

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи

освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: Розробка методів ліквідації надзвичайних ситуацій з викидом
небезпечних речовин в атмосферу

Виконав: здобувач вищої освіти
2 курсу за другим
(магістерським) рівнем вищої
освіти,
групи ЗМХТ-19
галузі знань (освітньо-професійної
програми)
16 «Хімічна та
біоінженерія»,
(«Радіаційний та хімічний
захист»)

Максим КУСТОВ

(прізвище та ініціали)

Керівник Володимир КАЛУГІН

(прізвище та ініціали)

Рецензент Дмитро ДУБІНІН

(прізвище та ініціали)

Харків - 2021 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил
 Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
 Галузь знань 16 «Хімічна та біоінженерія»
 Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»
(назва)
 Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»
(назва)
 Рівень вищої освіти другий (магістерський)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри спеціальної хімії та хімічної технології

Олена ТАРАХНО

«___» _____ 20__ року

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ**

Кустов Максим Владимирович(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка методів ліквідації надзвичайних ситуацій з викидом небезпечних речовин в атмосферу

керівник роботи Калугін Володимир Дмитрович, д.х.н., професор,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом НУЦЗ України від «22» 02 2021 року № 28

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи 18.05.2021 р.

3. Вихідні дані до роботи аварій з викидом небезпечних речовин в атмосферу

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Розділ 1. Особливості надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом небезпечних речовин

Розділ 2. Метод ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій шляхом осадження з атмосфери небезпечних газів

Розділ 3. Метод осадження дисперсних небезпечних речовин із атмосфери

Розділ 4. Охорона праці

Розділ 5. Розрахунок економічних збитків при аваріях з викидом НХР

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Мультимедійні слайди - 18 шт

РЕФЕРАТ

Звіт про КР: 99 с., 18 рис., 15 табл., 45 джерел, 0 додатки.

Ключові слова: хімічне зараження, штучні опади, атмосферне повітря, зона ураження, дегазація, хлор, осадження небезпечних хімічних речовин.

Об'єкт досліджень: Надзвичайні ситуації природного та техногенного характеру, які супроводжуються викидом в атмосферу небезпечних речовин.

Мета роботи: розробка нових організаційно-технічних методів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду газоподібних та дисперсних небезпечних речовин в атмосферу, шляхом штучного ініціювання опадів.

Проведено аналіз існуючих систем та принципів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом небезпечних речовин в атмосферу. Встановлено, що при виникненні надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру в атмосферне повітря потрапляють хімічні та радіоактивні речовини у дисперсному та газоподібному стані з різними поверхневими властивостями, які здатні реагувати з активними компонентами атмосфери та утворювати нові небезпечні сполуки.

Розглянуто особливості надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом небезпечних речовин. Розроблено загальний підхід до ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду в атмосферу небезпечних хімічних та радіоактивних речовин, шляхом штучного ініціювання опадів, що базується на принципі розподілу зон атмосферного повітря на зону ураження та область активного впливу на атмосферні процеси. Запропонований підхід дозволяє збільшити висоту активного впливу на зону ураження від надзвичайної ситуації з десятків метрів до декількох кілометрів.

Область використання: ліквідація надзвичайних ситуацій з викидом небезпечних речовин в атмосферу.

ABSTRACT

QW report: 99 pages, 18 figures, 15 tables, 45 sources, 0 appendices.

Key words: chemical contamination, artificial precipitation, atmospheric air, affected area, degassing, chlorine, precipitation of hazardous chemicals.

Object of research: Emergencies of natural and man-made nature, which are accompanied by the release of hazardous substances into the atmosphere.

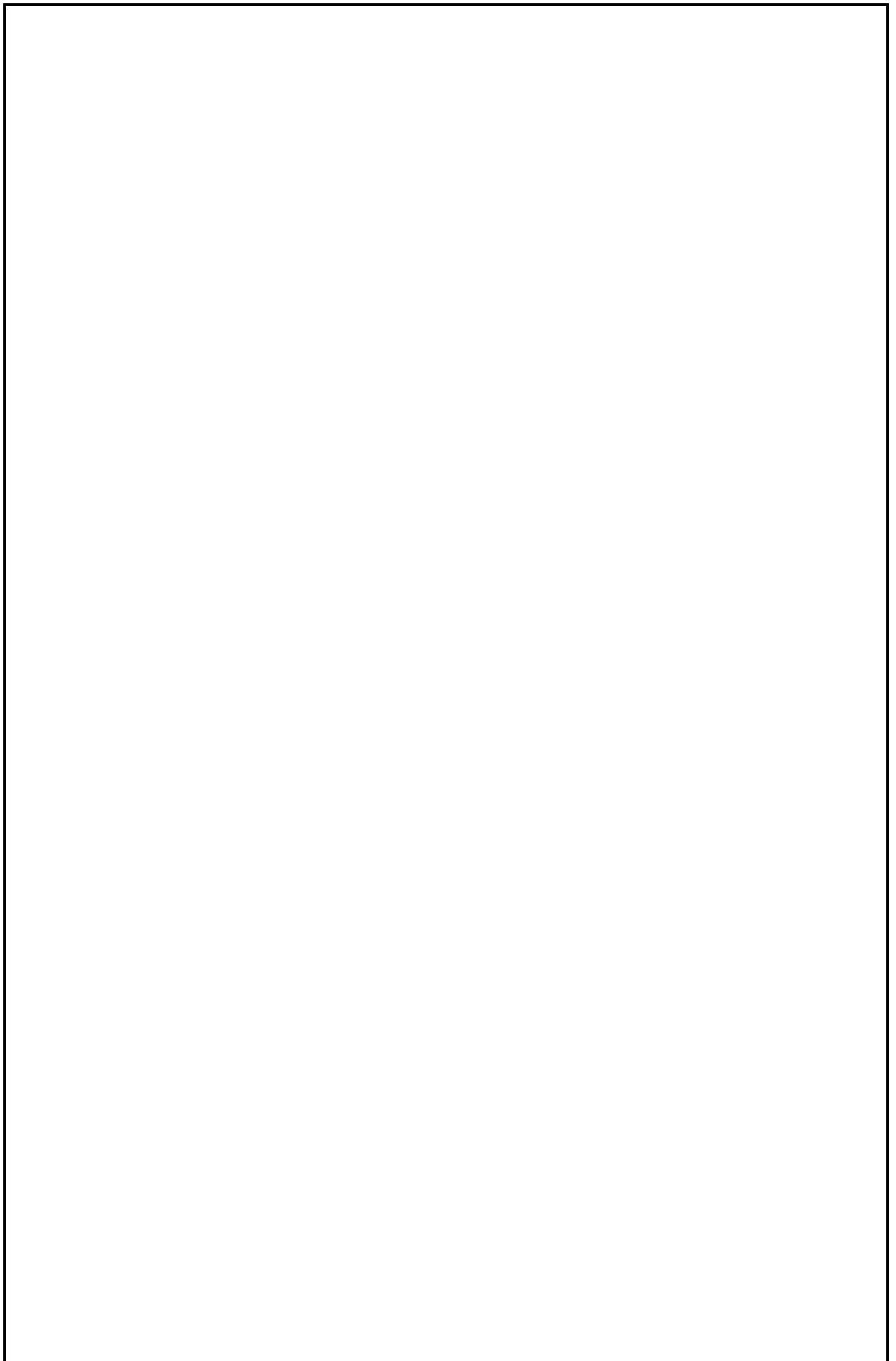
Purpose: development of new organizational and technical methods of liquidation of consequences of emergencies of natural and man-caused character, which lead to emission of gaseous and dispersed dangerous substances into the atmosphere, by artificial initiation of precipitation.

The analysis of the existing systems and principles of liquidation of consequences of emergencies of natural and technogenic character with emission of dangerous substances in the atmosphere is carried out. It is established that during emergencies of man-caused and natural nature, chemical and radioactive substances in dispersed and gaseous state with different surface properties, which are able to react with the active components of the atmosphere and form new hazardous compounds, enter the air.

Features of natural and man-made emergencies with the release of hazardous substances are considered. A general approach to the elimination of natural and man-made emergencies that lead to the release of hazardous chemicals and radioactive substances into the atmosphere by artificial initiation of precipitation, based on the principle of division of atmospheric air zones into affected areas and areas of active influence on atmospheric processes.

The proposed approach allows to increase the height of active impact on the affected area from an emergency from tens of meters to several kilometers.

Scope: elimination of emergencies with the release of hazardous substances into the atmosphere.



ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ПРИРОДНОГО ТА ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРУ З ВИКИДОМ НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН	11
1.1. Основи ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій з викидом в атмосферу небезпечних речовин.	11
1.2. Класифікація небезпечних хімічних речовин, що потрапляють в атмосферу при надзвичайних ситуаціях природного та техногенного характеру.	16
1.3. Особливості радіоактивних викидів в атмосферне повітря при надзвичайних ситуаціях.	24
1.4. Особливості ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій з викидом в атмосферу небезпечних хімічних та радіоактивних речовин шляхом штучного ініціювання опадів	29
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ЛІКВІДАЦІЇ НАСЛІДКІВ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ШЛЯХОМ ОСАДЖЕННЯ З АТМОСФЕРИ НЕБЕЗПЕЧНИХ ГАЗІВ	33
2.1. Термодинаміка фазових переходів води в атмосферному повітрі в присутності ядер конденсації та сублімації.	33
2.2. Особливості процесу штучного ініціювання опадів шляхом введення хімічних реагентів	41
2.3. Моделювання динаміки процесів осадження небезпечних газоподібних речовин атмосферними опадами	55
РОЗДІЛ 3. МЕТОД ОСАДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН ІЗ АТМОСФЕРИ.	67

					НУЦЗУ.2.19-138. СХ та ХТ РПЗ-06			
<i>Зм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>	Розробка методів ліквідації надзвичайних ситуацій з викидом небезпечних речовин в атмосферу	<i>Лім.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листів</i>
Розробив		Кустов М.В.					6	99
Перевірив		Калугін В.Д.				ЗМХТ-19		
Н.контр.		Скородумова						
Затв.		Тарахно О.В.						

3.1. Моделювання процесу осадження дисперсних небезпечних речовин із атмосфери	67
3.2. Фізико-хімічні властивості дисперсних часток в атмосфері	71
3.3. Чисельне моделювання процесу осадження дисперсних часток	75
3.4. Розробка математичної моделі осадження дисперсних небезпечних хімічних та радіоактивних речовин	82
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	85
РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНИХ ЗБИТКІВ ПРИ АВАРІЯХ З ВИКИДОМ НХР	89
ВИСНОВКИ	94
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	95

ВСТУП

Серед небезпечних факторів надзвичайних ситуацій найбільш суттєвий вплив на атмосферу чинять забруднення різної фізичної та хімічної природи. Забруднення атмосфери (атмосферне забруднення) – привнесення в газоподібну оболонку, що оточує Землю, або утворення в ній фізичних агентів, хімічних речовин або організмів, що несприятливо впливають на середовище життя або призводять до втрати матеріальних цінностей [1].

Розрізняють природні та антропогенні джерела атмосферного забруднення [2, 3]. До перших відносяться такі явища як: виверження вулканів, пилові бурі, лісові пожежі та ін. Антропогенними джерелами в основному є викиди від спалювання на підприємствах природного палива, викиди від автотранспорту та відходи підприємств хімічної промисловості [4, 5].

Однак для вивчення питання мінімізації забруднення атмосфери більш важливу роль відіграє фізико-хімічна природа забруднюючих речовин. У цьому випадку всі небезпечні речовини доцільно розділити за агрегатним станом на газоподібні речовини, рідкі та тверді аерозолі.

За даними вчених, щорічно у світі внаслідок антропогенної діяльності людини в атмосферу в газоподібному виді надходить 25,5 млрд тонн оксидів вуглецю, 190 млн тонн оксидів сірки, 65 млн тонн оксидів азоту, 1,4 млн тонн фреонів (хлорфторвуглеводнів) [6]. Крім того, гази, що потрапляють в атмосферу, реагують між собою та компонентами атмосфери, що призводить до утворення нових сполук [7, 8].

Аерозолі, за способом утворення, також розділяються на чотири головних типи: перший тип – аерозоль, утворений з газової фази *in situ*; другий тип – мінеральний аерозоль, джерелом якого є ґрунт; третій тип – морський аерозоль, що являє собою кристали морської солі та краплі розчинів морської води; четвертий тип – органічний аерозоль, утворений у результаті життєдіяльності мікроорганізмів та рослин [9, 10].

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		8

Однак дана класифікація не відображає ще одного важливого класу аерозолів – так званого, термічного аерозолі, що утворюється у результаті високотемпературних реакцій горіння та вибуху.

Основну частину рідких забруднюючих аерозолів становлять кислотні опади. Кислотні опади відносяться до аерозолів, утворених із газової фази *in situ* [11, 12]. Щорічний збиток від кислотних дощів тільки у країнах Європейського економічного співтовариства визначається, за різними оцінками, в 1540 – 2200 млн доларів [13]. У помірному поясі в широких масштабах відбувається відступ або дигресія лісової рослинності в рекреаційних зонах, а також захворювання та загибель лісів внаслідок забруднення повітря, зокрема від кислотних дощів [14].

Значну частину забруднюючих атмосферу речовин становлять тверді аерозолі. Клас мінеральних аерозолів представляють ґрунтові аерозолі, які попадають в атмосферу внаслідок вітрової ерозії [15-17]. Морський аерозоль утворюється в земній атмосфері в результаті випаровування мікрокрапель морської води [18-20]. Природно такий тип аерозолів характерний для ділянок атмосфери над світовим океаном та у прибережних зонах. Однак у незначній кількості такі аерозолі наявні практично в будь-якій області нижньої атмосфери за рахунок переносу аерозолі повітряними потоками. Максимум у розподілі за розмірами припадає на сольові частки діаметром близько 0,3 мкм [21].

Українським науково-дослідним інститутом екологічних проблем регулярно проводиться моніторинг стану атмосфери над територією України. Дані щодо основних забруднюючих речовин – формальдегідів, фенолів, пилу, оксидів вуглецю та азоту, діоксидів сірки та азоту – публікуються в щоквартальних звітах [22]. Однак у роботі [23] показано, що значну небезпеку для людей становлять також нітрохлорбензол, сірчана кислота та сірководень, вміст яких у деяких промислових регіонах України перевищує ГДК. Однак екологічна ситуація в регіоні різко погіршується у разі виникнення аварій на хімічних підприємствах [24]. Усього зареєстровано більше 700 різновидів забруднюючих газів, однак вміст більшості з них в атмосфері не перевищує 10^{-3} ppm [25]. Так, наприклад, за період 2004-2013 р.р. не зареєстровано жодної аварії з викидом кислот вище

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		9

об'єктового рівня; при цьому за цей же період в Україні сталося 7 аварій місцевого рівня з викидом аміаку, хлору або сірководню [26].

Якщо для атмосферних аерозолів є характерним гравітаційне осадження й тому вони починають коалесцирувати практично у момент утворення, то хімічно небезпечні гази як однофазні системи легко поширюються повітряними потоками на значні відстані. Докладно деякі хімічні перетворення газових компонентів у тропосфері розглянуті в роботах . Ступінь небезпеки будь-якої хімічної сполуки в атмосфері визначається його середньодобовими гранично допустимими концентраціями (ГДК_{сд}).

Мета цієї роботи розробка нових організаційно-технічних методів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду газоподібних та дисперсних небезпечних речовин в атмосферу, шляхом штучного ініціювання опадів.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		10

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ПРИРОДНОГО ТА ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРУ З ВИКИДОМ НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН

1.1. Основи ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій з викидом в атмосферу небезпечних речовин

Необхідність створення системи ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій для атмосфери закладено в самому визначенні терміна «цивільний захист». Згідно Статті 4 Кодексу цивільного захисту України, Цивільний захист – це функція держави, спрямована на захист населення, територій, навколишнього природного середовища та майна від надзвичайних ситуацій шляхом запобігання таким ситуаціям, ліквідації їх наслідків і надання допомоги постраждалим у мирний час та в особливий період. При цьому система мінімізації наслідків НС повинна будуватись в рамках Єдиної державної системи цивільного захисту (ЄДС ЦЗ), основи функціонування якої викладені в Розділі II Кодексу цивільного захисту України. Єдина державна система цивільного захисту забезпечує реалізацію політики у сфері цивільного захисту та складається з функціональних та територіальних підсистем та їх ланок (рис. 1.1).

Серед основних об'єктів навколишнього середовища, на яке впливають наслідки надзвичайної ситуації, є повітря, вода та ґрунт. Згідно Закону України про охорону навколишнього природного середовища пріоритет серед цих об'єктів має повітря. Такий саме висновок можна зробити порівнявши гранично допустимі концентрації у повітрі [48], воді, та ґрунті. Це пов'язано з часом існування живих істот, насамперед людини, без доступу до цих об'єктів та швидкості поширення зони забруднення. Відповідно у разі виникнення НС першочерговим завданням є мінімізація наслідків НС для атмосфери.

На сьогодні забезпечення цивільного захисту навколишнього атмосферного середовища ґрунтується на двох складових – це моніторинг хімічного складу повітря та локалізація шкідливих речовин у місцях їхнього утворення.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		11

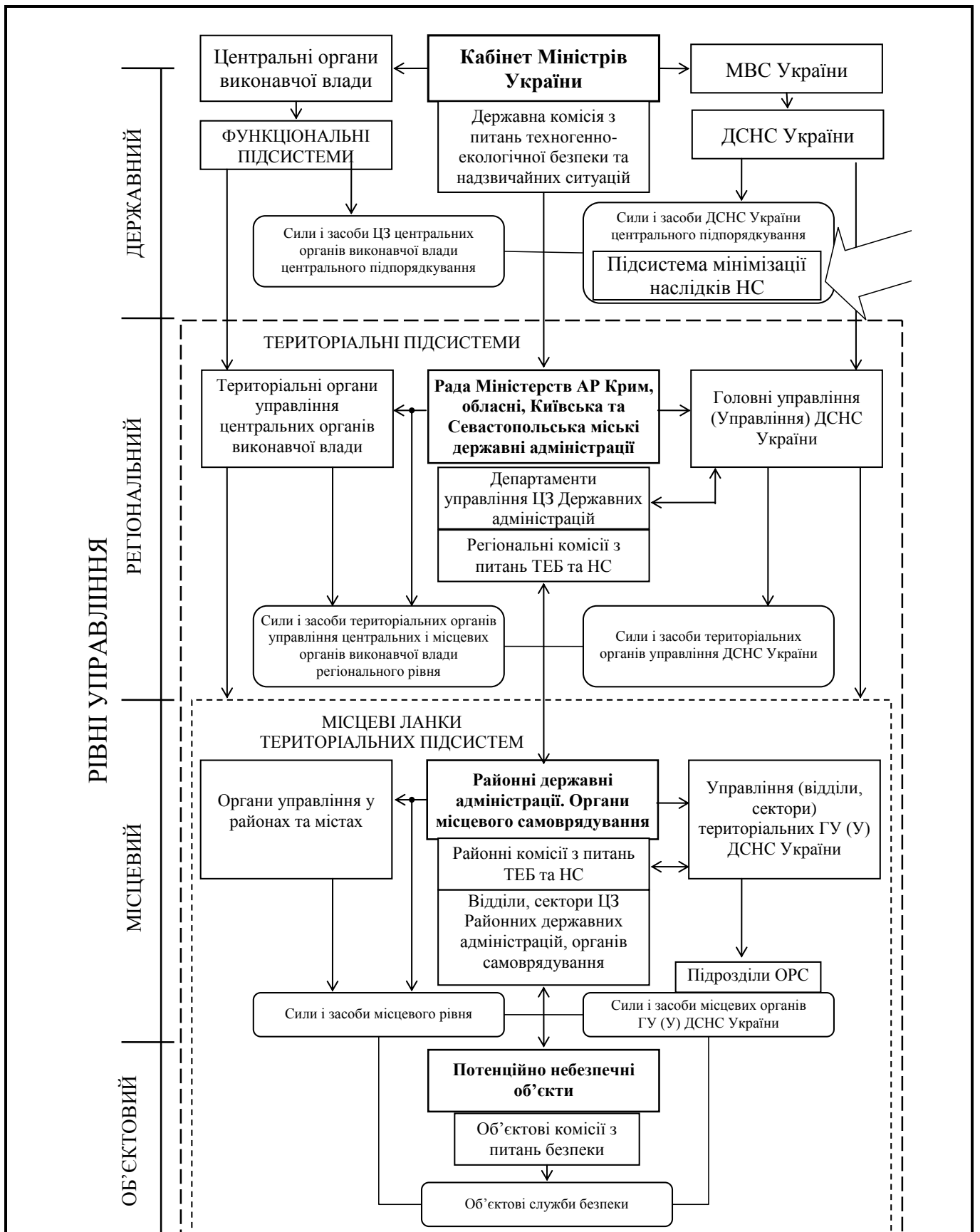


Рис. 1.1. Схема побудови та управління ЄДС ЦЗ з включенням підсистеми мінімізації наслідків НС для атмосферного повітря

Моніторинг хімічного складу повітря в нижній атмосфері здійснює Державна система моніторингу довкілля (ДСМД), що діє відповідно до постанови Кабінету Міністрів України. Створення такої системи передбачено на законодавчому рівні.

Системи моніторингу в рамках ДСМД встановлюються у великих населених пунктах та проводять контроль вмісту в повітрі таких газів як: монооксид вуглецю та азоту, діоксид азоту та сірки, пил, формальдегід (H_2CO), свинець та бенз(а)пірен. В окремих випадках може проводитись контроль додаткового переліку речовин.

Локалізація шкідливих речовин у місцях їхнього утворення здійснюється шляхом очищення викидів від шкідливих речовин в апаратах очищення, встановлених у випускній системі, збору шкідливих речовин, їхнього безпечного зберігання та захоронення.

