две группы:

- 1 Источники, связанные с отбором проб;
- 2 Источники, связанные с физико-химическим анализом отобранных проб.

К первой группе относятся следующие источники неопределенностей:

- 1 Измерение объемного расхода при отборе проб, приведенного к нормальным условиям;
- 2 Соблюдение условий изокINETического отбора проб;
- 3 Измерение коэффициента, учитывающего степень улавливания ПАУ.

Ко второй группе относятся:

- 1 Измерение массы ПАУ в отобранной пробе;
- 2 Измерение коэффициента, учитывающего извлечение ПАУ.

Также при расчете суммарной неопределенности необходимо учитывать стандартное отклонение результатов измерения концентрации в промышленных выбросах, которые характеризуют случайные эффекты при отборе и анализе проб.

Измеренную концентрацию ПАУ в промышленных выбросах приводят к нормальным условиям, для этого во время отбора проб контролируют следующие параметры: объемный расход, выставленный на ротаметре, продолжительность отбора проб, разряжение газа у ротаметра, температуру газа у ротаметра. Неопределенность данных параметров оценивается исходя из уже имеющихся сведений о погрешности средств измерений, используемых для контроля (оценка неопределенности по типу В). В общем виде в данном случае относительная стандартная неопределенность рассчитывается по формуле (5) [54]:

$$u^0 = \frac{\delta}{\sqrt{3}}, \quad (5)$$

где δ - предел допускаемой погрешности, %.

Тогда относительная стандартная неопределенность отобранного объема газа, приведенного к нормальным условиям, $u_{V_0}^0$, в % рассчитывается по формуле (6):

$$u_{V_0}^0 = \sqrt{(u_{Q_p}^0)^2 + (u_{\tau}^0)^2 + (u_{(P \pm \Delta P)}^0)^2 + (u_{(273+t)}^0)^2}, \quad (6)$$

где $u_{Q_p}^0$ - относительная стандартная неопределенность измерения объемного расхода, устанавливаемого на ротаметре, %;

u_{τ}^0 - относительная стандартная неопределенность измерения времени отбора пробы, %;

$u_{(P \pm \Delta P)}^0$ - относительная стандартная неопределенность измерения разряжения (давления) газа у ротаметра, %;

$u_{(273+t)}^0$ - относительная стандартная неопределенность измерения температуры газа у ротаметра, %.

Погрешность, связанная с неизокинетичностью отбора проб газа принимается равной 0,05 % согласно ГОСТ 33007 [20].

Процедура измерения массы ПАУ в отобранной пробе включает в себя измерение масс ПАУ, содержащихся в отобранных пробах, и в холостой пробе (пробе, прошедшей все стадии анализа, но не учувствовавшей в пробоотборе).

Относительная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в отобранной пробе, $u_{(m_{\text{ПАУ}} - m_{\text{ПАУ}0})}^0$, в % рассчитывается по формуле (7):

$$u_{(m_{\text{ПАУ}} - m_{\text{ПАУ}0})}^0 = \sqrt{\frac{u_{m_{\text{ПАУ}}}^2 + u_{m_{\text{ПАУ}0}}^2}{(\bar{m}_{\text{ПАУ}} + \bar{m}_{\text{ПАУ}0})}} \cdot 10^4 \quad (7)$$

где $u_{m_{\text{ПАУ}}}$ - абсолютная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в анализируемом растворе (оценка по типу В), мкг;

$u_{m\text{ПАУ}0}$ - абсолютная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в холостом растворе (оценка по типу В), мкг.

В свою очередь абсолютная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в растворах рассчитывается по формулам (8):

$$u_{m\text{ПАУ}} = \frac{u_{m\text{ПАУ}}^0 \cdot m_{\text{ПАУ}}}{100} \quad (8)$$

где $u_{m\text{ПАУ}}^0$ - относительная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в анализируемом растворе (оценка по типу В), %.

Для определения массы ПАУ в растворе необходимо выполнить следующие процедуры:

1 Приготовить градуировочные растворы с известным содержанием ПАУ. Для этих целей используется стандартный образец состава ПАУ в ацетонитриле с аттестованным значением концентрации ПАУ в растворе;

2 Построить градуировочную характеристику, выражающую зависимость концентрации ПАУ в растворе от сигнала прибора, используемого для измерения концентрации ПАУ;

3 Приготовить экстракты ПАУ определенного объема и в случае высоких концентраций сделать разбавление экстракта.

Поэтому относительная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в растворе рассчитывается по формуле (9), учитывающей вышеперечисленные источники неопределенностей:

$$u_{m\text{ПАУ}}^0 = \sqrt{(u_{\text{CO}}^0)^2 + (u_{\text{ГР}}^0)^2 + (u_{\text{ГХ}}^0)^2 + (u_{\text{V}}^0)^2 + (u_{\text{Val}}^0)^2 + (\sigma_{\text{mi}}^0)^2}, \quad (9)$$

где u_{CO}^0 - относительная стандартная неопределенность массовой концентрации стандартного образца (оценка по типу В), %;

$u_{\text{ГР}}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с приготовлением градуировочных растворов (оценка по типу В), %;

$u_{ГХ}^0$ - относительная стандартная неопределенность, связанная с установлением градуировочной характеристики (оценка по типу В), %;

u_V^0 - относительная стандартная неопределенность измерения объема анализируемого раствора (оценка по типу В), %;

$u_{Vал}^0$ - относительная стандартная неопределенность измерения разбавленного объема анализируемого раствора (оценка по типу В), %;

σ_{mi}^0 - стандартное отклонение результатов определений массы ПАУ (разброс экспериментальных данных – оценка по типу А – способ оценивания стандартной неопределенности, основанный на статистическом анализе серии наблюдений), %.

Неопределенность, связанную с полнотой улавливания ПАУ при пробоотборе и извлечением ПАУ при анализе, оценивают по типу А, исходя из ряда экспериментальных данных.

Суммарная стандартная неопределенность – стандартная неопределенность результата измерения равная положительному значению корня квадратного суммы всех составляющих, которые являются дисперсиями, взвешенными в соответствии с тем, как результат измерения изменяется в зависимости от изменения этих величин. Суммарная стандартная неопределенность измерений концентраций ПАУ в промышленных выбросах рассчитывается по формуле (10):

$$u_c^0 = \sqrt{(u_{(m_{ПАУ}-m_{ПАУ0})}^0)^2 + (u_{V0}^0)^2 + (u_{f1}^0)^2 + (u_{f2}^0)^2 + (u_{f3}^0)^2 + (\sigma_c^0)^2}, \quad (10)$$

где $u_{(m_{ПАУ}-m_{ПАУ0})}^0$ - относительная стандартная неопределенность определения массы ПАУ в отобранной пробе (оценка по типу А+В), %;

u_{V0}^0 - относительная стандартная неопределенность отобранного объема газа, приведенного к нормальным условиям (оценка по типу В), %;

u_{f1}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего соблюдения условия изокINETичности при отборе пробы (оценка по типу В), %;

u_{f2}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень извлечения ПАУ при пробоподготовке (оценка по типу А), %;

u_{f3}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень улавливания ПАУ при отборе проб (оценка по типу А), %;

σ_c^0 - относительное стандартное отклонение результатов измерений (оценка по типу А), %

При оценке неопределенности методики измерений концентрации загрязняющих веществ в промышленных выбросах используется расширенная неопределенность U . Данная величина представляет собой интервал, в котором, как полагают, с высоким уровнем доверия лежит значение измеряемой величины. Значение расширенной неопределенности вычисляют по формуле (11):

$$U = k \cdot u_c^0, \quad (11)$$

где k – коэффициент охвата, численный коэффициент.

u_c – суммарная относительная стандартная неопределенность.

Выбор коэффициента охвата зависит от требуемого уровня доверия. Для уровня доверия $P=95\%$ коэффициент охвата принимают равным 2.

2.8 Выводы по 2 главе

Во второй главе предложен метод исследования количественного состава ПАУ в промышленных выбросах – метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Предложена схема лабораторной установки для изучения адсорбции ПАУ оксидом алюминия для разных режимов пробоотбора с последующим определением высоты защитного слоя согласно уравнению Н.А. Шилова. Предложена схема установки для изучения фазового разделения ПАУ в промышленных выбросах с возможным охлаждением газовой составляющей выбросов, показаны методы исследования удельной поверхности адсорбента, его пористости и дисперсного состава.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ПАУ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

3.1 Экспериментально-теоретическое исследование и обоснование применения оксида алюминия в качестве сорбента ПАУ

В качестве адсорбента для пробоотбора ПАУ в промышленных выбросах предлагается использовать нейтральный оксид алюминия для хроматографии.

Как было отмечено в 1 главе сорбционная емкость оксида алюминия зависит от его физико-химических свойств. На рисунке 12 представлена изотерма адсорбции смолистых веществ промышленным оксидом алюминия с разной удельной поверхностью, которая показывает, что адсорбция смолистых веществ возрастает с увеличением удельной поверхности адсорбента [1].

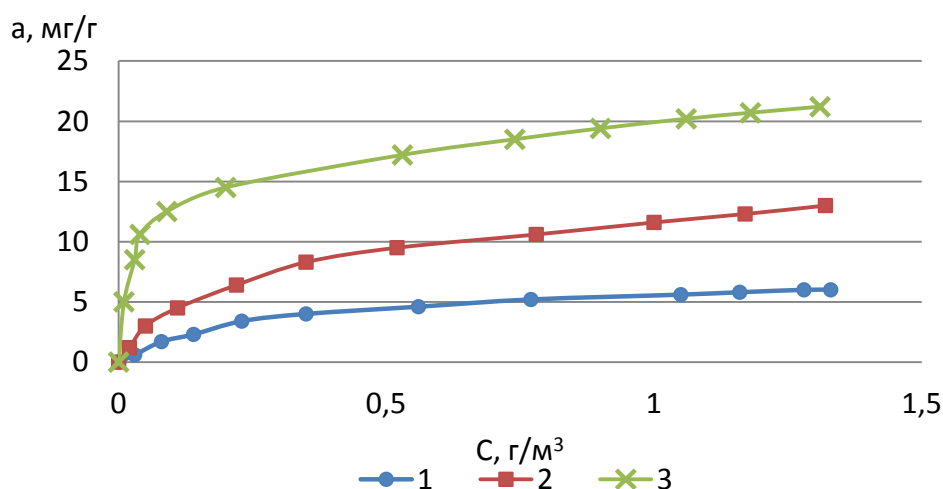


Рисунок 12 - Изотерма адсорбции смолистых веществ для оксида алюминия с разной удельной поверхностью: 1 – 22 м²/г, 2 – 37 м²/г, 3 – 65 м²/г

Удельная поверхность глинозема увеличивается при уменьшении содержания в нем α -фазы оксида алюминия. γ -Al₂O₃ обладает высокой активностью и большой удельной поверхностью по сравнению с остальными модификациями оксида алюминия. Данный оксид получают путем прокалики гидратов оксида алюминия при температурах, находящихся в диапазоне от 300 до 750 °С.

Как видно из таблицы 4 величина адсорбции смолистых веществ зависит от удельной поверхности оксида алюминия и содержания в нем активной окиси алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1].

Таблица 4 - Сорбционная емкость оксида алюминия

Номер образца	Величина средней фракции, мкм	Величина удельной поверхности, м ² /г	Содержание α -фазы, %	Равновесная сорбционная емкость по смолистым веществам, мг/г (t = 90 °С)	Равновесная сорбционная емкость по бенз(а)пирену, мкг/г (t = 90 °С)
1	46	65	18	1,1	10,0
2	32	62	6	1,8	12,0
3	38	59	16	1,0	8,8
4	35	43	28	0,7	7,2
5	67	37	21	0,7	5,1
6	21	26	50	0,6	5,0
7	23	21	15	0,5	4,9

Количество смолистых веществ, которое поглощается 1 г оксида алюминия будет также зависеть не только от природы адсорбента, но и от равновесного давления смолистых веществ и температуры, при которой протекает данный процесс. В работе [2] приведены результаты изучения зависимости давления насыщенных паров смолистых веществ от температуры, представленные на рисунке 13.

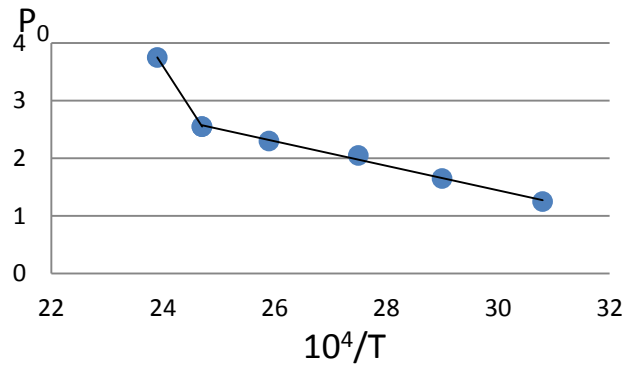


Рисунок 13 - Зависимость давления насыщенных паров смолистых веществ от температуры

Перегиб на данной зависимости авторы объясняют изменением теплоты испарения вследствие разложения смолистых веществ при температуре выше 130 °С. На рисунке 14 представлена изотерма адсорбции смолистых веществ оксидом алюминия. Данные кривые близки к изотермам первого типа, что дает возможность предположить, что плато на изотерме соответствует мономолекулярному слою адсорбированного вещества.

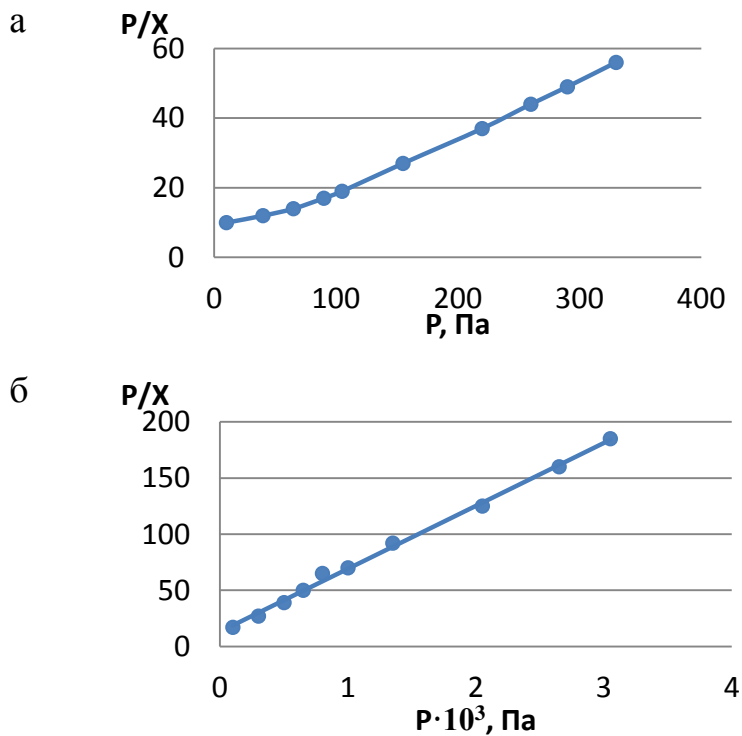
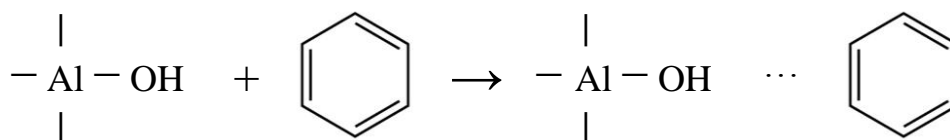


Рисунок 14 – Изотерма адсорбции смолистых веществ оксидом алюминия с удельной поверхностью 65,1 м²/г в координатах уравнения Ленгмюра:
а - температура - 130 °, б – температура - 150 °С

По полученным результатам авторы делают предположение, что при адсорбции смолистых веществ оксидом алюминия преобладают хемосорбционные процессы и увеличение адсорбции при росте температур обусловлено процессом активированной сорбции. После достижения состояния равновесия значение адсорбции начинает падать, несмотря на увеличение температуры.

Молекулы ПАУ обладают π -электронными связями, расположенными перпендикулярно плоскому кольцу атомов углерода. Электронная плотность в данных молекулах распределяется неравномерно, и в целом нейтральные молекулы с электростатической точки зрения представляют собой мультидиполь. В связи с этим данные соединения способны к дисперсному взаимодействию с поверхностью адсорбента [21, 33]. Также данные вещества способны к образованию π -комплекса (комплекс с переносом заряда), образование которого можно рассматривать аналогично водородной связи, при этом ПАУ выступают акцептором иона водорода [21, 33, 86].



Известно, что подобные комплексы не сопровождаются химическими изменениями вещества. Данная способность увеличивается с увеличением ароматичности и с добавлением алкилированных групп [86]. Увеличение концентрации гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия увеличивает адсорбцию ПАУ. Согласно имеющимся данным теплота адсорбции ПАУ на гидроксильной поверхности намного больше, чем теплота адсорбции на дегидроксильрованной поверхности [21].

В работе [74] авторы делают вывод, что при уменьшении концентрации гидроксильных групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается теплота адсорбции, вызванная дисперсным взаимодействием. Значение теплоты будет увеличиваться с увеличением количества ароматических колец. И для веществ, имеющих

одинаковое количество колец, увеличивается для соединений, имеющих линейную структуру, поскольку их электронная плотность выше, чем у веществ с нелинейной структурой.

Решетка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит гидроксильные группы в соответствии с рисунком 16, удалить которые полностью возможно прокаливанием при температуре свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [63]. При дегидрировании и дегидроксилировании поверхность оксида алюминия характеризуется присутствием кислотных и основных центров. Не полностью координированный атом алюминия представляет собой Льюисовский кислотный центр, атом кислорода – основной центр. Согласно работе [74] присутствие ненасыщенного атома алюминия на поверхности оксида увеличивает адсорбцию ПАУ, и ограничивает диффузию ПАУ к порам адсорбента.

Добавление воды к активному оксиду алюминия приводит к снижению его активности (снижению концентрации Льюисовских центров). В данном случае на поверхности оксида образуется хемосорбированная вода, которая со временем частично может перейти в гидроксильные группы согласно рисунку 15 [3].

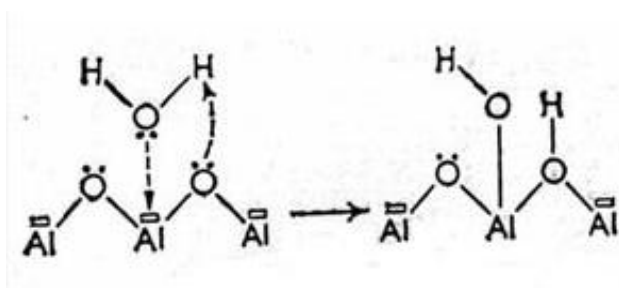


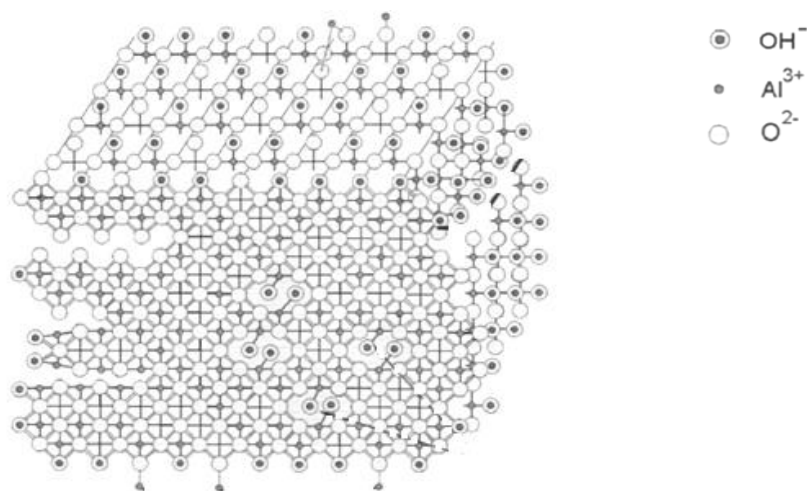
Рисунок 15 – Схема адсорбции воды поверхностью оксида алюминия

Рентгено-спектральный анализ исследуемого образца оксида алюминия квалификации «для хроматографии» до прокалки показал, что в его состав входит 53 % бемита и 47 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кристаллическая решетка бемита и γ -оксида алюминия представлена на рисунке 16. Рентгено-спектральный анализ образца после прокалки при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ показал, что бемит перешел в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рентгенограмма образца представлена в приложении А). Величина удельной поверхности, согласно проведенным измерениям, составила $198\text{ м}^2/\text{г}$, средний

диаметр пор 7,0 нм, общий объем пор 0,344 см³/г. Средний размер частиц – 83 мкм. Данные значения позволяют отнести исследуемый оксид алюминия к мезопористым сорбентам, которые характеризуются полимолекулярной адсорбцией паров при небольших парциальных давлениях, которая заканчивается капиллярной конденсацией при увеличении давления.

Анализ прокаленного образца, в который добавили воду, показал, что γ -оксид алюминия частично перешел в бемит (приложение А).

а



б

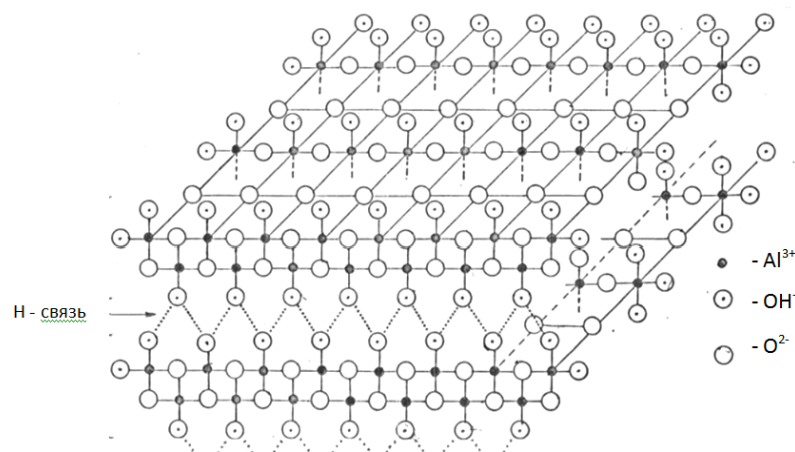


Рисунок 16 – Кристаллическая решетка оксида алюминия:

а - γ -оксид алюминия; б – бемит.

Предварительные эксперименты по изучению адсорбционной способности оксида алюминия в зависимости от содержания в нем воды, показали увеличения

степени улавливания легколетучих ПАУ, содержащих два ароматических кольца при снижении активности оксида алюминия в соответствии с рисунком 17.

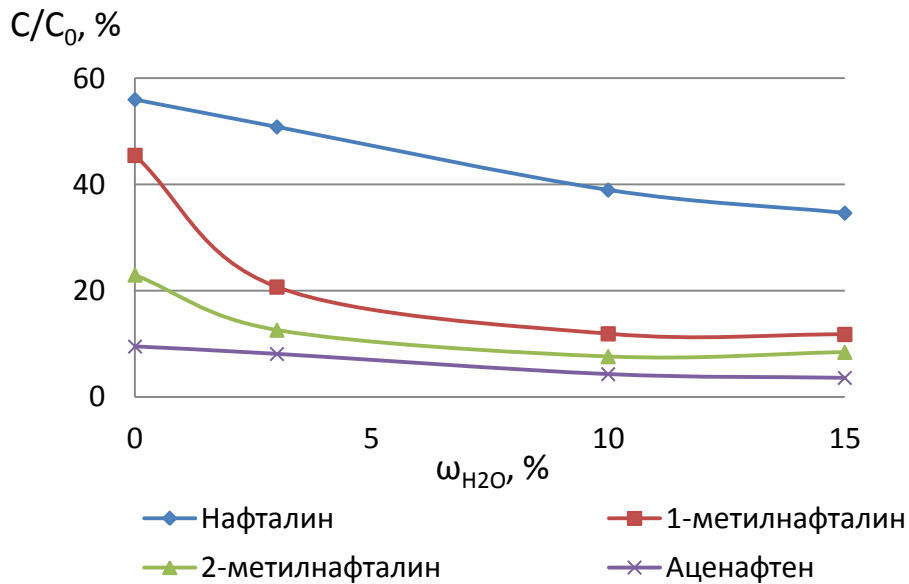


Рисунок 17 – Проскок ПАУ в зависимости от содержания воды в сорбенте

Степень улавливания ПАУ, состоящих из пяти и шести колец, имеет тенденцию к незначительному уменьшению с увеличением массовой концентрации воды в адсорбенте (рисунок 18).

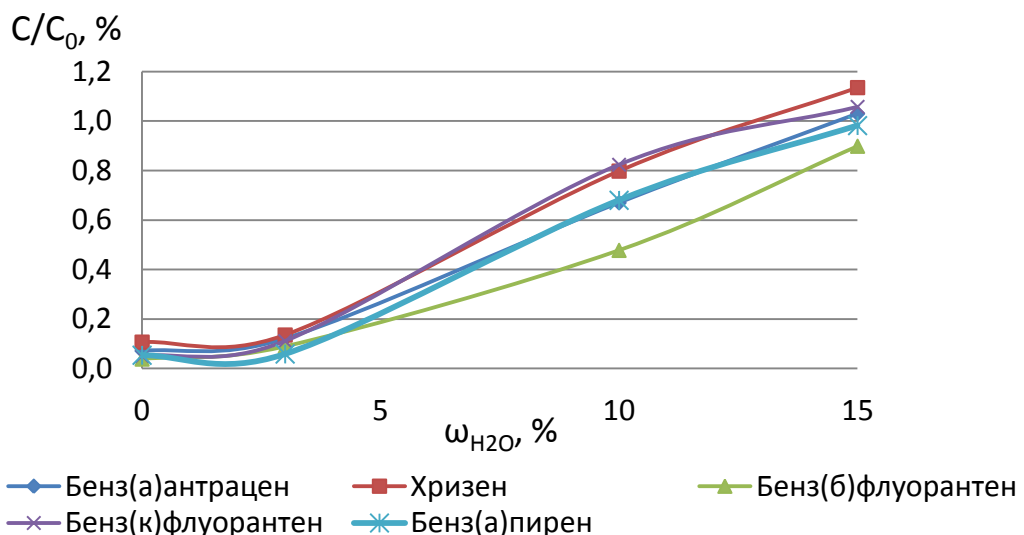


Рисунок 18 – Проскок ПАУ в зависимости от содержания воды в сорбенте

При этом соединения, занимающие промежуточное положение и содержащие от 3 до 4 колец (с молекулярной массой от 166 до 202 г/моль) имеют

не ярко выраженную тенденцию к изменению сорбции при увеличении массовой доли воды в соответствии с рисунком 19.

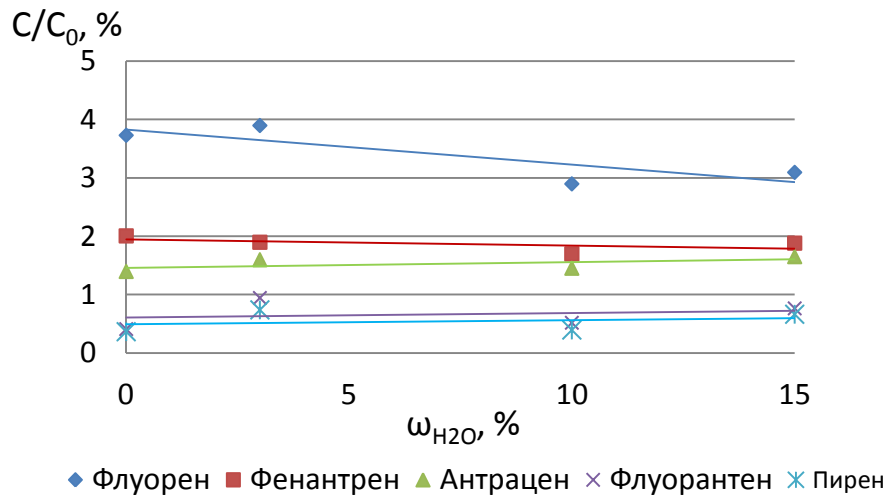
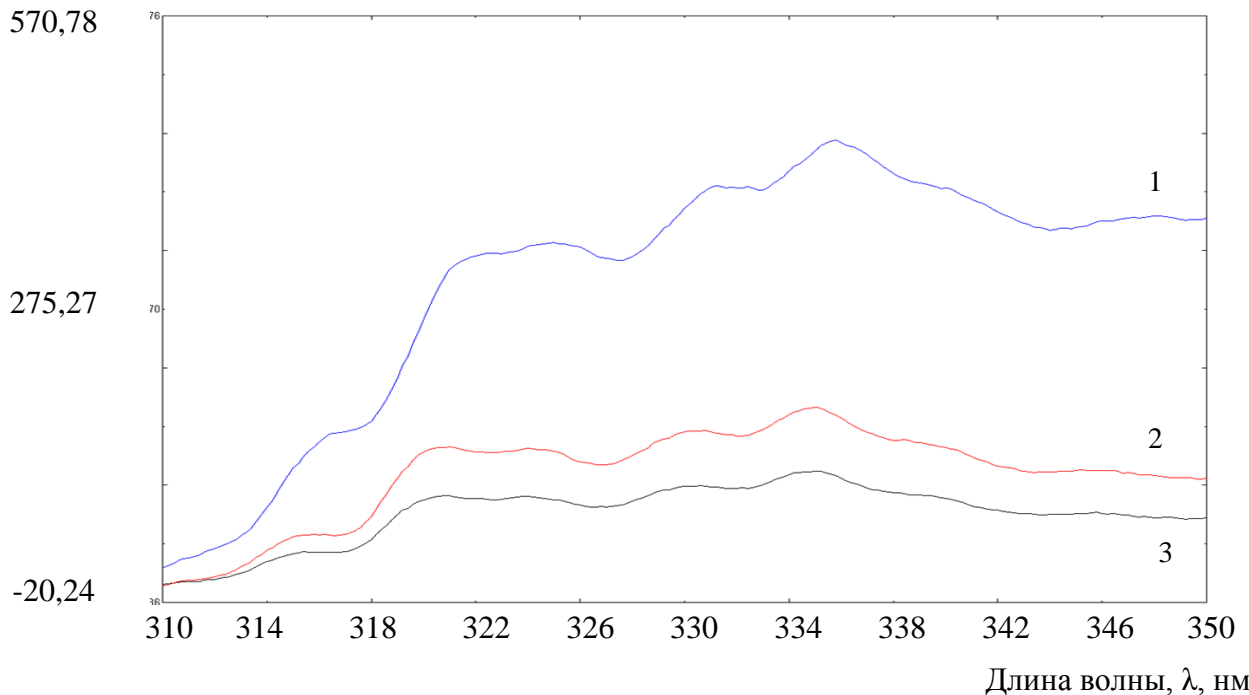


Рисунок 19 – Проскок ПАУ в зависимости от содержания воды в сорбенте

Данный факт подтверждает возможность взаимодействия ПАУ с гидроксильными группами. При этом в случае с ПАУ, имеющими большую молекулярную массу, и, соответственно, чьи пространственные размеры молекул больше, увеличение содержания воды ведет к незначительному снижению сорбции, вследствие перекрывания поверхности адсорбента молекулами воды.