Як видно з аналізу, існуючі системи спрямовані на запобігання небезпечним викидам в атмосферу та не дозволяють забезпечити належний рівень захисту населення, територій та навколишнього середовища у разі виникнення надзвичайних ситуацій (НС) техногенного та природного характеру. Така концепція забезпечення безпеки повністю себе виправдовує при нормальних умовах життєдіяльності, тому що набагато простіше технічно й економічно менш витратно реалізувати систему запобігання забрудненню, ніж систему ліквідації забруднення. Однак при виникненні надзвичайних ситуацій природного або техногенного характеру, які відбуваються з тим або іншим ступенем імовірності, існуючі підходи до забезпечення цивільного захисту не можуть вирішити проблему мінімізації наслідків надзвичайних ситуацій для атмосфери.

На сьогодні процес очищення повітря нижньої атмосфери здійснюється лише природним шляхом – гравітаційне осадження, зниження концентрації за рахунок вітрових потоків та осадження забруднень атмосферними опадами. Найбільш ефективним механізмом є осадження забруднюючих речовин опадами.

Однак мимовільне випадіння атмосферних опадів із необхідною інтенсивністю над зоною забруднення відбувається вкрай рідко. Відповідно

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		13

одним зі шляхів вирішення проблеми ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного або техногенного характеру є штучне ініціювання атмосферних опадів.

Забезпечити високий рівень ефективності реалізації різних методів мінімізації наслідків надзвичайних ситуацій природного або техногенного характеру на регіональному та державному рівні можна лише шляхом створення комплексної системи.

Загальна структура системи забезпечення цивільного захисту складається із чотирьох основних блоків: об'єкт впливу, система моніторингу, система підтримки ухвалення рішення та система виконання рішення (рис. 1.2).

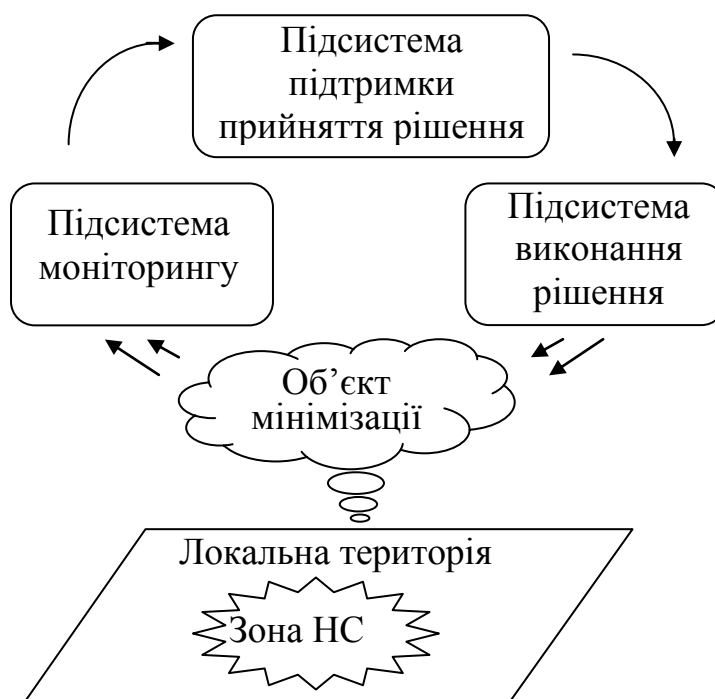


Рис. 1.2. Загальна структура побудови системи мінімізації наслідків НС в рамках ЄДС ЦЗ

Структура моніторингу надзвичайних ситуацій складається із трьох рівнів. До першого рівня відносяться пристрої реєстрації небезпечних факторів або метеорологічних параметрів. Такі прилади можуть застосовуватись як для реєстрації одного параметра, так і декількох параметрів паралельно. Оскільки

контроль параметрів необхідно проводити в різних точках простору, то пристрої контролю можуть бути рознесені по горизонталі (у точках із різними географічними координатами) та по вертикалі (контроль параметрів на різних висотах).

Отримана засобами контролю параметрів первинна інформація з кабелів або радіоканалів передається до приладів другого рівня, які призначені для обробки отриманої інформації та надання її на третій рівень у зручній формі. На третьому рівні проводиться аналіз отриманої інформації та приймається рішення про подальші дії з ліквідації надзвичайної ситуації.

У системі підтримки ухвалення рішення (рис. 1.2) особа, що приймає рішення, визначає один або кілька критеріїв, з урахуванням яких здійснюється прогностичне моделювання зони поширення забруднення та формуються управлінські рішення, які обґрунтовані відповідними розрахунками.

Одержавши набір варіантів управлінських рішень, особа, що приймає рішення, обирає один з них, або задає ще додаткові критерії.

Затверджене відповідальною особою рішення передається в систему виконання рішення, де виконується його формалізація та доведення до виконавців, які впливають на процеси забезпечення цивільного захисту та зону забруднення. Зміни стану об'єкта впливу викликають зміни у величинах вимірюваних параметрів, які фіксуються засобами моніторингу. Далі ці зміни обробляються та подальше моделювання показує ефективність виконання прийнятих управлінських рішень – контур керування замкнуто.

Для більш оперативної роботи органів управління процесом ліквідації зони забруднення повинні бути створені програмно-технічні комплекси автоматизованих робочих місць. Кожний зі створених таких комплексів повинен забезпечувати автоматизацію виконання деяких закріплених функцій, забезпечення оперативності прийняття та обробки інформації персоналом управління в інтерактивному режимі та простоту у використанні.

У цілому вимоги до системи мінімізації наслідків надзвичайних ситуацій для атмосфери методами штучного опадоутворення включають: проведення

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		15

якісного (повного, своєчасного) моніторингу метеорологічної ситуації в зоні впливу; проведення якісного моніторингу зони забруднення; наявність інструменту достовірного прогнозування метеорологічних процесів та процесів очищення атмосфери; наявність автоматизованого програмно-технічного комплексу збору даних та їхньої обробки для якісного ухвалення управлінського рішення; наявність методик використання ефективних методів та способів штучного ініціювання опадів над зоною забруднення.

1.2. Класифікація небезпечних хімічних речовин, що потрапляють в атмосферу при надзвичайних ситуаціях природного та техногенного характеру

Прогнозування випадіння кислотних дощів є можливим у разі встановлення кількісного зв'язку між антропогенними джерелами та місцем випадіння опадів. Для цього необхідно чітко уявляти процеси хімічної трансформації речовин та закономірності масопереносу.

Це завдання є дуже складним, оскільки як у газовій, так і у рідкій фазі протікає безліч процесів.

Атмосферу можна розглядати як величезну окисну систему з високим вмістом основного окислювача – кисню. Сполуки, що містять атоми С, Н, S та N природного та антропогенного походження, потрапляючи в атмосферу, перетворюються в стабільні довгоіснуючі сполуки (наприклад, CO_2) або в короткоіснуючі сполуки кислотного характеру (оксиди азоту та сірки), які беруть участь у рідиннофазних процесах з утворенням кислот, що видаляють із атмосфери з опадами.

Органічний аерозоль, на відміну від мінерального, утворюється над територією з потужним рослинним покривом. Характерною рисою таких аерозолів є їхня сезонність утворення.

Однак всі розглянуті вище типи аерозолів утворюються поступово з низькою інтенсивністю (за винятком пилових та піщаних бур, які не характерні

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		16

для території України) та повітряними потоками розподіляються по об'єму нижньої атмосфери. У зв'язку із цим їхня концентрація вкрай рідко перевищує припустимі норми. Зворотна ситуація є характерною для термічного аерозолі. Для таких аерозолів характерні більш низькі значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) та критичні викиди в момент виникнення надзвичайних ситуацій – виверження вулканів, великі природні та техногенні пожежі й вибухи на об'єктах атомної енергетики.

Крім значного негативного впливу на атмосферу різних галузей промисловості за умов нормального режиму роботи, різкими сплесками забруднень є аварії на підприємствах з великим вмістом небезпечних хімічних речовин. Такі аварії характеризуються значною зоною забруднення та технічними труднощами локалізації наслідків аварії. Рух атмосферних повітряних мас призводить до поширення газоподібних та аерозольних небезпечних речовин на великі відстані. Також необхідно відзначити, що, незважаючи на значну молярну масу ряду небезпечних речовин відносно повітря, вони можуть підніматися у верхні шари тропосфери за рахунок потужних конвективних потоків. Розмір зони забруднення та тривалість існування небезпечної речовини в атмосфері залежать від метеорологічних умов та фізико-хімічних властивостей конкретної небезпечної речовини. Усього в зону можливого хімічного зараження може потрапити велика кількість населення держави. Всі ці фактори підтверджують необхідність розробки способів та методів мінімізації негативної дії при аваріях на хімічно небезпечних об'єктах. Однак для розробки ефективних способів та методів ліквідації наслідків таких аварій необхідно чітко визначитись з об'єктом негативного впливу на атмосферу.

При розгляді складу атмосфери необхідно відзначити, що кількісний та якісний склад небезпечних речовин істотно відрізняється у різних регіонах, тому для оцінки безпеки доцільно розглянути не середнє значення, а максимальний вміст компонента, зареєстрованого в атмосфері над територією України.

Ступінь безпеки будь-якої речовини характеризується співвідношенням концентрації речовини в одиниці об'єму атмосфери до гранично допустимого

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		17

значення концентрації даної речовини. Крім цього, агрегатний стан небезпечних хімічних речовин (НХР) істотно впливає на його стійкість в атмосфері, тому під час аналізу всі речовини розділено на групи за своїм агрегатним станом в початковий період потрапляння в атмосферу.

На основі хімічного аналізу нижньої тропосфери [22, 23, 48] визначимо найнебезпечніші речовини, які містяться в повітрі (табл. 1.1). Як видно з таблиці, навіть у нормальних умовах нас оточує досить великий спектр хімічних речовин із небезпечними для здоров'я концентраціями.

Таблиця 1.1. Основні забруднюючі газоподібні речовини, що містяться в атмосфері за нормальних умов

Небезпечна речовина	Максимальне значення над територією України, мг/м ³	Середньодобова ГДК [48], мг/м ³
Гази		
Діоксид азоту (NO ₂)	0,172	0,04
Формальдегід (HCHO)	0,0138	0,003
Діоксид сірки (SO ₂)	0,18	0,05
Оксид азоту (NO)	0,12	0,06
Оксид вуглецю (CO)	3,6	3
Дигідросульфід (H ₂ S)	0,0224	0,008
Рідкі аерозолі		
Сірчана кислота (H ₂ SO ₄)	0,18	0,1
Анілін (C ₆ H ₅ NH ₂)	0,045	0,02
Тверді аерозолі		
Ґрунтовий пил	5,2	0,1–2
Морська сіль	2,4	3–4
Зола	1,7	0,01–0,05

До таблиці 1.1 включено такі речовини як сірчана кислота та анілін, які в атмосфері можуть зустрічатися як у газоподібному, так і рідкому стані. Найчастіше в атмосфері вони потрапляють у газовій фазі у вигляді випарів, тому на початковому етапі їх можна розглядати як газоподібні, однак в умовах атмосфери такі речовини швидко конденсуються та гідролізуються і тому в основному в атмосфері перебувають у вигляді рідких аерозолів водяних розчинів.

Атмосферні тверді аерозолі мають складну фізико-хімічну структуру. В табл. 1.1 основні тверді аерозолі розбито на групи. У середині групи тверді аерозолі мають різний хімічний склад, як за об'ємом аерозолі, так й в одиничній твердій частинці, тому значення середньодобової ГДК наведені в діапазоні, залежно від хімічного складу аерозолі.

Найбільше перевищення ГДК у повітрі відноситься до сажі, однак дані значення взяті поблизу точкових джерел – викиди теплоелектростанцій, металургійних підприємств та ін. Серед газоподібних речовин значні перевищення ГДК відзначені щодо діоксиду азоту та формальдегіду, основними джерелами яких є автотранспорт, металургійні та хімічні підприємства. Максимальний вміст діоксиду азоту та формальдегіду зареєстровано в західному та південному регіонах країни. І хоча середній вміст вказаних небезпечних речовин в атмосфері значно нижче максимальних значень, однак їхній найбільший вміст реєструється саме в густонаселеній міській місцевості [23], що призводить до підвищення небезпеки для населення України. Всі розглянуті небезпечні речовини є нестійкими в атмосфері та з різною інтенсивністю змінюють свій агрегатний стан, взаємодіють між собою та з іншими компонентами атмосфери.

Крім того, при виникненні аварій на підприємствах зі значним вмістом НХР у зоні викиду відбувається різкий сплеск концентрації тієї або іншої речовини. Отже, крім розгляду складу нормальної атмосфери, особливу увагу необхідно приділити можливим аваріям на таких об'єктах. Техногенні аварії з викидом в атмосферу НХР прийнято розділяти на два класи. Перший клас – це розгерметизація ємностей, у яких зберігаються або обертаються гази під тиском, без наступного горіння. До другого класу відносяться техногенні аварії, що супроводжуються масштабними пожежами. Нижче розглянемо можливі викиди НХР при різних техногенних аваріях.

На території України розміщено 1823 підприємства, на яких обертаються хімічно небезпечні речовини [26] (табл. 1.2), у разі виникнення аварій на яких може статися викид небезпечних хімічних речовин. Загальна кількість ХНР на

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		19

цих підприємствах – більше 283 тис. тонн, більшу частину з яких становлять аміак та сірчана кислота.

Розділяти речовини в таблиці 1.2 за агрегатним станом за нормальних умов недоцільно, тому що більшість речовин зберігається у зрідженому стані, або у вигляді розчинів. У таблиці 1.2 розглянуто тільки НХР, запаси яких в Україні становлять більше тисячі тонн, серед яких особливо небезпечними речовинами є синильна кислота (~200 т), фосген (~150 т), фтороводень (~180 т), для яких значення ГДК менше $0,01 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Таблиця 1.2 Запаси небезпечних хімічних речовин на підприємствах України

Небезпечна речовина	Кількість на території України, тис. т	Середньодобова ГДК [48], $\text{мг}/\text{м}^3$
Аміак (NH_3)	178,4	0,04
Сірчана кислота (H_2SO_4)	43,7	0,1
Азотна кислота (HNO_3)	16,3	0,15
Фосфор (білий, жовтий, червоний, чорний)	12,4	0,03–0,05
Хлор (Cl_2)	9,8	0,03
Хлористий водень (HCl)	5,3	0,2
Ацетон	3,5	0,04
Дигідросульфід (H_2S)	2,2	0,008

Запаси таких високонебезпечних речовин, як аміак, фосфор та хлор є досить великими на об'єктах України. Крім того, аміак та хлор за нормальних умов перебувають у газоподібному стані та легко поширюються в атмосфері. Значна кількість аміаку зумовлена проходженням по території України Міжнародного аміакопроводу Тольятті–Одеса та наявністю великих підприємств хімічної промисловості в Донецькій, Луганській, Черкаській та Одеській областях. Велика кількість хлору пов'язана з наявністю в кожній адміністративно-територіальній одиниці водоочисних споруджень. Аналіз показує, що з речовин, представлених у табл. 1.2, у випадку аварійної розгерметизації технологічних апаратів в атмосферу будуть активно викидатися

газоподібні речовини – аміак, хлор, хлористий водень та дигідросульфід. Сірчана та азотна кислоти, а також ацетон є легкокиплячими рідинами, тому у разі викиду з технологічного апарата вони можуть активно випаровуватися. Однак інтенсивність надходження пари цих речовин в атмосферу істотно нижче надходження в атмосферу газів, отже зона можливого хімічного зараження буде незначною.

Окремим класом небезпечних хімічних речовин є продукти горіння. Склад продуктів горіння істотно залежить від природи горючого матеріалу, які можна розділити на:

- целюлозовмісні горючі матеріали – деревина, папір та ін.;
- нафтопродукти;
- штучні полімери – гума, пластмаси та ін.;
- хімічно небезпечні речовини – фосфор, кислоти та ін.

У таблиці 1.3 приведено масовий склад основних продуктів горіння матеріалів різної природи. Хімічний та масовий склад продуктів горіння залежить від умов горіння та конкретного виду горючого матеріалу, тому нижче наведено максимально можливі значення масового складу продуктів горіння.

Таблиця 1.3. Газоподібні продукти горіння основних класів горючих матеріалів

Небезпечна речовина	Питома маса продуктів горіння, кг/кг	Середньодобова ГДК [48], мг/м ³
1	2	3
Целюлозовмісні горючі матеріали		
Діоксид вуглецю (CO ₂)	1,85	–
Оксид вуглецю (CO)	0,45	3
Вуглеводні (C _x H _y)	0,012	0,3–1
Сажа (C)	0,8	0,05
Зола (100 %)	0,4	0,02
– CaO (до 40 %)		
– SiO ₂ (до 32 %)		
– Fe _x O _y (до 20 %)		
– Al ₂ O ₃ (до 8 %)		

– MgO (до 3 %) – Na ₂ O (до 2 %) – Оксиди титану, марганцю, фосфору та ін. (до 1 %)		
Нафтопродукти		
Діоксид вуглецю (CO ₂)	2,8	–
Оксид вуглецю (CO)	0,83	3
Діоксид азоту (NO ₂)	0,055	0,04
Оксид азоту (NO)	0,038	0,06
Дигідросульфід (H ₂ S)	0,0027	0,008
Оксиди сірки (SO _x)	0,038	0,05–0,1
Тетраетилсвинець (Pb(C ₂ H ₅) ₄)	0,0005	0,005
Синильна кислота (HCN)	0,0027	0,01
Формальдегід (HCHO)	0,0022	0,003
Органічні кислоти (R-COOH)	0,035	0,02–0,14
Сажа (C)	0,07	0,05
Зола (100 %)	0,05	0,02
– V _x O _y (до 25 %) – NiO (до 8 %) – Te _x O _y (до 5 %) – Оксиди свинцю, хрому, цинку та ін. (до 1 %)		
Штучні полімери		
Оксиди сірки (SO _x)	0,38	0,05–0,1
Синильна кислота (HCN)	0,002	0,01
Фосген (COCl ₂)	0,25	0,003
Хлор (Cl ₂)	0,13	0,04
Галогенводні (HF, HCl, HI, HBr)	0,083	0,005–0,2
Сажа (C)	0,5	0,05
Зола (100 %) - CaO (до 32 %) – SiO ₂ (до 14 %) – Fe _x O _y (до 8 %) – V _x O _y (до 7 %) – Al ₂ O ₃ (до 4 %) – MgO (до 2 %) – TiO ₂ (до 2 %) – NiO (до 2 %) – Оксиди свинцю, хрому, цинку та ін. (до 1 %)	0,3	0,02
Хімічно небезпечні речовини		
Оксиди сірки (SO _x)	2,5	0,05–0,1
Фосген (COCl ₂)	0,4	0,003
Синильна кислота (HCN)	0,7	0,01

Галогенводні (HF, HCl, HI, HBr)	1,5	0,005–0,2
Оксиди фосфору (P _x O _y)	3,1	0,03–0,08

Під час горіння багатьох штучних полімерів утворюються оксиди хлору, однак такі оксиди вкрай не стійкі в атмосфері та практично відразу, взаємодіючи з компонентами повітря, утворюють хлор, фосген та рідкі кислоти. У випадку горіння целюлозовмісних матеріалів, штучних полімерів та нафтопродуктів основну масу продуктів горіння становлять тверді нелеткі залишки та аерозолі, які можна виділити в окрему групу небезпечних речовин з особливими фізико-хімічними властивостями. При зіставленні хімічного складу золи різних матеріалів можна виділити їхню загальну структуру – сплав оксидів лужних та лужноземельних металів.

При аналізі також слід вказати на наявність у продуктах горіння сполук I групи безпеки – тетраетилсвинцю, що додають як присадки у світлі нафтопродукти та є однією з основних загроз від вихлопних газів автомобілів.

З таблиці видно, що найбільшу небезпеку становить горіння ХНР, у процесі горіння 1 кг яких може виділятися більше 3 кг оксидів фосфору, до 2,5 кг оксидів сірки та близько 1 кг сполук хлору. При цьому під час горіння фосфору основним компонентом продуктів горіння є аерозоль твердих часток оксидів фосфору. Однак при роботі з такими речовинами розроблені ефективні заходи безпеки, тому пожежі даного класу становлять незначну частку загальних пожеж в Україні та характеризуються невеликими розмірами.

Особливу увагу необхідно приділити процесам горіння нафтопродуктів та целюлозовмісних матеріалів, які за абсолютною кількістю хімічно небезпечних викидів в атмосферу значно перевищують інші типи пожеж. Крім того, горіння целюлозовмісних матеріалів (вугілля, торф) та різних нафтопродуктів широко використовується в технологічних процесах та на транспорті, що додатково збільшує кількість викидів негативних газоподібних продуктів горіння. Однак з 60-70 % пожеж із горінням целюлозовмісних матеріалів лише близько 5 % відносяться до техногенних аварій, а основну їхню частину становлять пожежі житлового сектору та аварії природного характеру.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		23

1.3. Особливості радіоактивних викидів в атмосферне повітря при надзвичайних ситуаціях

Випадання над зоною аварії атмосферних опадів дозволяє істотно знизити розміри області забруднення та загальний радіаційний фон. Це відбувається за рахунок сорбції радіонуклідів краплями води. Інтенсивність процесу сорбції радіонуклідів, а відповідно, й інтенсивність очищення атмосфери від радіонуклідів залежать від агрегатного стану радіонукліда, його дисперсності, а також фізико-хімічних властивостей радіоактивної частки.

Газоподібні та дисперсні радіонукліди при потраплянні в зону утворення опадів впливають на процес росту краплі опадів, на динаміку розвитку хмари та інтенсивність опадів. Тому розгляд закономірностей впливу опадів над зоною радіоактивного забруднення на інтенсивність очищення атмосфери від радіонуклідів є важливим завданням.

При розгерметизації активної зони в атмосферу викидається велика кількість радіоактивних газів та твердих часток (аерозолів). Викинуті радіоактивні речовини повітряними потоками піднімаються у верхні шари тропосфери та поширюються на великі відстані. Розміри зони забруднення залежать від:

- характеру аварії (потужність вибуху, кількість викинутої радіоактивної речовини, тривалість аварії);
- фізико-хімічних властивостей радіоактивних речовин (вид радіонукліда, маса, щільність, гідрофобність часток);
- метеорологічних умов (швидкість та напрямок вітру, вологість, наявність опадів).