Образование π -комплекса на поверхности оксида алюминия подтверждается при изучении флуоресценции образцов с адсорбированным нафталином. Образование комплекса с переносом заряда приводит к уменьшению флуоресценции соединения. Флуоресценция образцов оксида алюминия с различным содержанием воды, выдержанных в парах нафталина, уменьшается при увеличении содержания воды, при этом массовая концентрация нафталина в образцах отличалась незначительно. Спектры флуоресценции приведены на рисунке 20.

Интенсивность



1 – оксид алюминия без добавления воды, содержание нафталина – 115 мкг/г; 2 - оксид алюминия с содержанием воды 10 % по массе, содержание нафталина – 114 мкг/г; 3 - оксид алюминия с содержанием воды 15 % по массе, содержание нафталина - 126 мкг/г.

Рисунок 20 – Спектр флуоресценции образцов оксида алюминия с адсорбированным нафталином

Динамическая адсорбционная емкость адсорбента меньше его равновесной адсорбционной емкости, поскольку в рабочих условиях адсорбционное равновесие не успевает установиться вследствие того, что контакт между твердой и газовой фазами непродолжителен. Согласно таблице 4 для образцов с удельной поверхностью $65 \text{ м}^2/\text{г}$ следует ожидать, что значение динамической сорбционной емкости ПАУ для данных образцов составит менее 10 мкг/г. Удельная поверхность исследуемого образца оксида алюминия имеет значение $198 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно ранее сделанным выводам о влиянии удельной поверхности на величину сорбционной емкости следует ожидать, что сорбционная емкость оксида алюминия по отношению к ПАУ будет выше указанного значения.

В связи с большой гигроскопичностью окиси алюминия его активность может меняться, поэтому для контроля активности перед применением его

необходимо прокалывать при температуре 500 °С и задавать необходимую активность, добавляя воду.

В качестве адсорбента был выбран оксид с содержанием воды по массе – 10 %. Были проведены эксперименты по изучению степени улавливания ПАУ оксидом алюминия, и основными сорбентами, применяемыми для контроля ПАУ: ХАД-2 и ППУ. Масса каждого образца адсорбента составила 1, 0 г. Диаметр сорбционной трубки, используемой для исследования сорбентов, - 25 мм. Отбор проб проводили при скорости 5 л/мин, время отбора проб – 20 мин. Согласно таблице 5 ППУ обладает наименьшей сорбционной емкостью по отношению к ПАУ при условиях отбора проб, описанных выше. Сорбционная емкость оксида алюминия и ХАД-2 отличаются не значительно для всех соединений за исключением нафталина.

Количество растворителя, используемого для экстракции аналитов, зависит от объема адсорбента и может достигать значения 0,5 дм³ [60]. Поскольку плотность данных веществ, определенная по п. 2.6 составила 0, 873 г/см³ для оксида алюминия и 0, 342 г/см³ для ХАД-2, то объем смолы, необходимый для адсорбции ПАУ будет в 2,5 раза больше по сравнению с объемом оксида алюминия. Следовательно, расход растворителей, используемых для экстракции ПАУ, в случае применения синтетических сорбентов будет в 2,5 раза больше, с учетом необходимости очистки синтетического адсорбента перед работой расход растворителей увеличится в 5 раз.

В работе [2] показано, что в результате адсорбции оксидом алюминия в смолистых веществах уменьшается интенсивность СН-ароматичных групп, что указывает на химические процессы, протекающие на поверхности оксида алюминия. В тоже время в работах [52] указывается на то, что разложение ПАУ на оксиде алюминия идет только при прямом облучении образцов УФ-светом. Исследования, проведенные с целью изучения стабильности ПАУ на образце оксида алюминия показали, что при хранении экспонированных образцов в месте, защищенном от проникновения УФ-лучей при температуре 5 °С изменений концентрации ПАУ не наблюдалось в течении 40 дней.

Таблица 5 – Степень улавливания ПАУ, η , %

ПАУ	Сорбент		
	Оксид алюминия	Пенополиуретан	XAD-2
Нафталин	61,0	59,7	88,0
1-Метилнафталин	92,0	—	—
2-Метилнафталин	93,6	87,1	89,5
Аценафтен	97,3	96,1	88,7
Флуорен	97,8	98,1	96,4
Фенантрен	98,5	97,4	98,8
Антрацен	98,5	98,9	98,3
Флуорантен	99,5	91,9	98,7
Пирен	99,6	90,5	98,9
Бенз(а)антрацен	99,6	87,0	99,4
Хризен	99,5	87,0	99,3
Бенз(б)флуорантен	99,7	85,8	99,5
Бенз(к)флуорантен	99,4	87,1	99,5
Бенз(а)пирен	99,5	87,1	99,4
Дибенз(а,h)антрацен	99,8	90,9	99,2
Бенз(g,h,i)перилен	99,4	87,5	99,3

3.2 Теоретическое обоснование пробоотборного устройства

Сорбционные трубки, применяемые для концентрации ПАУ в промышленных выбросах, как правило, имеют небольшой диаметр (до 3 см) [19, 47]. При использовании оксида алюминия в качестве сорбента подобная конструкция приводит к резкому возрастанию сопротивления системы пробоотбора из-за высокой насыпной плотности оксида ($\rho = 0,873 \text{ г/см}^3$) и, как следствие, невозможности отбора проб.

Для расчета гидравлического сопротивления системы можно использовать зависимость С. Эргуна (12) [43]:

$$\Delta P = H \cdot 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_c \cdot v}{d^2} + H \cdot 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_c \cdot v^2}{d} \quad (12)$$

где H – высота слоя сорбента, м;

ε – порозность среды;

μ_c – динамическая вязкость среды, Па·с;

v – скорость потока, м/с;

ρ_c – плотность среды, кг/м³.

Плотность смеси газов рассчитывается по формуле (13):

$$\rho_c = \sum y_i \cdot \rho_i \quad (13)$$

где y_i – объемная доля компонента;

ρ_i – плотность отдельного компонента смеси, кг/м³.

Динамическая вязкость газа зависит от температуры и рассчитывается по формуле (14):

$$\mu_c = \mu_0 \cdot \frac{273 + \text{Sat}}{T + \text{Sat}} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1.5} \quad (14)$$

где μ_0 – динамическая вязкость при 0 °С, Па·с;

Sat – константа Сатерленда;

T – температура, К.

Динамическая вязкость смеси рассчитывается по формуле (15):

$$\mu_c = \sum y_i \cdot \mu_i \quad (15)$$

где y_i – объемная доля компонента;

μ_i – динамическая вязкость отдельного компонента смеси, Па·с.

Для упрощения расчетов учитывали только содержание в отходящих газах таких загрязняющих веществ, как фтористый водород (0,11 % об.), диоксид серы (0,17 % об.), диоксид углерода (3,4 % об.), не учитывали содержание взвешенных частиц и смолистых веществ, что на практике приводит к увеличению сопротивления системы, температура газов – 150 °С. Значения физико-химических величин были взяты в справочниках [5, 32]. Тогда:

$$\rho_c = 1,32 \text{ кг/м}^3.$$

$$\mu_c = 235,9 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Порозность рассчитывали по формуле (16):

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_n}{\rho_{и}} \right) \quad (16)$$

где ρ_n – насыпная плотность, кг/м³;

$\rho_{и}$ – истинная плотность, кг/м³.

Насыпная плотность оксида алюминия была найдена экспериментально в соответствии с ГОСТ 27801 [17] и составила 873 кг/м³, истинная плотность - 1172 кг/м³, тогда $\varepsilon = 0,3$.

При расчете гидравлического сопротивления слоя адсорбента разной высоты (от 5 до 20 мм) в сорбционной трубке диаметром от 10 до 30 мм наименьшее сопротивление составило 12 кПа (рисунок 21). При условии, что современные аспирационные устройства рассчитаны на сопротивление в диапазоне от 10 до 15 кПа, то для уменьшения сопротивления системы можно использовать сорбционную кассету диаметром равным 30 мм или больше с толщиной слоя адсорбента 5 мм или менее. Высота слоя адсорбента будет зависеть от высоты защитного слоя адсорбента, а диаметр от требуемой массы адсорбента. Данные значения определяются экспериментально.

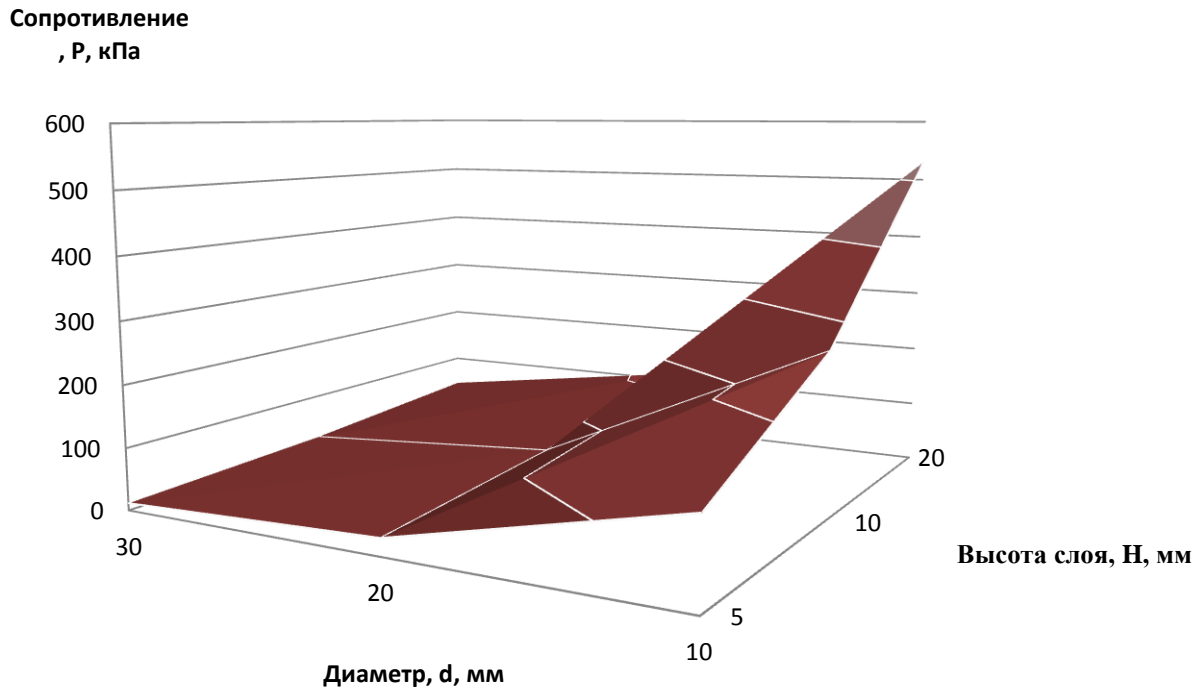
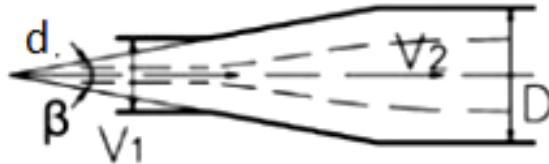


Рисунок 21 – Зависимость сопротивления слоя адсорбента от диаметра сорбционной трубки и высоты слоя

Для проведения процедуры отбора проб необходимо пробоотборное устройство, в которое помещается сорбционная кассета. Данное устройство состоит из двух корпусов в форме усеченного конуса и на входе потока газопылевой смеси представляет из себя диффузор (рисунок 22), основное назначение которого - постепенное снижение скорости потока ($V_2 < V_1$). Профиль скоростей в диффузоре имеет неравномерный характер, вблизи стенок скорость потока меньше, чем в центре, что является причиной отрыва потока от стенок. Известно, что оптимальный угол расширения диффузора (β) и степень расширения (n), при которых не происходит отрыв потока и поле скоростей на выходе из диффузора однородно - $\beta = 8^\circ$, n – от 2 до 4 ($n=D/d$) [27]. При углах расширения до 40° отрыв потока происходит не на всей поверхности, а только в некоторой области поверхности. При углах расширения более 40° происходит полный отрыв потока от поверхности.

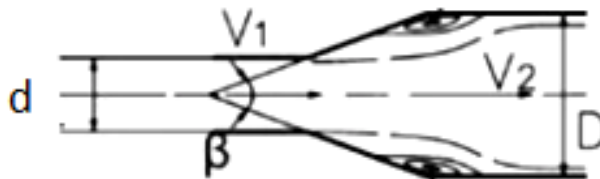
В связи с тем, что при угле расширения 8° конструкция пробоотборного устройства будет иметь большие габаритные размеры, то предпочтительней использовать корпус с углом расширения 40° . Профиль скоростей будет зависеть от диаметра и толщины сорбционного слоя.

а



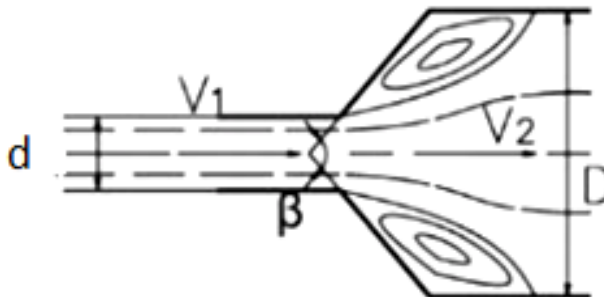
$$0^\circ < \beta < 8^\circ$$

б



$$8^\circ < \beta < 40^\circ$$

в

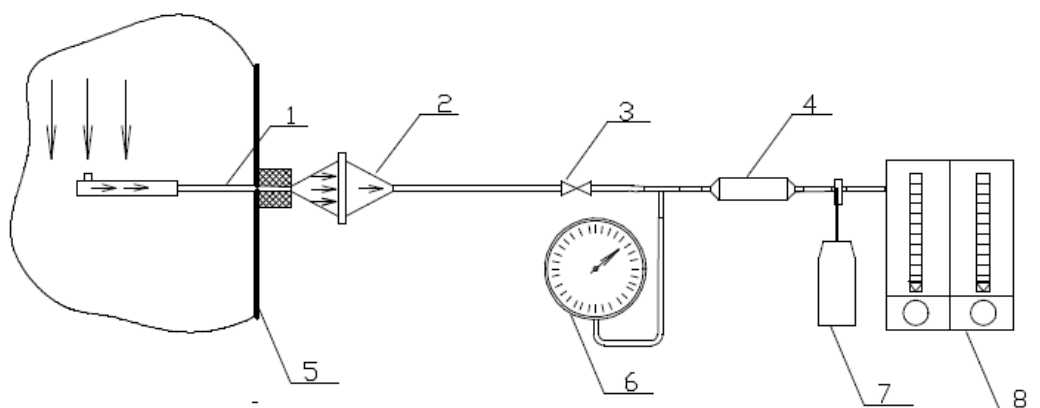


$$\beta > 40^\circ$$

Рисунок 22 – Поток в диффузоре с различным углом расширения

3.3 Схема отбора проб

Отбор проб в источниках загрязнения атмосферы ведется по схеме предложенной в работах [37, 58] в соответствии с рисунком 23.



1 – пробоотборная трубка с фильтровальным патроном, 2 – пробоотборное устройство, 3 – кран, 4 – осушитель газа, 5 – газоход, 6 – вакуумметр, 7 – термометр, 8 – аспиратор.

Рисунок 23 – Схема отбора проб

Вследствие наличия взвешенных частиц в отходящих газах отбор проб ведется при условии изокINETичности – равенства скоростей потоков в трубе и на входе в фильтровальный патрон, несоблюдение данного условия служит источником значительных ошибок при измерении концентрации взвешенных частиц в потоке, а, следовательно, и концентрации ПАУ, адсорбированных на твердых частицах. Соблюдение данного условия обеспечивается определенным диаметром входного сечения фильтровального патрона и подбором скорости отбора проб. Объёмный расход газа, выставляемый на ротаметре, Q_p , $\text{дм}^3/\text{мин}$, в данном случае рассчитывается по формуле (17):

$$Q_p = \frac{4,71 \cdot 10^{-2} \cdot d^2 \cdot w_r \cdot (273 + t_r) \cdot (P \pm \Delta P_r)}{(273 + t_r) \cdot (P - \Delta P_p)} \quad (17)$$

где d - диаметр носика пробоотборной трубки или фильтровального патрона (от 4 до 6 мм);

w_r - линейная скорость газа в газоходе, м/с.

t_p - температура газа у ротаметра, °С;

t_r - температура газа в газоходе, °С;

P - атмосферное давление, кПа;

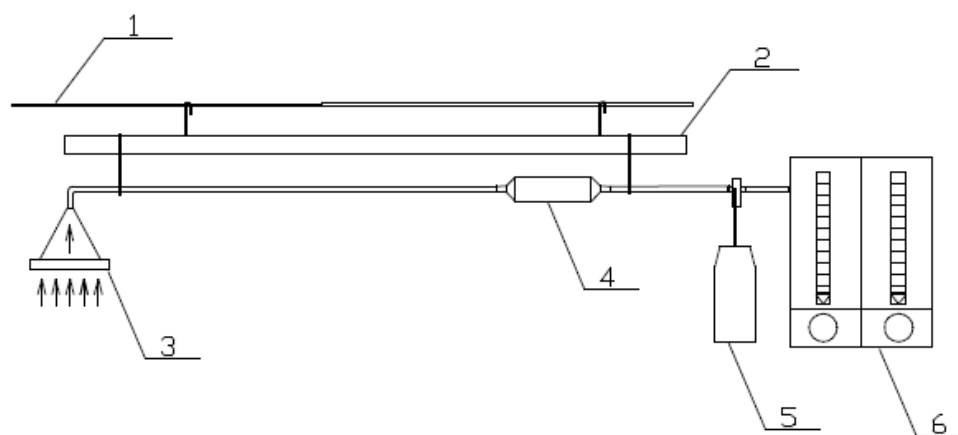
ΔP_r - избыточное давление (+), разрежение (-) в газоходе, кПа;

ΔP_p - разрежение у ротаметра, кПа.

Для предотвращения конденсации ПАУ на стенках пробоотборной трубки ее необходимо прогревать до температуры газопылевого потока, выдерживая в газоходе до отбора проб, пробоотборное устройство подсоединяется к пробоотборной трубке непосредственно в точке ее выхода из газохода.

Проведение замеров концентрации ПАУ в отходящих газах предполагает 20 минутный отбор проб с одновременным контролем таких параметров как температура, давление и влажность отходящих газов [137]. Данные параметры контролируются с целью приведения измеряемых концентраций к нормальным условиям: $T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ мм рт.ст.}$, сухой газ [16]. Отступление от данного требования и проведение замеров не параллельно, а последовательно может повлечь за собой погрешности в оценке мощностей выбросов, поскольку технологические процессы, проходящие на предприятии, могут быть не постоянными, то и параметры ГВС могут изменяться во времени. Данную проблему решает система непрерывного мониторинга выбросов или CEMS (Continuous Emission Monitoring System) [146]. Необходимости контроля влажности потока отходящих газов показана в работе [13]. Пренебрежения замером влажности отходящих газов, может привести к завышенным показателям мощности выброса загрязняющих веществ. В случае учета влажности потока при пробоотборе необходимо концентрацию аналитов приводить к условиям – «сухой газ», для чего перед прибором, измеряющем скорость отбора проб ставят осушитель газа.

Для отбора проб в аэрационных фонарях применяется схема, приведенная на рисунке 24. В данном случае скорость отбора проб может лимитироваться концентрацией загрязняющих веществ, методом пробоподготовки и чувствительностью детектора, выбранного для проведения анализа. В методике по измерению концентрации пыли в аэрационных фонарях рекомендуемая скорость отбора проб – 10 л/мин.



1 - струна, 2 – штанга, 3 – пробоотборное устройство, 4 – осушитель газа, 5 – термометр, 6 – аспиратор.

Рисунок 24 – Схема отбора проб в аэрационных фонарях

3.4 Выводы по 3 главе

В третьей главе сделано предположение, что на адсорбционную способность оксида алюминия по отношению к ПАУ может оказывать влияние наличие гидроксильных групп на поверхности адсорбента. Проведены предварительные эксперименты, по результатам которых был сделан вывод, что наличие влаги оказывает заметное влияние на адсорбцию ПАУ с низкой молекулярной массой.

Проведен предварительный расчет сопротивления сорбционной трубки, наполненной оксидом алюминия. Показано, что при использовании во время отбора проб современных аспирационных установок, диаметр сорбционной трубки должен быть более 30 мм, высота слоя оксида алюминия менее 5 мм.

Рассмотрены особенности работы диффузоров с разным углом расширения. Предложена конструкция пробоотборного устройства в виде диффузора на входе с углом расширения 40° .

Предложена схема отбора проб ПАУ в промышленных выбросах в дымовых трубах с учетом необходимости проведения изокINETического отбора проб и приведения отобранного объема проб к н.у. и схема отбора проб в аэрационных фонарях.

Показано, что использование оксида алюминия в качестве сорбента при аналитическом контроле ПАУ в промышленных выбросах производства

алюминия снижает расход реактивов, необходимых для извлечения ПАУ, минимум в пять раз по сравнению с полимерными сорбентами, используемыми с целью контроля ПАУ.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ

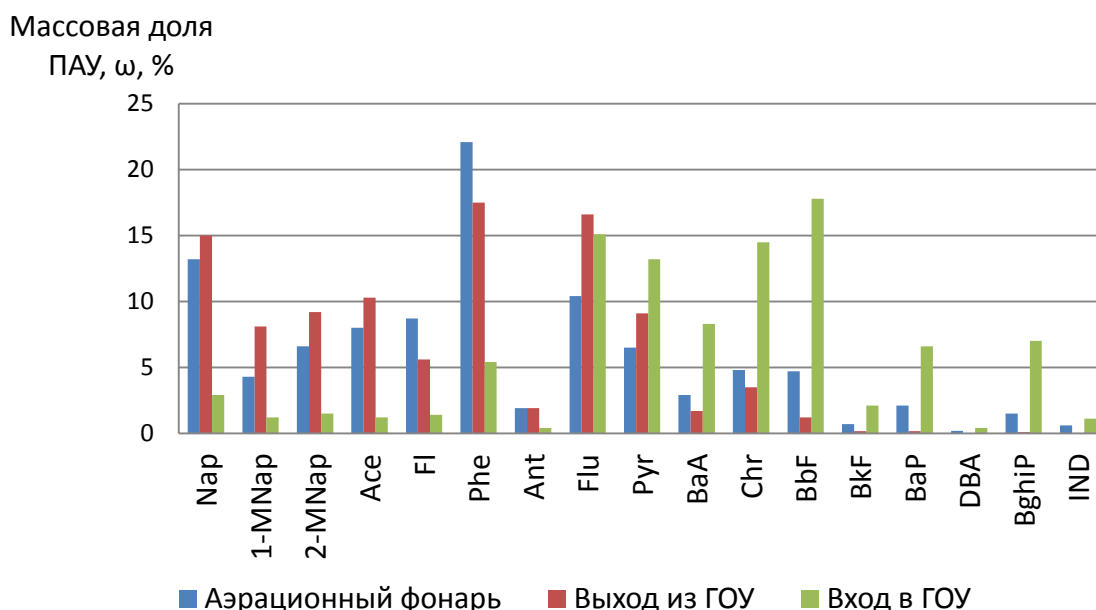
4.1 ПАУ в твердой и газовой фазах промышленных выбросов

Основные результаты данного подраздела были изложены в работе [61]. Результаты, полученные при исследовании, были усреднены для каждого типа источника загрязнения. Были получены массовые доли отдельных соединений в сумме ПАУ. Массовые доли ω , в % рассчитывались по формуле (18):

$$\omega = 100 \cdot \frac{m_{\text{ПАУ}i}}{\sum m_{\text{ПАУ}i}} \quad (18)$$

где $m_{\text{ПАУ}i}$ - масса индивидуального ПАУ, мг.

Результаты представлены на рисунке 25.



Nap – нафталин, 1-MNap – 1-метилнафталин, 2-MNap – 2-метилнафталин, Ace – аценафтен, Fl – флуорен, Phe – фенантрен, Ant – антрацен, Flu – флуорантен, Pyr – пирен, BaA – бенз(а)антрацен, Chr – хризен, BbF – бенз(б)флуорантен, BkF – бенз(к)флуорантен, BaP – бенз(а)пирен, DBA – дибенз(а,н)антрацен, BghiP – бенз(г,н,и)перилен, IND – индено(1,2,3-сд)пирен

Рисунок 25 – Содержание ПАУ в источниках загрязнения атмосферы

Полученные значения содержания ПАУ в пробах были сгруппированы в зависимости от количества структурных колец, входящих в состав ПАУ. Полученные результаты представлены на рисунке 26. В соответствии с рисунком в газовой смеси, выделяющейся через аэрационные фонари и из дымовых труб после газоочистки, преобладают соединения с низкой молекулярной массой, в то время как в газовой смеси, поступающей на очистку, доминируют соединения, содержащие четыре кольца. При этом содержание ПАУ с пятью и шестью кольцами, к которым относятся соединения, обладающие максимальным выраженным канцерогенным эффектом [124], минимально как в случае с аэрационными фонарями, так и после газоочистки.

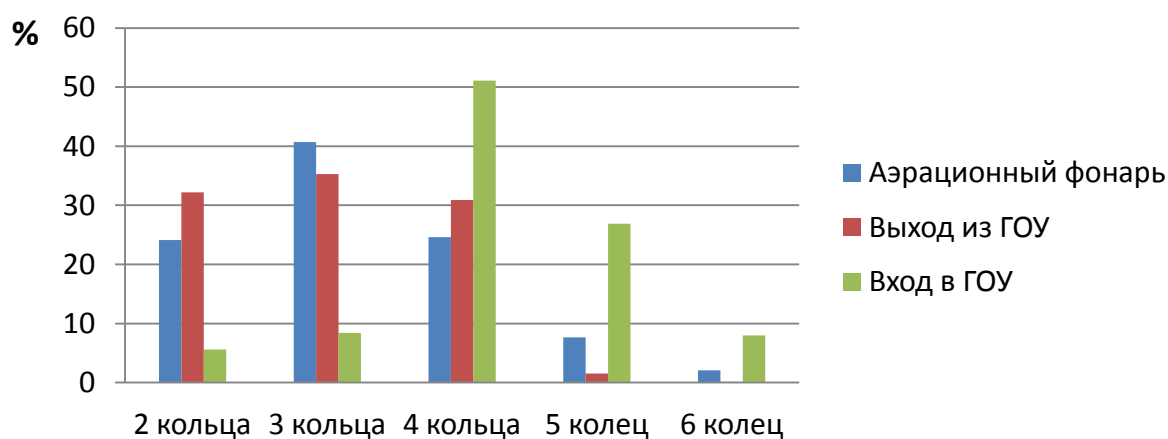


Рисунок 26 - Распределение ПАУ в выбросах источников загрязнения атмосферы в зависимости от количества колец

В случае с газовой смесью, поступающей из корпусов электролиза на газоочистку и после нее видно, что в газовой смеси выделяющейся после газоочистки произошел сдвиг в разделении ПАУ в сторону легколетучих соединений. Так в газовой смеси до газоочистки, наибольшие цифры соответствуют флуорантену, пирену, хризену и бенз(b)флуорантену, а после преобладает нафталин, аценафтен, фенантрен и флуорантен. Данные результаты согласуются с результатами экспериментов, проводимых на печах обжига анодов, представленными в [101]. Данный сдвиг объясняется удалением в процессе газоочистки твердых частиц из газовой смеси, на которых адсорбируются

соединения с большой молекулярной массой, образующиеся при высоких температурах электролиза.

Разделение ПАУ между фазами зависит от температуры, адсорбционных свойств твердых частиц присутствующих в газовой смеси, давления насыщенных паров ПАУ и их молекулярной массы [113]. В соответствии с рисунком 27 в выбросах из аэрационных фонарей ПАУ практически равнозначно разделяются между газовой и твердой фазами с небольшим перевесом их количества в газовой фазе (до 55 %). В выбросах после газоочистки свыше 70 масс. % массовой доли ПАУ находятся в газообразном состоянии, в тоже время в газовой смеси, поступающей на газоочистку, ПАУ в основном присутствуют в твердой фазе.

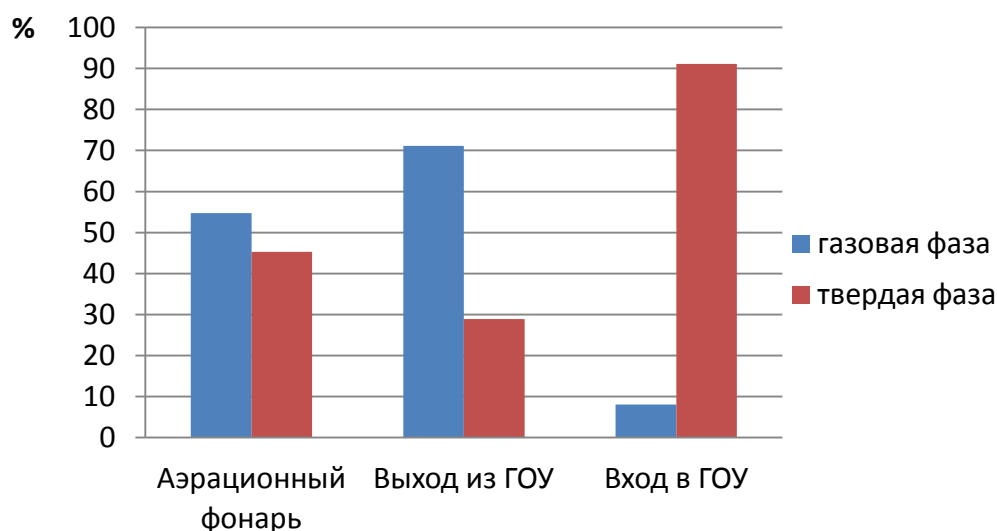


Рисунок 27 - Распределение ПАУ между твердой и газовой фракциями в зависимости от источника загрязнения атмосферы

Проведенные исследования показали, что в газовой фазе выбросов, выделяющихся из корпусов электролиза Содерберга, преобладают легколетучие соединения в соответствии с рисунком 28. Так, нафталины, аценафтен и флуорен присутствуют в газовой фазе в количестве от 80 % и выше от суммарного содержания в выбросах (по массе), фенантрен до 65 %, антрацен до 75%.

Похожую картину можно наблюдать и в выбросах после газоочистки: фенантрен разделяется между фазами и составляет 19 % по массе от массы ПАУ в

газовой и 17 % в твердой фазе. В отличие от выбросов общеобменной вентиляции в выбросах после газоочистки в твердой фазе наблюдается преобладание флуорантена (до 40 %) и пирена (до 22 %). Содержание нафталинов в газовой фазе доходит до 90 % от суммарного содержания в выбросах, аценафтена свыше 95 %, флуорен присутствует в газовой фазе в количестве от 90 %, фенантрен до 72 %, антрацен до 62 %. Интересен тот факт, что такие соединения как бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен и бенз(а)пирен в значительном количестве присутствуют в газовой фазе (от 40 до 70 %), а не в твердой, что объясняется более высокими температурами газовой смеси (от 80 °С) и низким содержанием твердых частиц в отходящих газах.

В газовой смеси поступающей на очистку с высоким содержанием твердых частиц соединения, содержащие 2 кольца в основном находятся в газовой фазе, а соединения, в состав которых входит 4 и более колец, находятся в ассоциированном с твердыми частицами состоянии согласно рисунку 29 с.

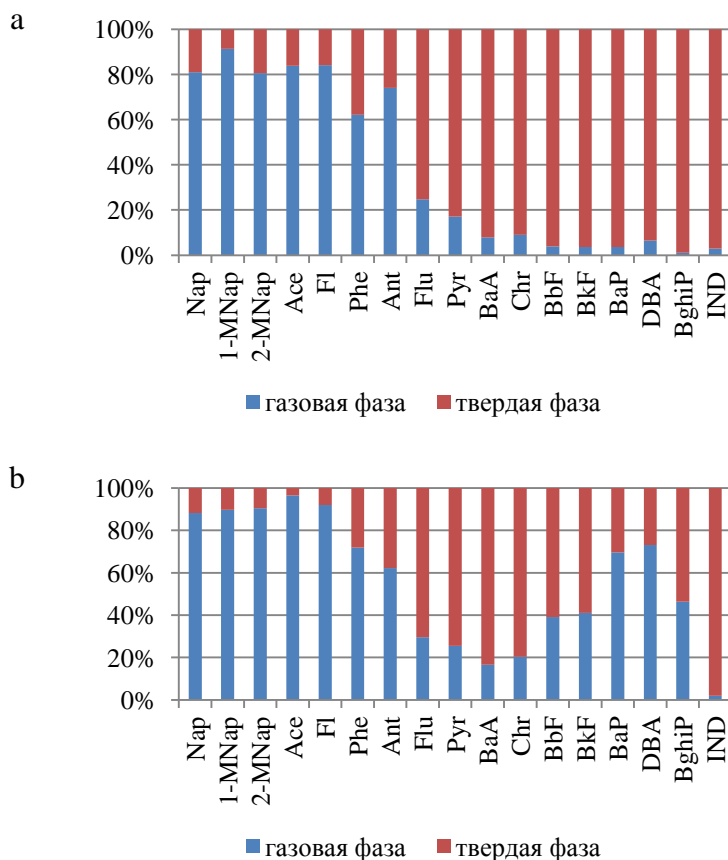


Рисунок 28 - Разделение индивидуальных ПАУ между газовой и твердой фазами:

а - общеобменная вентиляция, б – после очистки

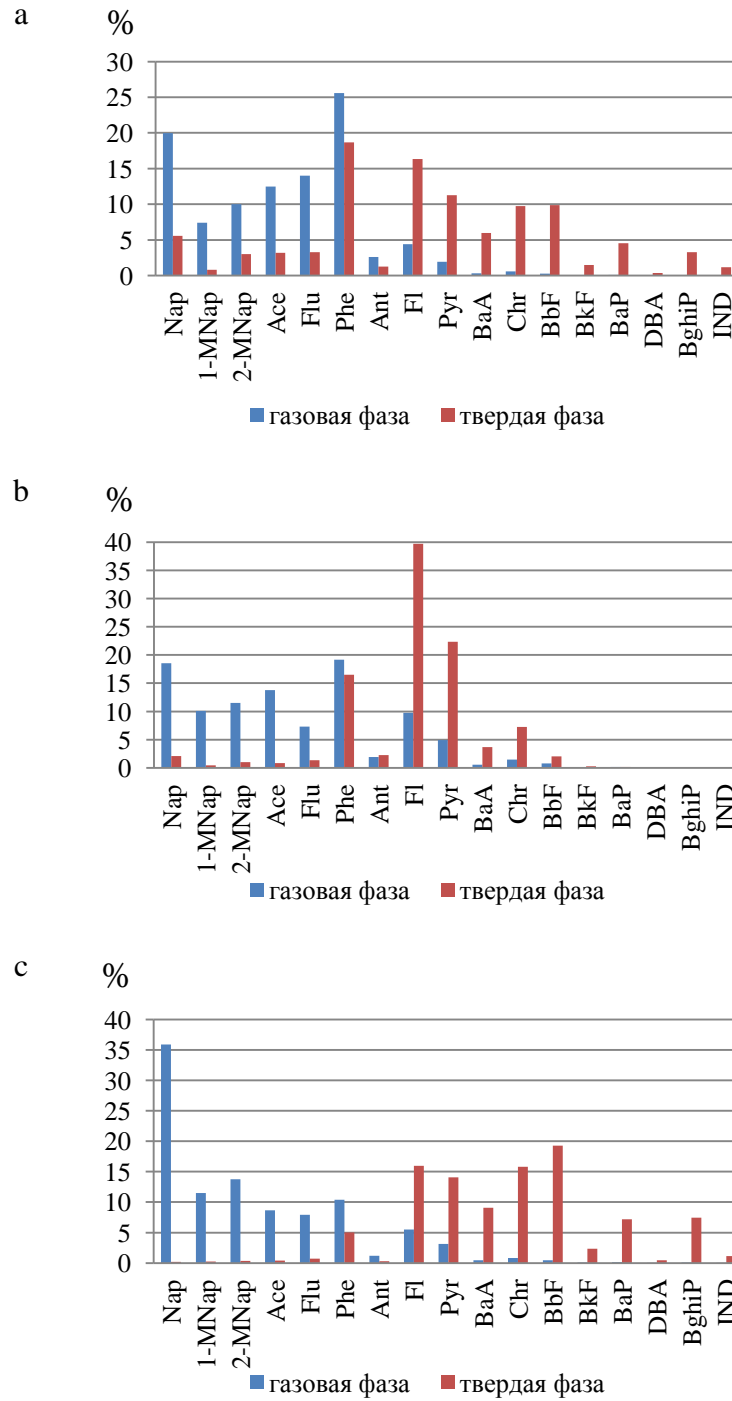


Рисунок 29 - Относительное распределение ПАУ в газовой и твердой фазе выбросов: а -общееобменная вентиляции, б – после очистки, с – до очистки

4.2 Расчет коэффициента разделения

На основании полученных данных были рассчитаны значения коэффициента разделения (уравнение 2 и 3, глава 2) для выбросов как общеобменной вентиляции, так и газоочистных установок. Поскольку твердыми частицами на которых происходит сорбция ПАУ в обоих случаях является в основном оксид алюминия, фторсоли и углерод [11], то полученные значения рассматривались совместно. Диапазон температур для которых проводились расчеты составил от 284 до 361 К. Согласно рисунку 30 для полученных данных логарифм коэффициента разделения $\log K_p$ линейно зависит от логарифма давления паров переохлажденной жидкости $\log p_L^0$.

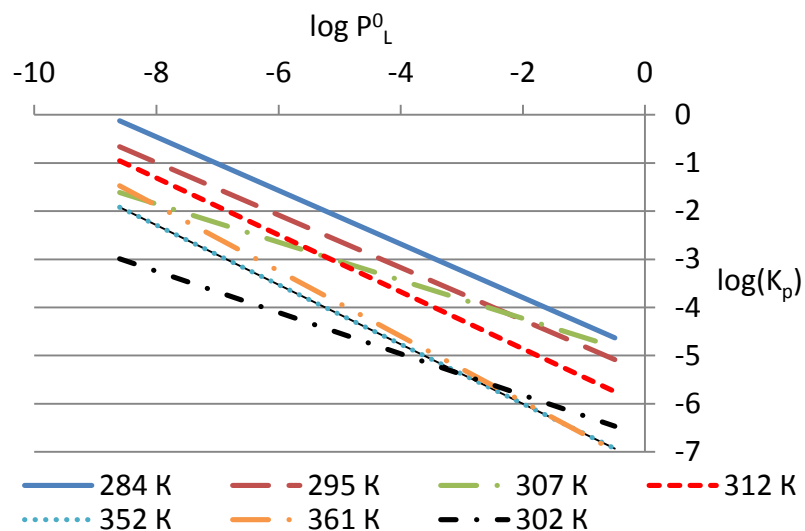


Рисунок 30 - Зависимость $\log(K_p)$ от $\log p_L^0$ при 298 К

Значения давления паров ПАУ были взяты из работ [92, 93]. Необходимо отметить, что для температур выше 361 К линейные зависимости получены не были, вероятно это связано с ошибками при пробоотборе вследствие высоких температур. Полученные значения коэффициентов m_r и b_r представлены в таблице 6.

Согласно модели Д. Панкоу коэффициент m_r в случае идеального равновесия должен быть равен -1. В данной работе он варьируется в диапазоне от -0,40 (при температуре 307 К) до -0,69 (при температуре 361 К). В соответствии с выводами Д. Панкоу и Т. Бидлемана данный эффект может быть следствием

смещения равновесия в сторону сорбции газа на твердой поверхности, это возможно в случае поглощения аналитов не только твердыми частицами, но и фильтром, который используют при пробоотборе [118]. Также подобный эффект объясняется тем, что легколетучие компоненты быстрее приходят в состояние равновесия, поэтому для этих веществ значение коэффициента распределения будет приближаться к равновесному значению, а для труднолетучих будет ниже. Также возможна сорбция газовой фракции во время пробоотбора твердыми частицами, уже отобранными на фильтр. К тому же данные эффекты могут быть вызваны ошибками при пробоотборе. К. Госс показал, что значение данного коэффициента может отличаться от -1, т.к. зависит от характера процесса сорбции, т.е. от типа адсорбента, температуры, влажности [85]. Более того значение данного коэффициента может указывать на тип сорбционного процесса, так если значение m_r будет ниже -1, то это указывает на адсорбцию, если выше -0,6 то на абсорбцию.

Таблица 6 - Значение коэффициентов m_r и b_r

Температура газа, Т, К	m_r	b_r	Величина достоверной аппроксимации, R^2	Место отбора пробы	Технологическая операция
284	-0,56	-4,91	0,86	аэрационный фонарь	—
295	-0,55	-5,35	0,88	аэрационный фонарь	—
302	-0,43	-6,68	0,94	аэрационный фонарь	перестановка штырей
307	-0,40	-5,02	0,83	аэрационный фонарь	технологическая обработка
312	-0,59	-6,04	0,92	аэрационный фонарь	—

Продолжение таблицы 6

Температура газа, Т, К	m_r	b_r	Величина достоверной аппроксимации, R^2	Место отбора пробы	Технологическая операция
352	-0,62	-7,16	0,83	ГОУ, выход	—
361	-0,69	-7,34	0,96	ГОУ, вход	—

В данном исследовании наблюдается снижение значения m_r при перестановке штырей, что объясняется большим выбросом ПАУ и их присутствием в газовой фазе в большем количестве при той же запыленности выбросов. При технологической обработке происходит дополнительный выброс низколетучих соединений, что влечет за собой уменьшение коэффициента разделения для этих веществ.

Для построения зависимости коэффициента разделения от температуры полученные данные были сгруппированы по количеству колец, входящих в состав соединений, результаты представлены на рисунке 31. Необходимо отметить, что для соединений с количеством колец 2, 3 наклон прямой (значение коэффициента m_p) оказался очень близким по значению, и отличался на 1 от наклона для соединений, содержащих 4 и 5 колец. Значения коэффициентов m_p и b_p приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Значение коэффициентов m_p и b_p

Количество ароматических колец	m_p	b_p	Величина достоверной аппроксимации, R^2
2	3,598	-16,78	0,87
3	3,645	-16,35	0,90
4	2,510	-10,67	0,81
5	2,308	-9,66	0,76

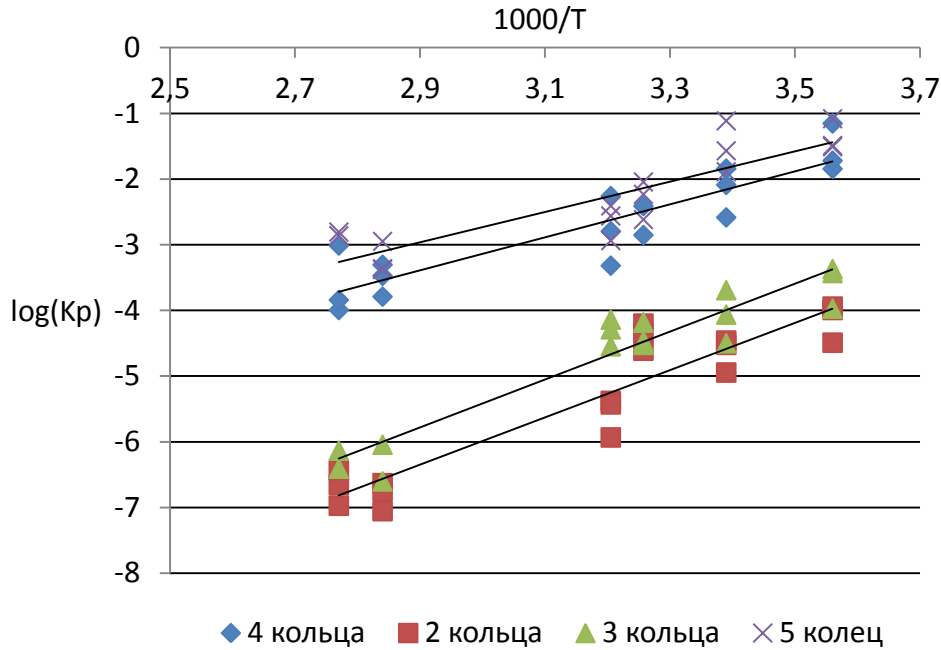


Рисунок 31 - Зависимость $\log(K_p)$ от T

4.3 Изучение динамики сорбции оксида алюминия

В качестве адсорбента был выбран оксид алюминия с содержанием воды 10 % по массе. Вызывает опасения возможность оксида алюминия сорбировать влагу из атмосферы, что может иметь место при отборе проб в аэрационных фонарях, и как следствие - снижение сорбционной способности по отношению к ПАУ с большой молекулярной массой.

Значение коэффициента разделения зависит от взаимодействия между молекулами ПАУ и взвешенными веществами, присутствующими в отходящих газах. Характер данного взаимодействия зависит от строения и свойств поверхности твердого вещества. В отходящих газах производства алюминия в основном присутствуют такие соединения, как оксид алюминия (от 45 до 60 %), фторсоли (от 25 до 30 %), углерод (от 11 до 15 %) [11]. Данные, приведенные в п. 4.2 получены в результате усреднения результатов исследования коэффициента разделения ПАУ между твердой и газовой фазами, полученных в результате работы на нескольких заводах. Поэтому полученные коэффициенты будут характерны для усредненной составляющей взвешенных частиц, присутствующих в отходящих газах производства алюминия. В связи с этим коэффициент

разделения, представленный в виде отношения концентрации адсорбированных аналитов к концентрации аналитов в газовой фазе, будет являться функцией не только температуры, но и запыленности потока согласно формулам (19) и (20):

$$\log K_p = f(T, C_n) \quad (19)$$

или

$$\log \frac{C_T}{C_G} = \log C_n + \frac{m_p}{T} + b_p \quad (20)$$

где c_T – концентрация аналита, адсорбированного на твердых частицах, нг/м^3 ;

c_G – концентрация аналита в газовой фазе, нг/м^3 .

c_n – общая концентрация твердых частиц, мкг/м^3 ;

m_p и b_p – коэффициенты;

T – температура, К.

Подставляя в уравнение 21 значения коэффициентов m_p и b_p согласно таблице 4, получим уравнения для отдельных групп ПАУ, с помощью которых можно описать фазовое состояние ПАУ в зависимости от запыленности и температуры отходящих газов. При этом необходимо учитывать, что концентрация взвешенных частиц и аналитов выражается в одинаковых единицах измерения.

Для того чтобы показать соотношение концентраций ПАУ в газовой и твердой фазах были проведены расчеты по уравнению 14 в диапазоне температур от 0 до 30 °С и запыленности от 1 до 20 мг/м^3 . Было найдено отношение концентраций ПАУ в газовой фазе к концентрации ПАУ в твердой фазе. Результаты приведены в таблице 8 и показывают, что при данных условиях ПАУ находятся преимущественно в адсорбированном состоянии, а следовательно, изменение степени активности оксида алюминия не вызовет значительных отклонений в измеряемых концентрациях данных аналитов.

Таблица 8 – Значение отношения концентраций ПАУ в газовой фазе к концентрации ПАУ в твердой фазе

Концентрация пыли, $C_{п}$, мг/м ³	Температура, T, К						
	273	278	283	288	293	298	303
1	0,016	0,023	0,032	0,044	0,061	0,082	0,110
2	0,0080	0,0114	0,016	0,022	0,030	0,041	0,055
3	0,0054	0,0076	0,011	0,015	0,020	0,027	0,037
4	0,0040	0,0057	0,0080	0,011	0,015	0,021	0,028
5	0,0032	0,0046	0,0064	0,0089	0,012	0,016	0,022
6	0,0027	0,0038	0,0053	0,0074	0,010	0,014	0,018
7	0,0023	0,0033	0,0046	0,0063	0,0087	0,012	0,016
8	0,0020	0,0028	0,0040	0,0055	0,0076	0,010	0,014
12	0,0013	0,0019	0,0027	0,0037	0,0051	0,0069	0,0092
14	0,0011	0,0016	0,0023	0,0032	0,0043	0,0059	0,0079
16	0,0010	0,0014	0,0020	0,0028	0,0038	0,0051	0,0069
18	0,0009	0,0013	0,0018	0,0025	0,0034	0,0046	0,0061
20	0,0008	0,0011	0,0016	0,0022	0,0030	0,0041	0,0055

Исследуемый оксид алюминия имеет удельную поверхность равную 198 м²/г, диаметр пор равен 7 нм. Данный оксид относится к мезопористым адсорбентам, для которых характерна полимолекулярная адсорбция при относительно небольших парциальных давлениях адсорбатов, при увеличении давления адсорбция переходит в капиллярную конденсацию.

Для определения времени защитного действия адсорбента необходимо установить зависимость времени, затраченного до достижения заданной величины проскока от высоты слоя сорбента. Данная работа была проведена в трех режимах со скоростью отбора проб 5, 10, 15 л/мин, что соответствовало линейной скорости 0,24, 0,48 и 0,72 м/с. Высота слоя оксида алюминия составляла 2,3 мм, 2,9 мм, 3,5 мм, что соответствует массам сорбента 0,5 г, 1,0 г, 1,5 г. Продолжительность отбора проб менялась в диапазоне от 10 до 60 минут.

Выходные кривые ПАУ, представляющие собой зависимость отношения концентрации ПАУ после прохождения слоя сорбента к исходной концентрации ПАУ в газовой смеси (проскок) от времени процесса. Выходные кривые остальных анализов представлены в приложении Б. В качестве примера выходные кривые нафталина представлены на рисунке 32. Разброс экспериментальных данных представлен в приложении В (таблицы В1, В2, В3).

Проскок ПАУ через слой оксида алюминия, выраженный в %, рассчитывался по формуле (21):

$$\frac{C}{C_0} = 100 \cdot \frac{m_{\text{после}}^{\text{ПАУ}}}{m^{\text{ПАУ}} + m_{\text{после}}^{\text{ПАУ}}} \quad (21)$$

где $m_{\text{после}}^{\text{ПАУ}}$ - масса ПАУ, найденная в поглотителях, мкг;

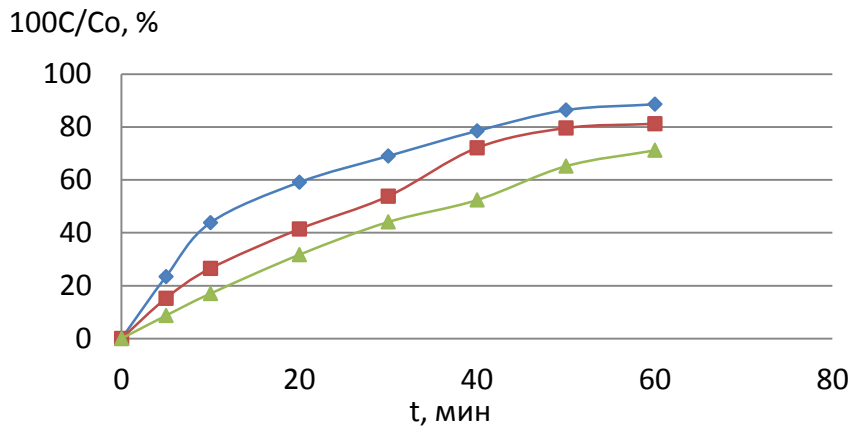
$m^{\text{ПАУ}}$ - масса ПАУ, найденная на слое оксида алюминия, мкг.

Характер выходных кривых и влияние скорости потока, проходящего через слой адсорбента: увеличение количества не адсорбированных ПАУ с увеличением скорости потока, указывает на то, что лимитирующим механизмом процесса адсорбции является внутридиффузионная стадия.

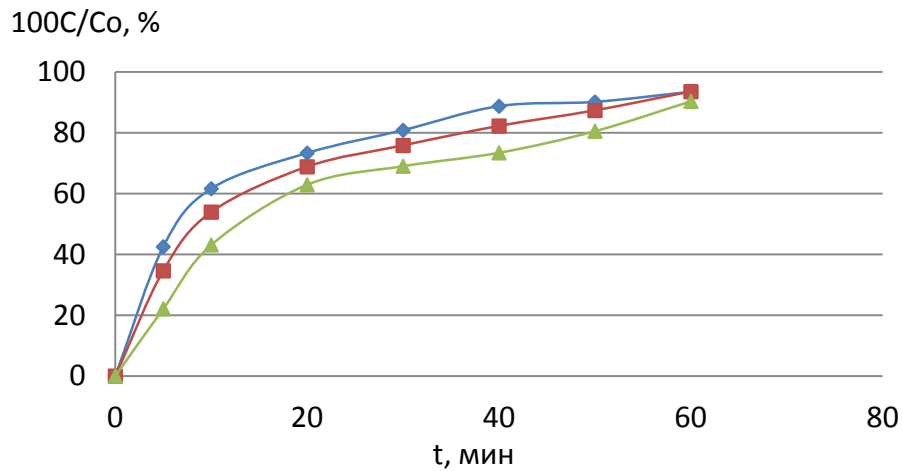
Поскольку проскок ПАУ с большой молекулярной массой составляет менее 5 % при прохождении смеси через слой сорбента 2,3 мм в течении 60 минут с объемным расходом 15 л/мин, то получение выходных кривых для данных соединений для слоев большей толщины не представлялось возможным и сопровождалось высоким значением разброса данных. На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции (рисунок 33), имеющие выпуклый характер для нафталина и S-образный для остальных ПАУ. Выпуклый характер изотермы указывает на то, что адсорбция нафталина в начальный момент времени будет возрастать с увеличением концентрации аналита в потоке. Это связано с тем, что при большей концентрации исследуемого вещества в потоке, поверхность адсорбента заполняется быстрее до того момента пока количество вакантных адсорбционных центров не начнет уменьшаться, что повлечет за собой рост проскока вещества. S-образный характер адсорбционной кривой указывает

на то, что при небольших концентрациях анализта в потоке протекает мономолекулярная адсорбция, далее при увеличении концентрации возможно протекание процесса капиллярной конденсации.

а



б



в

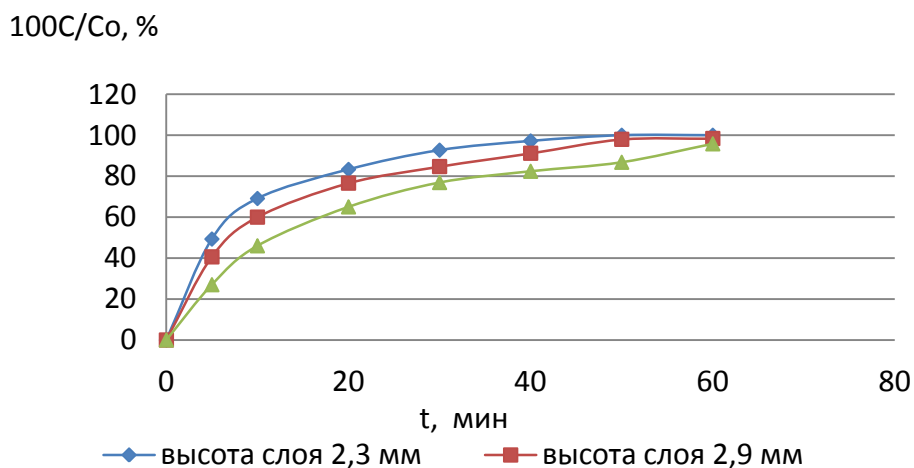


Рисунок 32 - Зависимость величины проскока от времени для нафталина:

а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

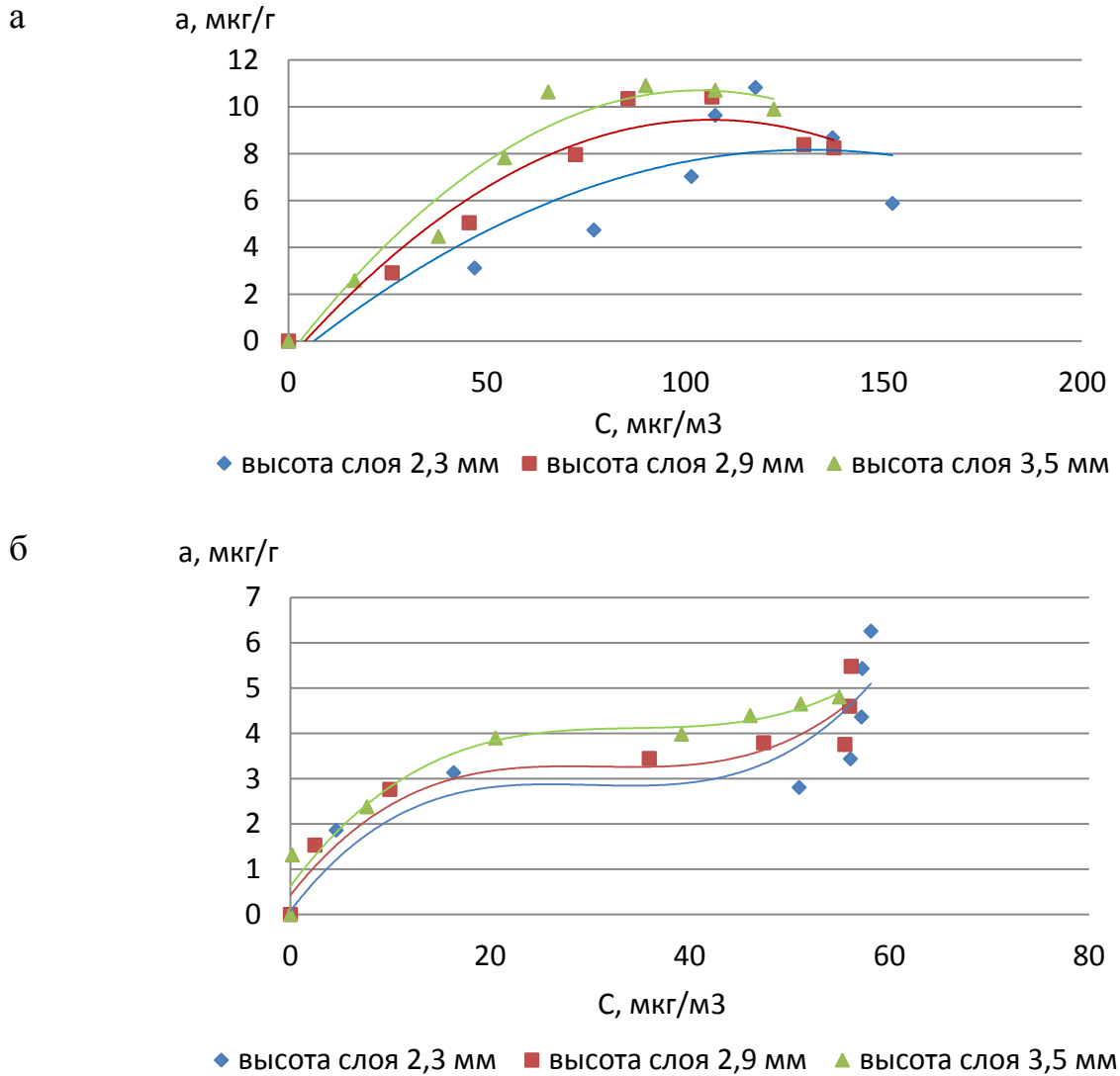


Рисунок 33 - Изотерма адсорбции, объемный расход – 5 л/мин:

а – нафталин, б – 1-метилнафталин

Наибольший проскок характерен для соединений, состоящих из 2-х – 3-х колец, а именно для соединений давление паров переохлажденной жидкости которых превышает 0,1 Па (рисунок 34), поэтому изучение зависимости высоты защитного слоя от скорости потока представляет наибольший интерес.

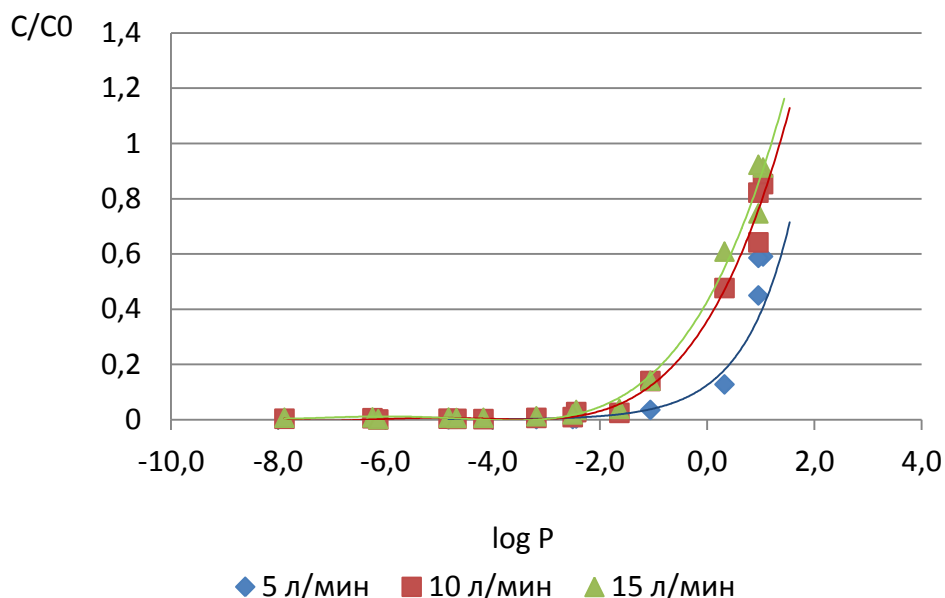


Рисунок 34 - Зависимость величины проскока от давления паров переохлажденной жидкости ПАУ, время отбора – 20 мин, высота слоя - 2,3 мм

Для определения времени защитного действия оксида алюминия необходимо установить зависимость времени работы слоя сорбента до заданного проскока от высоты слоя исходя из полученных выходных кривых. В таблице 9 представлены заданные значения проскоков для каждого соединения, рассчитанные значения времени и высоты слоя.