Велика кількість факторів обумовлює складну форму зони забруднення.

Внаслідок аварії на Чорнобильській атомній станції зона радіоактивного забруднення склала більше 142 000 км² (рис. 1.4, табл. 1.4), а внаслідок аварії у Фукусімі зона радіоактивного забруднення значно менше (~ 7 000 км²) (рис. 1.5).

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		24

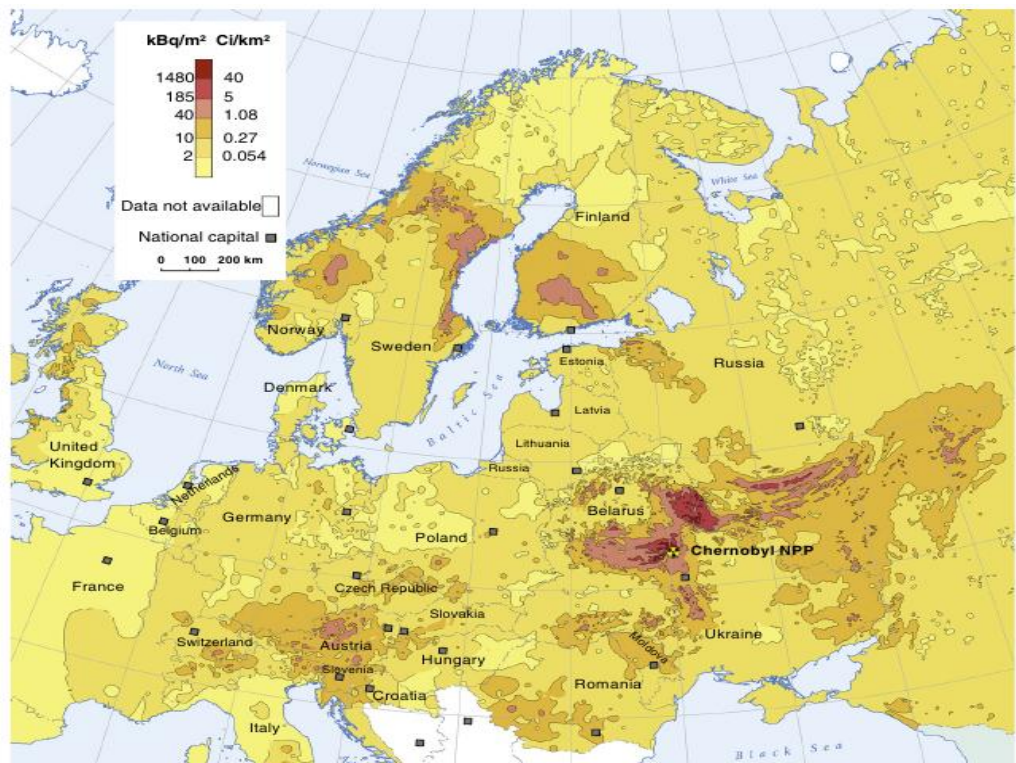


Рис. 1.4. Поверхневі забруднення ^{137}Cs у Європі після аварії на Чорнобильській АЕС

Таблиця 1.4 Радіоактивне забруднення території в європейських країнах

Країни	Площа зони забруднення (км ²)			
	Зона 4 (37–185 kBq/m ²)	Зона 3 (185–555 kBq/m ²)	Зона 2 (555–1480 kBq/m ²)	Зона 1 (> 1480 kBq/m ²)
Російська Федерація	49,800	5700	2100	300
Україна	37,200	3200	900	600
Білорусь	29,900	10,200	4200	2200
Швеція	12,000			
Фінляндія	11,500			
Австрія	8600			
Норвегія	5200			
Болгарія	4800			

На рис. 1.4 та 1.5 представлено зони забруднення тільки для ізотопу ^{137}Cs , однак навіть ці дані показують більші розміри зони забруднення та, відповідно, великий негативний вплив на екосистему регіону та планети в цілому.

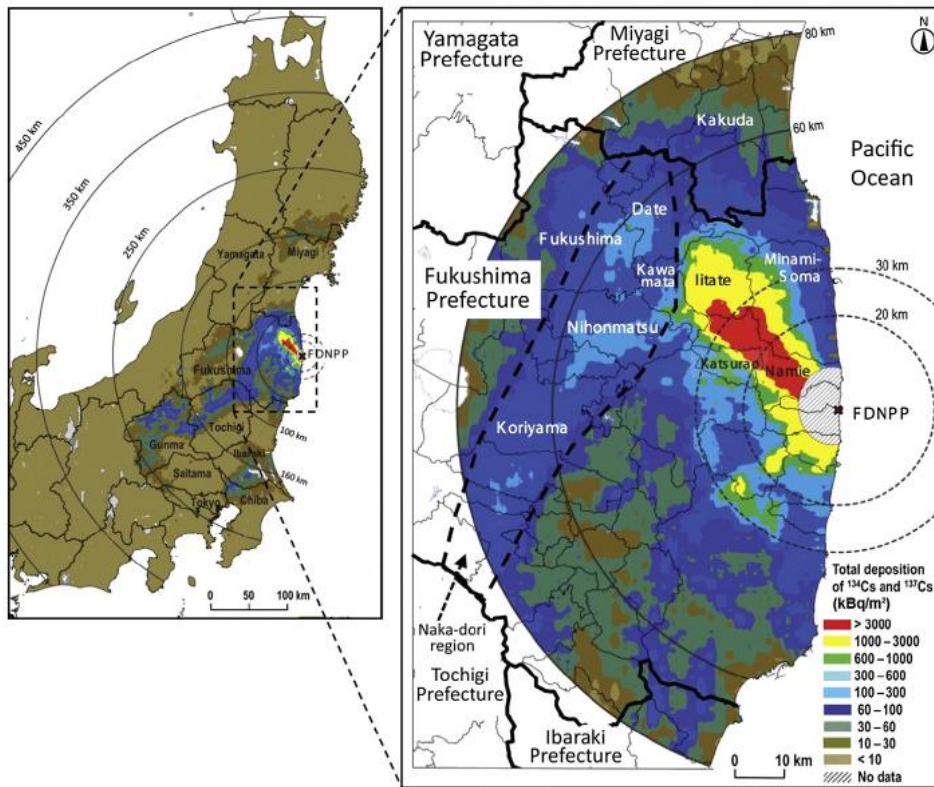


Рис. 1.5. Оціночне сумарне випадіння радіоізоотопів після ядерної аварії у Фукусімі, приблизно половина з яких ^{137}Cs

Хімічний та кількісний склад радіонуклідів, викинутих в атмосферу при Чорнобильській АЕС та АЕС у Фукусімі, є різним. У першу чергу це пов'язано з різними типами ядерних реакторів, характером руйнування та складом ядерного палива.

Подані в таблиці дані щодо викинутих в атмосферу радіонуклідів є актуальним тільки в перші кілька годин після аварії, тому що більша частина ^{133}I протягом першої доби розпадається.

Оскільки викид ^{133}I при аварії на Чорнобильській АЕС був значним, то в першу добу після аварії кількість ^{133}Xe значно збільшується. Виходячи із цього, викиди ксенону є істотними та за рахунок газоподібного стану можуть поширюватися на великі відстані. Однак значна частина радіонуклідів перебуває у твердому стані у вигляді мікрочастинок аерозолі. Тому в плані дослідження динаміки очищення атмосфери від радіоактивних речовин доцільно розглядати не властивості окремих радіонуклідів, а властивості твердих мікрочастинок аерозолі, що містять радіонукліди.

Гарячі частки являють собою вкраплення часток паливних елементів UO_2 в оболонці вищих оксидів урану та цирконію – U_xO_y , ZrU_xO_y (рис. 1.6, 1.7). Наявність високостабільної оболонки ZrU_xO_y призводить до збільшення хімічної інертності «гарячих часток» в атмосфері, ґрунті та водоймах, у результаті чого «гарячі частки» перебувають практично в незмінному стані з моменту їхнього утворення протягом практично 30 років після аварії.

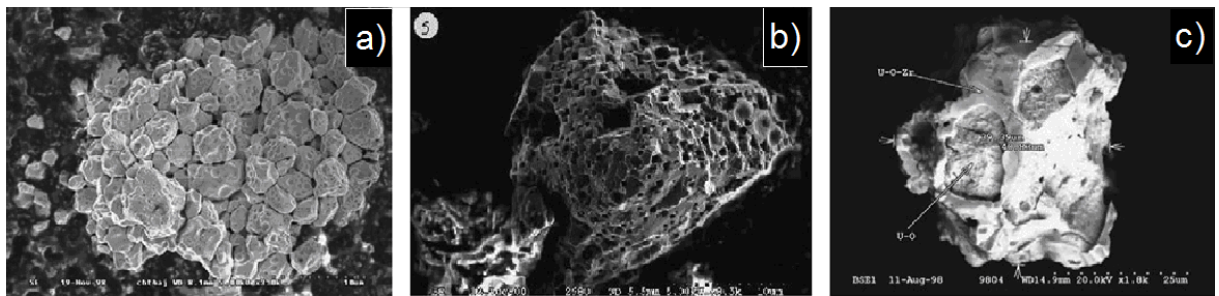


Рис. 1.6. Мікрофотографії паливних часток: (а) UO_2 паливні частки; (б) UO_{2+x} паливні частки; (с) ZrU_yO_x паливні частки

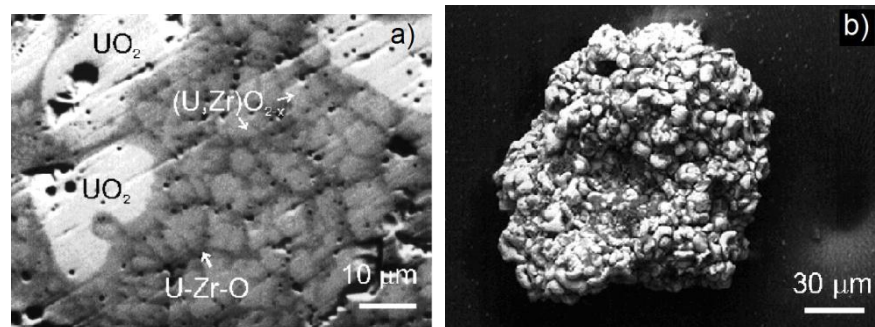


Рис. 1.7. Мікрофотографії зразків, що містять вкраплення Zr-U у частках викиду при аварії на Чорнобильській АЕС: (а) паливна частка в розрізі; (б) зовнішній вигляд паливної частки

Такі радіонукліди, як ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , $^{141,144}Ce$, $^{154,155}Eu$, $^{137,139}Np$, $^{238-242}Pu$, $^{241,243}Am$, $^{242,244}Cm$ були викинуті з аварійного блоку тільки в складі паливних часток. Більше 90 % витоку активності $^{89,90}Sr$ та $^{103,106}Ru$ також припало на паливні частки. Дисперсний склад паливних часток у первісних радіоактивних опадах на віддаленні 2–60 км від ЧАЕС описується логнормальним законом розподілу з медіанним радіусом паливних часток близько 3 мкм. На основі численних

аерозолі потрапила в атмосферу та повітряними потоками поширилася на велику територію. Частки графіту як високопористої речовини у своїй структурі можуть містити й мікрочастинки широкого спектру радіонуклідів. Тому під радіоактивним графітом слід розуміти графітовий каркас із вкрапленнями радіоактивних речовин, їх оксидів та їх оксидних комплексів.

1.4. Особливості ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій з викидом в атмосферу небезпечних хімічних та радіоактивних речовин шляхом штучного ініціювання опадів

Існуюче протиріччя, яке потребує розв'язання, полягає у наступному: при виникненні НС природного та техногенного характеру небезпечні викиди в атмосферне повітря конвективними потоками поширюються на висотах до 1 км, при цьому існуючі методи та способи мінімізації наслідків НС для атмосферного повітря здатні впливати на зону ураження на висотах до 20 м. Відповідно існує суттєве протиріччя між зоною ураження атмосферного повітря та зоною активної мінімізації наслідків НС для атмосферного повітря. Для вирішення поставлених задач необхідно розробити фізичну модель процесу ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій для атмосфери методами штучного опадоутворення. Розроблений метод оснований на принципах сорбції падаючими краплями атмосферних опадів забруднюючих хімічних та радіоактивних речовин у газоподібному, рідкому та твердому аерозольних станах. При цьому нижня частина атмосфери, висотою до 5 км, розбивається на дві умовні зони (рис. 1.8).

До першої зони відноситься безпосередньо зона ураження атмосферного повітря від НС. Границі зони ураження визначаються границями перевищення гранично допустимих концентрацій для хімічно небезпечних речовин та санітарними нормами експозиційної дози для радіоактивного забруднення.

При НС техногенного характеру в атмосфері утворюється хмара хімічного або радіаційного ураження, яка інтенсивно збільшується до локалізації джерела викиду. При виникненні масштабних природних пожеж в атмосферу викидається значна кількість газоподібних та аерозольних продуктів горіння. Інтенсивність

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		29

викиду залежить від інтенсивності та площі горіння. Суттєвим фактором при осадженні забруднюючих речовин є їх фізичні та хімічні властивості, які проаналізовані нижче.

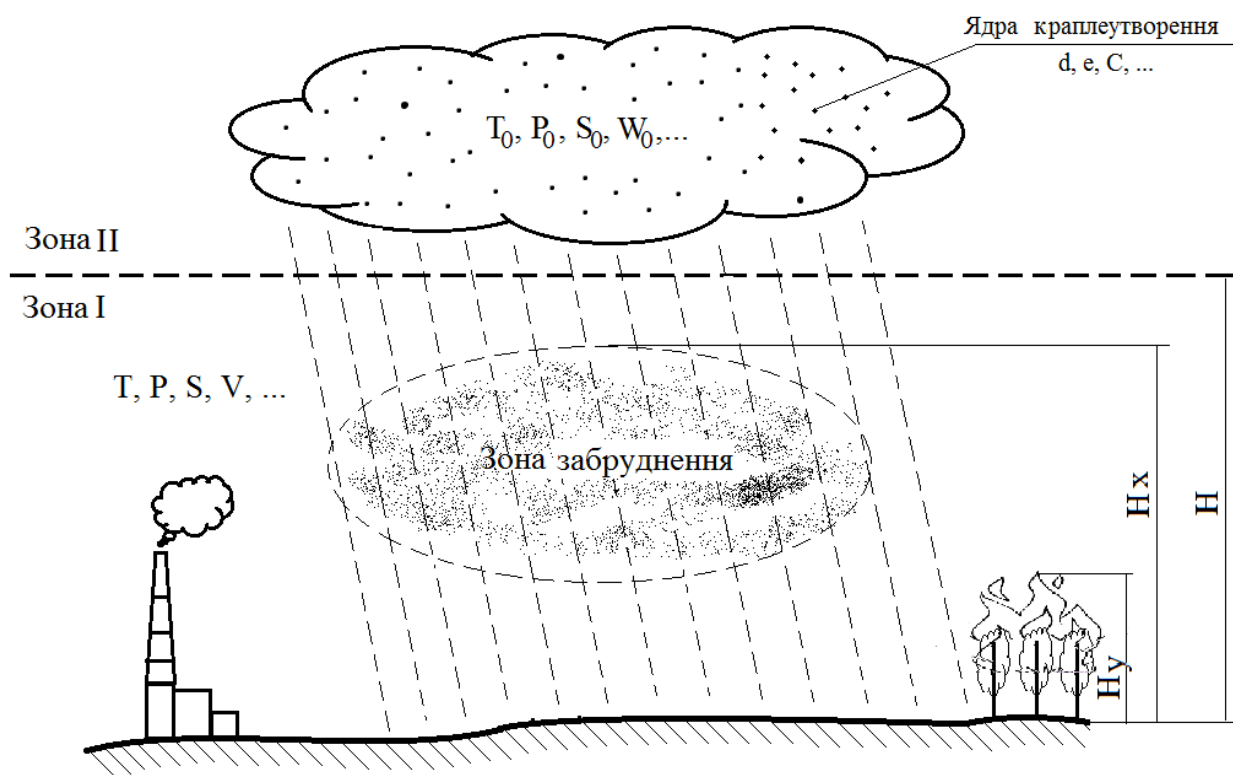


Рис. 1.8. Загальна схема методів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій для атмосферного повітря шляхом штучного ініціювання опадів

За рахунок горизонтальних та вертикальних атмосферних потоків зона ураження швидко поширюється, що обумовлює необхідність оперативного прогнозування зони ураження залежно від швидкості та напрямку вітру. За площею I зона співпадає з дійсною та прогнозованою зонами ураження та по висоті поширюється від поверхні землі до нижньої границі хмарності. В I зоні можуть знаходитись хмари хімічного та радіаційного зараження та територія природної пожежі як потужне джерело викиду в атмосферу небезпечних речовин. При прольоті крізь зону I краплі опадів різної інтенсивності частково або повністю випаровуються; сорбують небезпечні речовини, осаджуючи їх на

поверхню ґрунту; збільшують вологість повітря та горючої речовини, знижуючи інтенсивність пожежі.

Другою зоною є зона хмарності від нижньої до верхньої границі хмар, потенційно придатних до опадоутворення. Залежно від метеорологічних умов висоти верхньої та нижньої границь II зони можуть змінюватись. В цій зоні відбувається безпосередньо процес опадоутворення, на який впливають метеорологічні умови (тиск P_0 , температура T_0 , вологість S_0 , та вологозапас хмари W_0 та ін.) та властивості природних або штучних ядер краплеутворення (дисперсність d , концентрація C , електричний заряд e та ін.). Однак не всі види хмар мають потенціал опадоутворення при штучному впливі на них. Оцінка опадоутворювального потенціалу потребує більш детального розгляду.

Хмари в основному перебувають у нижніх шарах атмосфери – тропосфері. Залежно від температури хмари можуть складатися як винятково із крапель або кристалів льоду, так мати й змішаний склад. Так, за температур повітря в зоні хмароутворення вище $-10\text{ }^\circ\text{C}$ хмари в основному складаються з рідких крапель, за температур нижче $-15\text{ }^\circ\text{C}$ – переважно із кристалів льоду. У діапазоні температур від $-10\text{ }^\circ\text{C}$ до $-15\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігаються змішані хмари.

Розмір дисперсних часток у хмарах також може перебувати в широкому діапазоні. Для висотних крижаних хмар розмір часток становить до 10 мкм. Розмір рідких крапель у більшості хмар перебуває в діапазоні від 4 до 25 мкм. У дощових хмарах розмір краплі дещо вище й може досягати 1 мм.

При розгляді питання штучного ініціювання опадів важливими характеристиками хмар є їх водність та вологозапас. Водність хмари визначається вмістом рідиннокрапельної або кристалічної води в ньому. Водність більшості хмар становить порядку $\sim 10^{-6}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Водність зливових хмар може досягати $\sim 10^{-2}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Однак вміст води у сконденсованому стані завжди набагато менший, ніж пароподібної.

Вологозапас хмари – це сумарний вміст води в будь-якому агрегатному стані в хмарі, що для шарувато-купчастих хмар становить до $10^{-2}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а для шарувато-дощових досягає $1\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		31

Визначення водності та вологозапасу хмари здійснюється за допомогою наземних та повітряних засобів моніторингу. До наземних відносяться автоматичні та керовані метеорологічні радіолокаційні комплекси, які працюють за принципом опромінення досліджуваної зони електромагнітним випромінюванням та прийомом відбитого сигналу.

Однак при використанні таких систем для визначення характеристик дощових хмар стикаються із проблемою високої похибки, що пов'язано зі слабкою проникаючою здатністю електромагнітних хвиль по всьому об'єму хмари, насиченої рідкими краплями або кристалами.

Більш точні дані можуть бути отримані при використанні пілотованих та безпілотних літальних апаратів, які проводять моніторинг характеристик хмари методом відбору проб у конкретній зоні. Атмосферні опади підрозділяються залежно від їхньої інтенсивності та агрегатного стану на зливові дощі, дощі, мряку, сніг, крупу, град.

Краплі дощу мають у діаметрі від 0,5 до 5 мм. Краплі з більшими розмірами при падінні розпадаються на більш дрібні за рахунок опору повітря. Краплі мряки характеризуються розмірами в діапазоні 0,05–0,5 мм. Природно опади відрізняються швидкістю падіння краплі, відповідно до їхнього розміру.

Опади характеризуються кількістю (у міліметрах) того шару, що вони утворили б на землі за умови відсутності випаровування. Однак у практиці штучного ініціювання опадів більш актуальним є визначення інтенсивності опадів ($\text{мм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$).

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		32

РОЗДІЛ 2. МЕТОД ЛІКВІДАЦІЇ НАСЛІДКІВ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ШЛЯХОМ ОСАДЖЕННЯ З АТМОСФЕРИ НЕБЕЗПЕЧНИХ ГАЗІВ

2.1. Термодинаміка фазових переходів води в атмосферному повітрі в присутності ядер конденсації та сублимації

Хмарами називаються зважені в атмосфері дрібнодисперсні краплі та/або кристали льоду, видимі неозброєним оком. Однак більш точно варто вказати, що хмари в основному перебувають у нижніх шарах атмосфери – тропосфері. Залежно від температури хмари можуть складатися як винятково із крапель або кристалів льоду, так мати і змішаний склад. Так, за температур повітря в зоні хмароутворення вище $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ хмари в основному складаються з рідких крапель, за температур нижче $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – переважно із кристалів льоду. У діапазоні температур від $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігаються змішані хмари.

Розмір дисперсних часток у хмарах також може перебувати в широкому діапазоні. Для висотних крижаних хмар розмір часток становить до 10 мкм. Розмір рідких крапель у більшості хмар перебуває в діапазоні від 4 до 25 мкм. У дощових хмарах розмір краплі дещо вище й може досягати 1 мм.

Відповідно до міжнародної класифікації хмари можна розділити на класи залежно від їх властивостей.