На основании полученных данных были построены графики в координатах $t - h$ (рисунок 35). По полученным кривым были установлены коэффициент защитного действия, K , мин/мм и ширина сорбционного фронта (высота зоны массопереноса, δ , мм (таблица 9). Эта величина характеризует высоту неотработанного слоя адсорбента при заданной величине проскока. Как видно из представленных данных скорость потока оказывает влияние на сорбцию ПАУ оксидом алюминия. Повышение скорости приводит к снижению эффективности процесса адсорбции и необходимости увеличивать высоту слоя сорбента.

Таблица 9 – Сорбционные характеристики оксида алюминия

Скорость потока, v , м/с	ПАУ	Проскок, С/С0	Высота слоя, h , мм	Время, t , мин	Коэффициент защитного действия, K , мин/мм	Высота зоны массопереноса, δ , мм
0,24	Нафталин	0,20	2,3	3,5	4,5	1,7
			2,9	6,9		
			3,5	8,9		
0,48			2,3	2,1	1,4	1,3
			2,9	2,7		
			3,5	3,5		
0,72			2,3	1,8	1,2	1,5
			2,9	2,1		
			3,5	2,6		
0,24	1-метилнафталин	0,20	2,3	9,8	5,5	1,0
			2,9	12,4		
			3,5	16,3		
0,48			2,3	3,5	4,2	1,9
			2,9	4,8		
			3,5	9,0		
0,72			2,3	2,8	3,8	2,0
			2,9	4,2		
			3,5	7,3		

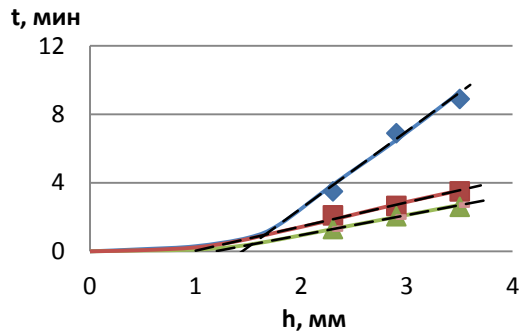
Продолжение таблицы 9

Скорость потока, v , м/с	ПАУ	Проскок, С/С0	Высота слоя, h , мм	Время, t , мин	Коэффициент защитного действия, K , мин/мм	Высота зоны массопереноса, δ , мм
0,24	2-метилнафталин	0,20	2,3	11,3	7,5	1,2
			2,9	14,7		
			3,5	20,3		
0,48			2,3	2,9	7,0	2,1
			2,9	6,4		
			3,5	11,3		
0,72			2,3	2,6	6,8	2,2
			2,9	5,9		
			3,5	10,3		
0,24	аценафтен	0,10	2,3	13,2	12,3	1,7
			2,9	19,0		
			3,5	27,0		
0,48			2,3	6,8	10,6	2,0
			2,9	9,9		
			3,5	19,1		
0,72			2,3	3,0	5,9	2,1
			2,9	6,2		
			3,5	10,0		

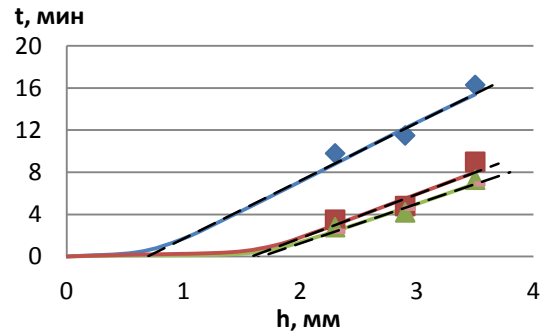
Продолжение таблицы 9

Скорость потока, v , м/с	ПАУ	Проскок, С/С0	Высота слоя, h , мм	Время, t , мин	Коэффициент защитного действия, K , мин/мм	Высота зоны массопереноса, δ , мм
0,24	флуорен	0,05	2,3	25,1	14,5	1,1
			2,9	31,0		
			3,5	42,2		
0,48			2,3	7,0	10,8	2,1
			2,9	12,0		
			3,5	19,0		
0,72			2,3	6,7	10,0	2,2
			2,9	10,8		
			3,5	16,7		
0,24	фенантрен	0,03	2,3	38,0	20,8	1,0
			2,9	47,4		
			3,5	60,0		
0,48			2,3	26,0	17,8	1,3
			2,9	35,5		
			3,5	46,6		
0,72			2,3	15,7	15,0	1,6
			2,9	26,5		
			3,5	36,4		

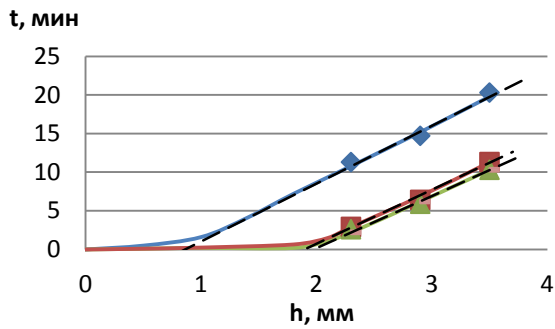
а



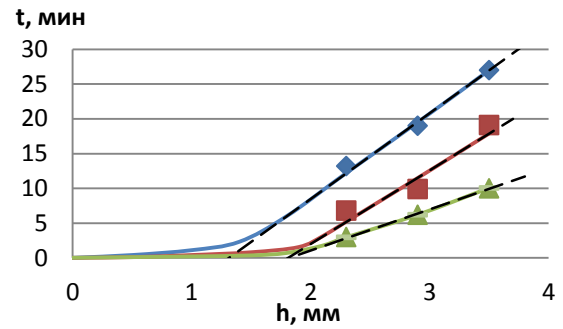
б



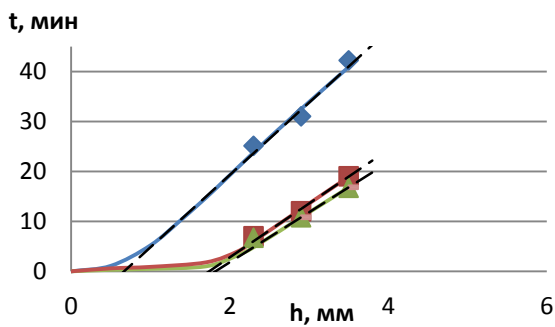
в



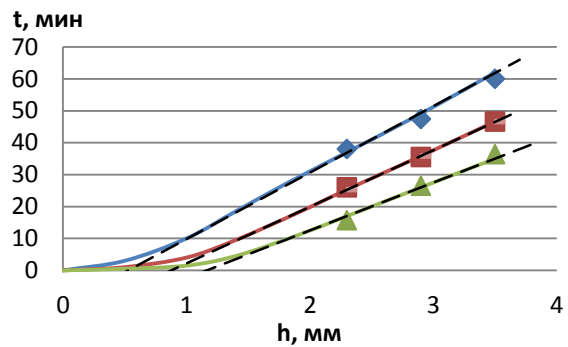
г



д



е



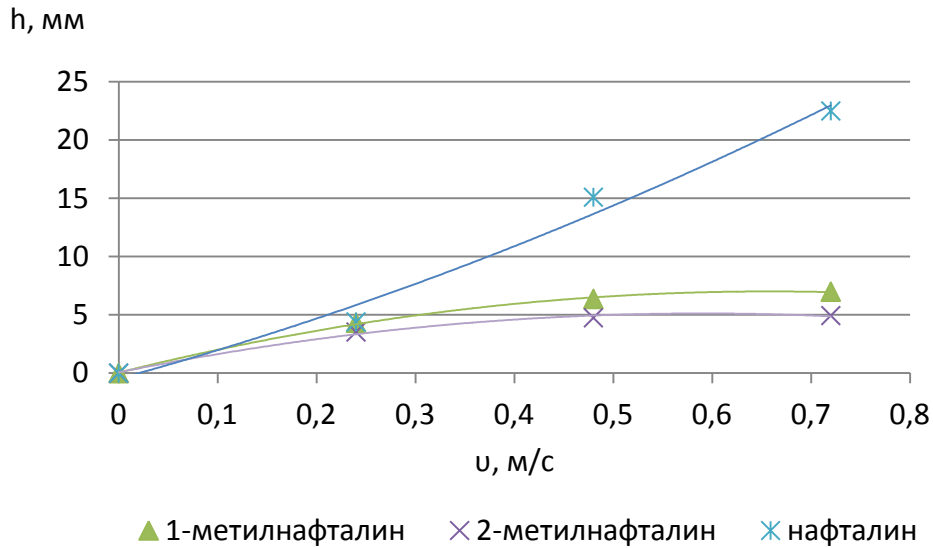
◆ 5 л/мин ■ 10 л/мин ▲ 15 л/мин

Рисунок 35 - Зависимость времени защитного действия от высоты слоя адсорбента: а – нафталин, б – 1-метилнафталин, в – 2-метилнафталин, г – аценафтен, д – флуорен, е – фенантрен

Установленные зависимости высоты слоя сорбента от скорости потока (рисунок 36) при отборе проб в течение 20 минут позволяют экстраполировать данные и рассчитать высоту слоя оксида алюминия необходимую для адсорбции ПАУ из потока с линейной скоростью 0,125 м/с. Данная скорость соответствует

диаметру сечения 50 мм, через который проходит поток, при объемном расходе 15 л/мин. Выбор сечения данного размера обусловлен размерами аэрозольных фильтров, выпускаемых для контроля взвешенных веществ и аэрозолей в воздухе и промышленных выбросах.

а



б

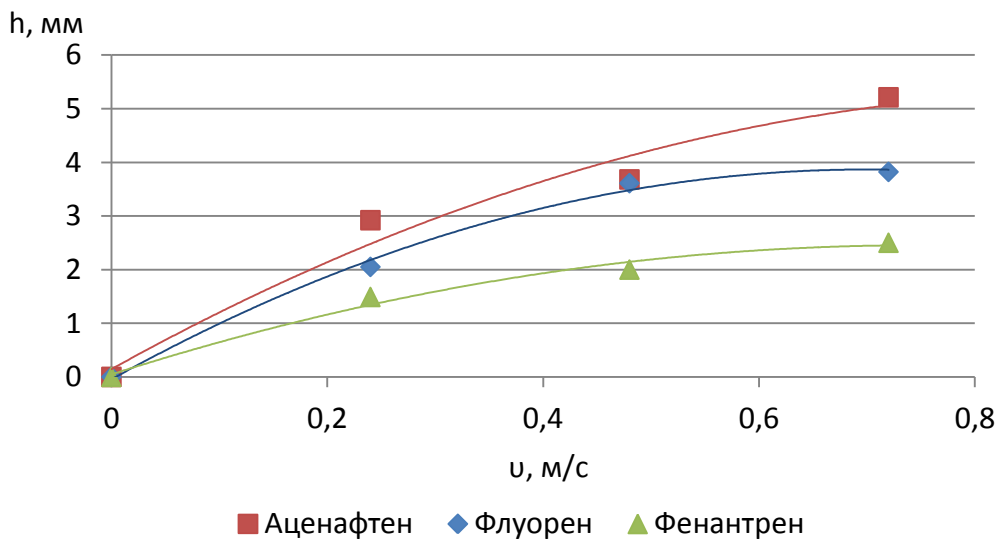


Рисунок 36 - Зависимость высоты слоя при заданном проскоке от скорости потока

Полученные значения высот слоя позволяют рассчитать динамическую активность оксида алюминия исходя из заданных значений проскока. В таблице 10 приведены рассчитанные значения высоты защитного слоя, h , мм и значения

динамической активности оксида алюминия по отношению к ПАУ при скорости потока 0,125 м/с.

Таблица 10 – Высота защитного слоя оксида алюминия и его динамическая активность

ПАУ	Высота защитного слоя, h, мм	Динамическая активность, мкг/г
нафталин	2,6	14,0
1-метилнафталин	2,4	7,5
2-метилнафталин	2,0	9,1
аценафтен	1,5	28,4
флуорен	1,2	14,1
фенантрен	0,71	78,5

Расчет пробоотборной кассеты состоит в определении массы оксида алюминия и высоты его слоя. Минимальную необходимую массу адсорбента, m_a , г, определяют из уравнения материального баланса (22):

$$m_a = \frac{Q \cdot (C_0 - C_k) \cdot \tau}{a_d}, \quad (22)$$

где Q – объемный расход, улавливаемой пробы, м³/с;

C_0 – концентрация ПАУ в газовой смеси, мкг/м³;

C_k – концентрация ПАУ в газовой смеси, прошедшей через пробоотборное устройство, мкг/м³;

τ – продолжительность отбора пробы, с;

a_d – динамическая емкость адсорбента в рабочих условиях, мкг/г.

В случае отбора проб воздуха общеобменной вентиляции время отбора было увеличено до 30 минут при скорости 10 л/мин. Для ГОУ время пробоотбора

было снижено до 10 минут, что предполагало дискретный отбор проб по 5 минут в течение 20 минут с максимальной скоростью 15 л/мин. Установленная максимальная концентрация аналитов в газовой фазе приведена в таблице 11.

Таблица 11 – Максимальная концентрация ПАУ в газовой фазе, C_0 , мкг/м³

ПАУ	Общеобменная вентиляция	ГОУ
нафталин	190	584
1-метилнафталин	53	173
2-метилнафталин	54	222
аценафтен	50	197
флуорен	57	105
фенантрен	87	259
антрацен	10	26
флуорантен	45	161
пирен	25	96
бенз(а)антрацен	5,1	16
хризен	5,3	32
бенз(б)флуорантен	3,2	15
бенз(к)флуорантен	0,51	2,1
бенз(а)пирен	1,8	3,7
дибенз(а,н)антрацен	0,21	0,20
бенз(г,н,и)перилен	1,3	2,3
индено(1,2,3-сд)пирен	0,85	0,29

Диаметр кассеты во всех случаях соответствует 50 мм. Высота слоя сорбента h_c , мм, рассчитывается по формуле (23):

$$h_a = \frac{10 \cdot 4 \cdot m_a}{\pi \cdot d_c^2 \cdot \rho_{\text{нас}}} \quad (23)$$

где m_a – масса адсорбента, г;

d_c – рабочий диаметр кассеты, см;

$\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность адсорбента, г/см³.

Полученные данные приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Масса и высота слоя адсорбента

ПАУ	ГОУ		Общеобменная вентиляция	
	Масса адсорбента, m_a , г	Высота слоя адсорбента, h_a , мм	Масса адсорбента, m_a , г	Высота слоя адсорбента, h_a , мм
нафталин	5,1	2,98	3,3	1,93
1-метилнафталин	2,8	1,64	1,7	0,99
2-метилнафталин	1,9	1,11	1,4	0,82
аценафтен	0,94	0,55	0,48	0,28
флуорен	1,1	0,64	1,2	0,70
фенантрен	0,48	0,28	0,32	0,17

В результате расчетов выбираются максимальные значения: масса оксида алюминия 5,1 г, высота слоя 3 мм.

4.4 Моделирование кассеты для пробоотбора

Слой оксида алюминия толщиной 3 мм располагают между двумя фильтрами АФА-ВП-20. Для фиксации фильтров и адсорбента разработана модель кассеты (рисунок 37).

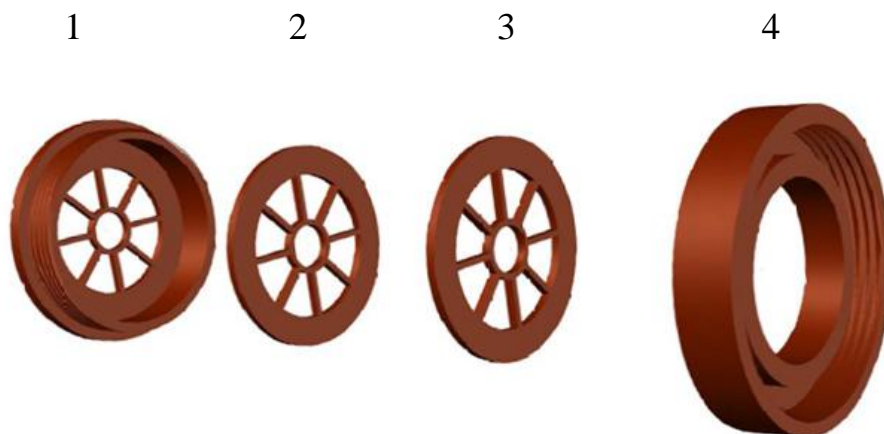


Рисунок 37 – Элементы конструкции кассеты

Конструкция данной кассеты предполагает наличие нижней части корпуса 1, двух внутренних колец 2 и 3, верхней части корпуса 4. В нижнюю часть корпуса кассеты вкладывается аэрозольный фильтр диаметром 70 мм. Далее вкладывается кольцо 2 и засыпается оксид алюминия. Затем вкладывается второй фильтр, прижимное кольцо 3 и фиксируется верхняя часть корпуса 4. Кольцо 2 имеет толщину 3 мм и лимитирует слой адсорбента. Радиально расположенные ребра жесткости внутренних колец увеличивают рабочую площадь поверхности по сравнению с конструкцией, имеющей круглые ячейки (рисунок 38). Так при применении кольца (а), где толщина ребер составляет 2 мм, внутренний диаметр центральной ячейки – 15 мм, потеря в рабочей площади составит 12 %, в случае применения конструкции (б), где диаметр ячеек составляет 16 мм – 18 %.

а

б

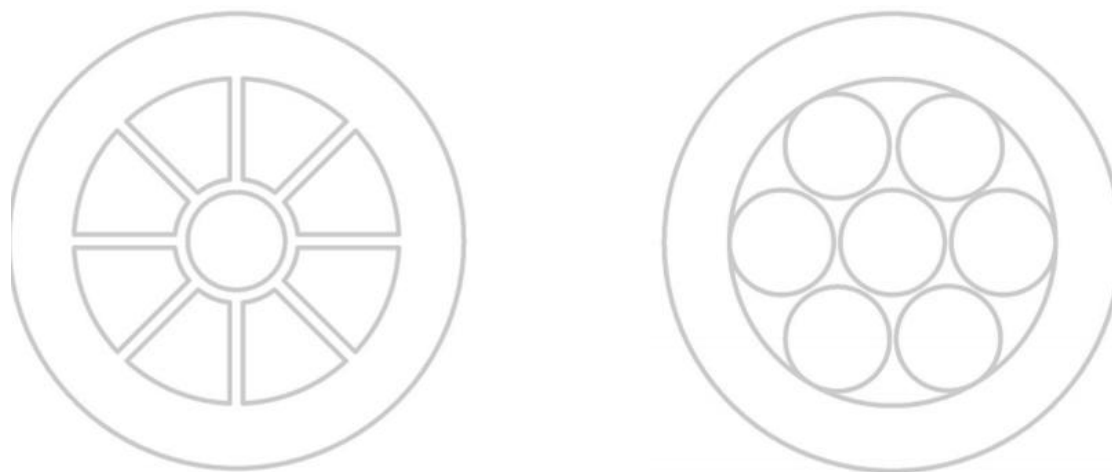
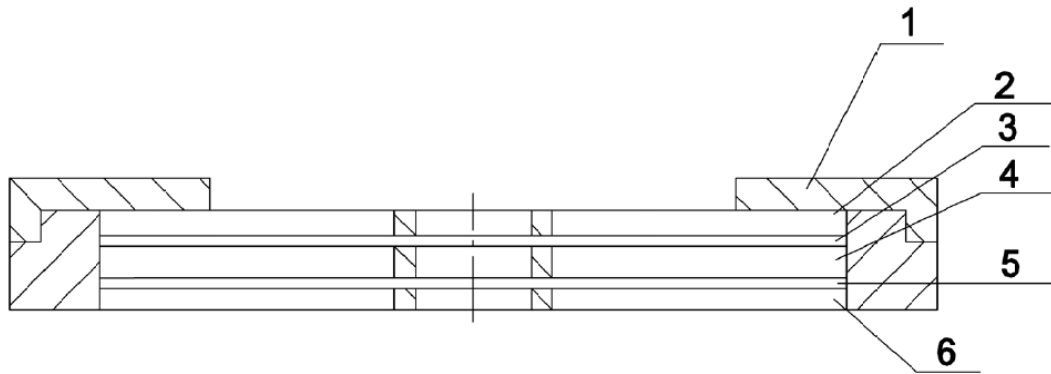


Рисунок 38 – Внутреннее кольцо кассеты

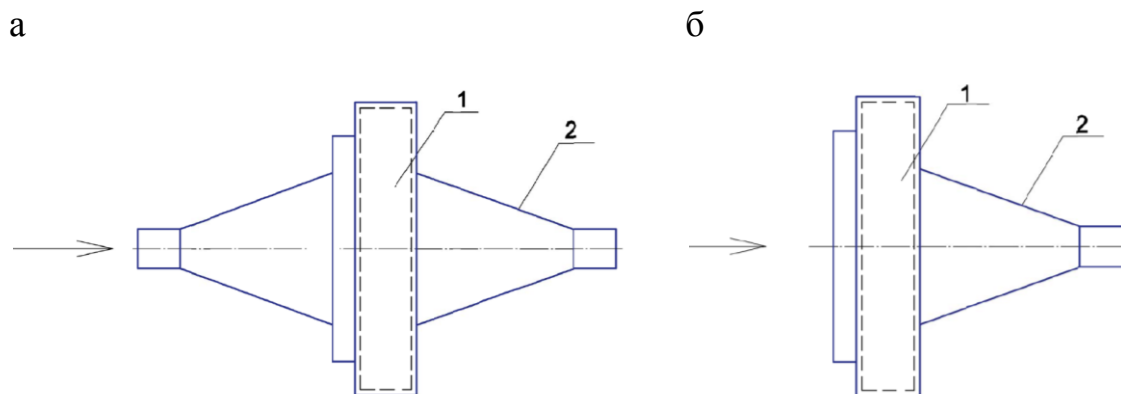
Схема кассеты и взаимное расположение фильтров и колец показано на рисунке 39.



1- верхняя часть корпуса, 2, 4 - внутреннее кольцо, 3, 5 – фильтр,
6 – нижняя часть корпуса

Рисунок 39 – Эскиз сорбционной кассеты

Данная сорбционная кассета помещается в разработанный пробоотборный аллонж, эскиз которого представлен на рисунке 40. Пробоотборный аллонж может быть реализован в двух вариантах: в закрытом виде для отбора проб в дымовых трубах и открытом для отбора проб в аэрационных фонарях.



1- сорбционная кассета, 2 – корпус.

Рисунок 40 - Эскиз пробоотборного аллонжа: а – закрытый вариант для отбора проб в дымовых трубах; б- открытый вариант для отбора проб в аэрационных фонарях

Моделирование процессов, протекающих в пробоотборном устройстве, было проведено с помощью программы ANSYS CFD, работа которой основана на методе конечных объемов. Для совокупности данных объемов решаются общие уравнения сохранения (переноса) массы, импульса, энергии, компонента и т.д. (24). Дифференциальные уравнения в частных производных дискретизируются в систему алгебраических уравнений. После этого все алгебраические уравнения решаются численно для получения поля решения:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \oint_A \rho \phi V \cdot dA = \oint_A \Gamma_\phi \nabla \phi \cdot dA + \int_V S_\phi dV \quad (24)$$

<u>Уравнение</u>	<u>Переменная</u>
Сплошности	1
Импульса X	u
Импульса Y	v
Импульса Z	w
Энергии	h

В пробоотборное устройство попадают технологический газ и твердые частицы. Для описания движения частиц была использована модель дискретной фазы. Данная модель рассчитывает движение отдельных частиц. Траектория каждой частицы вычисляется на большом числе шагов по мере ее передвижения в расчетной области. Поскольку заданы масса и площадь поверхности каждой частицы, то программа на каждом шаге определяла баланс действующих на нее сил. При интегрировании по расчетной области была получена общая траектория. Модель пробоотборного устройства была разбита на сетки, представляющие сочетание многогранников: икосаэдров и додекаэдров.

Для расчетов были выбраны самые неблагоприятные начальные условия:

1 Скорость отбора проб - 15 л/мин;

2 Температура газа на входе в газоочистку - 350 °С, концентрация взвешенных частиц - 3000 мг/м³;

3 Температура газа на выходе из газоочистки - 250 °С, концентрация взвешенных частиц 200 мг/м³;

4 Состав пыли: криолит – 16%, оксид алюминия – 60%, углерод – 44%.

Задача решалась для симметричной физической модели, характеризуемой турбулентным режимом течения газа, газ несжимаемый, процесс изотермический. Скорость газопылевой смеси на стенке приравнивалась к нулю, частицы между собой не взаимодействовали.

Сопротивление, создаваемое слоем оксида алюминия толщиной 3 мм, было установлено экспериментально и отображено на рисунке 41.

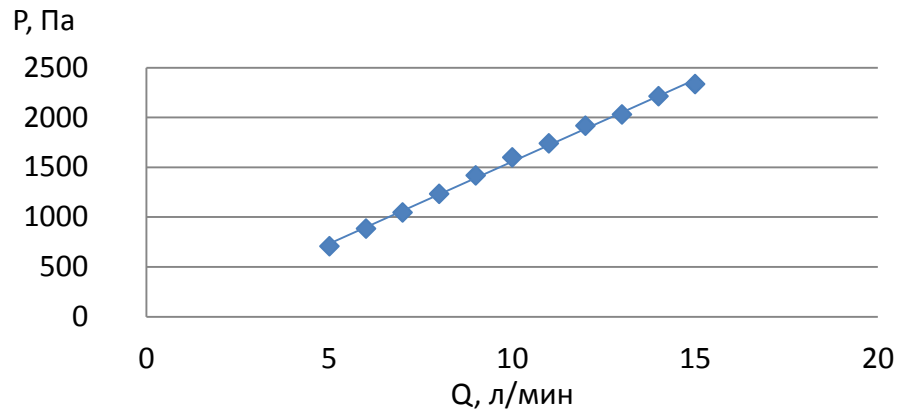


Рисунок 41 - Сопротивление слоя оксида алюминия в кассете

Результаты расчетов показали, что исследуемая модель обладает равномерным градиентом уменьшения скорости при движении газопылевой смеси от входа в пробоотборное устройство до адсорбционной кассеты, с незначительным увеличением скорости при входе в диффузор (рисунок 42). При этом скорость на входе в кассету будет равномерно распределена по всей площади кассеты и незначительно превышать скорость при расчетах в связи с уменьшением площади за счет ребер (рисунок 43).

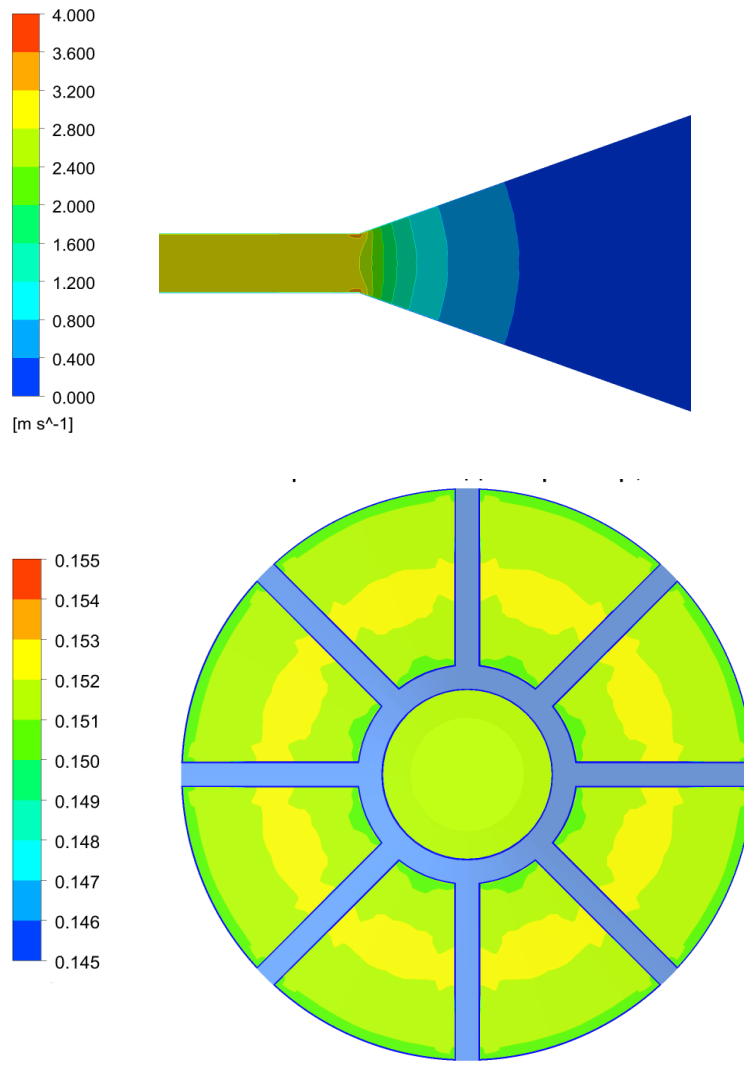


Рисунок 42 - Результаты моделирования движения потока в пробоотборном устройстве: а - скорость потока, v , м/с; б – скорость на входе в фильтр, м/с

Характер движения взвешенных частиц в потоке также имеет равномерный характер с небольшим отклонением от траектории движения при приближении частиц к адсорбционной кассете, при этом концентрация частиц в газе незначительно увеличивается в пристеночной области, что отражено на рисунке 43.