При розгляді питання штучного ініціювання опадів важливими характеристиками хмар є їх водність та вологозапас. Водність хмари визначається вмістом рідиннокрапельної або кристалічної води в ній. Водність більшості хмар становить порядку $\sim 10^{-6}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Водність зливових хмар може досягати $\sim 10^{-2}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Однак вміст води у сконденсованому стані завжди набагато менший, ніж пароподібної.

Вологозапас хмари – це сумарний вміст води в будь-якому агрегатному стані в хмарі, що для шарувато-купчастих хмар становить до $10^{-2}\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а для шарувато-дощових досягає $1\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		33

Визначення водності та вологозапасу хмари здійснюється за допомогою наземних та повітряних засобів моніторингу. До наземних відносяться автоматичні та керовані метеорологічні радіолокаційні комплекси, які працюють за принципом опромінення досліджуваної зони електромагнітним випромінюванням та прийомом відбитого сигналу.

Однак при використанні таких систем для визначення характеристик дощових хмар стикаються із проблемою високої похибки, що пов'язано зі слабкою проникаючою здатністю електромагнітних хвиль по всьому об'єму хмари, насиченої рідкими краплями або кристалами.

Більш точні дані можуть бути отримані при використанні пілотованих та безпілотних літальних апаратів, які проводять моніторинг характеристик хмари методом відбору проб у конкретній зоні.

Атмосферні опади підрозділяються залежно від їхньої інтенсивності та агрегатного стану на зливові дощі, дощі, мряку, сніг, крупу, град. Існують також наземні опади – роса, іній, паморозь, ожеледь. Однак їх детальний розгляд не відноситься до тематики даної роботи.

Краплі дощу мають у діаметрі від 0,5 до 5 мм. Краплі з більшими розмірами при падінні розпадаються на більш дрібні за рахунок опору повітря. Краплі мряки характеризуються розмірами в діапазоні 0,05–0,5 мм. Природно опади відрізняються швидкістю падіння краплі, відповідно до їхнього розміру.

Опади характеризуються кількістю (у міліметрах) того шару, що вони утворили б на землі за умови відсутності випаровування. Однак у практиці штучного ініціювання опадів більш актуальним є визначення інтенсивності опадів ($\text{мм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$).

Потенційно придатними для штучного впливу є хмари нижнього ярусу, серед яких найбільшу водність та вологозапас мають шарувато-дощові (Ns) та купчасто-дощові (Cb). Інші види хмар здатні до утворення опадів лише після фази їхньої трансформації в Ns або Cb види.

Співвідношення енергій Гіббса водяної пари та рідкої води визначає можливість протікання процесів конденсації або випаровування. Система завжди

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		34

прямує у бік зменшення енергії Гіббса.

Для гомогенної конденсації термодинамічний потенціал для води та пари визначається як:

$$G_B = U_B + E \cdot v_B - T \cdot s_B, \quad (2.1)$$

$$G_{\Pi} = U_{\Pi} + E \cdot v_{\Pi} - T \cdot s_{\Pi}, \quad (2.2)$$

де U_B , U_{Π} – внутрішня енергія води та пари відповідно; E – тиск насичення водяної пари; v_B , v_{Π} – питомий об'єм води та пари відповідно; T – температура води та пари (у рівноважному стані $T_B = T_{\Pi} = T$); s_B , s_{Π} – ентропія води та пари відповідно.

У рівноважному стані вільні енергії рівні:

$$G_B = G_{\Pi} \rightarrow dG_B = dG_{\Pi}. \quad (3.3)$$

Відповідно, виходячи з рівнянь (2.1)–(2.3), закону збереження енергії (перший початок термодинаміки) та другого початку термодинаміки для оборотних процесів, одержуємо рівняння Клаузіуса-Клапейрона [21]:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{s_{\Pi} - s_B}{v_{\Pi} - v_B}. \quad (2.4)$$

При ізотермічному процесі:

$$s_{\Pi} - s_B = \frac{L}{T}, \quad (2.5)$$

де L - питома теплота конденсації (паротворення).

Враховуючи вираз (2.5), рівняння стану водяної пари, а також те, що питомий об'єм пари набагато більший питомого об'єму води ($v_B < v_{\Pi}$),

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		35

інтегрування рівняння (2.4) дає наступний результат:

$$\ln S_0 = \ln \frac{E}{E_0} = \frac{L \cdot M}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (2.6)$$

де S_0 – ступінь пересичення пари відносно тиску насичення при 0°C ; M – молярна маса води, $M = 0,018 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; R_0 – універсальна газова стала, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; E_0 – тиск насичення водяної пари при 0°C , $E_0 = 610,78 \text{ Па}$; $T_0 = 273,15 \text{ К}$. Відповідно необхідний ступінь пересичення пари для протікання процесу конденсації буде визначатися:

$$S_0 = \exp \left[\frac{L \cdot M}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Далі розглянемо гетерогенну конденсацію на водяній краплі. У цьому випадку вільна енергія пари визначається сумою енергій молекул $g_{\text{п}}$ [21]:

$$G_{\text{п}} = g_{\text{п}} \cdot n. \quad (2.8)$$

Вільна енергія води, крім енергії молекул, також залежить і від енергії поверхневого натягу [21, 288]:

$$G_{\text{в}} = g_{\text{в}} \cdot n + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (2.9)$$

де r – радіус краплі (ядро конденсації), на яку конденсується пара; σ - коефіцієнт поверхневого натягу.

Приймаючи

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		36

$$g_B - g_{II} = -k \cdot T \cdot \ln S \quad (2.10)$$

та

$$n = \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r^3}{3 \cdot M}, \quad (2.11)$$

де k – постійна Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹; N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; ρ – густина води, отримаємо:

$$\Delta G = -(k \cdot T \cdot \ln S) \cdot \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r^3}{3 \cdot M} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (2.12)$$

де S – ступінь пересичення пари відносно тиску насичення за тієї самої температури без крапель. Рівняння (2.12) має екстремум по радіусу краплі $\left[\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \right]$:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot \ln S}. \quad (2.13)$$

Як було відзначено вище, екстремум ΔG визначає можливість протікання конденсації або випаровування. Отже, при розмірах краплі більше $r_{кр}$ на неї буде конденсуватися пара; у протилежному випадку крапля сама буде випаровуватися. З рівняння (2.13) можна одержати формулу Томпсона для визначення необхідного ступеня пересичення для конденсації пари на рідкій краплі води:

$$S_r = \exp\left(\frac{2\sigma \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot r}\right). \quad (2.14)$$

У реальній атмосфері первісні краплі утворюються на твердих ядрах конденсації, в якості яких можуть виступати як розчинні у воді солі (насамперед NaCl), так і нерозчинні часточки сажі, пилу та ін.

Виходячи з того, що поверхня краплі розчину, крім молекул води, також

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		37

зайнята молекулами розчиненої речовини, то з поверхні розчину відривається менша кількість молекул води. Із цього випливає, що тиск насичення над поверхнею розчину завжди менше тиску насичення над поверхнею чистої води. Тиск насиченої пари над розчином, а отже, і критичний ступінь пересичення для конденсації пари на поверхні розчину визначається із закону Рауля:

$$S'_r = \exp\left(\frac{2\sigma'}{R_{\text{п}} \cdot \rho'_k \cdot T \cdot r'}\right) \cdot \left(1 + \frac{m}{\frac{4}{3}\pi \cdot r'^3 \cdot \rho'_k - m}\right)^{\frac{\rho_k}{\rho'_k}}, \quad (2.15)$$

де σ' – коефіцієнт поверхневого натягу розчину; ρ'_k – густина краплі розчину; r' – радіус краплі розчину; m – маса солі, розчиненої в краплі; ρ_k – густина води.

При розгляді конденсації пари на нерозчинному ядрі (пил, сажа та ін.) скористаємося формулою Дюпре для визначення роботи змочування ядра:

$$f = 4\pi \cdot r_{\text{я}}^2 \cdot (\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}}), \quad (2.16)$$

де $r_{\text{я}}$ – радіус ядра конденсації (порошини); $\sigma_{\text{я-к}}$ та $\sigma_{\text{я-п}}$ – коефіцієнти поверхневого натягу на границях ядро-конденсат та ядро-пара відповідно.

Однак асимптотика роботи змочування має експонентний вигляд, що обумовлений структурними силами:

$$f^* = f \left[1 - \frac{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}} - \sigma}{\sigma_{\text{я-к}} - \sigma_{\text{я-п}}} \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \right], \quad (2.17)$$

де h – товщина плівки води на поверхні ядра; l – кореляційна довжина в рідкій плівці, що утворюється навколо ядра.

Відповідно, використовуючи (2.16)–(2.17), зміна енергії Гіббса для нерозчинного ядра визначається як:

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		38

$$\Delta G = -(k \cdot T \cdot \ln S) \cdot \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r_j^3}{3 \cdot M} + 4\pi \cdot r_j^2 \cdot (\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п}) \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п} - \sigma}{\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п}} \right) \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \right]. \quad (2.18)$$

Звідси одержуємо критичний ступінь пересичення для конденсації на нерозчинному ядрі:

$$S_{я} = \exp \left[\left(\frac{2(\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п})}{R_{п} \cdot \rho \cdot T \cdot r_{я}} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п} - \sigma}{\sigma_{я-к} - \sigma_{я-п}} \right) \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \right) \right]. \quad (2.19)$$

У випадку, коли ядро конденсації має електричний заряд, його енергетичний внесок у загальний потенціал краплеутворення визначається за виразом [21]:

$$f_q = \frac{q^2}{8\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r_q}, \quad (2.20)$$

де q – заряд ядра конденсації; ε – діелектрична проникність атмосфери; ε_0 - електрична постійна, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; r_q – радіус зарядженого ядра.

Відповідно одержуємо (приклад для зарядженої краплі води):

$$\Delta G = -(k \cdot T \cdot \ln S) \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \rho \cdot r^3}{3 \cdot M} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma + \frac{q^2}{8\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r}. \quad (2.21)$$

Звідки

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		39

$$S_q = \exp \left[\frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot k \cdot T} \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{32\pi^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^4} \right) \right]. \quad (2.22)$$

Відповідно отримані вирази дозволяють визначити критичний ступінь пересичення водяної пари, необхідний для протікання процесів конденсації в атмосфері. Результати виконаних розрахунків для найпоширеніших видів ядер конденсації наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Критичний ступінь пересичення водяної пари ($S_{кр}$) для краплеутворення на різних ядрах конденсації

	Вид ядра	$S_{кр}$
1	Без ядер конденсації ($r \ll r_{кр}$, гомогенна конденсація)	5,47
2	Водяні краплі ($r > r_{кр}$)	1,00
3	Краплі 10 %-го розчину NaCl	0,74
4	Частка пилу Si_2	0,81
5	Сажа	0,95
6	Одиничний іон (O_2^+)	1,75
7	Крапля води із зарядом 10^{-16} Кл	0,63
8	Краплі 10 %-го розчину NaCl із зарядом 10^{-16} Кл	0,43
9	Сажа із зарядом 10^{-16} Кл	0,82

Результати розрахунків показали (табл. 2.1), що найбільшою здатністю до краплеутворення (найменший ступінь пересичення) володіють заряджені краплі розчинів солей. Як видно з таблиці 2.1, для протікання гомогенної конденсації необхідно більш ніж п'ятикратне пересичення, що є недосяжним у реальних умовах атмосфери. Однак у складі атмосфери знаходиться велика кількість часточок солі, пилу, сажі, пилка та ін. Сформована конвективна хмара являє собою масив дрібних крапель води або розчину солей, тому штучний заряд краплі дозволяє знизити критичний ступінь пересичення в 1,3-2 рази у порівнянні з незарядженими частками. Низька краплеутворююча здатність у сажі пояснюється великою гідрофобністю сажі у порівнянні з SiO_2 .

2.2. Особливості процесу штучного ініціювання опадів шляхом введення хімічних реагентів

Всі піротехнічні сполуки для штучного ініціювання опадів складаються із чотирьох класів компонентів, залежно від їхнього функціонального призначення (рис. 2.1).

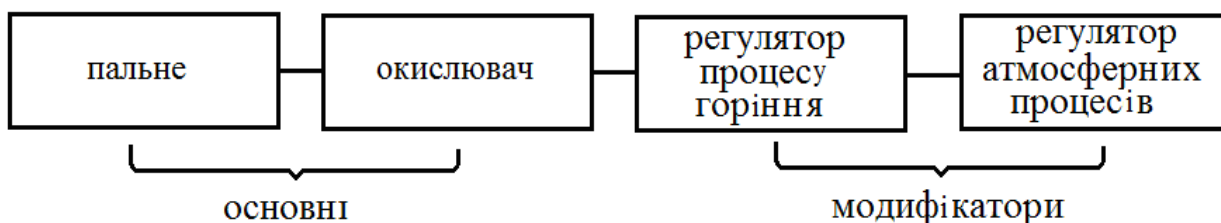


Рис. 2.1. Основні класи компонентів піротехнічних сполук

Підбір найбільш ефективної речовини в якості будь-якої складової пірозаряду необхідно розглядати в комплексі з іншими компонентами, тому що на робочому етапі відбувається загальна хімічна реакція горіння всіх компонентів заряду.

Першим фактором, що визначає хімічний склад реагенту для штучного опадоутворення, є агрегатний стан ініційованих опадів, тобто орієнтація на процес твердофазного льодоутворення або рідиннофазного краплеутворення. Причому визначальну роль відіграє агрегатний стан опадів не біля поверхні землі, а в зоні ініціювання, тому що, наприклад, часто спостерігається явище утворення в переохолодженій хмарі кристалів льоду, які в процесі випадіння через зону теплого повітря тануть, і на рівні землі спостерігаються опади у вигляді дощу.

Крижаний кристал на поверхні частки реагенту може утворюватися двома шляхами – шляхом безпосередньої десублімації з пари у кристал (п-к) та поетапною конденсацією пари в рідку фазу з наступною кристалізацією (п-р-к). Процес утворення гетерофазного зародка носить імовірнісний характер, що

визначається ймовірністю (Ω) флуктуаційного утворення молекулярних скупчень із щільністю та структурою стабільної фази:

$$\Omega \approx \exp\left[-\frac{4\pi r^2 \sigma}{3kT}\right], \quad (2.23)$$

де r – радіус утвореного зародка; σ – поверхнева енергія зародка; k – постійна Больцмана; T – температура зародка.

Для визначення найбільш імовірного процесу фазового переходу порівняємо ймовірності:

$$\Omega_p \leftrightarrow \Omega_k, \text{ або } r_p^2 \sigma_{п-р} \leftrightarrow r_k^2 \sigma_{п-к}. \quad (2.24)$$

Якщо характеризувати пересичення водяної пари відносно вологістю повітря S

$$S = \frac{p}{p_n},$$

де p – тиск повітря на великій відстані від краплі (кристала); p_n – тиск насиченої пари над краплею (кристалом), з урахуванням рівняння Томсона:

$$\frac{2\sigma M}{\rho N_A} \cdot \frac{1}{r} = kT \ln \frac{p}{p_n}, \quad (2.25)$$

де M – молекулярна маса води; ρ – густина краплі; N_A – число Авогадро, то одержимо:

$$\ln f \leftrightarrow \frac{\ln \frac{p_{н(р)}}{p_{н(к)}}}{\frac{\rho_p}{\rho_k} \left(\frac{\sigma_{п-к}}{\sigma_{п-р}} \right)^{3/2} - 1}. \quad (2.26)$$

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		42

Аналіз залежності (2.26) показав, що процес кристалізації за схемою п-к з досить істотною інтенсивністю протікає при температурах нижче $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відповідно при температурах у діапазоні $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ енергетично більш імовірним є процес п-к.

В якості кристалоутворюючого реагенту в практиці опадоутворення використовують AgJ. Єдиного теоретичного підходу до пояснення його високої кристалоутворюючої ефективності немає, однак основною теоретичною передумовою процесу кристалізації води на поверхні AgJ є подібність структур кристалічних решіток солі AgJ та кристалів льоду.

Кристалоутворююча активність реагенту, крім саме хімічної природи, визначається й дисперсністю часток. З одного боку, збільшення дисперсності ядер конденсації підвищує площа активної поверхні часток; з іншого боку, відповідно до закону Томсона, існує деяке рівноважне значення розміру ядра, за менших значень якого конденсація на його поверхні не відбувається:

$$r_{п-к} = \frac{2\sigma_{п-к}M}{\rho_k k N_A T \ln \frac{p_{н(р)}}{p_{н(к)}}}. \quad (2.27)$$

У рівнянні (2.27) необхідно враховувати поверхневі властивості не ядра конденсації, а крижаного кристала. Це пояснюється тим, що поверхневі властивості ядра конденсації впливають лише на конденсацію першого моношару, тоді як подальша конденсація відбувається на звичайній поверхні лід/водяна пара. Залежність розмірів рівноважного крижаного кристала представлена на рис. 2.2.

З результатів розрахунку видно, що при температурах більше $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ починається зростання рівноважного радіуса та в області $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ він прямує до нескінченності. Це пояснюється тим, що саме в районі значення температур

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		43

-12 °С перебуває максимум різниці парціальних тисків пари над поверхнею води та льоду (крива 2, рис. 2.2).

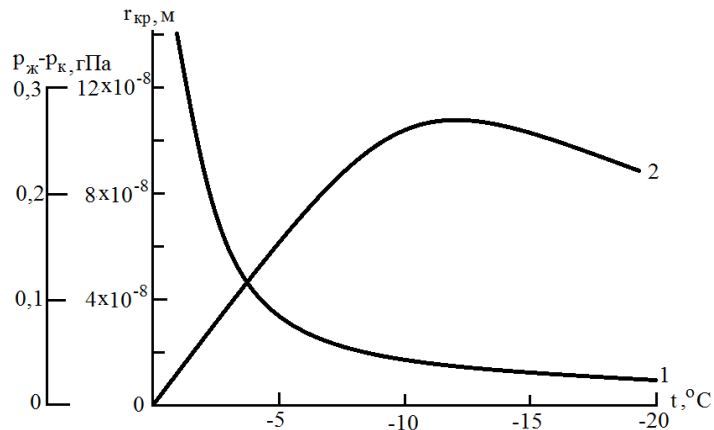


Рис.2.2. Залежність радіуса рівноважного крижаного кристала $r_{кр}$ (кр. 1) та різниці парціальних тисків $p_p^\infty - p_k^\infty$ (кр. 2) від температури

Тобто, з фізичної точки зору, процес конденсації водяної пари на ядрі з $r < r_{кр}$ відбуватися буде, однак кристалізація сконденсованої води не відбувається. Виходячи із цього, при температурах вище -12 °С ефективність використання кристалоутворюючих реагентів, таких як AgI, падає та визначальну роль починає відігравати процес конденсації на поверхні ядра рідкої води. У цьому випадку важливою властивістю опадоутворюючих реагентів є їх гігроскопічність.

Під гігроскопічністю розуміється здатність матеріалів поглинати вологу з повітря. Високу гігроскопічність мають солі NaCl, CaCl₂ та деякі кислоти. Опадоутворюючу активність розчинних гігроскопічних матеріалів можна оцінити за критичним ступенем пересичення, вище якого може відбуватися краплеутворення на гігроскопічному ядрі, що визначається із закону Рауля, розглянутого вище.

Краплеутворююча ефективність гігроскопічних ядер конденсації істотно залежить від концентрації розчиненої речовини в розчині. Відповідно з ростом краплі падає концентрація розчиненого в ній ядра, що призводить до падіння ефективності даного ядра конденсації.

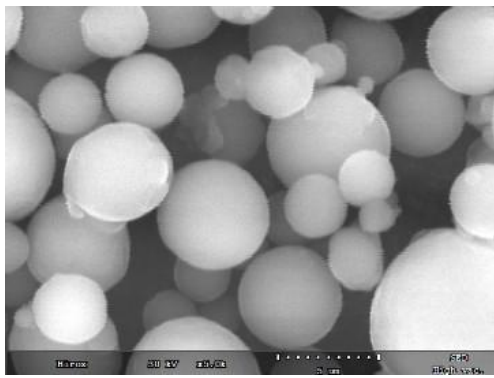
Як основні параметри горіння пірозаряду розглянемо температуру горіння та швидкість горіння (швидкість та температура горіння визначають тягу та, відповідно, розпил реагентів). Нижче проаналізуємо основні фактори, що впливають на процес горіння, та існуючі моделі для опису цього процесу.

Як окислювач у твердотільних піротехнічних сполуках в основному використовуються перхлорат амонію (NH_4ClO_4) та нітрат амонію (NH_4NO_3). Найбільшу окисну активність має перхлорат амонію, однак у процесі його горіння утворюється шкідливий галогенід HCl . Заміна NH_4ClO_4 на NH_4NO_3 призводить до різкого зниження швидкості горіння та реактивної тяги.

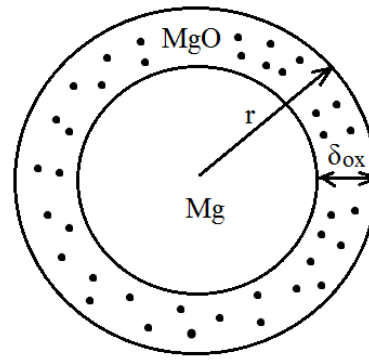
В якості горючого в піротехнічних зарядах використовуються лужні та лужноземельні метали. З найбільш доступних до них відносяться берилій (Be), натрій (Na), магній (Mg) та алюміній (Al). Натрій є нестабільним у повітряному середовищі та пожежонебезпечним, що ускладнює його зберігання. Берилій має добрі горючі властивості, однак продукти його горіння є вкрай токсичними. Серед стабільних металів найбільшою теплою та швидкістю горіння володіє магній, тому використання даного металу як горючого пірозарядів набуло широкого поширення. У практиці штучного впливу на атмосферні опади найбільш часто використовуються сполуки на основі алюмінію. Однак в усіх раніше проведених дослідженнях з розробки та оптимізації піротехнічних сполук для штучного ініціювання опадів дуже мало уваги приділялося питанню фізикохімії процесу горіння основних компонентів. Тим часом, саме від фізико-хімічних властивостей горючих матеріалів залежить процес встановлення ефективного співвідношення горючого та окислювача, хімічний склад продуктів горіння та їх поверхневі властивості, швидкість горіння та ін.

Горюче як основний компонент піротехнічних сполук являє собою дрібнодисперсний ($d \sim 10$ мкм) порошок металу (Mg , Al), часточки якого покриті найтоншим шаром (до 0,5 мкм) оксиду (MgO , Al_2O_3) (рис. 2.3).

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		45



а)



б)

Рис. 2.3. Зовнішній вигляд (а) та структура (б) горючого порошку пірозаряду

Оскільки оксиди металів мають значно більш високі температури плавлення та кипіння, то наявність оксидної плівки буде знижувати швидкість та температуру горіння металу.

Виходячи з того, що розміри часток малі, вплив оксидної плівки буде істотним. Динаміка руйнування оксидної плівки буде залежати від її товщини та пористості, що визначається умовами зберігання та температурою горіння.

Розглянемо особливості процесу горіння суміші порошку алюмінію (АСД–2, АСД–4), дисперсністю $d \approx 50\text{--}200$ мкм, із хлоридом амонію, дисперсністю $d \approx 1\text{--}10$ мкм. Оскільки дисперсність горючого та окисника порівнянні, відповідно до розглянутих вище умов фронт полум'я буде сильно скривлений, що додатково ускладнює моделювання процесу горіння.

Крім цього, на процес горіння впливає полідисперсність як часток горючого, так і окисника, а також розходження в дисперсності між окисником та горючим і, нарешті, нерівномірність розподілу часток порошку по об'єму зв'язуючого.

Дослідимо основні горючі властивості піротехнічних сполук з Al та Mg як горючого та NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 і KNO_3 як окисника. Як вже зазначено вище, з міркувань безпеки доцільно в якості окисника використати нітрати амонію або калію.

Одним з основних параметрів вибору ефективної піротехнічної сполуки є підбір оптимального співвідношення горючого та окисника. Стехіометричні

співвідношення при цьому виявляються заниженими, тому що у процесі горіння беруть участь і компоненти повітря. Тому скористаємося комплексом програм термодинамічного розрахунку багатокомпонентних систем «TERMO-CALC». Як критерій оцінки оберемо температуру горіння (рис. 2.4).

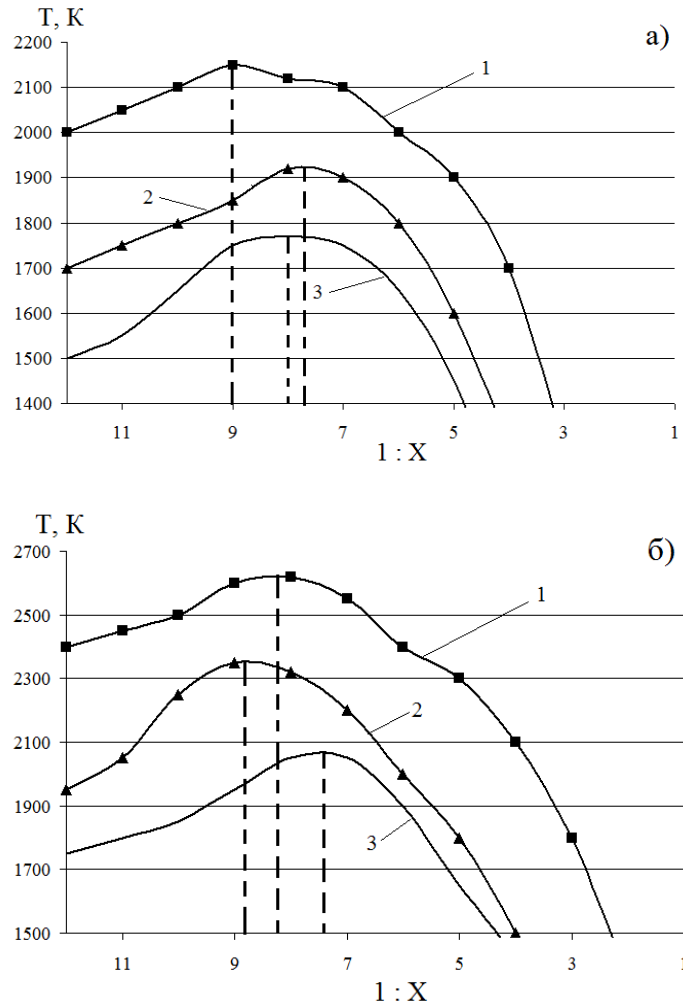


Рис. 2.4. Температура горіння піросполук з різним співвідношенням горючого та окисника: а – Al; б – Mg; 1 – NH₄ClO₄; 2 - NH₄NO₃; 3 – KNO₃

Як видно з рис. 2.4, температура горіння магнію з усіма розглянутими окислювачами набагато вище температури горіння алюмінію. При цьому серед окислювачів найбільшу активність має перхлорат амонію, та ряд активності окислювачів має такий вигляд: NH₄ClO₄ > NH₄NO₃ > KNO₃. Також у процесі горіння магнію з перхлоратом амонію найбільш ефективне співвідношення горючого та окисника зміщується у бік зниження частки окисника, тоді як у

випадку використання нітрату амонію спостерігається зворотна залежність. При вмісті окисника нижче 3 масових частин горіння практично всіх розглянутих сумішей не відбувається. Однак, як відзначалося вище, використання амонійних окислювачів, особливо перхлорату амонію, може призводити до утворення високотоксичних NH_3 та HCl . Використовуючи програмний комплекс «TERMO-CALC», проведемо оцінку вмісту аміаку та хлориду водню в продуктах горіння досліджуваних сумішей при оптимальних співвідношеннях горючого та окисника.

Як вже відзначено вище, залежно від температури області активного впливу на хмари, за низьких температур як активні ядра кристалізації використовуються солі AgI . За більш високих температур як ядра конденсації використовуються речовини з високою гігроскопічністю, такі, наприклад, як хлорид кальцію (CaCl_2).

Основні теоретичні результати, стосовно процесу кристалоутворення льоду, де встановлено, що найбільш ефективно кристалоутворюючі властивості ядер конденсації проявляються за температур нижче $-12\text{ }^\circ\text{C}$.

З рівняння (2.27) видно, що на кристалоутворюючу ефективність істотний вплив справляє дисперсність ядер AgI . Найбільша інтенсивність процесу кристалоутворення льоду спостерігається в діапазоні розмірів центрів конденсації $0,05\text{-}0,2\text{ мкм}$ (залежно від температури області впливу) (рис. 2.2). Такі частки відносяться до ультрадисперсних, та використання порошків такої дисперсності є вкрай складним, тому що виробництво та зберігання таких порошків є трудомісткими, високотехнологічними та, відповідно, дорогими. Існуючі промислові технології одержання монодисперсних порошків дозволяють одержувати порошки дисперсністю до 10 мкм . Використання ядер конденсації таких розмірів знижує ефективність використання реагенту, через те, що активною є лише поверхня ядра та значна маса реагенту не бере участі у процесі кристалоутворення.

Забезпечити необхідну дисперсність ядер конденсації можна шляхом сублімації первинного порошку AgI при горінні піротехнічної сполуки з наступною десублімацією реагенту при остиганні продуктів горіння.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		48

Використовуючи програмний комплекс «TERMO-CALC», проведено розрахунок процесу випаровування AgI за різних температур (рис. 2.5).

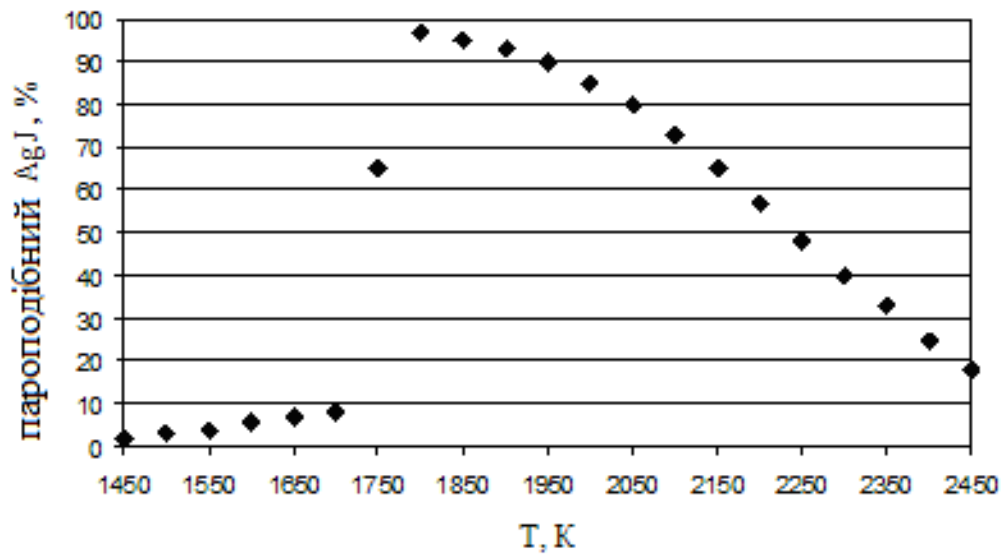


Рис. 2.5. Вплив температури горіння піросполуки на масову частку випарованого AgI

З розрахункових результатів видно, що існує різкий стрибок масової частки випарованого AgI в області температур ~ 1800 К. Наявність даного піка пов'язана з температурою кипіння йодиду срібла $T_{\text{кип}} = 1779$ К. За збільшенні температури спостерігається зниження концентрації випарованого AgI, особливо за температур вище 2000 К. Це можна пояснити термічним розкладанням AgI з утворенням оксидів AgO та Ag₂O. Відповідно температура горіння піротехнічного заряду, в якому як наповнювач використовується порошок йодиду срібла, повинна перебувати в діапазоні ~ 1800 – 1900 К.

Як ми вже відзначали вище, за температури повітря в зоні впливу вище -12 °С більшу ефективність у процесі краплеутворення проявляють гігроскопічні речовини, такі як хлорид кальцію. З огляду на той факт, що температура кипіння (сублімації) хлориду кальцію становить 2210 К, то досягти ефекту підвищення дисперсності за рахунок термічної сублімації неможливо. Тому немає чітких вимог до забезпечення певної температури горіння таких сполук.

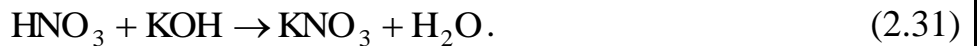
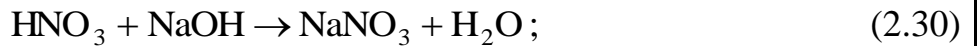
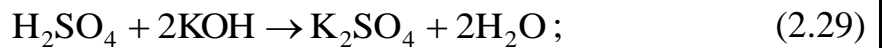
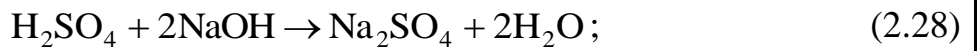
Випадання атмосферних опадів над територією ураження істотно прискорює процес очищення атмосфери. Однак інтенсивність процесу очищення можна підвищити за рахунок введення в атмосферу спеціальних хімічних реагентів, що підвищують інтенсивність сорбції краплями дощу, або нейтралізують їх негативний вплив. Оскільки різні отруйні та радіоактивні речовини істотно розрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями, то хімічні реагенти ефективно можуть впливати тільки на певний клас забруднюючих речовин зі схожими властивостями. Найбільш широкий спектр різних небезпечних речовин потрапляє в атмосферу внаслідок великих природних та техногенних пожеж. Тому в таких випадках можливе використання комбінації декількох реагентів. Нижче розглянуті модифікатори піротехнічних сполук, що підвищують ефективність очищення атмосфери від забруднюючих речовин різних класів.

Одним з методів боротьби з кислотними опадами запропоновано метод нейтралізації кислоти до моменту її потрапляння на поверхню Землі за рахунок розпилення дрібнодисперсного луку. Введення в атмосферу дрібнодисперсного луку може здійснюватися за рахунок використання розглянутих вище піротехнічних сполук.

Найбільш доступними лугами є гідроксиди натрію та калію (NaOH, KOH). Крім того, ці луки добре розчиняються у воді, розкладаючись на іони, що приводить до їхньої високої активності при нейтралізації водно-кислотних розчинів. У якості основних горючих компонентів піротехнічної сполуки для розпилення луку, з метою уніфікації сполук, розглядаються компоненти із представлених вище пірозарядів (ПС-3-71). Сполука ПС-4-0: МПФ-4 – 7 %; АСД-4 – 4 %; KNO₃ – 79 %; СКН- 26 – 10 %.

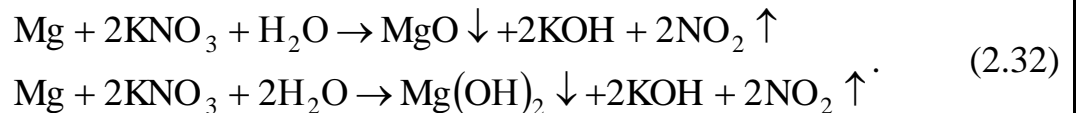
Дрібнодисперсні луки (NaOH, KOH) як наповнювачі в пірозаряді не беруть участі у процесі горіння. У результаті згоряння пірозаряду частки луку розпорошуються, контактуючи з кислотними атмосферними утвореннями, та нейтралізують їх:

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		50



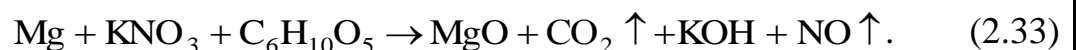
Оскільки зазначені луги мають досить низьку температуру кипіння ($T_{\text{кип}}(\text{NaOH}) - 1676 \text{ K}$; $T_{\text{кип}}(\text{KOH}) - 1600 \text{ K}$), у процесі горіння пірозаряду відбувається їхня сублімація, що призводить до додаткового диспергування часток лугу.

Додаткова кількість лугу може утворюватися в результаті реакції горіння металів із нітратом калію за схемами:



Однак, як видно з рівнянь 2.32, для додаткового утворення гідроксиду калію необхідна наявність молекул води. Незважаючи на те, що в атмосфері постійно присутня волога, потрапляння молекул води в зону реакції горіння на поверхні пірозаряду вкрай ускладнене за рахунок потужного потоку перегрітих продуктів реакції.

Вирішити проблему забезпечення реакційного об'єму водою дозволяє введення горючих воденьумісних компонентів у сам пірозаряд. Такими компонентами можуть бути органічні сполуки. Природно, з технологічної точки зору, для формування пірозаряду органічні речовини повинні бути у твердому стані за нормальних умов. В якості такої добавки можна використати целюлозу. Горіння пірозаряду з добавкою целюлози на молекулярному рівні відбувається за схемою:



					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		51

При цьому практично всі атоми калію, що беруть участь у процесі горіння, утворюють калійний луг, що під час горіння піротехнічної суміші додатково збільшує інтенсивність нейтралізації кислотних атмосферних утворень.

Після вибору компонентів піротехнічного заряду необхідно визначитися з масовим складом.

Визначення масового складу ефективної піротехнічної сполуки проводилося експериментальним шляхом з визначенням температури горіння та часу вигорання пірозаряду. Результати експериментальних досліджень представлені в таблицях 2.3. та 2.4. Спочатку було досліджено сполуку із додаванням тільки калійного луку як основного нейтралізатора кислотності.

Таблиця 2.3. Основні параметри горіння піротехнічних сполук для нейтралізації кислотності без додавання целюлози

Сполука	Вміст КОН, % мас.	Швидкість вигорання, $10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Температура горіння, К
ПС-4-0	0	$3,3 \pm 0,1$	1870 ± 20
ПС-4-1	10	$3,1 \pm 0,1$	1850 ± 20
ПС-4-2	20	$3,1 \pm 0,1$	1820 ± 20
ПС-4-3	30	$2,9 \pm 0,1$	1820 ± 20
ПС-4-4	40	$2,7 \pm 0,1$	1810 ± 20
ПС-4-5	50	$2,6 \pm 0,1$	1800 ± 20
ПС-4-6	60	$2,3 \pm 0,1$	1780 ± 20
ПС-4-7	70	$\sim 2,1$ (зрив полум'я)	1750 ± 20
ПС-4-8	80	$\sim 2,0$ (зрив полум'я)	1720 ± 20

Результати експерименту показали, що додавання калійного луку до 60 – 65 % (масових) дозволяє зберігати стійке горіння піротехнічної сполуки. Додавання целюлози знижує горючі властивості пірозаряду в результаті заміни деякої кількості активних горючих компонентів целюлозою. Однак сполука ПС-4-61 з 60 % КОН та 5 % целюлози має стійке горіння та може використовуватися при нейтралізації кислотних опадів. Крім того, утворені у процесі горіння оксиди магнію та алюмінію є центрами краплеутворення, що призводить до додаткового ініціювання процесу опадоутворення. Додатково прискорити процес опадоутворення можна за рахунок введення в піросполуку AgI або NaCl з

розрахунку, що загальна кількість модифікуючих добавок не повинна перевищувати 65 % масових.

Таблиця 3.4. Основні параметри горіння піротехнічних сполук для нейтралізації кислотності з додаванням целюлози

Сполук	Вміст КОН, % мас.	Вміст целюлози, % мас.	Швидкість вигорання, 10^3 $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	Температура горіння, К
ПС-4-51	50	5	$2,4 \pm 0,1$	1790 ± 20
ПС-4-52	50	10	$2,4 \pm 0,1$	1780 ± 20
ПС-4-53	50	15	$2,4 \pm 0,1$	1760 ± 20
ПС-4-61	60	5	$2,1 \pm 0,1$	1750 ± 20
ПС-4-62	60	10	(зрив полум'я)	1720 ± 20
ПС-4-63	60	15	(зрив полум'я)	1710 ± 20
ПС-4-71	70	5	(зрив полум'я)	1700 ± 20

Використання запропонованої сполуки для штучного опадоутворення дозволяє ініціювати опади над зоною великих природних та техногенних пожеж, що приводить до осадження з атмосфери шкідливих продуктів горіння й запобігає утворенню кислотних атмосферних опадів шляхом їхньої нейтралізації.

Однією з характерних хімічних властивостей аміаку є його висока розчинність у воді (89,9 г/100 г). Ця властивість і визначає найефективніший спосіб очищення атмосфери від викидів аміаку за рахунок осадження дрібнодисперсним водним аерозолем. У розчині спочатку утворюється гідратований комплекс аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH), який потім частково розпадається на іони NH_4^+ та OH^- . Умовно NH_4OH вважають слабкою основою; при розрахунку її ступеня дисоціації передбачається, що весь аміак в розчині знаходиться у вигляді NH_4OH , а не у вигляді гідрату.

З іншого боку, водяні розчини аміаку мають властивість, що негативно позначається на ефективності осадження газу з атмосфери. Так, високий тиск насиченої пари, що над 4%-вим розчином – 26 мм.рт.ст. (3500 Па), і навіть над дуже розведеним 0,4%-вим розчином становить 3 мм.рт.ст. (400 Па), призводить

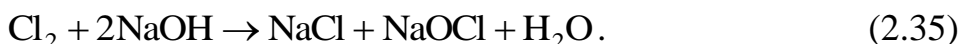
до інтенсивного випару аміаку з розчину. Особливо це істотно в приземному шарі атмосфери, де температура вище, ніж у верхніх шарах тропосфери.

З урахуванням сказаного, основним методом нейтралізації аміаку є вплив на нього кислот. У результаті хімічної реакції утворюються солі, як, наприклад, при реакції з азотною кислотою:



Однак використати хімічно небезпечні кислоти для нейтралізації аміаку, у жорстких умовах забезпечення безпеки навколишнього середовища, неприпустимо. Особливо це небезпечно у випадку використання методу засіву хмар, коли відсутня можливість забезпечити повноту взаємодії реагентів (кислоти та аміаку).

Ефективним нейтралізатором хлору є гідроксид натрію:



Для нейтралізації 1 т хлору необхідно 1,2 т NaOH. Гідроксид натрію добре розчинний у воді, тому в практиці дегазації звичайно використовують водяні розчини. Як видно, при нейтралізації хлору лугом додатково утворюються солі, які десублімуються в гігроскопічні кристали, та вода. Утворення таких продуктів реакції (гігроскопічних кристалів) позитивно впливає на процес опадоутворення, як нами раніше було встановлено.

Піротехнічні сполуки з додаванням лугів розглянуті раніше. Схожі властивості калійного та натрієвого лугів дозволяють замінити їх у складі пірозаряду без істотних змін параметрів горіння. Так, за аналогією зі сполукою ПС-4-6, де в якості негорючої добавки наявний 60 % KOH, досліджено властивості сполуки ПС-4-61 з 60 % NaOH. У результаті експериментальних досліджень встановлено, що вказана сполука має швидкість вигорання

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		54

$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ та температуру горіння $(1790 \pm 20) \text{ К}$. В межах похибки ці параметри відповідають параметрам горіння сполуки ПС-4-6.

У випадку несприятливих метеорологічних умов для штучного ініціювання опадів доцільним є використання методу розпилення дрібнодисперсного реагенту (NaOH) пневматичним способом з легкомоторних пілотованих та безпілотних літальних апаратів.

Зважаючи на те, що молярна маса хлору та фосгену більша за молярну масу повітря, найбільша концентрація цих небезпечних газів локалізується в приземному шарі атмосфери. Це дає можливість ефективно використовувати для засіву хмари хлору або фосгену легкомоторні літальні апарати, що дозволяє істотно знизити матеріальні витрати при ліквідації викиду.

2.3. Моделювання динаміки процесів осадження небезпечних газоподібних речовин атмосферними опадами

При потраплянні хімічно небезпечного газу у тропосферу із природного або антропогенного джерела він може контактувати з молекулами інших газів, що містяться в атмосфері, та з поверхнями твердих і рідких часток атмосферного аерозолі. Як відомо, до складу атмосфери входить велика кількість різних газів; крім того, поверхня поділу фаз при контакті газу із частками аерозолі ініціює протікання додаткових гетерофазних реакцій. При цьому всі хімічні реакції в атмосфері протікають під дією ультрафіолетового випромінювання. Взаємодія речовин у таких складних системах характеризується великою розмаїтістю маршрутів реакції, тобто багатостадійністю процесу.