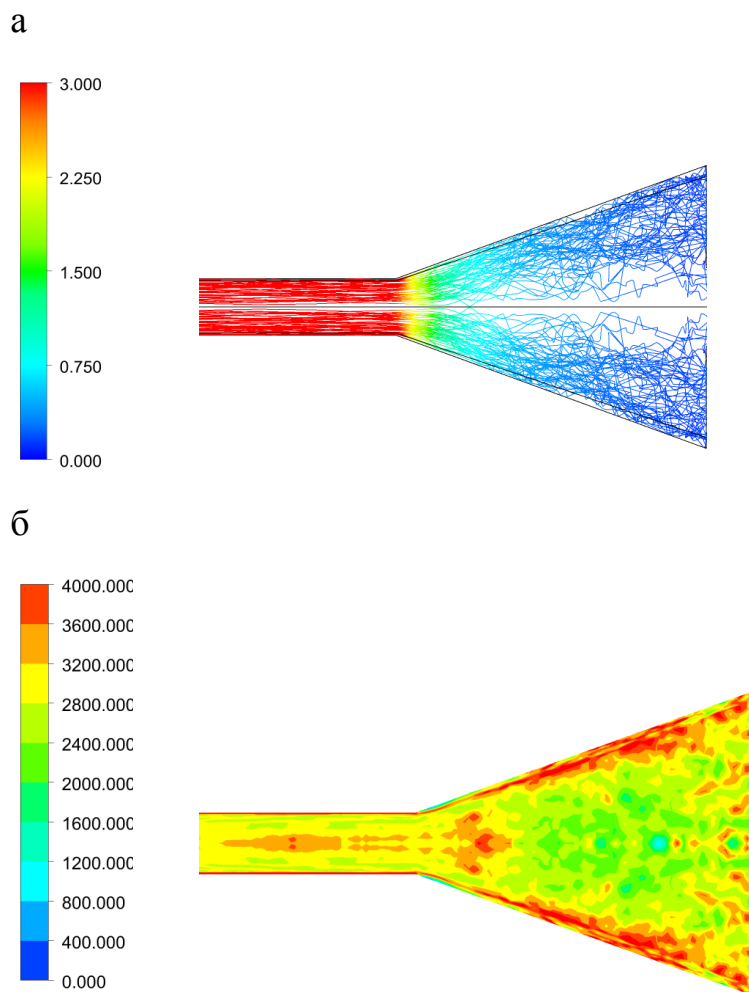


Рисунок 43 – Моделирование движение взвешенных частиц в пробоотборном устройстве: а - скорость частиц, м/с; б – концентрация частиц, мг/м³

Как было показано в главе 2, при увеличении угла диффузора увеличивается неоднородность поля скоростей, что в свою очередь приведет к снижению рабочей площади поверхности сорбционной кассеты. Согласно рисунку 44 снижение рабочей площади кассеты значительно увеличивает скорость потока газовой смеси в пробоотборном устройстве ($v > 0,150$ м/с). Что, в свою очередь влечет за собой увеличение объемной доли адсорбированных веществ (ω_i) на рабочей поверхности кассеты. В данной работе равномерность распределения адсорбированных веществ по поверхности адсорбционной кассеты рассматривается как равномерность распределения взвешенных веществ по

поверхности кассеты. Коэффициент распределения частиц по поверхности кассеты рассчитывается по формуле (25):

$$K_p = \frac{\omega_i}{\omega_{\text{общ}}} \quad (25)$$

где ω_i - объемной доли i частицы;

$\omega_{\text{общ}}$ - объемной доля всех частиц.

В случае равномерного распределения веществ на поверхности кассеты значение коэффициента равно единице ($K_p=1$).

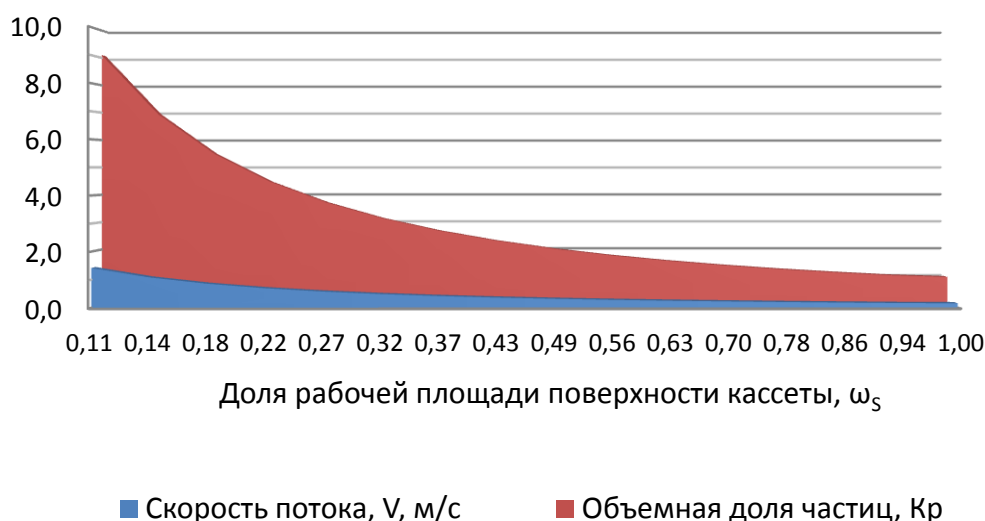


Рисунок 44 – Зависимость скорости потока газовой смеси в пробоотборном устройстве и коэффициента распределения частиц на поверхности адсорбционной кассеты от рабочей площади поверхности кассеты

Значение коэффициента меньше единицы ($K_p < 1$) возможно для участков сорбционной кассеты, на которых вследствие неравномерности скорость потока будет менее 0,150 м/с. Данный факт не влияет на сорбционные свойства кассеты, поскольку на участках кассеты с объемной долей адсорбированных веществ

менее единицы количество адсорбированных веществ будет меньше максимально допустимого значения.

Значение коэффициента более единицы ($K_p > 1$) влияет на сорбционные свойства кассеты, поскольку на участках кассеты, где коэффициент более единицы количество адсорбированных веществ будет больше максимально допустимого значения. Снижение доли рабочей площади до значения 0,97 приведет к увеличению скорости на поверхности кассеты до 0,16 м/с. Согласно рисунку 36 при данной скорости высота слоя адсорбента 3 мм обеспечит улавливание 1-метилнафталина и 2-метилнафталина, но увеличится проскок нафталина. Значение коэффициента при этом возрастет до значения 1,03. Таким образом, можно сказать, что увеличение значения коэффициента распределения веществ выше единицы влечет за собой уменьшение сорбционных свойств кассеты и ограничение условий ее эксплуатации (возможность использования кассеты при более низких концентрациях загрязняющих веществ).

Равномерность распределения частиц на входе в кассету, помещенную в пробоотборное устройство с углом расширения 40° , показана на рисунке 45.

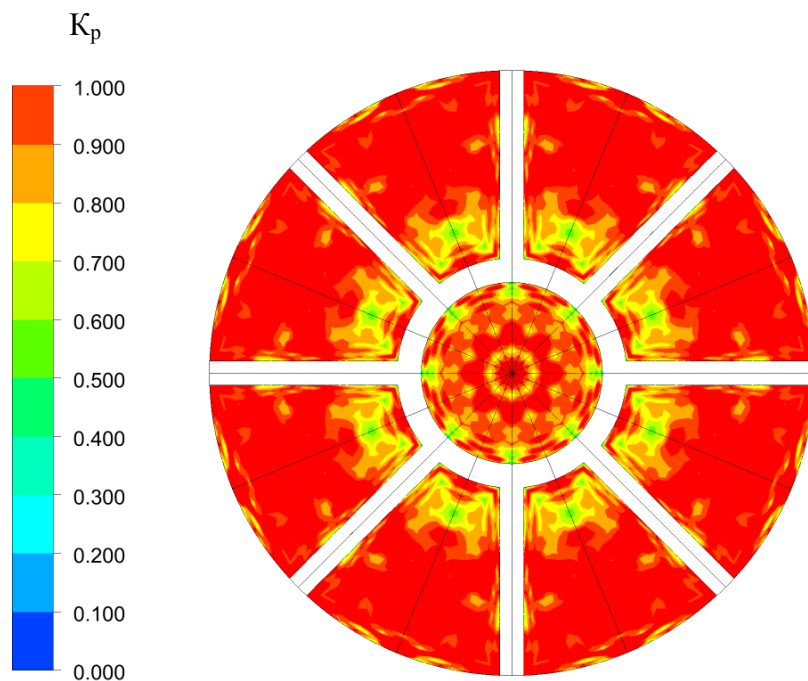


Рисунок 45 - Распределения частиц на входе в кассету

Как видно из рисунка, частицы равномерно распределяются по площади фильтра с незначительным снижением концентрации во внутренних участках ячеек.

4.5 Оценка расширенной неопределенности результатов измерений

Суммарная стандартная неопределенность методик измерения загрязняющих веществ в промышленных выбросах не должна превышать 25 % при доверительной вероятности $P=95$ % [48]. Для оценки суммарной неопределенности необходимо рассмотреть вклад каждого источника неопределенности по отдельности, что позволит оценить вклад в суммарную неопределенность отбора проб и пробоподготовку с использованием разработанного пробоотборного устройства.

Для расчета относительной стандартной неопределенности отобранного объема газа, приведенного к нормальным условиям, необходимо оценить относительные стандартные неопределенности, входящие в формулу 6.

Относительная стандартная неопределенность измерения объемного расхода, устанавливаемого на ротаметре, u_{Qp}^0 , в % рассчитывали по формуле (26):

$$u_{Qp}^0 = \frac{\delta_p}{\sqrt{3}} \quad (26)$$

где δ_p - предел допускаемой погрешности аспирационного устройства, %.

При $\delta_p = \pm 5$ %, $u_{Qp}^0 = 1,73$ %.

Относительная стандартная неопределенность измерения времени отбора пробы, u_{τ}^0 , в % рассчитывали по формуле (27):

$$u_{\tau}^0 = \frac{\Delta_c / \sqrt{3}}{\tau} \cdot 100 \quad (27)$$

где Δ_c – предел допускаемой погрешности секундомера, с;

τ – время отбора пробы, с.

$$\Delta_c = \pm 4,8 \text{ с.}$$

$$\tau = 1200 \text{ с.} - 20 \text{ мин}$$

$$\tau = 600 \text{ с.} - 10 \text{ мин}$$

$$\tau = 1800 \text{ с.} - 30 \text{ мин}$$

$$u_{\tau}^0 = 0,23 \% - 20 \text{ мин}$$

$$u_{\tau}^0 = 0,46 \% - 10 \text{ мин}$$

$$u_{\tau}^0 = 0,15 \% - 30 \text{ мин}$$

Относительную стандартную неопределенность измерения разряжения (давления) газа у ротаметра, $u_{(P \pm \Delta P)}^0$, в % рассчитывали по формуле (28):

$$u_{(P \pm \Delta P)}^0 = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta_P / \sqrt{3}}{(P - \Delta P)} \cdot 100, \quad (28)$$

где Δ_P – предел допускаемой погрешности манометра дифференциального цифрового типа ДМЦ-01О, Па.

$$\Delta_P = \pm 10 \text{ Па.}$$

$$P = 84000 \text{ Па.}$$

$$\Delta P = 10200 \text{ Па.}$$

$$u_{(P \pm \Delta P)}^0 = 0,01 \%$$

Относительную стандартную неопределенность измерения температуры газа у ротаметра, $u_{(273+t)}^0$, в % рассчитали по формуле (29):

$$u_{(273+t)}^0 = \frac{\Delta_t / \sqrt{3}}{(273 + t)} \cdot 100, \quad (29)$$

где Δ_t – предел допускаемой погрешности термометра контактного цифрового типа ТК-5.11, °С.

$$\Delta_t = \pm 0,5 \text{ °С.}$$

$$t = -10 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

$$u_{(273+t)}^0 = 0,1 \%$$

С учетом расчетов по формулам 26 - 29 относительная стандартная неопределенность определения отобранного объема газа, приведенного к нормальным условиям составит:

$$u_{V_0}^0 = 1,79 \%$$
 при времени отбора 10 мин;

$$u_{V_0}^0 = 1,75 \%$$
 при времени отбора 20 мин;

$$u_{V_0}^0 = 1,74 \%$$
 при времени отбора 30 мин.

Для расчета относительной стандартной неопределенности определения массы ПАУ в отобранной пробе, необходимо оценить относительные стандартные неопределенности, входящие в формулу 10.

Относительная стандартная неопределенность массовой концентрации стандартного образца рассчитывается по формуле (30):

$$u_{CO}^0 = \frac{\delta_{CO}}{\sqrt{3}} \quad (30)$$

где δ_{CO} – относительная погрешность стандартного образца при $P=0,95$, % - паспортные данные.

Значения относительной погрешности, используемых стандартных образцов, приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Относительная стандартная неопределенность массовой концентрации стандартного образца ПАУ

ПАУ	δ_{CO} , %	u_{CO}^0 , %
нафталин	± 5	2,89
2-метилнафталин	± 5	2,89
аценафтен	± 5	2,89
флуорен	± 5	2,89

Продолжение таблицы 13

ПАУ	$\delta_{CO}, \%$	$u_{CO}^0, \%$
фенантрен	± 5	2,89
антрацен	± 2	1,15
флуореантен	± 5	2,89
пирен	± 5	2,89
бенз(а)антрацен	± 5	2,89
хризен	± 5	2,89
бенз(б)флуорантен	± 5	2,89
бенз(к)флуорантен	± 5	2,89
бенз(а)пирен	± 2	1,15
дибенз(а,н)антрацен	± 10	5,77
бенз(г,н,и)перилен	± 10	5,77
аценафтилен	± 5	2,89

Относительная стандартная неопределенность, связанная с приготовлением градуировочных растворов рассчитывалась по формуле (31):

$$u_{GP}^0 = \sqrt{(u_{V_{П1}}^0)^2 + 4 \cdot (u_{V_{П2}}^0)^2 + (u_{V_{П3}}^0)^2 + 6 \cdot (u_{V_K}^0)^2} \quad (31)$$

где $u_{V_{П1}}^0$, $u_{V_{П2}}^0$, $u_{V_{П3}}^0$ – относительная стандартная неопределенность измерения объема раствора стандартного образца и градуировочных растворов (оценка по типу В).

$u_{V_K}^0$ – относительная стандартная неопределенность измерения объема градуировочного раствора в мерной колбе (оценка по типу В).

Относительная стандартная неопределенность объема раствора стандартного образца рассчитывается по формуле (32):

$$u_{V_{ni}}^0 = \frac{\delta_{ni}}{\sqrt{3}}, \quad (32)$$

где δ_{ni} – относительная погрешность автоматического дозатора, используемого для приготовления градуировочных растворов, %.

Относительная стандартная неопределенность измерения объема градуировочного раствора в мерной колбе рассчитывается по формуле (33):

$$u_{V_k}^0 = \frac{100 \cdot \Delta_k}{V_k \cdot \sqrt{3}}, \quad (33)$$

где Δ_k - погрешность мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см³;

V_k – объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см³.

$$V_k = 10 \text{ см}^3.$$

$$\Delta_k = \pm 0,05 \text{ см}^3 \text{ согласно ГОСТ 1774 [18].}$$

Результаты расчетов относительной стандартной неопределенности градуировочных растворов ПАУ представлены в таблице 14.

Относительная стандартная неопределенность, связанная с установлением градуировочной характеристики рассчитывали по формуле (34):

$$u_{ГХ}^0 = \frac{\delta_{ГХ}}{\sqrt{3}}, \quad (34)$$

где $\delta_{ГХ}$ - относительная погрешность установления градуировочной характеристики, %. Относительная погрешность был установлена в процессе проведения градуировки жидкостного хроматографа. Относительная стандартная неопределенность градуировочной характеристики для каждого ПАУ приведена в таблице 14.

Таблица 14 - Относительная стандартная неопределенность градуировочных растворов ПАУ и градуировочной характеристики

ПАУ	$\delta_{п1}, \%$	$\delta_{п2}, \%$	$\delta_{п3}, \%$	$\Delta_k, \text{см}^3$	$V_k, \text{см}^3$	$u_{ГР}^0, \%$	$u_{ГХ}^0, \%$
нафталин	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
2-метилнафталин	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
аценафтен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
флуорен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
фенантрен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
антрацен	2,0	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,45	2,89
флуорантен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
пирен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	3,46
бенз(а)антрацен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	3,46
хризен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	3,46
бенз(б)флуорантен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	2,89
бенз(к)флуорантен	1,0	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,37	2,89
бенз(а)пирен	2,0	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,11	2,89
дибенз(а, h)антрацен	1,0	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	3,46
бенз(g, h, i)перилен	2,0	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,45	5,78
аценафтилен	0,7	0,6	0,7	$\pm 0,05$	10,0	1,02	5,78

Относительная стандартная неопределенность измерения объема анализируемого раствора рассчитывалась по формуле (35):

$$u_V^0 = \frac{100 \cdot \Delta_k}{V_k \cdot \sqrt{3}}, \quad (35)$$

где Δ_k - погрешность мерной колбы, используемой для приготовления анализируемых растворов, см^3 ;

V_k - объем мерной колбы, используемой для приготовления анализируемых растворов, см^3 .

$$V_k = 25 \text{ см}^3.$$

$$\Delta_k = \pm 0,08 \text{ см}^3 \text{ согласно ГОСТ 1774.}$$

$$u_V^0 = 0,18 \%$$

Относительная стандартная неопределенность измерения разбавленного объема анализируемого раствора в % рассчитывается по формуле (36):

$$u_{V_{ал}}^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_K}{V_K}\right)^2 + (\delta_{п})^2} \cdot 100 \quad (36)$$

где Δ_K - погрешность мерной колбы, используемой для разбавления анализируемых растворов, см³;

V_K – объем мерной колбы, используемой для приготовления анализируемых растворов, см³;

$\delta_{п}$ – относительная погрешность автоматического дозатора, используемого для разбавления анализируемых растворов.

$$V_K = 10 \text{ см}^3.$$

$$\Delta_K = \pm 0,05 \text{ см}^3 \text{ согласно ГОСТ 1774}$$

$$\delta_{п} = 0,007.$$

$$u_{V_{ал}}^0 = 0,49 \%$$

Стандартное отклонение результатов измерений массы ПАУ (разброс экспериментальных данных – оценка по типу А), %, рассчитывался на основании экспериментальных данных.

Относительная стандартная неопределенность определение массы каждого ПАУ в растворе, рассчитанная по формуле 7, а также стандартное отклонение результатов измерений массы ПАУ приведены в таблице 15.

Таблица 15 - Стандартное отклонение результатов определения массы ПАУ.

ПАУ	σ_{mi}^0 , %	$u_{mПАУ}^0$, %	$m_{ПАУ}$, МКГ	$m_{ПАУ0}$, МКГ	$u_{mПАУ}$, %	$u_{mПАУ0}$, %	$u_{(mПАУ-mПАУ0)}^0$, %
нафталин	1,44	4,48	187,5	0,158	8,40	0,0070	4,48
2-метилнафталин	0,42	4,27	187,5	0,199	8,00	0,0084	4,26
аценафтен	0,99	4,36	187,5	0,0748	8,17	0,0033	4,36
флуорен	0,58	4,28	125	0,0725	5,36	0,0031	4,28
фенантрен	1,77	4,60	150	0,392	6,90	0,0180	4,59
антрацен	1,82	3,92	62,5	0,0068	2,45	0,00027	3,92
флуорантен	0,71	4,30	187,5	0,104	8,07	0,0045	4,30
пирен	1,77	4,98	125	0,0133	6,22	0,00066	4,98
бенз(а)антрацен	1,03	4,76	125	0,0035	5,96	0,00017	4,76
хризен	1,23	4,81	125	0,0098	6,01	0,00047	4,81
бенз(б)флуорантен	1,48	4,50	125	0,0058	5,62	0,00026	4,50
бенз(к)флуорантен	0,85	4,42	12,5	0,0020	0,55	0,000089	4,42
бенз(а)пирен	3,97	5,19	25	0,0015	1,30	0,000078	5,19
дибенз(а,h)антрацен	4,39	8,17	6,25	0,00050	0,51	0,000041	8,17
бенз(g,h,i)перилен	2,15	8,58	25	0,0023	2,15	0,00020	8,58
аценафтилен	4,61	8,02	187,5	0,0010	15,04	0,000080	8,02

u_{f1}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего соблюдение условия изокинетичности при отборе пробы рассчитывалась по формуле (35):

$$u_{f1}^0 = \frac{\delta_{f1}}{\sqrt{3}}, \quad (35)$$

Согласно ГОСТ 33007 δ_{f1} составляет 0,05 %, тогда $u_{f1}^0 = 0,028$. Относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего соблюдение условия изокинетичности при отборе пробы была принята равной 1 %.

u_{f2}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень извлечения ПАУ при пробоподготовке %, рассчитывается на основании результатов экспериментов как стандартное отклонение результатов измерений массы ПАУ, извлеченных при экстракции (разброс экспериментальных данных – оценка по типу А).

Таблица 16 - Относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень извлечения ПАУ

ПАУ	$K_{изв}$	u_{f2}^0 , %
нафталин	0,95	0,89
2-метилнафталин	0,98	0,63
аценафтен	0,94	0,66
флуорен	0,93	0,76
фенантрен	0,90	0,75
антрацен	0,90	0,81
флуореантен	0,90	0,53
пирен	0,90	0,61
бенз(а)антрацен	0,87	0,32
хризен	0,93	1,14

Продолжение таблицы 16

ПАУ	$K_{изв}$	$u_{f2}^0, \%$
бенз(b)флуорантен	0,90	1,49
бенз(k)флуорантен	0,92	1,46
бенз(a)пирен	0,92	1,47
дибенз(a,h)антрацен	0,90	1,00
бенз(g,h,i)перилен	0,90	1,21
аценафтилен	0,93	0,68

u_{f3}^0 - относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень улавливания ПАУ при отборе проб (оценка по типу А), %, рассчитывается на основании результатов экспериментов как стандартное отклонение результатов измерений проскоков массы ПАУ, (разброс экспериментальных данных – оценка по типу А).

Таблица 17 - Относительная стандартная неопределенность коэффициента, учитывающего степень улавливания ПАУ

ПАУ	Аэрационный фонарь		Вход ГОУ		Выход ГОУ	
	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$
нафталин	0,85	3,30	0,87	3,49	0,84	3,67
2-метилнафталин	0,9	3,86	0,94	2,29	0,91	4,39
аценафтен	0,9	5,05	0,97	2,24	0,95	4,48
флуорен	0,92	3,79	0,99	0,60	0,99	2,50
фенантрен	0,95	3,36	0,99	1,37	0,97	3,84
антрацен	0,95	2,68	0,99	0,88	0,97	2,54
флуореантен	0,97	2,81	0,99	0,67	0,97	1,50
пирен	0,96	2,07	0,99	0,64	0,98	1,91
бенз(a)антрацен	0,97	2,27	0,99	0,39	0,98	1,94

Продолжение таблицы 17

ПАУ	Аэрационный фонарь		Вход ГОУ		Выход ГОУ	
	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$	$K_{ул}$	$u_{f3}^0, \%$
хризен	0,97	2,07	0,99	0,48	0,98	2,15
бенз(b)флуорантен	0,97	3,27	0,99	0,48	0,98	2,93
бенз(k)флуорантен	0,97	2,96	0,99	0,35	0,98	2,79
бенз(a)пирен	0,97	3,18	0,99	0,28	0,98	0,96
дибенз(a,h)антрацен	0,97	1,42	0,99	0,45	0,98	1,97
бенз(g,h,i)перилен	0,97	2,06	0,99	0,39	0,98	2,92
аценафтилен	0,97	1,72	0,99	0,31	0,98	2,46

Суммарная стандартная неопределенность измерения концентрации ПАУ, рассчитанная по формуле 11 приведена в таблице 18. Также была рассчитана расширенная неопределенность согласно формуле 12, данные приведены в таблице 18.

Вклад коэффициентов, учитывающих степень улавливания ПАУ составил от 3 до 37 %, вклад коэффициентов, учитывающих степень извлечения ПАУ составил не более 3 % (рисунок 46), что значительно меньше по сравнению с другими источниками неопределенностей, влияющих на суммарную стандартную неопределенность.

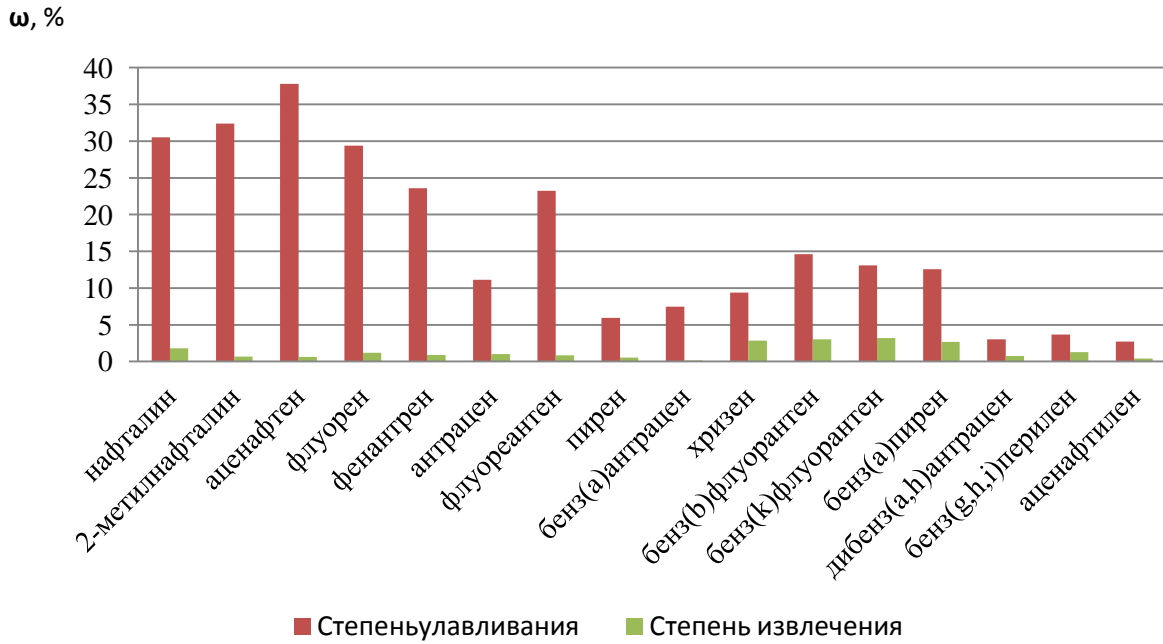


Рисунок 46 - Доля неопределенность коэффициента, учитывающего степень извлечения ПАУ и неопределенность коэффициента, учитывающего степень улавливания ПАУ в суммарной стандартной неопределенности

Значение расширенной неопределенности для отдельных ПАУ составили менее 20 %, что более чем на 20 % меньше регламентированных приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации № 425 [48]. Значение расширенной неопределенности более 20 % для таких соединений как дибенз(а,һ) антрацен и бенз(ɡ,һ,і)перилена обусловлено их низким содержанием в промышленных выбросах и как следствие высоким значением СКО.

Таблица 18 – Составляющие неопределенности измерений массовой концентрации ПАУ

ПАУ	$u_{(m_{\text{ПАУ}}-m_{\text{ПАУ}0})}^0, \%$	$u_{V0}^0, \%$	$u_{f1}^0, \%$	$u_{f2}^0, \%$	$u_{f3}^0, \%$	$\sigma_c^0, \%$	$u_c^0, \%$	$U^0, \%$
нафталин	4,48	1,75	1,0	0,89	3,67	2,4	6,6	14
2-метилнафталин	4,26	1,75	1,0	0,63	4,39	4,2	7,7	16
аценафтен	4,36	1,75	1,0	0,66	5,05	4,3	8,2	17
флуорен	4,28	1,75	1,0	0,76	3,79	3,4	7,0	14
фенантрен	4,59	1,75	1,0	0,75	3,84	4,7	7,9	16
антрацен	3,92	1,75	1,0	0,81	2,68	6,1	8,0	16
флуореантен	4,30	1,75	1,0	0,53	2,81	1,8	5,8	14
пирен	4,98	1,75	1,0	0,61	2,07	6,2	8,5	17
бенз(а)антрацен	4,76	1,75	1,0	0,32	2,27	6,1	8,3	17
хризен	4,81	1,75	1,0	1,14	2,07	3,6	6,8	14
бенз(б)флуорантен	4,50	1,75	1,0	1,49	3,27	6,0	8,6	18
бенз(к)флуорантен	4,42	1,75	1,0	1,46	2,96	5,7	8,1	17
бенз(а)пирен	5,19	1,75	1,0	1,47	3,18	6,1	9,0	18
дибенз(а,н)антрацен	8,17	1,75	1,0	1,00	1,97	7,3	11,4	23
бенз(г,н,и)перилен	8,58	1,75	1,0	1,21	2,06	5,7	10,8	22
аценафтилен	8,02	1,75	1,0	0,68	1,72	6,1	10,4	21

4.7 Выводы по 4 главе

В главе 4 экспериментально получены данные, характеризующие особенности разделения ПАУ между газовой и твердой фазой в промышленных выбросах на разных источниках загрязнения. Показана возможность математического описания разделения ПАУ между фазами в зависимости от температуры газопылевого потока и давления пересыщенных паров ПАУ.

Экспериментально подтверждена возможность использования оксида алюминия в качестве адсорбента ПАУ в пробоотборном устройстве. Экспериментально получены значения высоты защитного слоя оксида алюминия для разных режимов отбора проб ПАУ. Получены значения динамической адсорбции оксида алюминия, на основании которых произведены расчеты параметров пробоотборной кассеты.

Проведено математическое моделирование движения газопылевого потока в пробоотборном устройстве с учетом выбранного угла расширения диффузора, диаметра фильтра и высоты слоя адсорбента, показана равномерность распределения взвешенных частиц по площади фильтра в процессе пробоотбора.

Проведен анализ источников неопределенностей, входящих в суммарную неопределенность, характерную для методики измерения концентрации ПАУ в промышленных выбросах источников загрязнения атмосферы. Показан вклад неопределенности, связанный с применением разработанной адсорбционной кассеты в суммарную неопределенность определения концентрации ПАУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – контроль полиароматических углеводородов в промышленных выбросах.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1 Проведенный анализ существующих методов контроля ПАУ позволил установить основные факторы, влияющие на продолжительность проведения аналитического контроля концентрации ПАУ в промышленных выбросах.

2 На основании проведенных экспериментов получены данные о фазовом составе ПАУ в газовой смеси, выделяющейся на различных источниках загрязнения атмосферы производства алюминия.

3 Установлено, что для описания разделения ПАУ между твердой и газовой фазами в промышленных выбросах с температуры и общей запыленности газовой смеси можно применять уравнение Ямасаки – Панкоу.

4 Выявлены закономерности удержания ПАУ оксидом алюминия в динамических условиях в зависимости от содержания в нем воды. Показано влияние скорости потока загрязняющих веществ, проходящих через адсорбент на удержание ПАУ.

5 Разработано пробоотборное устройство для проведения аналитического контроля промышленных выбросов ПАУ, конструкция которого обоснована математическим моделированием с учетом особенностей геометрических параметров устройства.

6 Проведен анализ источников неопределенностей, входящих в суммарную неопределенность, характерную для методик измерения концентрации ПАУ в промышленных выбросах. Показано, что вклад неопределенностей, связанных с применением разработанного пробоотборного устройства в суммарную неопределенность значительно меньше по сравнению с другими источниками неопределенностей.