Концентрація твердих часток в атмосфері при нормальних умовах (за винятком димів, продуктів виверження вулканів та піщаних бур) порівняно невелика ($\sim 10^7 \text{ м}^{-3}$, $r \approx 10^{-2} - 10^2 \text{ мкм}$), тому ймовірність контакту НХР з такими частками низька. Концентрація рідиннофазних часток на 3 порядки більше, ніж твердих ($\sim 10^{10} \text{ м}^{-3}$, $r \approx 10^{-3} - 10^1 \text{ мкм}$); крім того, ймовірність контакту з рідким аерозолем істотно зростає при потраплянні НХР у зону хмарності ($\sim 10^{14} \text{ м}^{-3}$, $r \approx$

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		55

10^{-3} – 10^3 мкм) [9, 12, 21]. Оскільки взаємодія на границі розподілу: газоподібна НХР/поверхня краплі виявляється істотною для атмосфери, тому цей тип хімічної взаємодії й буде розглянутий нижче.

Моделювання процесів сорбції газу рідкими аерозолями є досить складною та багатофакторною задачею. На сьогодні існує три принципово різних підходи до вирішення цього завдання. Переваги та недоліки кожного з них проаналізовано вище. Найбільшу точність математичного опису процесу абсорбції та універсальності розрахункових методів мають симуляційні моделі. Однак такі розрахунки є досить трудомісткими та вимагають значного розрахункового часу, спеціального програмного забезпечення та значної кількості вхідних даних. Ці умови складно забезпечити в умовах ліквідації надзвичайної ситуації.

Шварц С. запропонував процес абсорбції розглядати як окремі фізико-хімічні етапи. Однак математичні виведення по запропонованій моделі зроблені з деякими спрощеннями: наприклад, не враховано вплив інтенсивності потоку аерозолію на кінетику абсорбції та недостатньо уваги приділено визначенню коефіцієнта акомодатії, що в остаточному підсумку істотно звужує можливості застосування даної моделі. Тому нижче запропоновано доопрацьований та уточнений варіант моделі, описаної в.

Відповідно до запропонованої в моделі, процес вимивання забруднюючих атмосферних газів краплями води можна розділити на кілька окремих етапів. Схематично ці етапи представлені на рис. 2.6.

Зміст етапів:

1. Транспортування молекул газу (G_A) до поверхні краплі за рахунок дифузії в газовій фазі;
2. Поглинання молекул газу (G_A) поверхнею краплі та досягнення рівноваги в локальній області поверхні розподілу за рахунок десорбції газу;
3. Транспортування поглинутих молекул газу (G_A) в об'єм краплі за рахунок дифузії в рідині;

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		56

4. Хімічні реакції поглиненого газу (G_A) та води в об'ємі краплі з утворенням продуктів реакції (G_B);
5. Транспортування продуктів реакції (G_B) в об'ємі краплі;
6. Досягнення рівноваги в локальному об'ємі поверхні краплі за рахунок адсорбції-десорбції продуктів хімічної реакції;
7. Транспортування молекул продуктів (G_B) від поверхні краплі в газову фазу за рахунок дифузії.

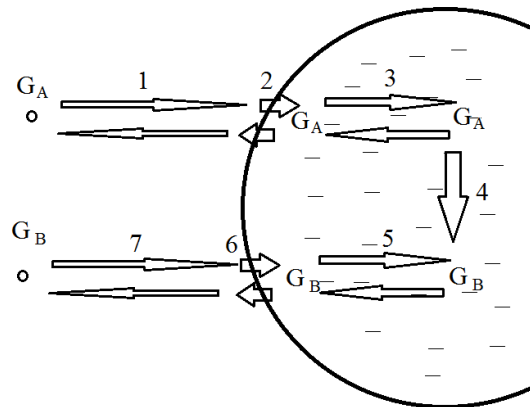


Рис. 2.6. Схема етапів абсорбції хімічно небезпечних газів краплями атмосферних аерозолів

Швидкість поглинання хімічно небезпечного газу атмосферним аерозолем визначається різницею швидкостей процесу десорбції V_{des} та абсорбції V_{abs} :

$$\frac{dC_g}{d\tau} = V_{des} - V_{abs}, \quad (2.49)$$

де C_g – концентрація газу в атмосфері; τ – час.

Відповідно до етапів 1–7 математичний вираз для швидкості абсорбції має такий вигляд:

$$V_{abs} = V_{col} \cdot \alpha \cdot K_{dif} \text{ або } V_{abs} = V_{col} \cdot \alpha \cdot K_r, \quad (2.50)$$

де V_{col} – швидкість взаємодії молекул газу із краплями води; α – коефіцієнт, що визначає ймовірність поглинання молекул газу поверхнею краплі; K_{dif} – коефіцієнт, що визначає швидкість дифузії газу усередині краплі. При протіканні хімічної реакції абсорбованого газу в об’ємі краплі коефіцієнт K_{dif} замінюється на K_r – коефіцієнт, що враховує дифузію молекул газу в краплі та швидкість хімічної реакції газу з рідиною.

Для вирішення рівнянь нижче розглянемо особливості кожного етапу.

Кількісно зіткнення молекул газу з поверхнею краплі визначається коефіцієнтом дифузії певного газу в повітрі та імовірністю зіткнень молекул газу з поверхнею краплі. Ці параметри легко визначаються на основі положень молекулярно-кінетичної теорії, однак тут вносить свої особливості такий параметр як розмір краплі аерозолі. У нормальній атмосфері вода в молекулярному вільному стані практично відсутня. Вільні молекули води взаємодіють або з іншими компонентами атмосфери, залежно від їхньої хімічної природи, або поєднуються у водні кластери, які можна розглядати як високодисперсний аерозоль із розміром часток до 1000 Å. В атмосфері таким часткам відповідає число Кнудсена $Kn > 1$. Такі частки характеризуються активним броунівським рухом та практичною відсутністю процесу седиментації. Тому взаємодію газів з водними кластерами можна формально розглядати як взаємодію молекул газів між собою. Таким умовам відповідають безхмарні зони нижньої тропосфери.

Для визначення швидкості вимивання отруйних газів з атмосфери нам необхідно обчислити ймовірність або частоту зіткнень молекул газів з водними кластерами. Для цього можна скористатися стандартним розподілом Максвелла:

$$dP(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \quad (2.38)$$

де P – імовірність зіткнень молекул газів з водними кластерами; m – маса молекул; k – постійна Больцмана; T – температура газу; v – середня швидкість молекул газу.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		58

Однак М. Смолуховським та А. Ейнштейном було запропоновано більш просту модель частоти зіткнень молекул двох газів, де коефіцієнт частоти зіткнень (k_{col}) визначається з використанням коефіцієнтів дифузії:

$$k_{col}^k = 4\pi \cdot (R_g + R_k) \cdot (D_g + D_k), \quad (2.39)$$

де R_g , D_g – розмір молекули та коефіцієнт дифузії хімічно небезпечного газу в повітрі; R_k , D_k – розмір та коефіцієнт дифузії водяного кластера відповідно. Для молекул звичайно застосовується $R \approx \lambda$, де λ – довжина вільного пробігу молекул.

Коефіцієнти дифузії молекул газів або водяних кластерів (D_g , D_k) визначаються із загального співвідношення:

$$D = D_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75}, \quad (2.40)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії за стандартних умов ($P_0 = 10^5$ Па; $T_0 = 273$ К); P , T – відповідно тиск та температура газу або води (кластера), при яких визначається коефіцієнт дифузії.

У випадку, коли не відомий коефіцієнт дифузії для певного газу за стандартних умов, можна скористатися напівемпіричним рівнянням Фуллера, Шетлера та Гідінгса:

$$D = \frac{0,986 \cdot 10^{-8} \cdot T^{1,75}}{P \cdot \left(v_{gk}^{1/3} + v_a^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_{gk}} + \frac{1}{M_a}}, \quad (2.41)$$

де v_{gk} , M_{gk} – молярний об'єм та молярна маса хімічно небезпечного газу або водного кластера; v_a , M_a – молярний об'єм та молярна маса повітря.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		59

При розмірах крапель (R_{drop}) більше 1 мкм $Kn \rightarrow 0$. При таких розмірах зіткнення з молекулами газів не чинять істотного впливу на рух крапель, та вони витають під дією повітряних потоків. У цьому випадку взаємодію газ-аерозоль можна розглядати як взаємодію молекули з нерухомою поверхнею краплі води. Таким умовам відповідає $R_g \ll R_{\text{drop}}$ та $D_g \gg D_{\text{drop}}$, відповідно вираз (2.38) набуде вигляду:

$$k_{\text{col}}^{\text{drop}} = 4\pi \cdot R_{\text{drop}} \cdot D_g. \quad (2.42)$$

Таке співвідношення є справедливим для великих крапель у зоні хмарних атмосферних утворень, що сформувалися, та в період рясних опадів.

У діапазоні розмірів краплі 0,1–1 мкм реалізується перехідний процес, при цьому функцію розподілу можна обчислити шляхом вирішення кінетичного рівняння Больцмана, приймаючи деякі спрощення. Автори роботи запропонували для таких режимів використати вирази:

$$k_{\text{col}}^m = \frac{4\pi \cdot D_g \cdot (R_g + R_k)}{1 + \lambda \cdot Kn}, \quad \text{де} \quad \lambda = \frac{1,33 + 0,71/Kn}{1 + Kn}. \quad (2.43)$$

Використовуючи розглянуті вище коефіцієнти k_{col} , можна визначити частоту зіткнень молекул газу із краплями аерозолі в певних умовах:

$$V_{\text{col}} = k_{\text{col}} \cdot C_{\text{drop}} \cdot C_g, \quad (2.44)$$

де C_{drop} – концентрація водяних крапель у повітрі.

Концентрацію крапель води в одиничному об'ємі атмосфери можна прийняти постійною ($C_{\text{drop}} = \text{const}$) за умови, що краплі води тільки поглинають газ і не коагулюють між собою. Умови повної відсутності коагуляції в реальній атмосфері звичайно неможливі, однак квазіпостійна середньооб'ємна

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		60

концентрація водних кластерів цілком відповідає атмосфері з постійними метеорологічними умовами, або опадам з постійною інтенсивністю.

Однак у реальній атмосфері аерозоль полідисперсний, тому в рівняння необхідно вводити функцію розподілу краплі за розмірами $f(R_{\text{drop}})$.

Наведені вище рівняння дозволяють характеризувати процес надходження молекул забруднюючих газів до поверхні краплі води на різних стадіях формування опадів, починаючи з моменту, коли ще не сформувалися хмари.

Раніше нами розглянуті закономірності частоти взаємодії молекул газу з поверхнею крапель атмосферного аерозолі. Однак молекули газу, що зіштовхнулися із краплею, проникають в об'єм через поверхневий шар товщиною $\Delta x \rightarrow 0$ з імовірністю α (коефіцієнт акомодатії). Відповідно швидкість поглинання (адсорбції) молекул газу поверхнею V_{ads} буде визначатися як:

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{col}} \cdot \alpha. \quad (2.45)$$

Оскільки в умовах атмосфери для процесу розчинення є справедливим закон Генрі, то швидкість встановлення рівноваги в поверхневому шарі краплі з (3.58) визначається як

$$V_{\text{ads}}^{\text{H}} = \frac{V_{\text{col}} \cdot \alpha}{4\pi \cdot H \cdot R_0 \cdot T}, \quad (2.46)$$

де H – постійна Генрі; R_0 – універсальна газова стала. Коефіцієнт α пропонується вибрати з експериментальних даних, при цьому зазначений діапазон $\alpha \approx 10^{-2}-1$, що звужує область застосування моделі та знижує її адекватність. Тому нами зроблена спроба розрахунку α .

Запропонована в роботі залежність для оцінки впливу швидкості дифузії газу в об'ємі краплі багаторазово перевірена іншими дослідниками та показала високу адекватність експериментальним даним. Згідно коефіцієнт, що враховує швидкість дифузії молекул газу в об'ємі краплі, визначається як

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		61

$$K_{d.a} = \frac{4H \cdot R_0 \cdot T}{\bar{v}_g} \sqrt{\frac{D_a}{\pi \cdot \tau}}, \quad (2.47)$$

де \bar{v}_g – середня швидкість молекул газу в повітрі, $\bar{v}_g = \sqrt{(8R_0T)/(\pi M_g)}$; D_a – коефіцієнт дифузії газу в рідині; τ – характерний час процесу; M_g – молярна маса абсорбованого газу.

Однак слід врахувати, що вираз (2.47) є справедливим тільки для газів, які не дисоціюють та не вступають у хімічну реакцію з рідиною краплі.

За аналогією з (2.47) можна записати вираз, що визначає дифузію продуктів реакції:

$$K_{d.a}^r = \frac{4H \cdot R_0 \cdot T}{\bar{v}_g^r} \sqrt{\frac{D_a^r}{\pi \cdot \tau}}, \quad (2.47)$$

де \bar{v}_g^r – середня швидкість молекул продукту реакції в повітрі; D_a^r – коефіцієнт дифузії продукту реакції в рідині.

Вплив паралельного протікання в об'ємі краплі двох процесів: дифузії газу та хімічної реакції молекул газу з молекулами води, враховується коефіцієнтом K_r ,

$$K_r = \frac{4H \cdot R_0 \cdot T}{\bar{v}_g} \sqrt{D_a \cdot \nu}, \quad (2.48)$$

де ν – константа швидкості хімічної реакції.

З урахуванням паралельного протікання процесів адсорбції та десорбції з поверхні краплі молекул газу, нами виведене рівняння для V_{des} , що визначається змістом газу в поверхневому шарі та парціальному тиску газу продуктів реакції в атмосфері (P_g):

$$V_{des} = \frac{4\pi \cdot R_0 \cdot T \cdot C_g \cdot V_{col} \cdot \alpha}{P_g}. \quad (2.49)$$

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		62

У випадку протікання в об'ємі краплі хімічної реакції (за винятком дисоціації, тому що іони дисоційованих молекул при десорбції утворюють молекули вихідного газу) з поверхні краплі відбувається десорбція продуктів реакції. Як показано вище, швидкість десорбції продуктів реакції визначається їхнім вмістом у поверхневому шарі, що змінюється залежно від швидкості їхнього утворення та дифузії до поверхні краплі:

$$V_{des}^r = \frac{4\pi \cdot R_0 \cdot T \cdot C_g^r \cdot V_{abs} \cdot \alpha \cdot (K_r + K_{d.a}^r)}{P_g^r}, \quad (2.50)$$

де C_g^r – концентрація продуктів реакції в повітрі; P_g^r – парціальний тиск продуктів реакції в повітрі.

На основі вищевикладеного підходу з аналізу доповненої поетапної моделі зроблено висновок про зниження швидкості абсорбції в часі та досягнення умов рівності швидкостей абсорбції та десорбції, тобто абсорбційно-десорбційна рівновагу на границі газ/крапля.

Для перевірки моделі проведено розрахунковий порівняльний аналіз впливу інтенсивності потоку аерозолу на швидкість вимивання аміаку водним аерозолем (рис. 2.7). Як приклад аміак обрано з тієї причини, що для цього газу досить повно розглянуті та багаторазово перевірені моделі з використанням критеріальних рівнянь та симуляційних математичних моделей.

З урахуванням сказаного раніше про те, що найбільшою точністю володіє симуляційна математична модель MD (крива 3), то з рис. 3.7 можна зробити висновок про те, що доповнена нами поетапна модель має більшу точність розрахунку, у порівнянні з результатами визначення за критеріальною моделлю. Діапазон похибок розрахунків відносно кривої 3 становить 4–14 % для кривої 1 та 0–6 % для кривої 2. Між кривими 2 та 3 є точки перетину, що свідчить про адекватність їх у зонах $J = 4,2 \cdot 10^{-1}$ та $8,7 \cdot 10^{-1} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Іншим важливим

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		63

моментом поетапної моделі абсорбції є те, що вона дозволяє врахувати більшість основних фізико-хімічних закономірностей абсорбції.

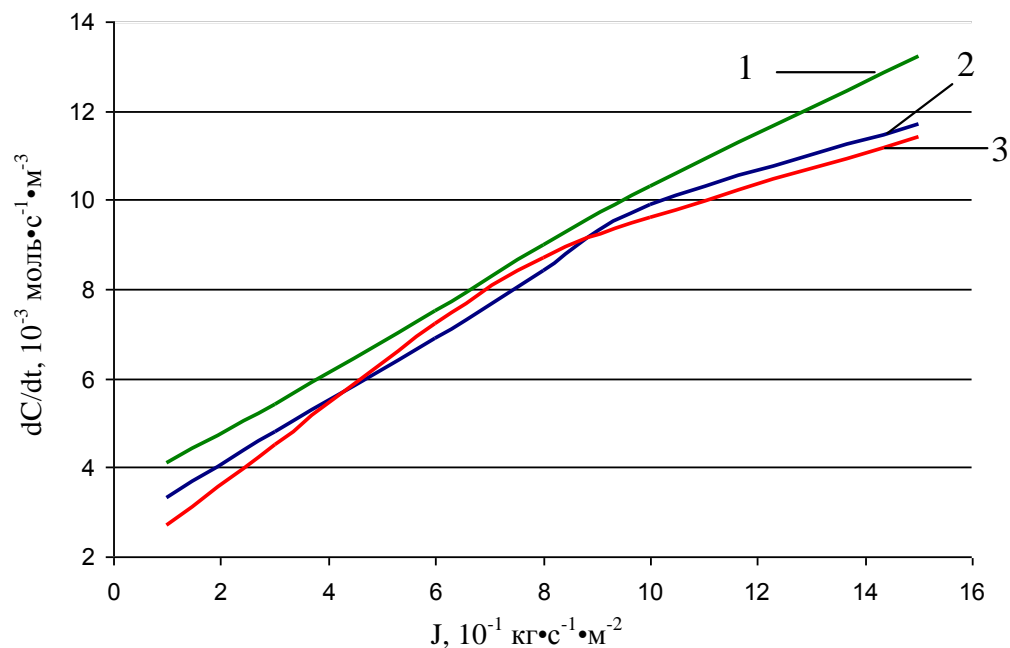


Рис. 2.7. Розрахункові залежності швидкості поглинання аміаку водним аерозолем від інтенсивності потоку: 1 – розрахунок за допомогою критеріального рівняння; 2 – розрахунок за допомогою доповненої поетапної моделі; 3 – розрахунок за допомогою симуляційної математичної моделі MD

Необхідно враховувати, що розрахункові комплекси KM-GAP та MD приймають при обчисленнях певні допущення, що призводить до деякої похибки, тому для адекватного порівняльного аналізу існуючих моделей необхідне проведення експериментальних досліджень.

Як видно із представлених вище залежностей поетапної моделі, фізико-хімічні властивості газу істотно впливають на процес абсорбції. У зв'язку із цим у таблиці 3.6 розглянуті константи Генрі, коефіцієнт дифузії в повітрі та можливі хімічні реакції у воді для основних небезпечних газів, що потрапляють в атмосферу при аваріях.

Деякі фізико-хімічні властивості забруднюючих газів, що впливають на процес абсорбції ($T=273\text{K}$, $P=10^5\text{ Па}$)

Газ	$H \cdot 10^4$ [23] *, моль·м ⁻³ ·Па ⁻¹	$D_g \cdot 10^4$ [21], м ² ·с ⁻¹	Реакція газу з водою
NO ₂	1,2	0,119	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{HNO}_2$
SO ₂	150	0,122	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$
NH ₃	2700	0,198	$\text{NH}_3 + n \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
HCN	750	0,136	$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCOO}^-$
COCl ₂	1100	0,121	$\text{COCl}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
HCl	1900	0,130	$\text{HCl} + n \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
H ₂ S	10	0,127	$\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HS}^- + \text{H}^+$
Cl ₂	9,3	0,124	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

* - дані дещо відрізняються в різних джерелах залежно від методу визначення

Як видно з таблиці 2.6, коефіцієнти дифузії в повітрі для різних газів відрізняються між собою несуттєво, тоді як константа Генрі деяких газів розрізняється на два – три порядки, що, безумовно, буде позначатися на кінетиці абсорбції. Для тих газів, які у воді дисоціюють на іони, коефіцієнт дифузії продуктів дисоціації у воді повинен бути дещо вище, оскільки він визначається, в основному, за продуктами реакції. Для гідратованих молекул NH₃, COCl₂, HCl коефіцієнти дифузії у воді будуть нижче через збільшення розмірів та маси молекул за рахунок гідратної оболонки. Надалі врахуємо ці особливості при розрахунку інтенсивності вимивання небезпечних газів опадами.

Оскільки швидкість вимивання залежить від часу, то доцільно розглядати не миттєву швидкість вимивання, а час вимивання речовини з певною початковою концентрацією. При цьому приймається, що весь газ рівномірно розподілений у приземному шарі висотою 1 км. Через десорбцію газу та можливість встановлення рівноваги повного вимивання досягти неможливо, тому задамося граничним ступенем очищення 0,9. Гранично допустимі концентрації хімічно небезпечних газів істотно відрізняються (табл. 2.7), тому для аналізу

задамося початковою концентрацією $C_g^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Залежність часу вимивання хімічно небезпечних речовин за різної інтенсивності опадів представлено на рис. 2.8.