7 Получено заключение о внедрении результатов диссертации в деятельности ООО «РУСАЛ ИТЦ».

8 Перспективными разработками данной темы является исследование возможности применения разработанного устройства при контроле полиароматических углеводородов в промышленных выбросах и разработка методик непрерывного суточного контроля полиароматических углеводородов в промышленных выбросах с применением предложенного пробоотборного устройства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Алексеев, Ю.Б. Разработка способа очистки отходящих газов от канцерогенных веществ на основе изучения их выделения при производстве алюминия: специальность 05.16.03 «Металлургия цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Алексеев Юрий Борисович; Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. - Ленинград, 1984. – 189 с. – Текст: непосредственный.

2 Алексеев, Ю.Б. Адсорбция полициклических ароматических углеводородов оксидом алюминия при сухой очистке газов. Повышение эффективности производства алюминия и электродных материалов / Ю.Б. Алексеев, В.С. Буркат В.С. // Сборник научных трудов. - Ленинград, 1986. – С. 128-133.

3 Алехина, М.Б. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие / М.Б. Алехина. - Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. - 116 с. - ISBN: 978-5-7237-1080-1.

4 А.с. SU 1397783 A1 Устройство для отбора проб полициклических ароматических углеводородов: № 4154856/31-26 : заявл. 02.12.86 : опубл. 23.05.88 / Дикун П.П., Корягин В.А., Шевелев К.В., Безруких В.Ю., Ямшанов А.Я. (СССР). - Бюл. №19. – 4 с. – Текст: непосредственный.

5 Бабичев, А.П. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. - Москва: Энергоатомиздат, 1991 – 1232 с.

6 Басова, Е.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов / Е.М. Басова, В.М. Иванов // Вестник Московского Университета. – 2011. – Т.52, №3. – С. 163-174.

7 Беккер, Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза / Ю. Беккер. - Москва: Техносфера, 2009. – 472 с.

8 Белых, Л.И. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминисценции / Л.И.Белых, А.Н.Киреева, А.Н.Смагунова, Ю.М.Малых, Э.Э.Пензина // Аналитика и контроль. – 2000. - Т.4, №1. – С. 24-30.

9 Брейман, Р.С. Хроматографический анализ окружающей среды / Р.С. Брейман, К. Кэй. - Москва: Химия, 1979. - 608 с.

10 Буркат, В.С. Проблемы снижения выбросов бенз(а)пирена в алюминиевой промышленности / В.С. Буркат, А.П. Гришин, Н.В. Зорько [и др.]. – Текст: непосредственный // Научные исследования и разработки в металлургии легких металлов: сборник научных трудов / Всероссийский алюминиево-магниевый институт. – Санкт-Петербург, 1996. – С. 112-123.

11 Буркат, В.С. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В.С. Буркат, В.А. Друкарев В.А. – Санкт-Петербург: Любавич, 2005. - 275 с.

12 ВНИИГАЗ-ВАМИ ПрВ 2001/13. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в отходящих газах топливоиспользующего оборудования газовой промышленности (спектрально-флуоресцентный метод). – Санкт-Петербург: ВАМИ, 2001. – 32 с.

13 Волкодаева, М.В. О возможных ошибках при определении величины мощности выбросов загрязняющих веществ / М.В. Волкодаева, О.А. Таранина, Я.С. Канчан // Системы контроля окружающей среды. -2018. - Вып.12(32). - С. 122-127. – Текст: непосредственный.

14 Волкова, Е.В. Применение метода твердофазной люминисценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов / Е.В. Волкова, С.М. Рогачева, Г.Н. Хуршудян, М.И. Отраднова, М. Суска-Малавска, А.Б. Шиповская // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. - 2016. - Т.16, вып.4. - С.377-382.

15 ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. - Текст : электронный // Постановление министерства здравоохранения Российской Федерации от 30.05.2003 г. №114 (с изменениями). – URL: <http://docs.cntd.ru/document/901865554/> (дата обращения: 05.06.17).

16 ГОСТ 2939-63. Газы. Условия для определения объема: государственный стандарт союза ССР: дата введения 1964-01-01 / Государственный комитет стандартов, мер и измерительных приборов СССР. - Изд. официальное. - Москва: Издательство стандартов, 1988. - 4 с. – Текст: непосредственный.

17 ГОСТ 27801-93. Глинозем. Метод определения насыпной плотности: межгосударственный стандарт: дата введения 1995-01-01 / Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. - Изд. официальное. - Москва: Госстандарт России, 1995. - 6 с. – Текст: непосредственный.

18 ГОСТ 1774 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия: межгосударственный стандарт: дата введения 1976-01-01 / Министерством приборостроения, средств автоматизации и систем управления СССР. - Изд. официальное. - Москва: Стандартиформ, 2008. - 22 с. – Текст: непосредственный.

19 ГОСТ Р ИСО 11338-2-2008. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2009-09-01 / Часть 2. Подготовка, очистка и анализ проб / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартиформ, 2009. – 42 с.

20 ГОСТ 33007-2014. Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газовых потоков.

Общие технические требования и методы контроля. дата введения 2015-12-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. - Изд. официальное. - Москва: Стандартинформ, 2015. - 24 с. – Текст: непосредственный.

21 Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К Синг. - Москва: Мир, 1970. - 407 с.

22 Дикун, П.П. Сорбционные методы отбора полициклических ароматических углеводородов при количественном определении в газообразных средах / П.П. Дикун, А.Я. Ямшанов, К.В. Шевелев, В.Ю. Безруких, В.А. Корягин // Гигиена и санитария. – 1989. – № 8. – С. 43-46.

23 Дикун, П.П. Пульсационный способ отбора проб для мониторинга канцерогенных веществ в газовой среде / П.П. Дикун, А.Я. Ямшанов, К.В. Шевелев, В.Ю. Безруких // Вопросы онкологии. – 1990. – Т.36. – С. 1333-1338.

24 Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. - Санкт-Петербург: Анатолия, 2001. - 426 с. - ISBN: 5-7452-0051-0.

25 Дячук, О.А. Люминесцентные методы определения полициклических ароматических углеводородов в оценке экологического состояния среды / О.А. Дячук, Т.И. Губина, Г.В. Мельникова // Вестник СГТУ. – 2006. - № 2 (12), вып. 1. - С.128-134.

26 Журавлева, Г.А. Поверхностно-слойные сорбенты на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений: специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Журавлева Галина Александровна; Санкт-петербургский государственный университет. – Санкт-Петербург, 2012. – 102 с. - Текст : непосредственный.

27 Идельчик, И.Е. Аэрогидродинамика технологических аппаратов. (Подвод, отвод и распределение потока по сечению аппаратов) / И.Е. Идельчик – Москва: Машиностроение, 1983. – 351 с.

28 Изыскание новых сорбционных методов очистки газов алюминиевого производства: отчет о научно-исследовательской работе (заключение) / Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности; руководитель В.С. Буркат. - Шифр темы 5-77-ПА-6. – Ленинград, 1978. – 54 с.

29 Инструкция по эксплуатации WingSALD II / Instruction manual. - Shimadzu. - Текст: непосредственный.

30 ИТС 11-2016. Производство алюминия: информационно-технологический справочник по наилучшим доступным технологиям: дата введения 2017-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – URL: <http://docs-api.cntd.ru/document/1200136806> (дата обращения 11.06.2017).

31 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. - Москва: Химия, 1976. - 512 с.

32 Кикоин, И.К. Таблицы физических величин: справочник / И.К. Кикоин. - Москва: Атомиздат, 1976 – 1008 с.

33 Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин [и др.]; под редакцией Я.И. Герасимова. - Москва: Химия, 1969. - Т.1. - 592 с. – Текст: непосредственный.

34 Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. - Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2013. - 323 с.

35 Малых, Ю.М. Метрологическое исследование методики выполнения измерений содержания бенз(а)пирена в газопылевых организованных выбросах в атмосферу методом низкотемпературной люминисценции / Ю.М. Малых, Л.И. Белых, А.Н. Смагунова, Е.Н. Коржова, Э.Э. Пензина, В.А. Козлов // Аналитика и контроль. – 2002. - Т.6, №1. – С. 61-70.

36 МВИ № ПрВ 2000/9. Методика выполнения измерений массовой концентрации смолистых веществ в промышленных выбросах при производстве алюминия и электродной продукции (гравиметрический метод). - Санкт-Петербург: ВАМИ. - 2000. – 23 с.

37 МИ № АВСЗЗ 2012/1. Выбросы из аэрационных фонарей электролизных корпусов и атмосферный воздух санитарно-защитной зоны производства алюминия. Методика измерения массовой концентрации смолистых веществ. - Санкт-Петербург: РУСАЛ ИТЦ. - 2012. – 22 с.

38 Микеш, О. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам: В 2-х ч. / О. Микеш, Й. Новак, З. Прохазка и др. - Москва: Мир, 1982 – Ч. 1 – 400 с.

39 МНТЦ.090.002.00.ПС. Пневмонапылитель сорбентов: паспорт. - Межотраслевой научно-технический хозрасчетный центр Новороссийского общетехнического факультета Краснодарского политехнического института МВ и ССО РСФСР. – Новороссийск, 1990. – 2 с.

40 МВИ № ПрВ 2000/1. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в выбросах алюминиевых и электродных заводов. – Санкт-Петербург: ВАМИ, 2000. – 24 с.

41 МВИ № СПЭК-12-2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах спектрально-флуоресцентным методом. – Санкт-Петербург: ВАМИ, 2004. – 33 с.

42 МВИ № СПЭК-14-2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации смолистых веществ (возгонов каменноугольного пека) в промышленных выбросах спектрально-флуоресцентным методом. – Санкт-Петербург: ВАМИ, 2004. – 31 с.

43 Молоканов, Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазопереработки / Ю.К. Молоканов. - Москва: Химия, 1980 – 408 с.

44 Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Москвин Л.Н., Родинков О.В. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. – 352 с. - ISBN 978-5-91559-129-4.

45 Мхчан, Р.В. Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке газов производства алюминия: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Мхчан Ромела Владимировна; РУСАЛ Всероссийский алюминиево-магниевый институт. – Санкт-Петербург, 2006. – 117 с. – Текст: непосредственный.

46 М-МВИ-52-99. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. - Санкт-Петербург: Мониторинг, 1998. - 26 с.

47 М-02-902-150-07. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Санкт-Петербург: Аналит, 2008. - 27 с.

48 Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений. – Текст: электронный // Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 7 декабря 2012 г. № 425. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902391758> (дата обращения 15.11.2017).

49 Об утверждении методов расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе. – Текст: электронный // Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 6 июня 2017 г. № 273. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/456074826> (дата обращения: 15.11.2017).

50 Разработка типовых методик контроля эффективности работы газоочистных установок в цехах электролиза алюминия: отчет о научно-

исследовательской работе (промежуточный) / Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности; руководитель Г.И. Ильинская. – Шифр темы 5-69-091; ГР 69025920. - Ленинград, 1970. – 70 с.

51 Разработка рациональных методик аналитического определения фторидов в пыли и смолистых веществ в газах, отходящих от алюминиевых электролизеров применительно к методам пробоотбора: отчет о научно-исследовательской работе (заключительный): / Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности; руководитель Г.И. Ильинская. – Шифр темы 5-72-537; ГР 72023082; Инв. Б193426. - Ленинград, 1970. – 63 с.

52 Разработка новых и совершенствование существующих методов контроля вредных веществ в воздухе рабочей зоны предприятий цветной и черной металлургии: отчет о научно-исследовательской работе (заключение) / Свердловский научно-исследовательский институт гигиены труда и профзаболеваний; руководитель А.И. Кузьминых. – ГР 0182007929. - Свердловск, 1985. – 68 с.

53 Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.

54 Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях/ под редакцией Л.А. Конопелько. - 2-е изд. - Санкт-Петербург: ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, 2002. – 149 с. – Текст: непосредственный.

55 Смола, В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения: в 2 ч. Ч. 1 / В.И. Смола. - Москва: Полиграф сервис, 2013. – 383 с. - ISBN 978-5-86388-198-0.

56 Сычев, К.С. Практический курс жидкостной хроматографии / К. С. Сычев. – Санкт-Петербург: Бионт, 2013. – 262 с.

57 Таранина, О.А. Методы определения полиароматических

углеводородов в выбросах производства алюминия / О.А. Таранина, Н.В. Зорько, М.В. Волкодаева // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2017. - № 4. - С. 196-204.

58 Таранина, О.А. Контроль канцерогенных полиароматических углеводородов в промышленных выбросах / О.А. Таранина, В.С. Буркат, М.В. Волкодаева // Сборник трудов XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения», 23-25 ноября 2017. – Санкт-Петербург, 2017. - Т. 12, Ч. 2. - С. 755-758.

59 Таранина, О.А. Методы контроля выбросов смолистых веществ (возгонов каменноугольного пека) в атмосферу в рамках производственного экологического контроля на алюминиевых заводах Российской Федерации / О.А. Таранина, В.С. Буркат // Экологические системы и приборы. - 2017.-№ 6. - С. 3-7.

60 Таранина, О.А. Инструментальная диагностика полиароматических углеводородов в промышленных выбросах / М.В. Волкодаева, О.А. Таранина // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2019. - Т. 2. - С. 415-421.

61 Таранина, О.А. Анализ содержания полиароматических углеводородов в газовой и твердой фазах в промышленных выбросах производства алюминия = Analysis of the Concentration of Gas-Phase and Solid-Phase Polyaromatic Hydrocarbons in Industrial Emissions from Aluminum Production / О.А. Таранина, В.С. Буркат, М.В. Волкодаева // Metallurg = Metallurgist. - 2019. - № 11. – С. 77-83. – Текст: непосредственный.

62 Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: Росстандарт. – Москва. - URL: <http://www.fundmetrology.ru/default.aspx> (дата обращения: 21.06.17).

63 Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. - Москва: Принта, 2010. – 288 с.

64 Abdel-Shafy, H.I. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation / H.I. Abdel-Shafy, M.S.M. Mansour // Egyptian journal of petroleum. – 2016. – Vol. 25. - P.107-123.

65 Andersson, Kurt. Sampling and analysis of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar sources in working environment / Kurt Andersson, Jan-Olof Levin, Carl-Axel Nilsson // Chemosphere. - 1983.- Vol. 12, № 2. – P. 197-207.

66 Aubin, Simon. Benzo(b)fluorantene, a potential alternative to benzo(a)pyrene as an indicator of exposure to airborne PAHs in the vicinity of Soderberg aluminium smelter / Simon Aubin, Jean-Pierre Farant // Journal of the Air and Waste management association. – 2000. - Vol. 50, № 12. – P. 2093-2101.

67 Bertsch, W. The determination of organic volatiles in air pollution studies characterization of profiles / W. Bertsch, R. C. Chang, A. Zlatkis // Journal of chromatographic science. – 1974. – Vol. 12 – P. 175 - 182.

68 Bjorseth, A. Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Working Environment / A. Bjorseth. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / P. W. Jones, P. Leber, eds. - Ann Arbor Science, 1979. - P. 371-381.

69 Bjorseth, A. Measurement of PAH content in workplace atmospheres / A. Bjorseth // VDI-Berichte. – 1980. – Vol. 358. – P. 81 - 93.

70 Bjorseth, Olav. The working environment in the aluminium industry/ Sampling for PNA by an alumina fluidized bed sampler / Olav Bjorseth, Conrad Krohn, Svein Tøgersen, Per Einar Fjeldstad // Electrochimica Acta. – 1980. - V. 25. - P. 117-124.

71 Bidleman, T. F. High volume collection of atmospheric polychlorinated biphenyls / T. F. Bidleman, C. E. Olney // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 1974. – Vol. 11. – P. 442 – 450.

72 Broddin, G. On the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons containing particles from a coke oven emission source / G. Broddin, L. Van Vaeck,

K. Van Cauwenberghe // *Atmospheric Environment*. – 1977. – Vol. 11. – P. 1061 - 1064.

73 Cautreels, W. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase / W. Cautreels, K. Van Cauwenberghe // *Atmospheric Environment*. – 1978. – Vol. 12. – P. 1133 - 1141.

74 Dang, Yu. Effect of dispersion on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons over the γ -Al₂O₃ (110) surface / Yu Dang, Yibin Liu, Xiang Feng, Xiaobon Chen, Chaohe Yang // *Applied surface science*. – 2019. – Vol. 486. – P. 137-143.

75 Dat, Nguyen-Duy. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies / Nguyen-Duy Dat, Moo Been Chang // *Science of the Total Environment*. – 2017. - № 609. - P. 682-693.

76 Davis, C.S. A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air / C.S. Davis, P. Fellin, R. Otson // *Journal of Air Pollution Control Association*. - 1988. – Vol. 37, № 12. – P. 1397-1408.

77 Delgado-Saborit, Juana Mari. Determination of Atmospheric Particulate-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Low Volume Air Samples / Juana Mari Delgado-Saborit, Noel Aquilina, Stephen Baker, Stuart Harrad, Claire Medings, Roy M. Harrison // *Analytical methods*. – 2010. – Vol. 2, № 3. – P. 231-242.

78 Delgado-Saborit, Juana Maria. Analysis of atmospheric concentrations of quinines and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases / Juana Maria Delgado-Saborit, Mohammed S. Alam, Krystal J. Godri Pollitt, etc. // *Atmospheric Environment*. – 2013. – Vol. 77. – P. 974 - 982.

79 Dravnieks, A. High speed collection of organic vapors from the atmosphere / A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski, J. Whitfield, A. O'Donnell, T. Burgwald // *Environmental Science and Technology*. - 1971. – Vol. 5. – P. 1220 - 1222.

80 Farant, J.-P. Investigation of the presence of amino and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in a Soderberg primary aluminium smelter / J.-P. Farant, D. Ogilvie // *AIHA Journal*. – 2002. - Vol. 63. - P. 721-725.

81 Flotard, R. D. Sampling and Analysis of Trace-Organic Constituents in Ambient and Workplace Air at Coal-Conversion Facilities / R. D. Flotard. – Argonne National Laboratory, 1980. – 51 p. - Текст : непосредственный

82 Gaga, Eftade O. Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban, suburban and tunnel atmospheres: Use of measured EC and OC in model calculations / Eftade O. Gaga, Akif Ari // *Atmospheric Pollution Research*. – 2019. - Vol. 10. – P. 1-11.

83 Galasyn, J. F. The loss of PAH from quartz fiber high volume filters / J. F. Galasyn, J. F. Hornig, R. H. Soderbergh // *Journal of Air Pollution Control Association*. - 1984. – Vol. 34. – P. 57 - 59.

84 Glaus, R. Contribution to the interpretation of coal tar pitch measurement at the workplace / R. Glaus, A. Steinegger // *Light metals*, 1984. - P. 1553-1568.

85 Goss, C.-U. Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture / C.-U. Goss, S.J. Eisenreich // *Environmental Science and Technology*. - 1996. - Vol. 30, № 7. - P. 2135-2142.

86 Goss, C.-U. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds / C.-U. Goss, R.P. Schwarzenbach // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – Vol. 35, № 1 - P. 1-9.

87 Greenberg, A. Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere / A. Greenberg, R. Yokoyama // *Air particulate instrumentation and analysis* / P. Cheremisinoff, ed. - Ann Arbor Science, 1981. - P. 275-294.

88 Grosjean, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on Teflon, glass and quartz fillers / D. Grosjean // *Atmospheric Environment*. – 1983. – Vol. 17. – P. 2565 - 2573.

89 Grosjean, D. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants / D. Grosjean, K. Fung, J. Harrison // *Environmental Science and Technology*. - 1983. – Vol. 17. – P. 673 - 679.

90 Gutierrez-Daban, A. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain / A. Gutierrez-Daban, A.J. Fernandez-Espinosa, M. Ternero-Rodriguez, F. Fernandez-Alvarez. – Текст : непосредственный // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2005. – Vol. 381. – P. 721-736.

91 Handa, T. Correlation between the concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons and those of particulates in an urban atmosphere / T. Handa, Y. Kato, T. Yamamura, T. Ishii, K. Suda // Environmental Science and Technology. – 1980. – Vol. 14. – P. 416 - 422.

92 Hanshaw, W. Hypothetical thermodynamic properties. Subcooled vaporization enthalpies and vapor pressures of polyaromatic hydrocarbons / W.Hanshaw, M. Nutt, J.S. Chickos // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2008. - Vol. 53, № 8. - P. 1903-1913.

93 Haftka, J.J.H. Subcooled vapor pressures and related thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons determined by gas chromatography / J.J.H. Haftka, J.R. Parsons, H.A.J. J. // Journal of Chromatography A. – 2006. - Vol. 1135. - P. 91-100.

94 Hart, Kenneth M. High- volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter / Kenneth M. Hart, James F. Pankow // Environmental Science and Technology. – 1994. - Vol. 28. – P. 655-661.

95 He, Xin. Temperature-dependence of soil/air partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides over a temperature range of -30 to +30 °C / Xin He, Shuo Chen, Xie Quan, Yazhi Zhao, Huimin Zhao // Chemosphere. – 2009. - Vol. 76. - P. 465-471.

96 Jariyasopit, Narumol. Stability of polycyclic aromatic compounds in polyurethane foam-type passive air samplers upon O₃ exposure / Narumol Jariyasopit, Yongchun Liu, John Liggiio, Tom Harner // Atmospheric Environment. – 2015. - Vol. 120. – P. 200-204.

11197 Kaiser, C. Mutagenic material in air particles in a steel foundry / C. Kaiser, A. Kerr, D. R. McCalla, J. N. Lockington, E. S. Gibson. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effect: Fourth International Symposium. Columbus, Ohio. – 1980. - P. 579-588.

98 Karcher, W. Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds / W. Karcher. – Springer, 1985. – 818 p.

99 Katz, M. Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation / M. Katz, C. Chan // Environmental Science and Technology. - 1980. – Vol. 14. - P. 838 - 843.

100 Kim, Y.-H. A simple methodological validation of the gas/particle fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air / Y.-H. Kim, K.-H. Kim – Текст : электронный // Scientific Reports. – 2015. - Vol. 5. - URL: <https://www.nature.com/articles/srep11679>.

101 Kjos, O. S. At-line analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aluminium primary production / O. S. Kjos, T. A. Aarhaug, B. Wittgens, A. Brunsvik // Light Metals. - 2014. - P. 541-546.

102 Koenig, J. Technical note: testing a high volume air sampler for quantitative collection of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. Koenig, W. Funcke, E. Balfanz // Atmospheric Environment. – 1980. – Vol. 14. – P. 609 - 613.

103 Konig, J. Technical note: testing a high volume air sampler for quantitative collection of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. Konig, W. Funcke, E. Balfanz, B. Grosch, F. Pott // Atmospheric Environment. – 1980. – Vol. 14. – P. 609 - 613.

104 Kurteeva L. The sources of carcinogenic PAH emission in aluminium production using Soderberg cells / L. Kurteeva, S. Morozov, A. Anshits // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide / S. Lombardi ed. - Springer, Dordrecht, 2006. – Vol. 65. - P. 57-65.

105 Lao, R. C. The volatility of PAH and possible losses in ambient sampling / R. C. Lao, R. S. Thomas. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effect: Fourth International Symposium. Columbus, Ohio. – 1980. - P. 829-839.

106 Lee, F. S.-C. The problem of PAH degradation during filter collection of airborne particulates - An evaluation of several commonly used filter media / S.-C. Lee, W. R. Pierson, J. Ezike. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effect: Fourth International Symposium. Columbus, Ohio. – 1980. - P. 543-563.

107 Lee, J.J. Chen M.S. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents / J.J. Lee, K.-Lin Huang, Y.Y. Yu, M.S. Chen // Atmospheric Environment. – 2004. – Vol. 38. – P. 6185-6193.

108 Lindgren, J. L. A comparison of two techniques for the collection and analysis of polynuclear aromatic compounds in ambient air / J. L. Lindgren, H. J. Krauss, M. A. Fox // Journal of the air pollution control association, 1980. – Vol. 30, issue 2. – P. 166 – 168.

109 Liu, Bian. Long-term trends (1990-2014), health risks, and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the U.S / Bian Liu, Zhuqing Xue, Xianlei Zhu, Chunrong Jia // Environmental pollution. – 2017. - Vol. 220. P. 1171-1179.

110 Mader, Brian T. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to Teflon membrane filters / Brian T. Mader, James F. Pankow // Atmospheric Environment. – 2000. - Vol.34, № 28. - P. 4879–4887.

111 Method 429. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from stationary sources. - Текст: электронный // California environmental protection agency. – URL: http://well-labs.com/docs/carb_method_429_1997.pdf (дата обращения: 15.08.2017).

112 Miguel, A. H. Submicron Size Distributions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Combustion Source Emissions / A. H. Miguel, L. M. S. Rubenick. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects: Fourth International Symposium. Columbus, Ohio. – 1980. - P. 1077-1083.

113 Mu, L. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China / L. Mu, L. Peng, J. Cao, Q. He, et al. // Particuology. – 2013. - Vol. 11. - P. 86-93.

114 Mu, L. Emission characteristics and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from coke production in China / L. Mu, L. Peng, X. Liu and et al. // Atmospheric Research. – 2017. – Vol. 197. – P. 113-120.

115 Schwartz, G. P. Effect of sampling duration on the concentration of particulate organics collected on glass fiber filters / G. P. Schwartz, J. M. Daisey, P. J. Liroy // American Industrial Hygiene Association Journal. – 1981. – Vol. 42. - P. 258 - 263.

116 Otson, R. Evaluation of a low-flow technique for the determination of PNA in indoor air / R. Otson, I.-F. Hung. – Текст : непосредственный // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism: Eighth International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Columbus, Ohio. – 1983. – P. 999-1012.

117 PAH Monitoring and Analysis Network: report / the Department of Environment, Food and Rural affairs; the Department of Environment Northern Ireland; the Welsh Government and the Scottish Government. - NPL Report ENV 4. - National physical Laboratory, 2015. - 41 p. - Текст : электронный. - URL: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat05/1511251300_AQ0636_Defra_PAH_2014_annual_report_FINAL.pdf/ (дата обращения: 24.04.17).

118 Pankow, J.F. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure – 1. Theory and analysis of available data / J.F. Pankow, T.F. Bidleman // Atmospheric Environment. – 1992. - Vol. 26A, № 6. - P. 1071-1080.

119 Pankow, J. F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere / J. F. Pankow // *Atmospheric Environment*. – 1987. - Vol. 21, № 11. - P. 2275-2283.

120 Paolini, Valerio. Simultaneous Sampling of Vapor and Particle-Phase Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Functionalized Glass Fiber Filters / Valerio Paolini, Ettore Guerriero, Alessandro Bacaloni, Mauro Rotatori, Paolo Benedetti, Silvia Mosca // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2016. - Vol. 16. - P. 175-183.

121 Peters, J. Losses of benzo(a)pyrene under the conditions of high-volume sampling / J. Peters, B. Seifert // *Atmospheric Environment*. – 1980. – Vol. 14. – P. 117 - 119.

122 Peters, A.J. A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere / A.J. Peters, D.A. Lane, L.A.Gundel, etc. // *Environmental Science and Technology*. - 2000. – Vol. 34. – P. 5001 - 5006.

123 Pierce, R.C. Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols / R.C. Pierce, M. Katz // *Environmental Science and Technology*. – 1975. – Vol. 9. – P. 347 - 353.

124 Rengarajan, T. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer / T. Rengarajan, P. Rajendran, N. Nandakumar, etc. // *Asia pacific journal of tropical biomedicine*. - 2015. – Vol. 5 (3). - P. 182-189.

125 Roussel, Roger. Atmospheric polycyclic Aromatic hydrocarbons at a Point Source of Emissions. Part A: Identification and Determination of Polycyclic Aromatic Comounds in airborne Particulate Matter Near a Horizontal Stud Soderberg Plant / Roger Roussel, Michel Allaire, R.Serge Friar // *Journal of the Air waste Management Association*. – 1992. – Vol. 42. – P. 1609-1613.

126 Sadiki, Mustapha. Atmospheric concentrations and gas-particle partitions of pesticides: Comparisons between measured and gas-particle partitioning models from source and receptor sites / Mustapha Sadiki, Laurier Poissant // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42. – P. 8288 - 8299.

127 Sanderson, E.G. Use of benzo[a]pyrene relative abundance ratios to assess exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient atmosphere in the vicinity of a sodberg aluminium smelter / E.G. Sanderson, J.-P. Farant // *Journal of the Air waste Management Association*. – 2000. - Vol. 50, № 12. – P. 2085-2092.

128 Sanderson, Eric G. Atmospheric size distribution of PAHs: Evidence of a high-volume sampling artifact / Eric G. Sanderson, J.-P. Farant. – Текст : непосредственный // *Environmental Science and Technology*. - 2005. – Vol. 39. – P. 7631-7637.

129 Sheu, Hwey-Lin. Particle-bound PAH content in ambient air / Hwey-Lin Sheu, Wen-Jhy Lee, Sue J. Lin, etc. // *Environmental pollution*. – 1997. - Vol.96, № 3. – P. 369-382.

130 Shimmo, Masahiko. Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area / Masahiko Shimmo, Karri Saarnio, Pasi Aalto, Kari Hartonen, Tuulia Hyotylainen, Markku Kulmala, Marja-Liisa Riekkola // *Journal of Atmospheric Chemistry*. – 2004. - Vol. 47. - P. 223-241.

131 Schneider, M. Systematic investigation of the sorption properties of Tenax TA, Chromosorb, Porapak N, Carbopack F / M. Schneider, K.-U. Goss // *Analytical Chemistry*. – 2009. - Vol. 81. - P. 3017-3021.

132 Schulte, K. A. Analytical methods used in a study of coke oven effluent / K. A. Schulte, D. J. Larsen, R. W. Hornung, J. V. Crable // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1975. - Vol. 36, Issue 2. – P. 131-139.

133 Schwartz, G. P. Effect of sampling duration on the concentration of particulate organics collected on glass fiber filters / G. P. Schwartz, J. M. Daisey, P. J. Liroy // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1981. – Vol. 42. - P. 258 - 263.

134 Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. - - Текст : электронный // Lyon: International Agency for Research on

Cancer, 2010. - Vol. 92. – 868 p. - URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92-1.pdf>. (Дата обращения: 15.02.2019)

135 Spitzer, T. Membrane filters as adsorbents for polynuclear aromatic hydrocarbons during high-volume sampling of air particulate matter / T. Spitzer, W. Dannecker // *Analytical Chemistry*. - 1983. – Vol. 55. – P. 2226 - 2228.

136 Swarin, S. J. Liquid chromatographic determination of benzo(a)pyrene in diesel exhaust particulate: verification of the collection and analytical methods / S. J. Swarin, R. L. Williams. – Текст : непосредственный // *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effect: Fourth International Symposium*. Columbus, Ohio. – 1980. - P. 771-790.

137 Taranina, O.A. Functional zoning of urban areas with regard to environmental quality is one of ways to create more favourable conditions for life / M. V. Volkodaeva, O. A. Taranina, Ya. A. Volodina. - DOI:10.1088/1757-899X/687/6/066041. - Текст: электронный // «ICCATS-2019»: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE). Chelyabinsk. – 2019. - Vol. 687. - URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/687/6/066041/pdf> (дата обращения: 13.01.2020).

138 Taranina, O.A. Development of industrial environmental control methods / M. V. Volkodaeva, O. A. Taranina, Ya. A. Volodina, V. A. Kuznecov. - DOI:10.1088/1755-1315/378/1/012108. - Текст: электронный // «IPDME – 2018»: IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. Saint-Petersburg. – 2019. - Vol. 378. - URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/378/1/012108/pdf> (дата обращения: 13.01.2020).

139 Thrane, K. E. High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fiber filters and polyurethane foam / K. E. Thrane, A. Mikalsen // *Atmospheric Environment*. – 1981. – Vol. 15. – P. 909 - 918.

140 Tobiszewski, M. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources / M. Tobiszewski, J. Namiesnik // *Environmental pollution*. – 2012. - Vol.162. – P. 110-119.

141 Tomingas, R. Remarks on the sampling procedures for polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere / R. Tomingas // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 1979. - Vol. 297, Issue 2-3. – P. 97-101.

142 Tsapakis, Manolis. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution / Manolis Tsapakis, Euripides G. Stephanou // *Environmental pollution*. – 2005. - Vol. 133. – P. 147-156.

143 Tucker, S. P. Analyses of coke oven effluents for polynuclear aromatic compounds / S. P. Tucker // *Analytical methods for coal and coal products* / C. Karr, Jr., eds. - Academic Press, 1979. - Vol. 3. - P.163-187.

144 Vaeck, L. Van. Cascade impactor measurements of the size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter / L. Van Vaeck, K. Van Cauwenberghe // *Atmospheric Environment*. – 1978. – Vol. 12. – P. 2229 - 2239.

145 Vaeck, L. Van. On the relevance of air pollution measurements of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in ambient particulate matter / L. Van Vaeck, G. Broddin, K. Van Cauwenberghe // *Biomedical Mass Spectrometry*. – 1980. – Vol. 7. – P. 473 - 483.

146 Volkodaeva M.V. Measuring of industrial emission parameters / M. V. Volkodaeva, O. A. Taranina, V. A. Kuznecov. - DOI:10.1088/1755-1315/194/6/062035. - Текст: электронный // «IPDME – 2018»: IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. Saint-Petersburg. - 2018. - Vol. 194. - URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/194/6/062035>.

147 Ward, Tony J. High-Volume PUF versus Low-Volume PUF Sampling Comparison for Collecting Gas Plus Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / Tony J. Ward, Garon Smith // *Aerosol Science and Technology*. – 2004. – Vol. 38/10. P. 972-979.

148 White, C. M. Some analytical aspects of the quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in fugitive emissions from coal liquefaction

processes / C. M. White, A. G. Sharkey, Jr., M. L. Lee, D. L. Vassilaros // Polynuclear aromatic hydrocarbons / P. W. Jones, P. Leber, eds. - Ann Arbor Science, 1979. - P. 261-275.

149 Williams, F. W. Determination of trace contaminants in air by concentrating on porous polymer beads / F. W. Williams, H. E. Umstead // Analytical Chemistry. - 1968. - Vol. 40. - P. 2223 - 2234.

150 Yamasaki, H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons / H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto // Environmental Science and Technology. - 1982. - Vol. 16. - P. 189 - 194.

151 You, F. Influence of Volatility on the Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors with Polyurethane Foam / F. You, T. F. Bidleman // Environmental Science and Technology. - 1984. - Vol. 18. - P. 330 - 333.

152 Yunker, M.B. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, etc. // Organic Geochemistry. - 2002. - Vol. 33. - P. 489-515.

153 Zlatkis, A. Concentration and analysis of trace volatile organics in gases and biological fluids with a new solid adsorbent / A. Zlatkis, H. A. Lichtenstein, A. Tishbee // Chromatographia. - 1973. - Vol. 6. - P. 67 - 70.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Рентгенограммы образцов

Интенсивность

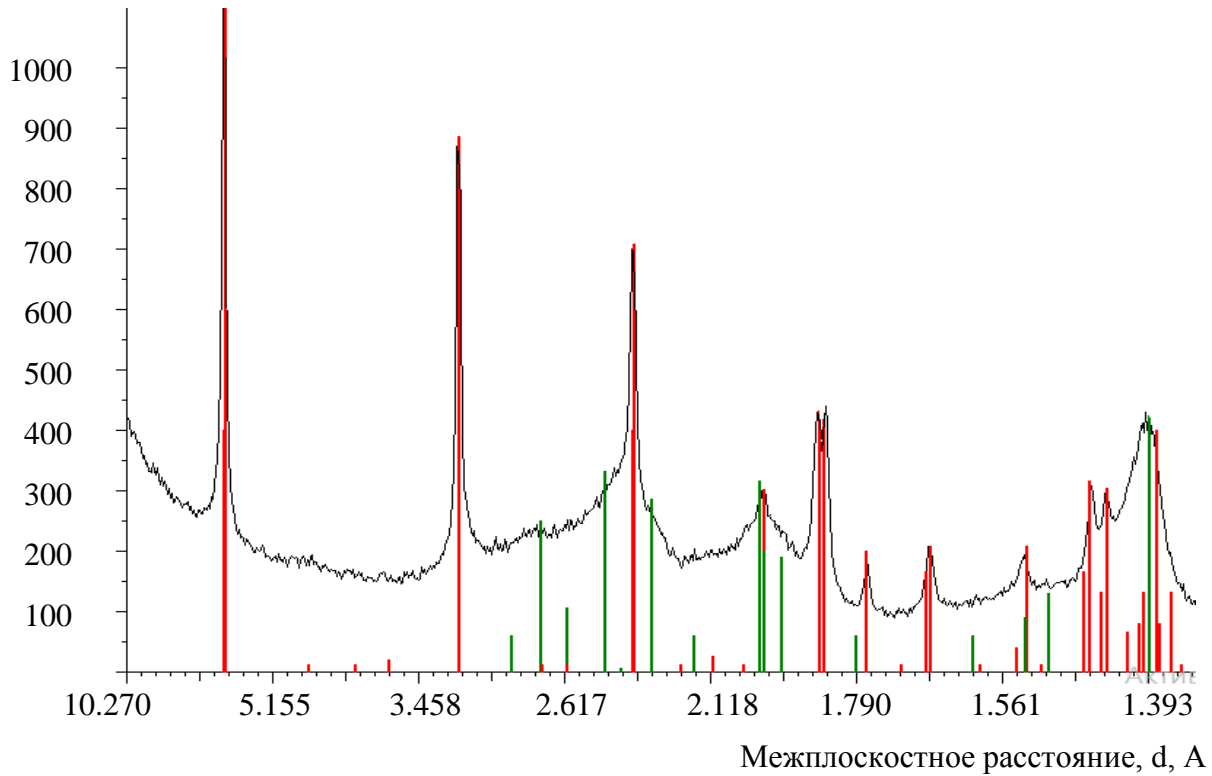
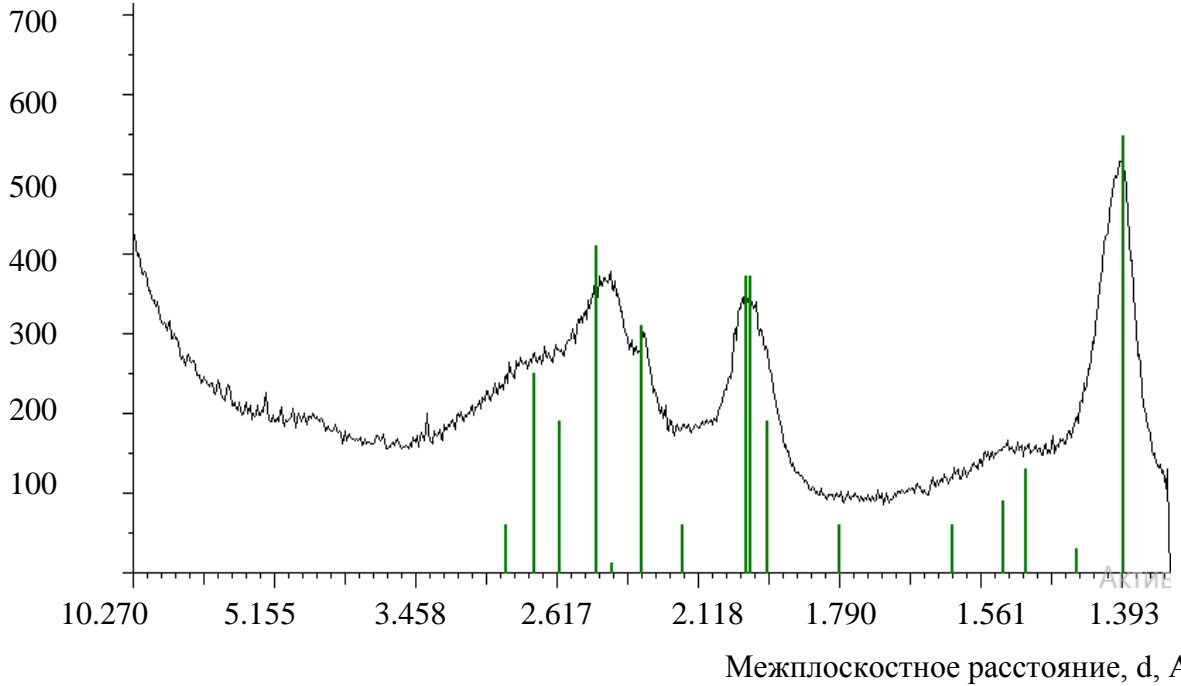
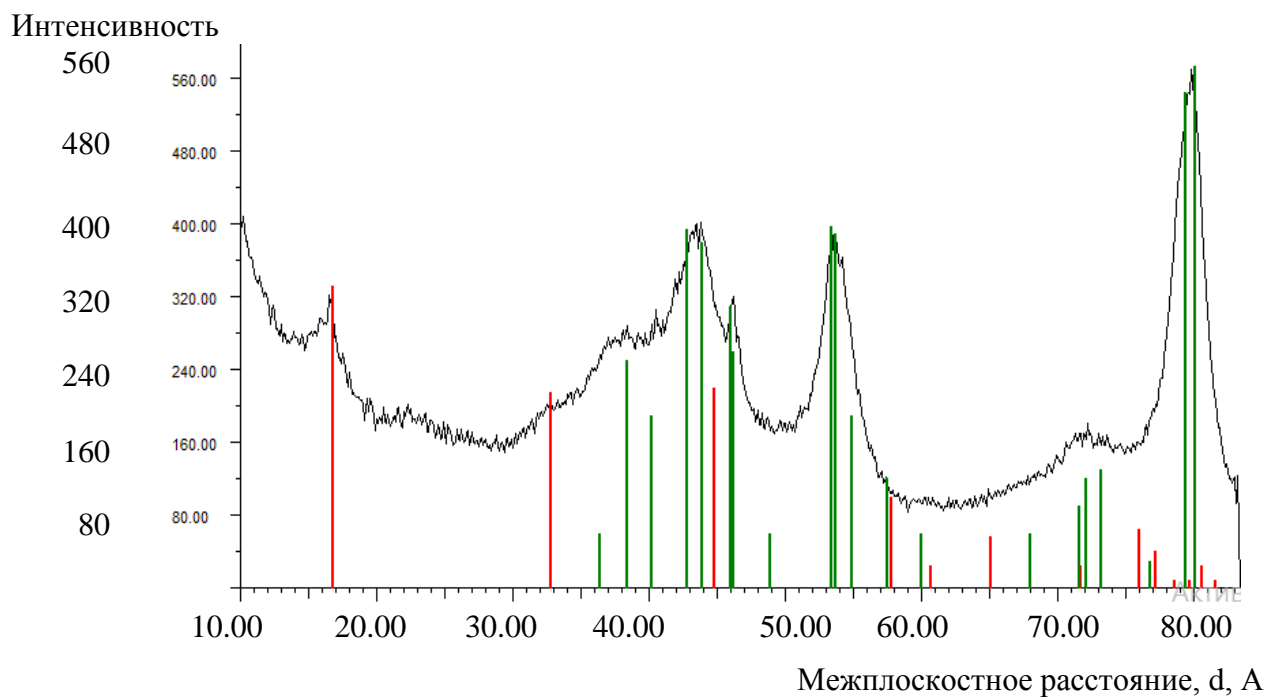


Рисунок А.1 - Рентгенограмма оксида алюминия для хроматографии

Интенсивность

Рисунок А.2 - Рентгенограмма оксид для хроматографии,
прокаленного при температуре 500 °С



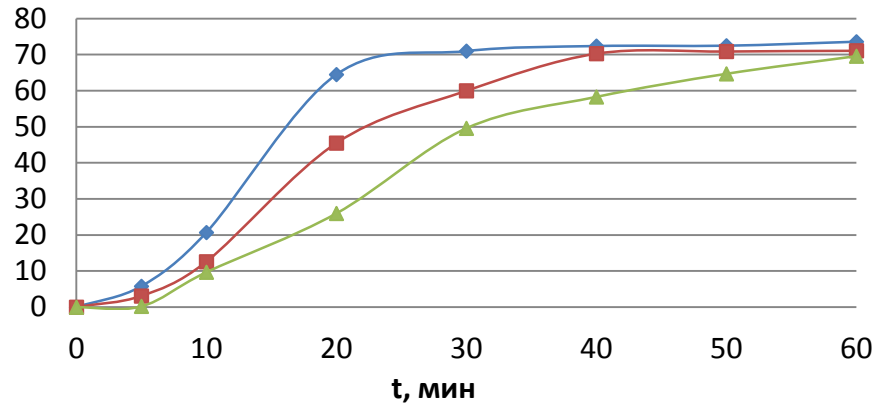
Зеленая штрихдиаграмма - γ -оксид алюминия, красная штрихдиаграмма - бемит.

Рисунок А.3 - Рентгенограмма прокаленного при температуре 500 °С оксида алюминия для хроматографии с добавлением 5 % воды по массе

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Выходные кривые

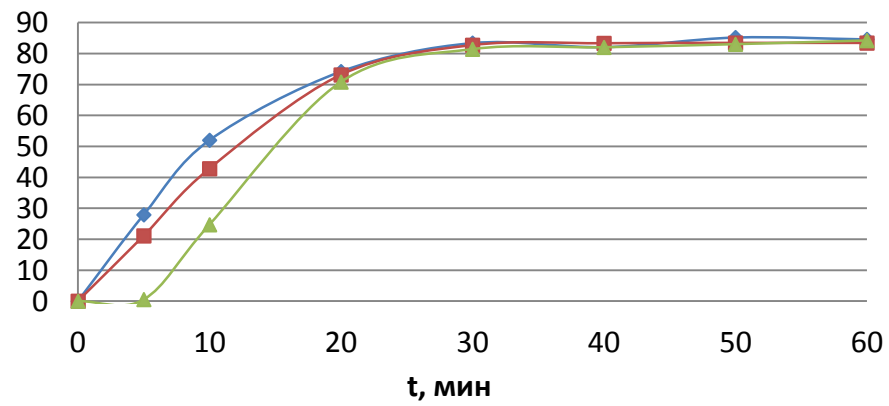
а

100С/Со, %



б

100С/Со, %



в

100С/Со, %

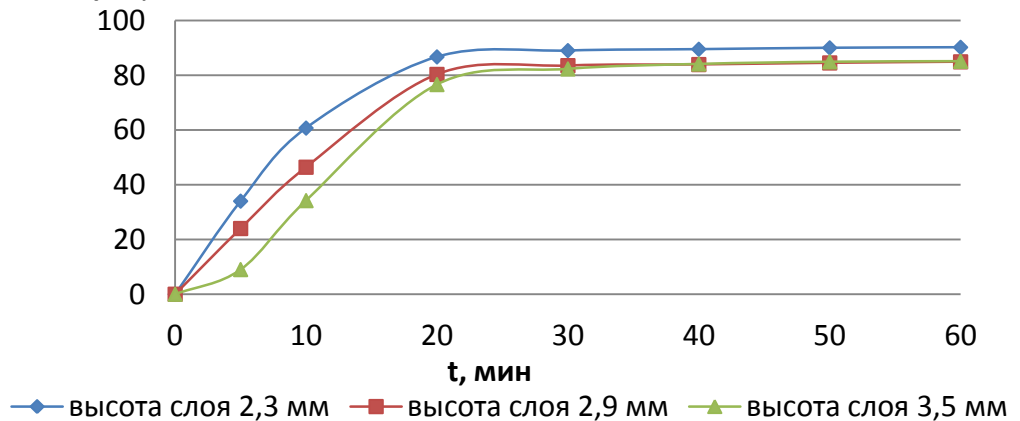
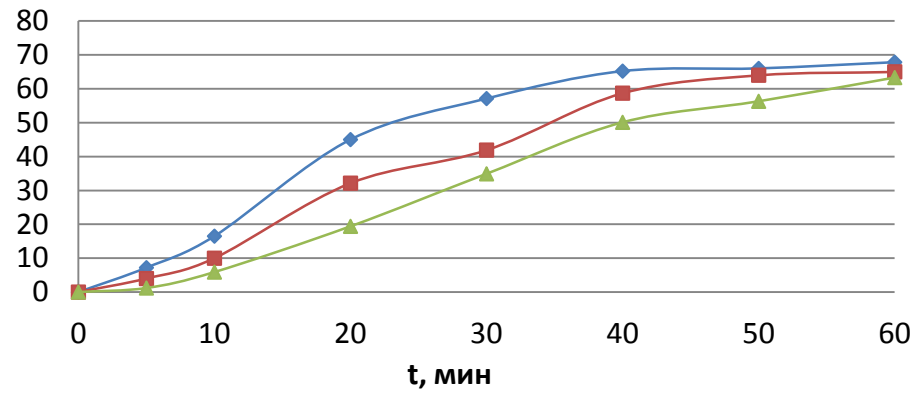
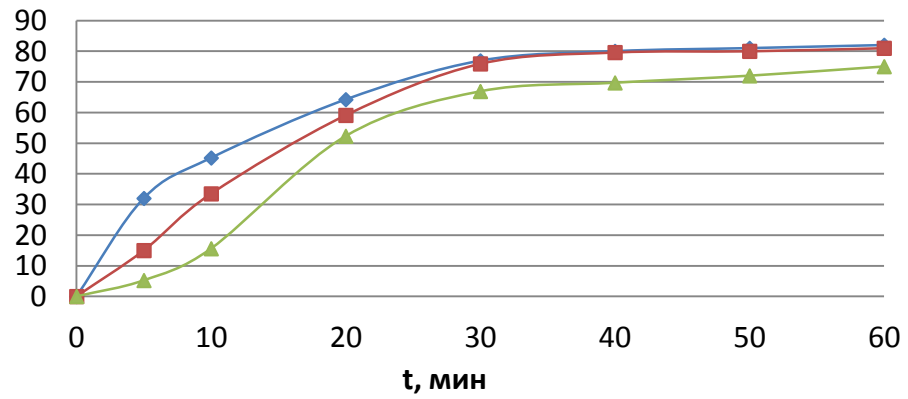


Рисунок Б.1 - Зависимость величины проскока от времени для 1-метилнафталина: а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

а

 $100C/Co, \%$ 

б

 $100C/Co, \%$ 

в

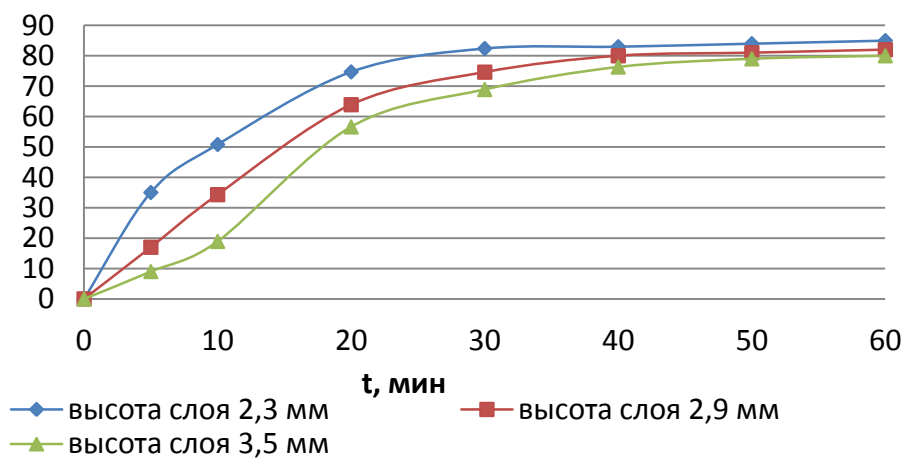
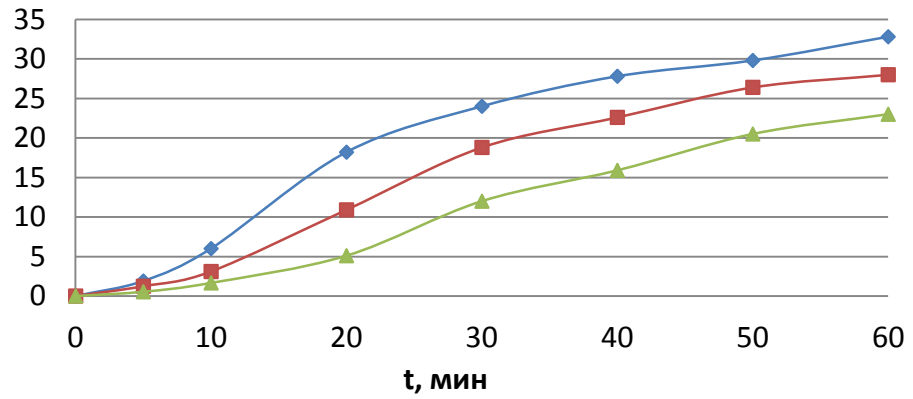
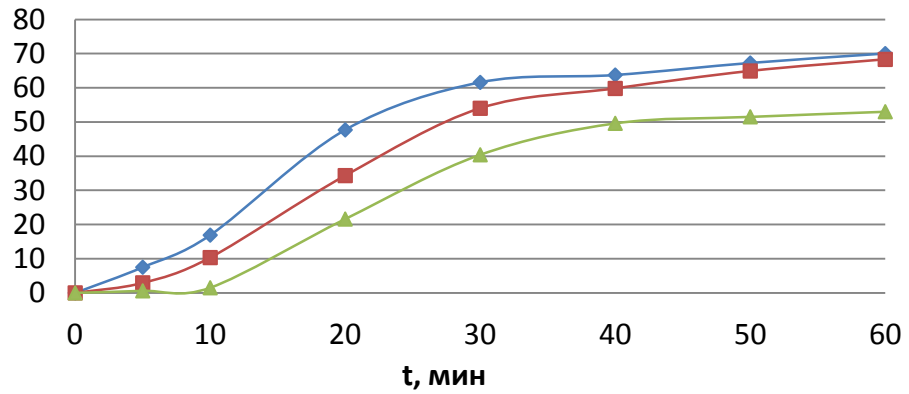
 $100C/Co, \%$ 

Рисунок Б.2 - Зависимость величины проскока от времени для 2-метилнафталина: а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

а

 $100C/C_0, \%$ 

б

 $100C/C_0, \%$ 

в

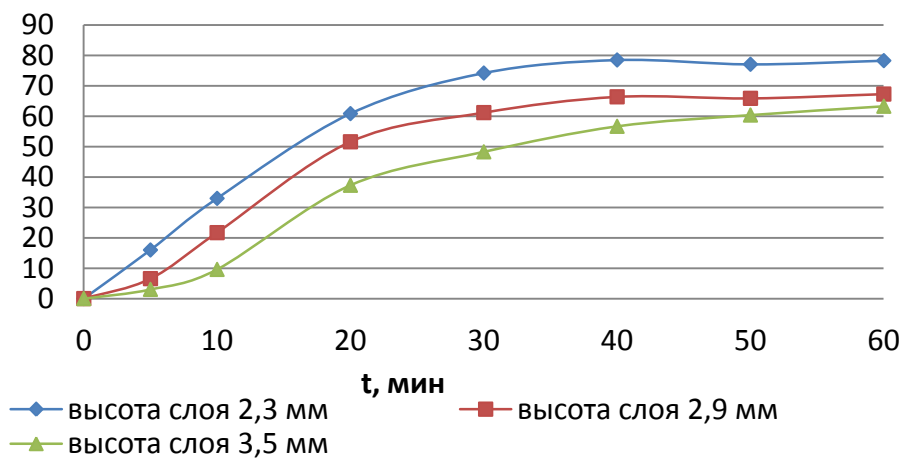
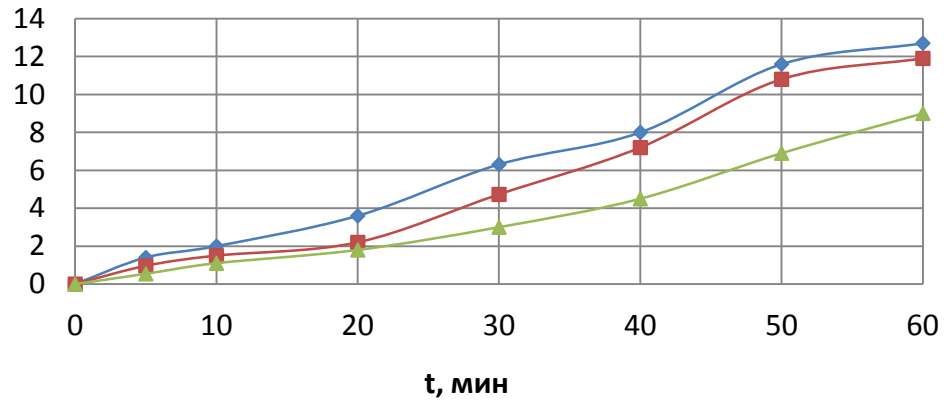
 $100C/C_0, \%$ 

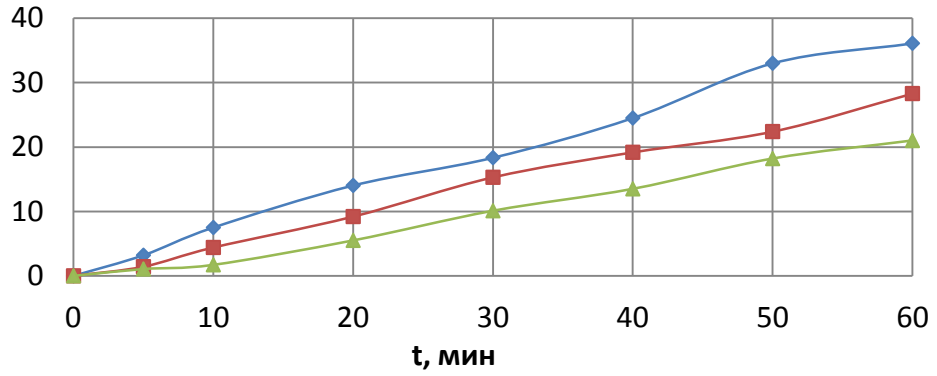
Рисунок Б.3 - Зависимость величины проскока от времени для аценафтена:

а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

а

 $100C/Co, \%$ 

б

 $100C/Co, \%$ 

в

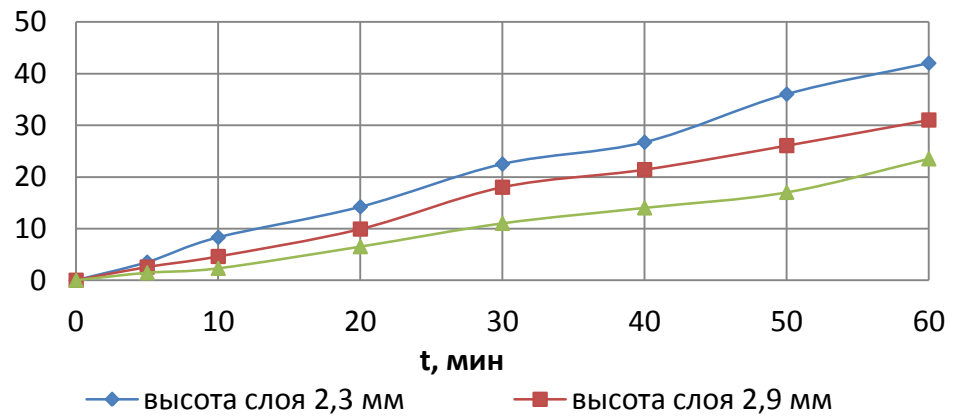
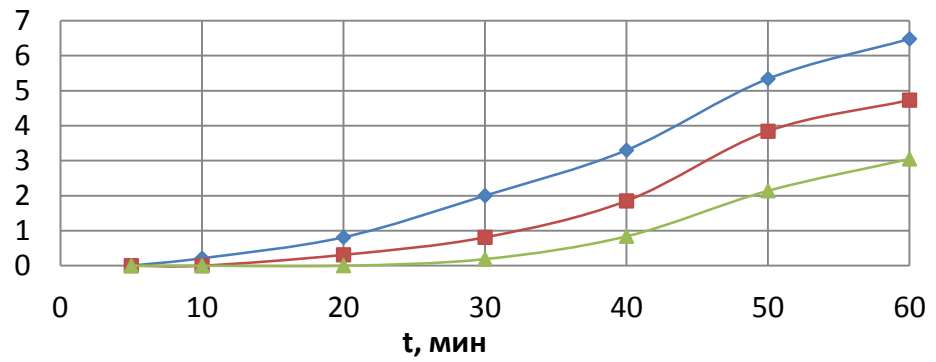
 $100C/Co, \%$ 

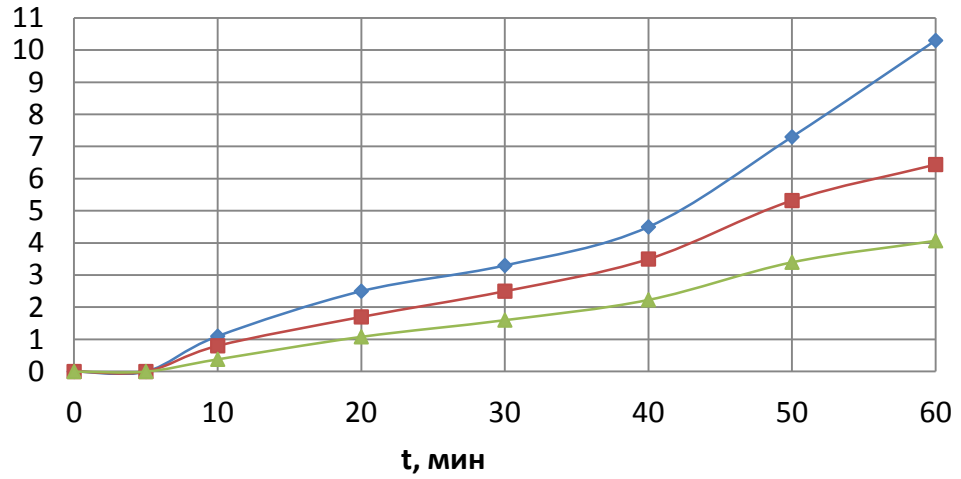
Рисунок Б.4 - Зависимость величины проскока от времени для флуорена:

а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

а

 $100C/Co, \%$ 

б

 $100C/Co, \%$ 

в

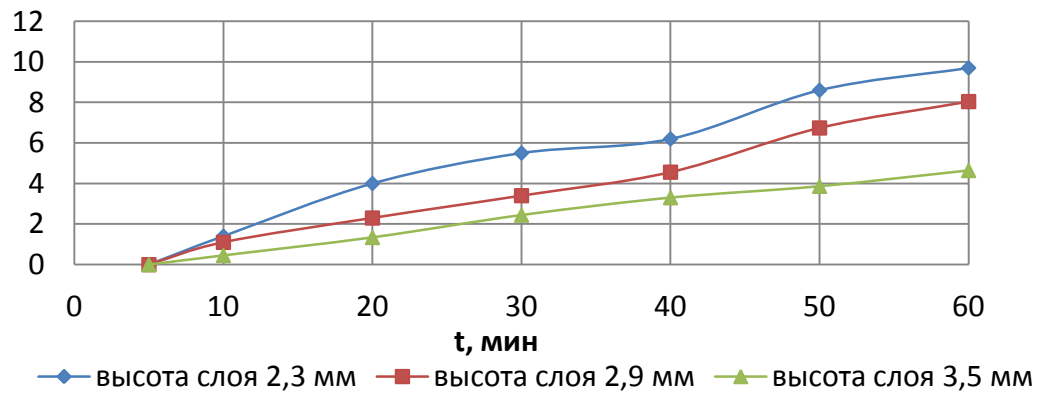
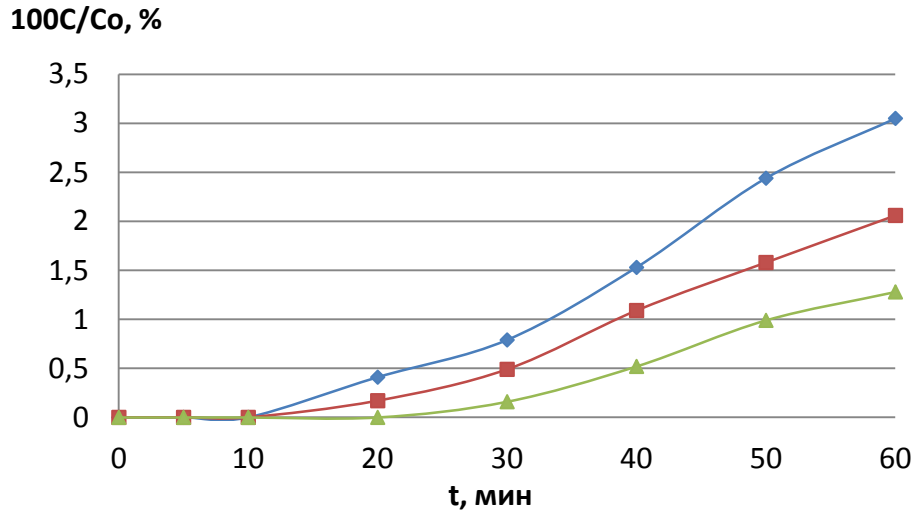
 $100C/Co, \%$ 

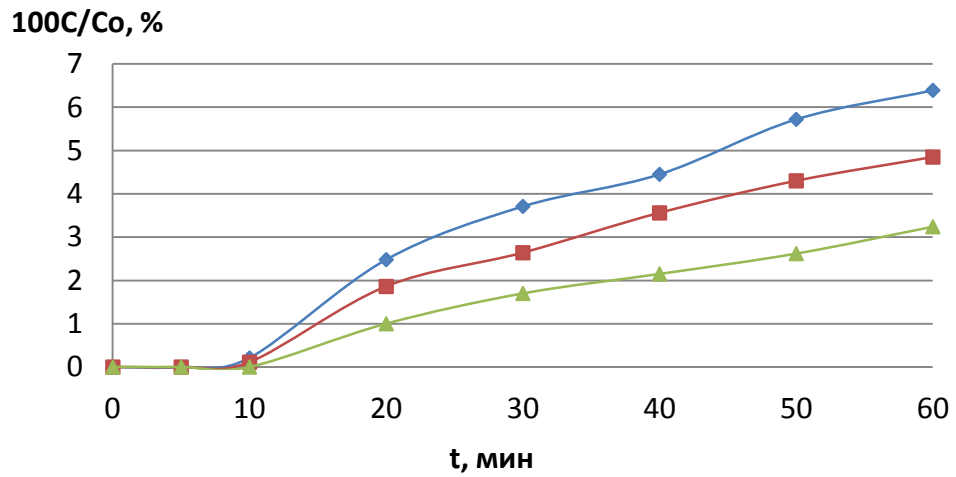
Рисунок Б.5 - Зависимость величины проскока от времени для фенантрена:

а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

а



б



в

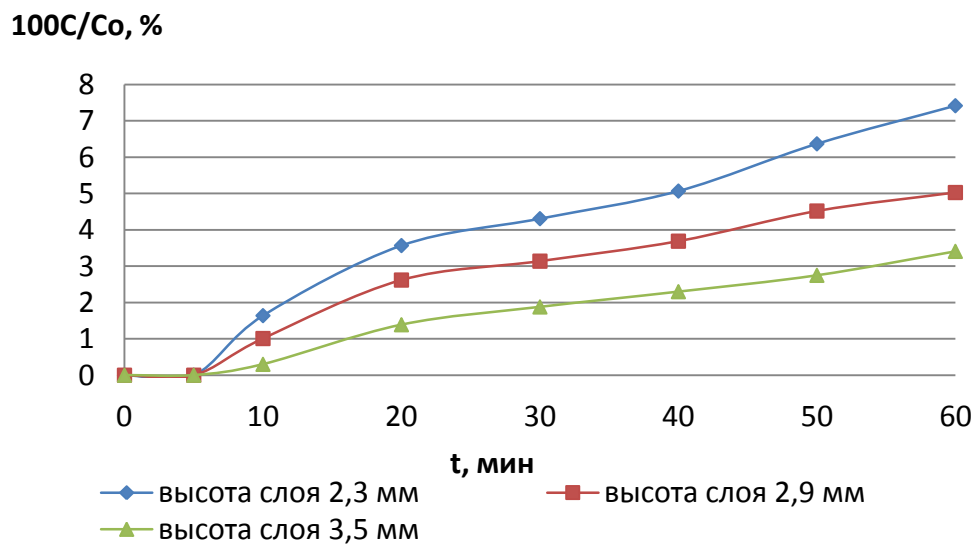


Рисунок Б.6 - Зависимость величины проскока от времени для антрацена:

а – 0,24 м/с, б – 0,48 м/с, в – 0,72 м/с

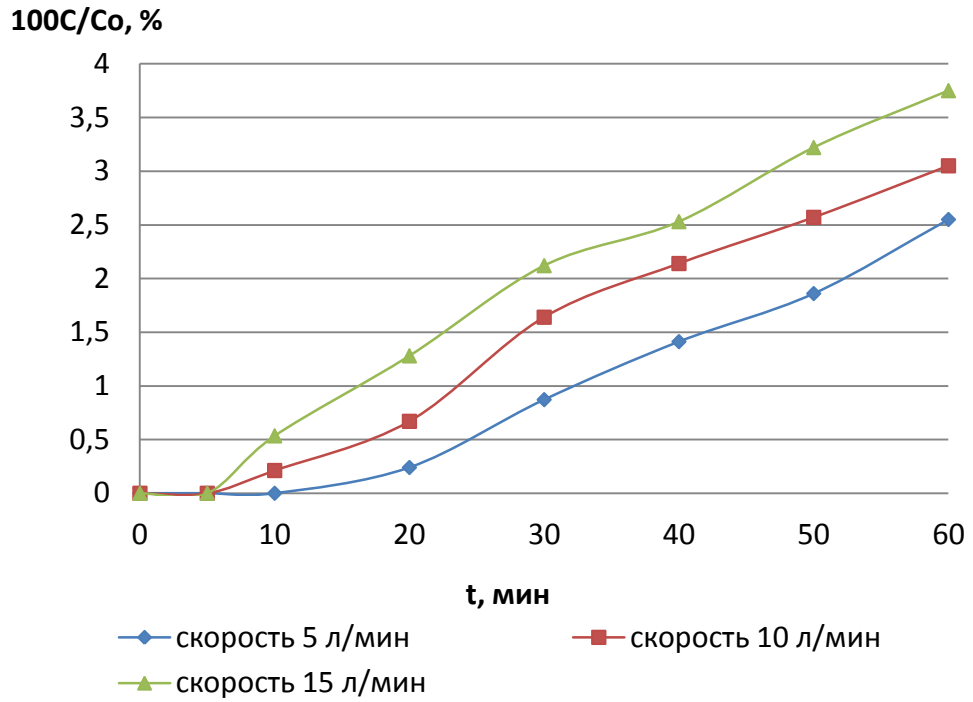


Рисунок Б 7 - Зависимость величины проскока от времени для флуорантена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

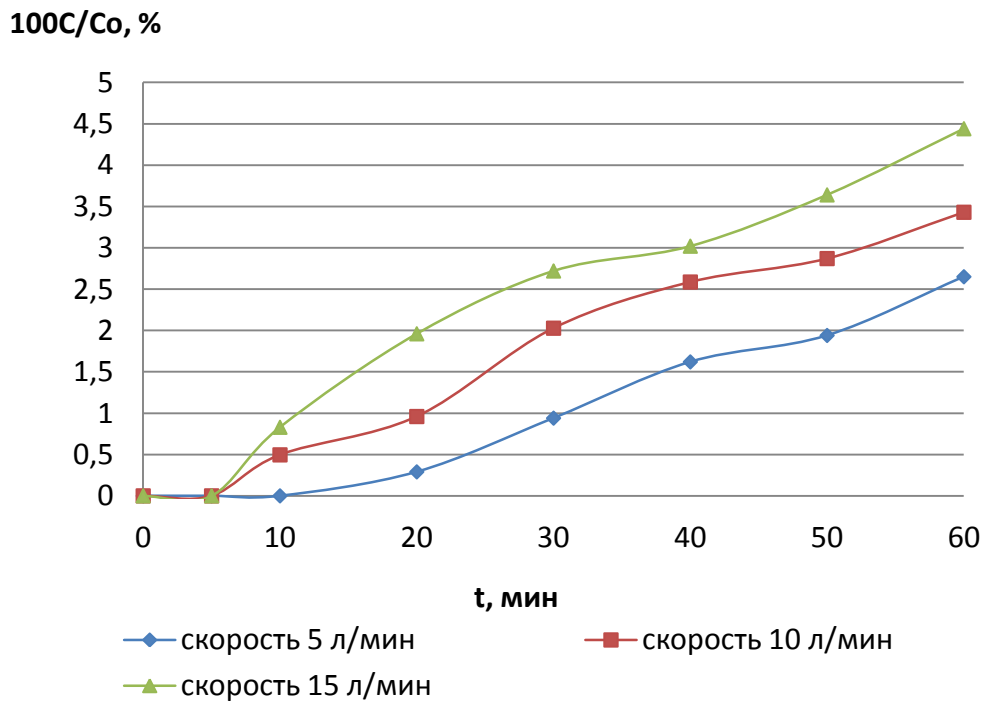


Рисунок Б.8 - Зависимость величины проскока от времени для пирена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

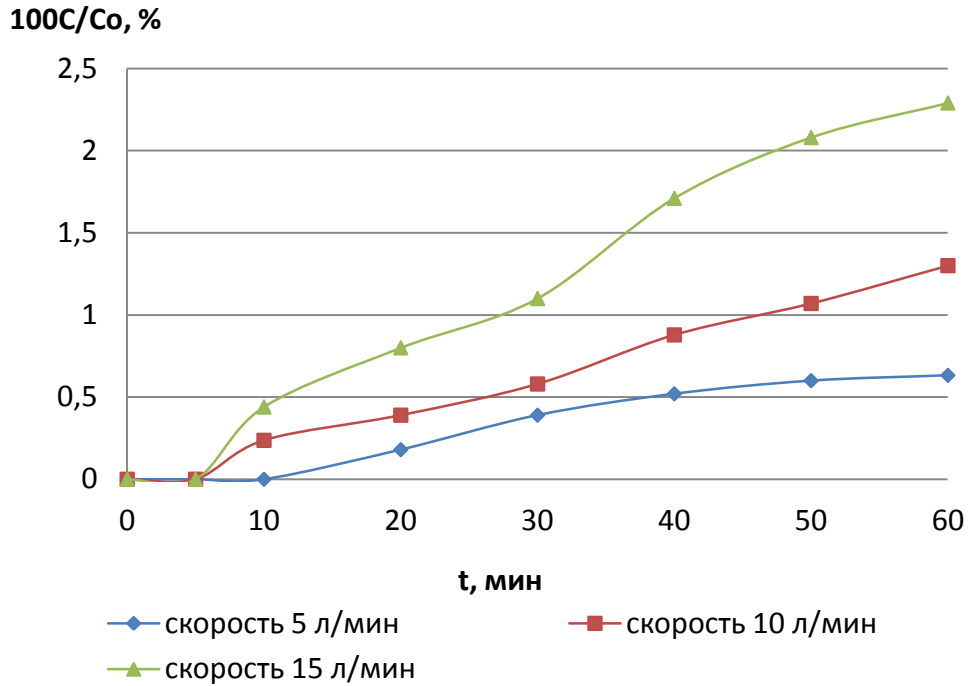


Рисунок Б.9 - Зависимость величины проскока от времени для бенз(а)антрацена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

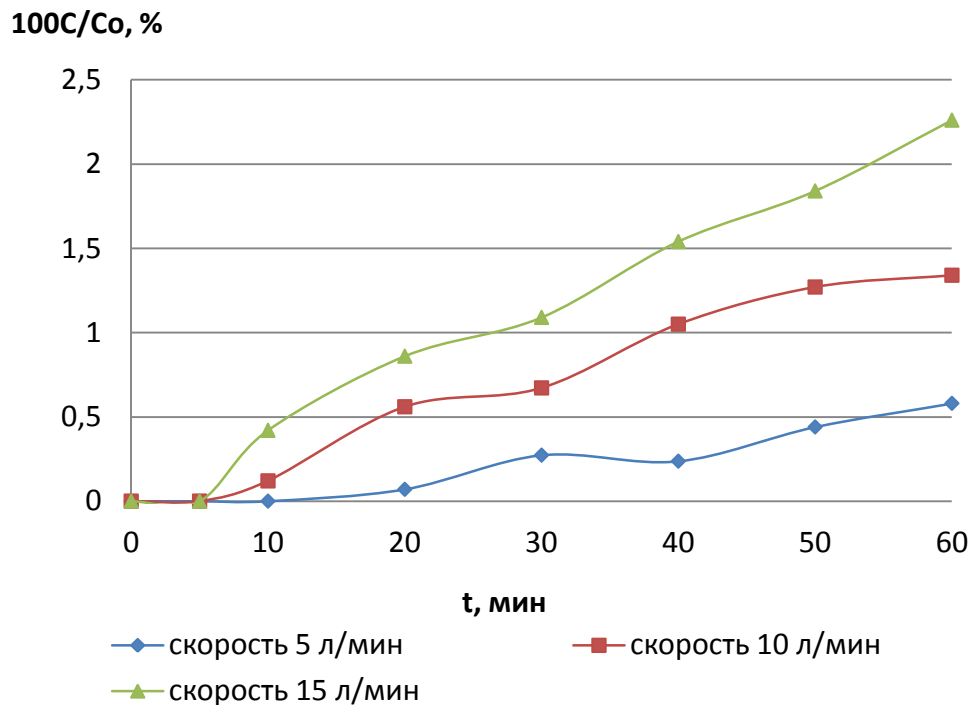


Рисунок Б.10 - Зависимость величины проскока от времени для хризена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

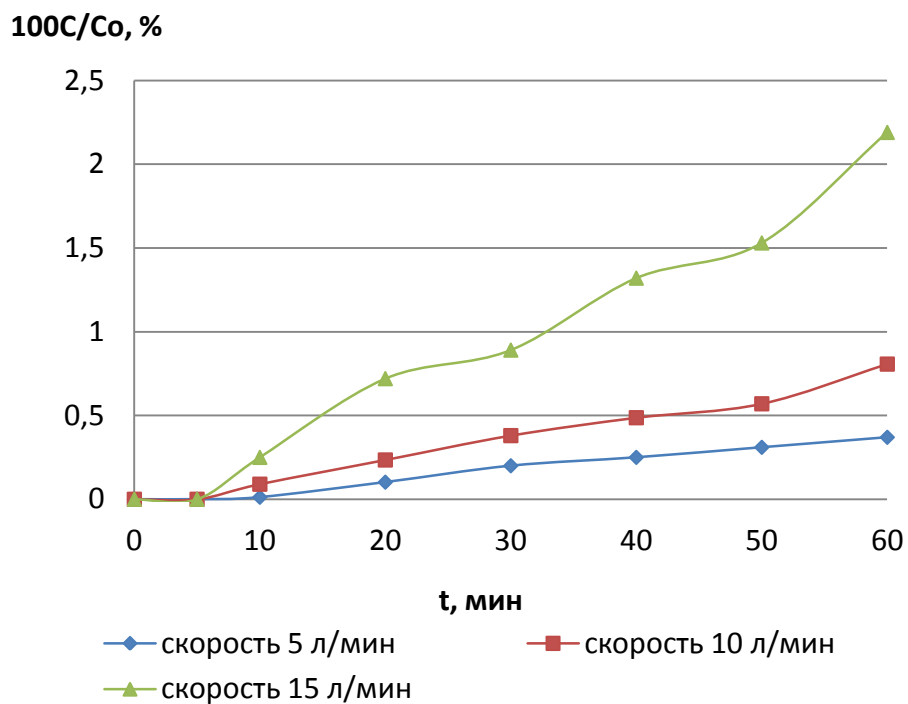


Рисунок Б.11 - Зависимость величины проскока от времени для бенз(в)флуорантена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм.

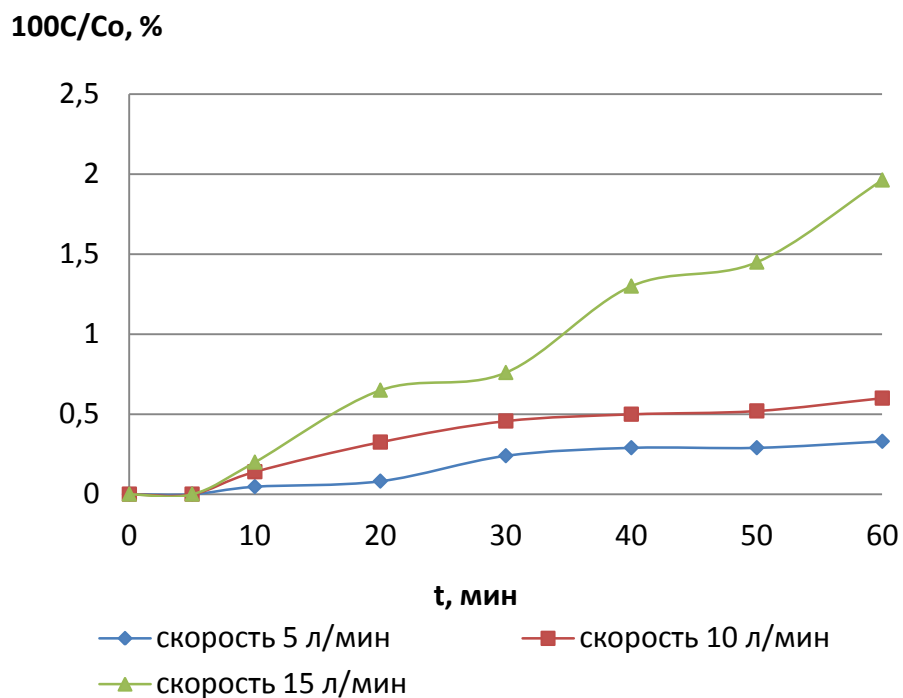


Рисунок Б.12 - Зависимость величины проскока от времени для бенз(к)флуорантена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

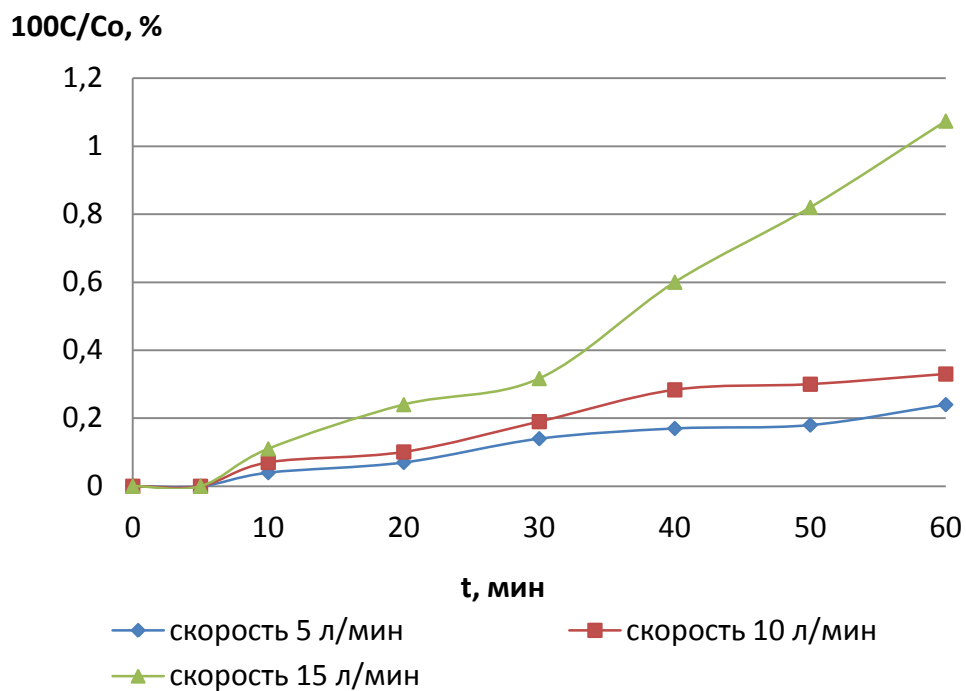


Рисунок Б.13 - Зависимость величины проскока от времени для бенз(а)пирена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

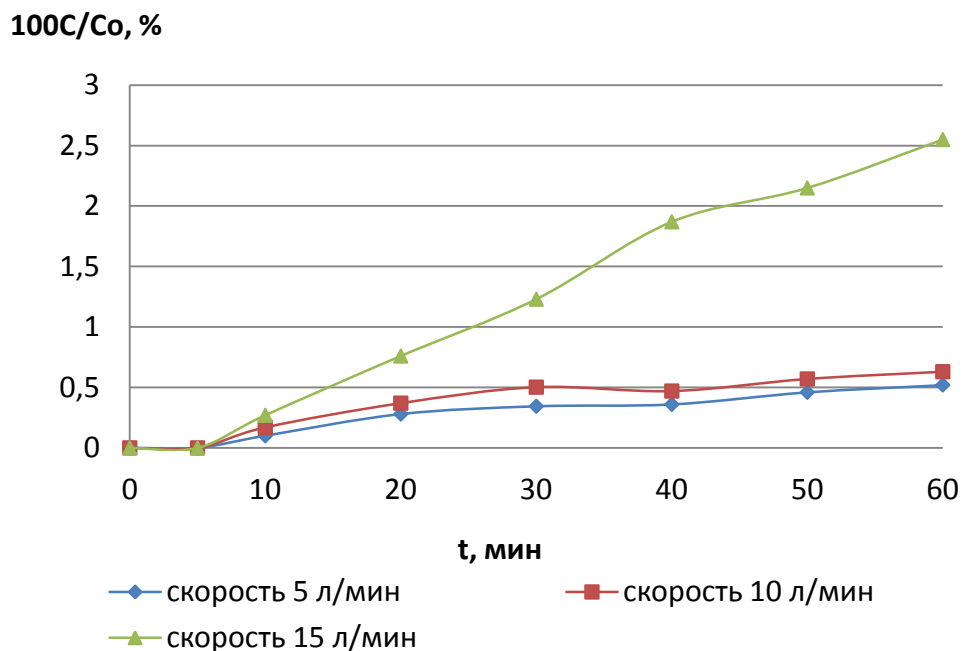


Рисунок Б.14 - Зависимость величины проскока от времени для дибенз(а,h)антрацена при высоте слоя оксида алюминия 2,3 мм

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Разброс экспериментальных данных

Таблица В.1 – Разброс экспериментальных данных, σ , % при толщине слоя 2,3 мм

ПАУ	Время, t, мин					
	10	20	30	40	50	60
Объемный расход - 5 л/мин						
нафталин	3	8	8	6	9	8
1-метилнафталин	10	9	5	3	7	4
2-метилнафталин	10	12	4	9	6	7
аценафтен	15	13	10	4	5	4
флуорен	14	13	12	5	12	7
фенантрен	—	—	17	10	8	8
антрацен	—	21	19	15	13	14
флуорантен	—	19	25	15	18	17
пирен	—	20	20	16	15	17
бенз(а)антрацен	—	19	21	15	13	20
хризен	—	26	17	15	21	14
бенз(б)флуорантен	—	35	33	37	29	29
бенз(к)флуорантен	—	35	29	23	30	29
бенз(а)пирен	—	33	32	28	28	27
дибенз(а, h)антрацен	—	30	26	25	23	28
Объемный расход - 10 л/мин						
нафталин	2	3	2	1,1	1,3	1,1
1-метилнафталин	5	1,3	1,9	1,8	1,3	2,1
2-метилнафталин	4	2	1,2	1,8	3	4
аценафтен	12	9	5	2	2	5
флуорен	9	11	12	7	14	11
фенантрен	16	16	14	12	11	11

Продолжение таблицы Б.1

ПАУ	Время, t, мин					
	10	20	30	40	50	60
антрацен	18	17	13	14	15	14
флуорантен	24	19	15	16	23	10
пирен	22	20	17	20	22	13
бенз(а)антрацен	23	20	17	19	22	11
хризен	23	24	20	19	19	16
бенз(б)флуорантен	29	27	31	24	28	23
бенз(к)флуорантен	31	31	24	27	26	25
бенз(а)пирен	32	32	29	28	24	24
дибенз(а,н)антрацен	36	28	34	35	27	22
Объемный расход - 15 л/мин						
нафталин	3	2	1,2	5	2	1,0
1-метилнафталин	4	2	1,1	1,3	2	1,5
2-метилнафталин	7	2	3	1,5	1,5	1,2
аценафтен	8	3	3	7	1,0	1,5
флуорен	15	13	14	11	15	3
фенантрен	11	10	10	11	8	7
антрацен	17	17	13	11	10	12
флуорантен	22	18	18	17	21	16
пирен	26	16	13	21	20	10
бенз(а)антрацен	20	18	16	24	15	19
хризен	23	16	13	25	19	17
бенз(б)флуорантен	31	28	32	28	21	26
бенз(к)флуорантен	30	26	33	26	26	30
бенз(а)пирен	30	28	36	29	29	29
дибенз(а,н)антрацен	33	26	33	22	25	27

Таблица В.2 – Разброс экспериментальных данных, σ , % при толщине слоя 2,9 мм

ПАУ	Время, t, мин					
	10	20	30	40	50	60
Объемный расход - 5 л/мин						
нафталин	1	10	4	2	5	4
1-метилнафталин	11	13	9	3	6	7
2-метилнафталин	14	12	11	4	8	9
аценафтен	29	24	15	23	14	7
флуорен	34	33	25	21	18	16
фенантрен	—	—	17	11	14	17
антрацен	—	23	23	15	16	17
Объемный расход - 10 л/мин						
нафталин	7	2	2	1,0	2	2
1-метилнафталин	9	1,4	3	2	3	3
2-метилнафталин	14	3	2	5	5	6
аценафтен	16	3	11	9	4	4
флуорен	20	18	20	19	10	8
фенантрен	14	13	5	18	2	5
антрацен	11	15	11	16	3	3
Объемный расход - 15 л/мин						
нафталин	12	4	1,2	4	1,0	1,0
1-метилнафталин	1,5	3	3	11	2	9
2-метилнафталин	5	11	8	14	1,5	1,4
аценафтен	3	14	11	18	1,0	4
флуорен	19	13	15	4	1,2	8
фенантрен	11	18	20	23	17	16
антрацен	16	24	17	19	12	18

Таблица В.3 – Разброс экспериментальных данных, σ , % при толщине слоя 3,5 мм

ПАУ	Время, t, мин					
	10	20	30	40	50	60
Объемный расход - 5 л/мин						
нафталин	21	16	12	6	3	9
1-метилнафталин	8	15	15	12	1,0	3
2-метилнафталин	15	14	14	13	2	4
аценафтен	22	12	10	16	1,0	7
флуорен	24	9	14	15	4	11
фенантрен	—	—	—	18	17	13
антрацен	—	—	25	22	17	26
Объемный расход - 10 л/мин						
нафталин	19	3	3	1,4	1,0	8
1-метилнафталин	29	5	4	1,0	14	12
2-метилнафталин	31	6	8	2	4	7
аценафтен	32	23	10	2	2	8
флуорен	33	27	22	27	19	19
фенантрен	33	20	22	10	14	13
антрацен	—	29	29	26	26	20
Объемный расход - 15 л/мин						
нафталин	11	6	2	4	9	3
1-метилнафталин	8	5	8	7	13	1,0
2-метилнафталин	3	10	3	9	10	1,0
аценафтен	15	13	15	10	7	5
флуорен	24	22	23	18	12	10
фенантрен	30	26	21	4	16	18
антрацен	32	28	30	7	10	10

ПРИЛОЖЕНИЕ Г**Заключение о внедрении результатов диссертационного исследования**

« 19 » марта 2020 г.

Заключение

*о внедрении результатов диссертационного исследования
Тараниной Ольги Александровны*

Пробоотборное устройство, разработанное в ходе диссертационного исследования О.А. Тараниной на тему «Обоснование адсорбционного метода контроля полиароматических углеродов в промышленных выбросах производства алюминия», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук, использовано в деятельности ООО «РУСАЛ ИТЦ» при проведении контроля полиароматических углеродов в промышленных выбросах.

Заместитель генерального директора
по глиноземному направлению и экологии



С.Ф. Ордун