Таблиця 2.7. ГДК_{сд} деяких небезпечних газів, що потрапляють в атмосферне повітря при НС [48]

Газ	NO ₂	SO ₂	HCl	HCN
C _g ⁰ , моль·м ⁻³	0,83	0,78	0,25	0,37
Газ	COCl ₂	H ₂ S	Cl ₂	NH ₃
C _g ⁰ , моль·м ⁻³	0,033	0,24	0,65	2,35

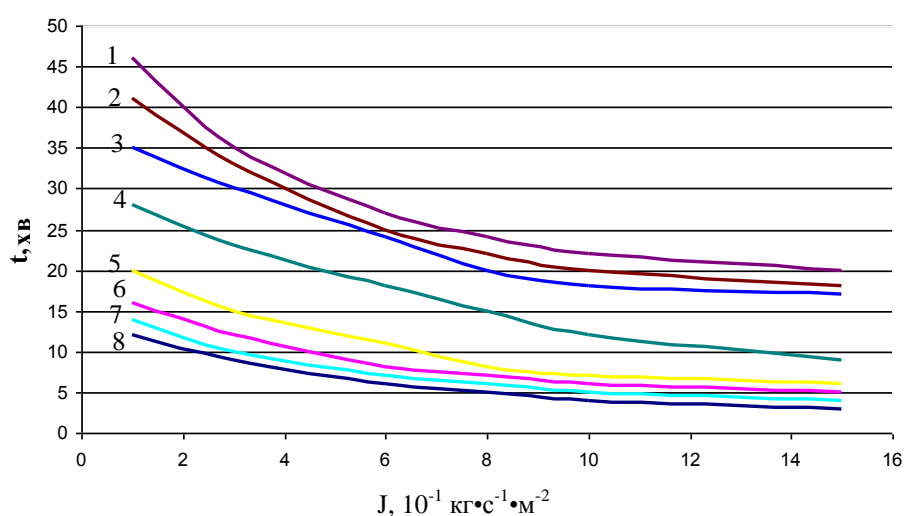


Рис. 2.8. Залежність часу вимивання небезпечних газів в атмосфері від інтенсивності опадів: 1 – NO₂; 2 – Cl₂; 3 – H₂S; 4 – SO₂; 5 – HCN; 6 – COCl₂; 7 – HCl; 8 – NH₃

З рис. 2.8 видно, що час вимивання газів з атмосфери перебуває у чіткій залежності від їхньої розчинності (див. табл. 2.8), тобто чим більше розчинність газу, тим меншим є час вимивання. Найбільшу ефективність вимивання опадів мають у випадку забруднення атмосфери аміаком, що пояснюється найбільшою розчинністю аміаку серед розглянутого переліку газів. Слід вказати на низьку інтенсивність вимивання хлору та сірководню, які відносяться до речовин II класу безпеки.

РОЗДІЛ 3. МЕТОД ОСАДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН ІЗ АТМОСФЕРИ

3.1. Моделювання процесу осадження дисперсних небезпечних речовин із атмосфери

На характер взаємодії дисперсних часток істотно впливає розмір аерозольних часток. Характеристичним параметром розміру часток є число Кнудсена (K_n). Часткам із розміром $r_p \approx 0,1$ мкм відповідає $K_n \gg 1$. Такі частки характеризуються активним броунівським рухом та практичною відсутністю процесу седиментації. При розмірах крапель більше 1 мкм, $K_n > 0$. За таких розмірів зіткнення дисперсних часток із молекулами газів не чинять істотного впливу на рух часток, і вони переміщуються в просторі під дією повітряних потоків.

Спочатку розглянемо взаємодію дрібних крапель у хмарних утвореннях при $K_n \gg 1$, коли реалізується броунівський режим їхнього руху. Взаємодія таких часток відноситься до теплової коагуляції, теоретичні основи якої розроблені Смолюховським. Відповідно до цієї теорії рівняння швидкості взаємодії має вигляд:

$$-\left(\frac{dC_p}{d\tau}\right) = K_{Br} C_d C_p, \quad (3.1)$$

де C_p – концентрація дисперсних часток в момент часу τ ; C_d – концентрація дощових крапель; K_{Br} – константа швидкості броунівської коагуляції, що визначається як

$$K_{Br} = 8\pi \cdot r_p \cdot D_p, \quad (3.2)$$

де r_d – розміри (радіус) аерозольних часток; D_d – коефіцієнти дифузії аерозольних часток. Коефіцієнти дифузії можна визначити з рівняння Стокса – Ейнштейна:

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		67

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_a r}, \quad (3.3)$$

де k – постійна Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹; μ_a – коефіцієнт динамічної в'язкості повітря.

Беремо до уваги, що в моделі (3.3) не враховано наявність електричного заряду у взаємодіючих часток. У початковий період можна прийняти, що заряд краплі дощу є нейтральним ($q_d = 0$) (насправді будь-яка крапля опадів має поверхневий заряд ($q_d \neq 0$) за рахунок дипольних властивостей молекул H₂O и адсорбції на її поверхні природних атмосферних іонів). Надалі з поглинанням вільних іонів заряд краплі пропорційно збільшується. Для врахування електричного заряду взаємодіючих часток в (3.3) вводиться додатковий коефіцієнт β :

$$K_{Br} = 8\pi\beta r_p D_p, \quad (3.4)$$

Природно, що визначальну роль буде мати знак заряду взаємодіючих часток. Якщо взаємодіючі частки будуть мати різнойменний заряд, то інтенсивність коагуляції буде збільшуватися; при однойменному заряді часток спостерігається протилежний ефект.

Процес захоплення великими краплями ($K_n > 0$) більш дрібних можна віднести до гравітаційної коагуляції. Цей механізм є основним механізмом росту краплі у хмарі у період перед дощем.

Сутність механізму гравітаційної коагуляції полягає у захопленні великою краплею дощу при падінні дрібних дисперсних часток. Дрібні аерозольні частки з радіусом r_p і концентрацією C_p під дією повітряних потоків витають у повітрі ($V_0 \approx 0$). Під дією сил тяжіння краплі опадів розміром r_d рухаються вниз із деякою швидкістю V_d . При падінні великої краплі її обтікає потік повітря, що захоплює за собою дрібні аерозольні частки. Однак оскільки аерозольні частки володіють відмінною від нуля масою, на них діють інерційні сили, що прагнуть зберегти

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		68

прямолинійну траєкторію. Імовірність зіткнення великої краплі із дрібною (коефіцієнт захоплення K_g) залежить від їх взаємних розмірів, в'язкості середовища (η) та швидкості руху (рис. 3.1).

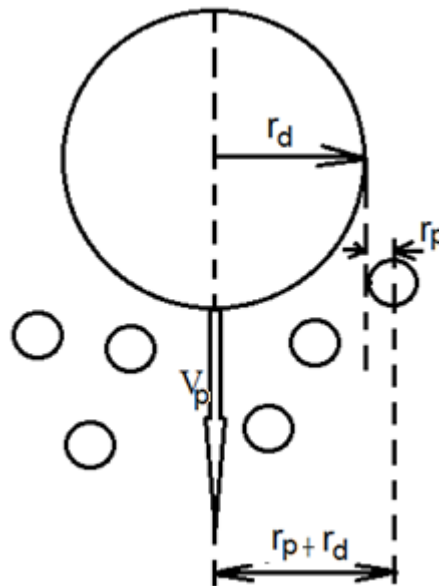


Рис. 3.1. Схема захоплення дисперсних часток краплями опадів при гравітаційній коагуляції

Опис даного процесу розглянуто в роботах.

Кількість дрібних часток, які приєднує до себе одна велика крапля дощу, визначається як

$$-\left(\frac{dC_p}{d\tau}\right) = C_d \frac{\pi}{4} \int_0^R K_g \cdot (r_p + r_d)^2 \cdot V_d \cdot C_p dr_p \quad (3.4)$$

Для визначення коефіцієнта захоплення K_g найчастіше використовується теорія подібності (для побудови напівемпіричних моделей).

В роботі запропоновано модель для визначення K_g , що враховує числа Рейнольдса, Стокса та Шмідта.

Однак автором роботи запропоновані більш прості моделі, результати розрахунків за якими також задовільно погоджуються з експериментальними результатами. Сутність спрощеного підходу полягає в наступному:

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		69

– при великих числах $Re > 10^4$ (турбулентний рух), коли можна не враховувати в'язкість повітря, запропонована наступна залежність:

$$K_g = \frac{(St)^2}{(St + 0,125)^2}; \quad (3.5)$$

– при малих значеннях числа $Re < 2300$ (ламінальний рух) великий вплив справляє в'язкість повітря:

$$K_g = \left(1 + \frac{3}{4} \ln \frac{2St}{St - 1,214}\right)^{-2}; \quad (3.6)$$

– для проміжних режимів руху (Re в інтервалі 2300–10 000) Ленгмюром запропоновано коефіцієнт захоплення обчислювати шляхом інтерполяції залежностей (3.5) та (3.6).

Однак жодна з розглянутих вище моделей не враховує впливу заряду часток. Перша спроба чисельного моделювання процесу коагуляції зарядженого аерозолі виконана в роботах:

$$K_g = \frac{4\alpha}{1 - \mu}, \quad (3.7)$$

де $\alpha = \frac{q_{sd}q_d}{24\pi^2 \epsilon_0 \eta r_d^2 r_p u_\infty}$, $\mu = \left(\frac{r_p}{r_d}\right)^2$, $u_\infty = \frac{2 \rho g r_d^2}{9 \eta}$, ϵ_0 – електрична постійна; η – динамічна в'язкість повітря; ρ – густина краплі; u_∞ – потенційна швидкість падіння краплі; g – прискорення вільного падіння.

При гравітаційній коагуляції також істотну роль відіграє вид заряду взаємодіючих часток, однак цей вплив значно менший, порівняно із броунівською коагуляцією, через інерційні сили великих крапель.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		70

3.2. Фізико-хімічні властивості дисперсних часток в атмосфері

Протікання процесу сорбції сажі та золи краплями води визначається їхніми фізико-хімічними властивостями. Оскільки частки сажі та золи мають складну структуру та хімічний склад, які залежать від виду палива та умов горіння, розглянемо окремо основні властивості сажевих часток та золи.

Великий вміст вуглецю, наявність на поверхні частки функціональних груп та висока пористість частки будуть визначати особливості абсорбції сажі рідкими опадами.

Частки золи мають зовсім відмінну від сажі хімічну природу і являють собою комплекси з оксидів металів зі сферичною пористою структурою.

Хімічний склад золи також визначається видом горючої речовини та умовами горіння, однак якщо при формуванні сажі ключовими були саме умови горіння, то для золи вміст окислювача та температурний режим відіграють значно меншу роль, склад золи, в основному, визначається видом горючого матеріалу. Так, якщо горючі матеріали розділити на групи, то хімічний склад золи, що утворюється при їхньому горінні, можна представити в такий спосіб:

– целюлозовмісні горючі матеріали – CaO (до 40 %), SiO₂ (до 32 %), Fe_xO_y (до 20 %), Al₂O₃ (до 8 %), MgO (до 3 %), Na₂O (до 2 %), оксиди титана, марганцю, фосфору та ін. (до 1 %);

– нафтопродукти – V_xO_y (до 55 %), CaO (до 20 %), SiO₂ (до 12 %), NiO (до 8 %), Te_xO_y (до 5 %), оксиди свинцю, хрому, цинку та ін. (до 1 %);

– штучні полімери – CaO (до 32 %), SiO₂ (до 14 %), Fe_xO_y (до 8 %), V_xO_y (до 7 %), Al₂O₃ (до 4 %), MgO (до 2 %), TiO₂ (до 2 %), NiO (до 2%), оксиди свинцю, хрому, цинку та ін. (до 1 %).

Серед оксидів заліза в золі значну частину становить магнетит (Fe₃O₄) [377] із сильними магнітними властивостями, що також впливає на процеси сорбції золи атмосферними опадами.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		71

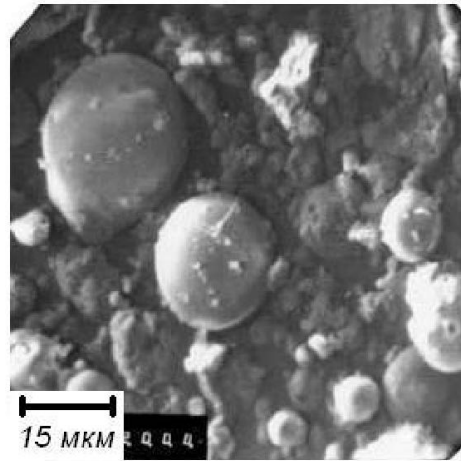


Рис. 3.2. Мікрофотографія золи

У роботах встановлено, що потужними конвективними потоками, що виникають над великими пожежами, продукти горіння можуть підніматися на висоти до 10 км. Надалі, у процесі остигання повітряних потоків, на відстані ~ 1 км від осередку горіння вони осідають або, залежно від метеорологічних умов, витають на висотах до 3 км. Оскільки основні процеси опадоутворення протікають на висотах 3-5 км, то в процесі утворення опадів над зоною горіння беруть участь і аерозольні продукти горіння. Однак основна маса аерозольних часток перебуває нижче зони опадоутворення, де процес конденсації водяної пари на сажевих та зольних частках практично не протікає, а відбувається їх сорбція краплями води. Виходячи із цього, розглянемо два різних механізми – сорбцію молекул води твердою часткою аерозолю та сорбцію аерозольної частки краплею води. На вуглецьвмісних частках, до яких і відноситься сажа, первинна адсорбція молекул води відбувається на активних центрах, якими можуть бути кисеньвмісні та інші функціональні групи, розглянуті вище. При цьому в роботі встановлено, що процес адсорбції пари води на поверхні сажі може відбуватися й за досить низької вологості, що свідчить про домінування електричної природи взаємодії функціональної групи на поверхні краплі з дипольною молекулою води. Однак електричні сили функціональних груп швидко зменшуються із відстанню, а також екрануються молекулами води, тому такий механізм конденсації дозволяє адсорбувати до 10 моношарів молекул води, після чого

конденсація припиняється. Із цієї причини сажі відносяться до часток із гідрофобними властивостями та, відповідно, є малоактивними ядрами краплеутворення в атмосфері. Однак комплекси сажі, що утворилися в результаті первинної конденсації, з водяною оболонкою, повинні володіти схожими із краплями води поверхневими властивостями. При цьому розміри таких комплексів порівнянні з розмірами часток сажі та можуть досягати до $d \approx 100$ мкм. Маючи зазначені фізико-хімічні властивості, аквакомплекси часток сажі, потрапляючи у верхні шари тропосфери з відповідними метеоумовами, можуть виступати в ролі ядер краплеутворення. Тому при врахуванні впливу сажевих часток на процеси опадоутворення їх можна розглядати як частки з поверхневими властивостями води.).

Крім цього, встановлено, що деякі сажі мають аномально високу гігроскопічність. На думку авторів, це пояснюється наявністю на поверхні сажевих часток розчинних сірковмісних сполук. У процесі первинної конденсації на поверхні частки утворюється шар водяного розчину сірковмісних сполук. Такі сажі утворюються при горінні нафтопродуктів та, відносно до своїх властивостей, можуть виступати активними центрами краплеутворення. Інтенсивність конденсації води на поверхні розчинів визначається із закону Рауля.

Сажеві частки, що містять на поверхні розчинні залишки сірчаної кислоти, мають більш низький критичний ступінь пересичення. Відповідно можна відзначити, що сажеві частки можуть виступати в ролі ядер конденсації при опадоутворенні, при цьому більшою активністю володіють частки сажі, утворені при горінні нафтопродуктів. Однак наявність кислотних залишків на сажі призводить до утворення «кислотних дощів». Поводження в зоні опадоутворення сажі від целюлозовмісних матеріалів з первинним сконденсованим шаром аналогічно поведженню великих водних крапель, які також, за певних умов, є центрами краплеутворення.

Вище розглядалося поведження сажі в атмосфері без врахування динаміки первинної стадії конденсації. Такий спрощений підхід можна прийняти для реальних атмосферних умов, де на поверхні сажі, що піднімається в

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		73

конвективному потоці на висоту 3–5 км (зона опадоутворення), встигає пройти первинна стадія конденсації. Для більш суворого розгляду кінетики конденсації пари на поверхні сажі необхідно володіти інформацією про фізико-хімічні властивості конкретної сажі. Як ми вже відзначали вище, ці властивості залежать як від виду горючої речовини, так і від умов горіння. Крім того, властивості окремих часток сажі в одному масиві продуктів горіння також можуть дещо відрізнятися. У зв'язку із цим завдання більш точного математичного опису процесу конденсації на частці сажі для реальних пожеж становить значні труднощі та на сьогоднішній день не вирішено.

Процес конденсації водяної пари на поверхні золи має свої особливості. Як зазначено вище, частки золи являють собою комплекси з оксидів металів. Процес гідратації таких комплексів є складним багатофакторним процесом, тому для одержання оцінних параметрів спростимо розглянутий склад. Домінуючими компонентами комплексів золи є, по-перше, CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 для продуктів горіння природних та штучних полімерів та, по-друге, V_xO_y , NiO для золи, що утворилася при спалюванні нафтопродуктів. Математичний опис кінетики гідратації навіть подвійних комплексів викликає значні труднощі та похибки, тому під час вивчення таких процесів в основному проводяться експериментальні дослідження, або для одержання оцінних даних з комплексу вибирається найбільш активний при реакції з водою компонент.

Як видно з реакцій, у результаті хімічних перетворень NO , NO_2 , SO_2 в атмосфері утворюється азотна та сірчана кислоти. Швидкість таких перетворень (v) визначається за законом діючих мас:

$$v = k \cdot C_1^{\alpha_1} \cdot C_2^{\alpha_2}, \quad (3.8)$$

де k – константа швидкості реакції; C_1 , C_2 – концентрації першого та другого реагенту; α_1 , α_2 – стехіометричні коефіцієнти першого та другого реагенту.

Константи швидкості реакцій є довідниковими величинами, а концентрації NO , NO_2 , SO_2 можна оцінити виходячи з виду горючої речовини.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		74

За рахунок злиття кислот із кластерами та водних кластерів між собою відбувається їх укрупнення та зниження концентрації кислоти, що веде до утворення мікрокрапель розчину азотної або сірчаної кислот. При малих розмірах мікрокрапель, коли їм відповідає число Кнудсена $K_n > 1$, вони характеризуються активним броунівським рухом та практичною відсутністю процесу седиментації. За рахунок броунівського руху вони зіштовхуються та коагулюють. За достатньої вологості, коли швидкість росту краплі за рахунок коагуляції вище швидкості випаровування рідини, відбувається укрупнення крапель.

3.3. Чисельне моделювання процесу осадження дисперсних часток

Методика чисельного моделювання процесу броунівської коагуляції розглянута вище. Графічний вид швидкості коагуляції мікрокраплі розчинів кислот. Атмосферні умови: – вологість повітря – 70 %; температура – 0 °С. Розмір водного кластера – 1000 Å.

З рисунка видно, що швидкість коагуляції кластерів є низькою, й тому їх укрупнення буде відбуватися в основному за рахунок конденсації на поверхні пари води за достатньої вологості повітря. Відповідно процес осадження кислоти з атмосфери починається з її переносу конвективними потоками в зону опадоутворення, звідки вона згодом випадає у вигляді «кислотних дощів».

У міру укрупнення краплі починається гравітаційна коагуляція. Докладно механізм гравітаційної коагуляції розглянутий вище.

Результати оцінних розрахунків ефективності захоплення представлені на рис. 3.3.

Із представленої на рис. 3.3 залежності видно, що ефективність захоплення часток падає зі збільшенням розмірів краплі. Це пов'язано з тим, що великі краплі створюють навколо себе потужні обтікаючі потоки повітря, які відносять дрібні частки убік. Також слід зазначити, що в деякій області дрібних аерозольних часток залежність прагне до нуля та можна припустити, що аерозольні частки з $r < 0,1$ мкм із атмосферними опадами практично не контактують. Внаслідок того,

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		75

що утворені за рахунок броунівської коагуляції кислотні аерозолі знаходяться у межах 1 мкм, ефективність їхнього вимивання опадами досить низька.

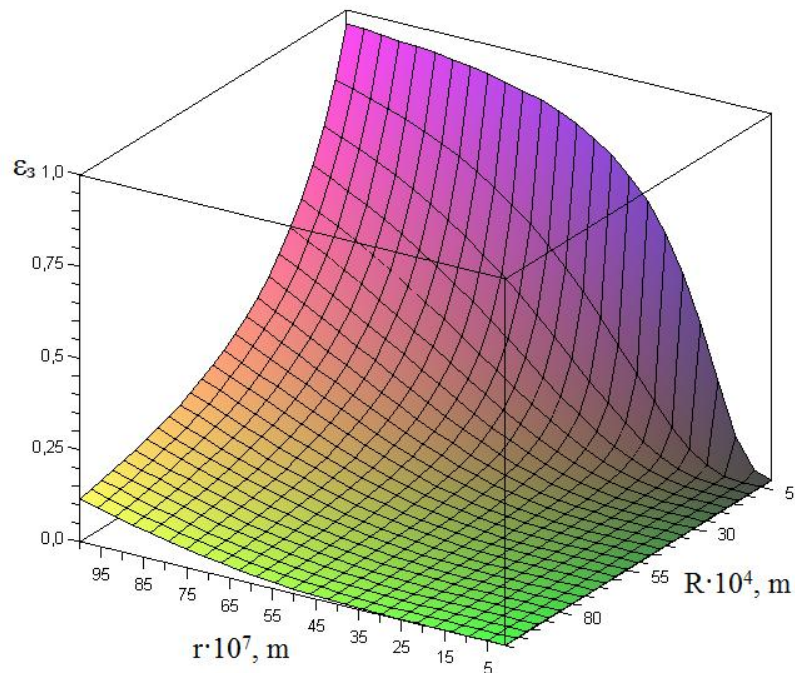


Рис. 3.3. Залежність ефективності захоплення від розмірів крапель опадів (R) та аерозольних часток (r)

З урахуванням ефективності захоплення, інтенсивність вимивання залежить від інтенсивності опадів, дисперсності аерозолю та його концентрації в повітрі.

Графічна залежність (рис. 3.4) демонструє підвищення ефективності вимивання зі зростанням інтенсивності опадів. Однак при цьому проявляється особливість збільшення інтенсивності вимивання зі зростанням дисперсності потоку за однакової інтенсивності опадів, що пояснюється збільшенням вільної поверхні краплі.

На основі закономірностей кінетики повного циклу поведінки в атмосфері продуктів горіння, які призводять до утворення кислотних рідких аерозолів, проведено оцінку ефективності вимивання таких продуктів горіння як NO, NO₂, SO₂ з атмосфери опадами, з урахуванням метеорологічних умов та особливостей пожежі. Отримані результати свідчать про низьку ефективність очищення

атмосфери від кислотних аерозолів атмосферними опадами, що призводить до значної зони забруднення та необхідності їхньої нейтралізації.

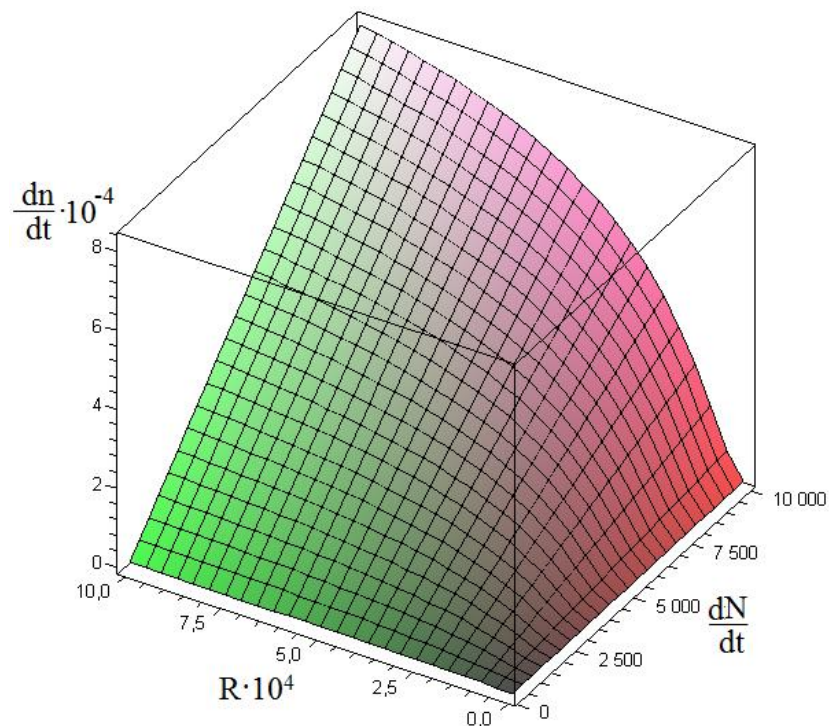


Рис. 3.4. Залежність інтенсивності вимивання аерозольних продуктів горіння ($\frac{dn}{dt}$, $r = 5$ мкм, $n_0 = 10^6$) від інтенсивності опадів (R , $\frac{dN}{dt}$)

Радіоактивні частки можуть накопичувати електричний заряд. Наявність у дисперсній частки електричного заряду може істотно інтенсифікувати процес сорбції радіонукліда краплями дощу.

Аналіз розчинності та гідрофобних властивостей радіоактивних часток дозволяє спрогнозувати поведження частки після її захоплення краплею дощу (рис. 3.5).

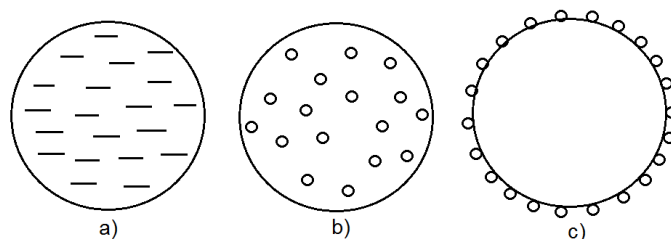


Рис. 3.5. Поглинання краплями дощу радіоактивних часток із різними поверхневими властивостями: а) розчинні радіоактивні речовини; б) гідрофільні

нерозчинні радіоактивні речовини; с) гідрофобні нерозчинні радіоактивні речовини

Розчинні частки рівномірно розчиняються по всьому об'єму краплі, змінюючи при цьому її фізико-хімічні властивості (а). Процес поглинання розчинних часток значно більш інтенсивний, ніж нерозчинних – за інших рівних умов. Дисоціація кристалів солей відбувається порівняно швидко, а відведення продуктів розчинної речовини від поверхні краплі в її об'єм визначається об'ємною дифузією гідратованих іонів, що через малі розміри часток, що дифундують, значно вище швидкості дифузії великих нерозчинних радіоактивних часток. Як відзначалося раніше, до розчинних радіоактивних часток відносяться рідкі мікрокраплі й рідкі кластери, що містять сконденсовані радіоактивні речовини. В атмосфері в якості рідкої краплі-носія виступає вода. Серед твердих розчинних радіоактивних часток основну частину становлять солі NaCl, MgCl₂, CaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ та інші, які надходять в атмосферу при випаровуванні морської води та ерозії ґрунту.

Нерозчинні гідрофільні частки проникають в об'єм краплі зі швидкістю, що відповідає їх ступеню гідрофільності (б). Об'ємна дифузія таких часток визначається коефіцієнтом поверхневого натягу на границі вода/нерозчинна радіоактивна частка. За рахунок більш низької швидкості проникнення вглиб краплі адсорбованих на її поверхні радіоактивних часток, інтенсивність захоплення таких часток буде меншою, ніж розчинних часток. Основну частину твердих радіоактивних часток, які поширюються на більші відстані, становлять мікрочастинки SiO₂ з конденсованими на поверхні парами радіоактивних речовин (¹³⁷Cs). До нерозчинних гідрофільних часток відносяться органічний пил, пилок, мікрочастинки рослинності. Гідрофільні властивості мають частки золи, які містять продукти горіння, що утворюються при пожежах. Частки золи являють собою комплекси з оксидів металів зі сферичною пористою структурою. Домінуючими компонентами комплексів золи є CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		78

Основну частину радіоактивних часток у ближній зоні до епіцентру викиду становлять нерозчинні гідрофобні частки, до яких відносяться графіт та хімічно інертні «гарячі частки». Нерозчинні гідрофобні частки накопичуються на поверхні краплі (с). За рахунок високого поверхневого натягу вони не проникають углиб краплі. У граничному випадку, коли вся поверхня краплі покривається твердими частками, такі краплі за поверхневими властивостями можна розглядати як тверді радіоактивні частки. Відповідно згодом вільна площа дощової краплі буде зменшуватися, знижуючи інтенсивність захоплення радіоактивних часток. Відповідно можна зазначити, що при інших однакових умовах, найбільша інтенсивність захоплення краплею радіоактивних часток буде в розчинних у воді часток, а найменша – у нерозчинних гідрофобних часток.

При розгляді процесу теплової коагуляції, крім фізико-хімічних властивостей взаємодіючих часток, необхідно враховувати їх взаємний електричний заряд. Природно, що визначальну роль буде відігравати полярність зарядів. Оскільки заряд краплі дощу в основному визначається зарядом абсорбованих радіоактивних часток, то в розглянутому нами випадку приймемо однойменний заряд взаємодіючих часток, що за рахунок кулонівських сил буде перешкоджати тепловій коагуляції (рис. 3.6). Взаємний заряд двох взаємодіючих часток визначається сумарною кількістю елементарних зарядів (n_e).

З аналізу проведених розрахунків можна зробити висновок, що наявність заряду істотна для дрібних часток та зі збільшенням розміру вплив заряду падає, що пов'язано із впливом розмірів часток на їх дифузійну активність. Зниження коефіцієнта теплової коагуляції з ростом розмірів радіоактивних часток пояснюється зниженням коефіцієнта дифузії. У більш дрібних часток швидкість теплової дифузії більша, а опір повітряному потоку меншим, що призводить до активної взаємодії часток.

За збільшення розміру радіоактивних часток вплив теплової дифузії падає, та при розмірах $r_{гр} > 1$ мкм нею можна знехтувати. У такому випадку напрямок та швидкість руху часток визначається тільки рухом повітряних мас та у локальному об'ємі атмосфери можна прийняти частку нерухомою. Інтенсивність

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		79

коагуляції залежить від розмірів дощових крапель, розмірів радіоактивних часток, їхньої концентрації та коефіцієнта захоплення. Розрахунок коефіцієнта захоплення проведемо з урахуванням наявності електричного заряду у взаємодіючих часток. Так само прийемо однойменний заряд дощової краплі та радіоактивної частки. Результати оцінних розрахунків ефективності захоплення представлені на рис. 3.7.

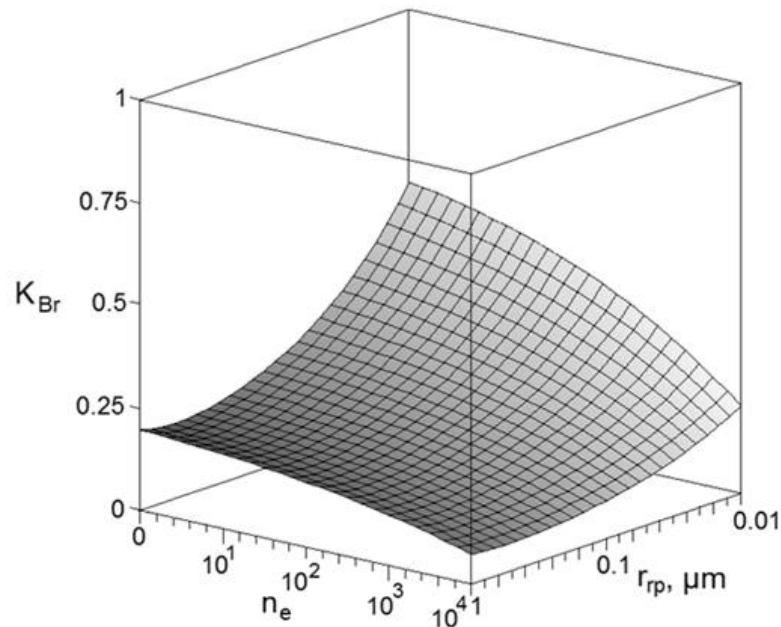


Рис. 3.6. Вплив взаємного заряду краплі дощу та радіоактивної частки (n_e) і розмірів радіоактивної частки ($r_{гр}$) на інтенсивність коагуляції (K_{Br}) при $r_d = 0,1$ мм, $K_n \rightarrow \infty$

На представленому рисунку видно, що ефективність захоплення часток при гравітаційній коагуляції зростає зі збільшенням розмірів радіоактивних часток. Це пов'язано з тим, що великі частки мають більші інерційні сили та не відштовхуються від падаючої краплі дощу обтікаючими повітряними потоками. Необхідно відзначити, що за рахунок інерційності часток вплив взаємного заряду до 10^4 елементарних зарядів суттєвий лише для дрібних часток. З ростом розміру радіоактивних часток вплив електростатичних сил падає, та для великих часток ($r_{гр} \approx 100$ мкм) впливом електростатичного заряду часток на інтенсивність гравітаційної коагуляції можна знехтувати.

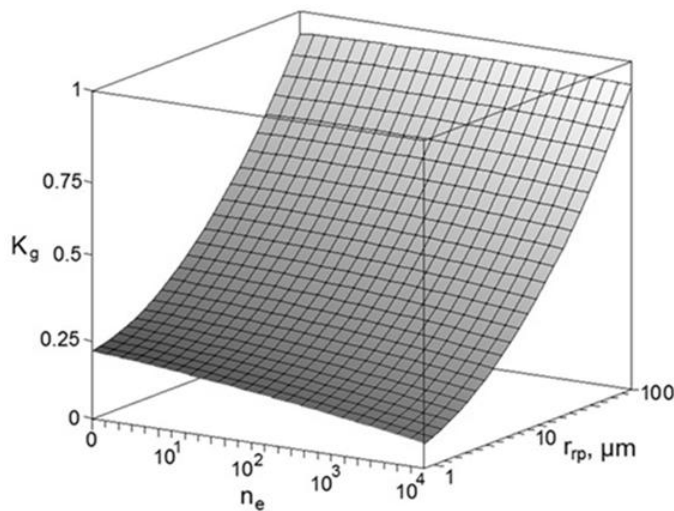


Рис. 3.7. Вплив загального заряду краплі дощу та радіоактивної частки (n_e) і розмірів радіоактивної частки (r_{gp}) на інтенсивність коагуляції при $r_d = 1$ мм, $K_n \rightarrow 0$

Якщо проаналізувати рис. 3.6 та 3.7, то видно, що найменша інтенсивність очищення атмосфери буде для радіоактивних часток з розміром у діапазонах 0,1–1,0 та 1,0–10,0 мкм відповідно. Це пов'язано з тим, що при таких розмірах теплова дифузія вже не чинить істотного впливу, опір повітря зростає, при цьому інерційних сил таких часток недостатньо для подолання омиваючого падаючу краплю дощу повітряного потоку. У зв'язку із цим частки таких розмірів обтікають дощову краплю, не контактуючи з нею. При цьому важливо відзначити, що саме в цьому діапазоні (0,1–10 мкм) перебуває основна маса радіоактивних часток, викинутих в атмосферу.

З урахуванням ефективності захоплення інтенсивність вимивання залежить від інтенсивності опадів, дисперсності аерозолю та його концентрації в повітрі, тому можна змоделювати інтенсивність вимивання аерозольних радіоактивних речовин (рис. 3.8).

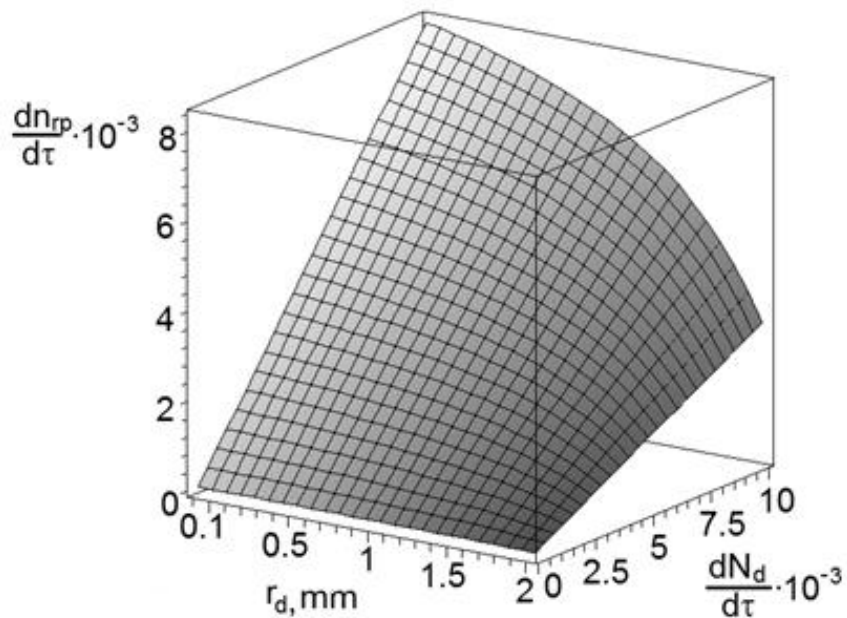


Рис. 3.8. Залежність інтенсивності вимивання аерозольних радіоактивних речовин ($\frac{dn_{гр}}{d\tau}$, $r_{гр} = 5$ мкм, $n_{гр}^0 = 10^6 \text{ m}^{-3}$) від інтенсивності опадів (r_d , $\frac{dN_d}{d\tau}$)

Графічна залежність (рис. 3.8) демонструє підвищення ефективності вимивання зі зростанням інтенсивності опадів. При цьому спостерігається особливість: інтенсивність вимивання збільшується зі зростанням дисперсності потоку за однакової інтенсивності опадів, що пояснюється збільшенням вільної поверхні краплі та меншою швидкістю обтікаючого повітряного потоку, що призводить до зменшення відштовхування радіоактивних часток, які перебувають на траєкторії польоту краплі.

3.4. Розробка математичної моделі осадження дисперсних небезпечних хімічних та радіоактивних речовин

Вирішуючи поставлену задачу, відмітимо, що осадження газоподібних небезпечних речовин атмосферними опадами описується залежністю (3.9):

$$\frac{dC_g}{d\tau} = V_{des} - V_{abs} \cdot$$

Як було розглянуто вище, швидкість зміни концентрації небезпечних речовин $\frac{dC_g}{dt}$ визначається різницею швидкостей десорбції газу V_{des} та абсорбції газу V_{abs} . Різниця цих швидкостей є керуючим впливом на осадження небезпечних газоподібних речовин та визначає процес ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру шляхом осадження небезпечних газоподібних речовин.

Як було описано вище, різниця швидкостей адсорбції та десорбції залежить від хімічних властивостей небезпечного газу (K_{chem}), метеорологічних умов протікання процесу осадження (K_{met}) та характеристик опадів, які, в свою чергу, визначаються способами штучного ініціювання опадів (K_{in}). Іншими словами, вплив на осадження небезпечних газоподібних речовин можна представити як функціональну залежність:

$$V_{des} - V_{abs} = f_1(K_{chem}, K_{met}, K_{in}). \quad (3.10)$$

Процес осадження небезпечних дисперсних речовин, що викидаються в атмосферу у наслідок надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, залежно від дисперсності часток описується рівняннями (3.9):

$$-\left(\frac{dC_p}{dt}\right) = K_{Br} C_p C_d \text{ або } -\left(\frac{dC_p}{dt}\right) = C_d \frac{\pi}{4} \int_0^R K_g \cdot (r_p + r_d)^2 \cdot V_d \cdot C_p dr_p.$$

Ці частки, як було описано вище, можуть потрапляти в атмосферу внаслідок масштабних природних або техногенних пожеж, або при аваріях на об'єктах атомної промисловості з викидом радіоактивного графіту та пилу. Їх концентрація в атмосфері C_p визначається як інтенсивністю викиду цих речовин, так і інтенсивністю їх осадження з атмосфери штучно ініційованими опадами.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		83

З представлених рівнянь видно, що керуючими параметрами, на які впливає процес штучного ініціювання опадів, є розмір крапель дощу (r_d) та його інтенсивність (C_d).

Поєднуючи рівняння (3.7), (3.8), (3.9) та (3.10) в одну систему, отримаємо математичну модель:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_g}{d\tau} &= V_{des} - V_{abs} \\ V_{des} - V_{abs} &= f_1(K_{chem}, K_{met}, K_{in}) \\ -\left(\frac{dC_p}{d\tau}\right) &= K_{Br} C_p C_d \quad \text{при } r_p \ll 0,1\text{мкм} \\ -\left(\frac{dC_p}{d\tau}\right) &= C_d \frac{\pi}{4} \int_0^R K_g \cdot (r_p + r_d)^2 \cdot V_d \cdot C_p dr_p \quad \text{при } r_p \gg 0,1\text{мкм} \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Отримана модель дозволяє визначити швидкість осадження газоподібних та дисперсних небезпечних речовин, що викидаються в атмосферу при надзвичайних ситуаціях природного та техногенного характеру.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Спеціальну обробку проводять у засобах індивідуального захисту і захисному одязі. Літом необхідно дотримуватися встановлених термінів роботи в захисному одязі, щоб не спричинити перегріву організму людини. Зимом під захисний одяг необхідно одягати теплі речі, а на голову підшоломник [40].

Працювати одній особі в приміщенні, де знаходиться забруднений одяг, заборонено.

Розстібати і знімати засоби індивідуального захисту, лягати і сидати на забруднені предмети або притулятися до них, їсти, пити, палити і відпочивати на робочих місцях заборонено.

Для відпочинку через кожну годину роботи під час дегазації і дезінфекції має проводитися зміна людей, які працюють у «брудній» половині.

Відкрите зберігання забрудненого одягу або його транспортування заборонено (забруднені речі необхідно класти в поліетиленові мішки).

Необхідно обережно поводитись із знезаражувальними речовинами і технікою, яка використовується для знезараження.

Активні речовини і розчини, що використовуються для спеціальної обробки, необхідно готувати лише у відповідному посуді і на спеціально відведених ділянках.

Використане ганчір'я та інші матеріали, які контактували із забрудненими предметами, знезаражують, а потім закопують у спеціально відведених для цього місцях.

Під час проведення дезактивації також необхідно [41]:

організувати дозиметричний контроль опромінення особового складу, який входить до обслуговувального розрахунку майданчика;

періодично перевіряти забрудненість одягу і приладів, які використовують під час дезактивації, та у разі потреби проводити їх дезактивацію;

організувати контроль за рівнем радіації на робочих майданчиках у літній період, періодично обмивати майданчик водою;

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		85

слідкувати, щоб водовідвідні канавки і водяні колодязі не переповнювалися; після закінчення робіт канави, колодязі закопати і всю заражену територію обгородити попереджувальним знаком.

У разі забруднення радіоактивними речовинами особовий склад знімає респіратори (протигази) після часткового санітарного оброблення і часткової дезактивації всіх поверхонь спеціального обладнання і техніки на незараженій місцевості.

У разі зараження небезпечними хімічними речовинами протигази знімають тільки після повної дегазації і санітарної обробки.

До робіт з ліквідації надзвичайних ситуацій та їх наслідків у зоні біологічного зараження допускаються тільки працівники, які не мають медичних протипоказань і скарг на погіршення стану здоров'я.

Встановити сигнали оповіщення про виникнення небезпеки (за необхідності) та проінструктувати особовий склад про дії у випадку подачі цих сигналів.

Організувати освітлення місць ведення оперативних дій з гасіння, ліквідації аварії та евакуації людей у нічний час.

Вжити заходи, що виключають переохолодження та обмороження особового складу під час гасіння за низьких температур.

Перед виїздом до місця пожежі або аварії з НХР екіпірувати особовий склад індивідуальними засобами захисту (особовий склад який проводить розвідку та працює у зоні зараження - костюмами Л-1 та АСП-Drager; водійський склад та інші особи, які не працюють у безпосередній близькості від зони зараження – костюмами Л-1 та загальновійськовими протигазами ГП-5 з захисними коробками марки «В») [42].

Отримати від адміністрації об'єкту письмовий допуск на гасіння пожежі у зараженій зоні.

Організувати гасіння пожежі мінімальною кількістю особового складу, захищеного індивідуальними засобами захисту.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		86

Роботу особового складу організувати у три зміни: перша – працює в зоні зараження, друга – знаходиться на межі зони зараження, третя – в резерві.

Вхід до зони хімічного забруднення повинен здійснюватися тільки через КПП.

Маршрут руху ланок і авто техніки не повинен проходити по розлитих НХР. Робота безпосередньо в місцях розлиття НХР не допускається, за винятком надзвичайної потреби (рятування людей, ліквідація витоків НХР тощо).

Під час проведення робіт у зоні хімічного забруднення необхідно організувати медичний контроль та спостереження за станом здоров'я особового складу: в перервах для відпочинку і після робочих змін необхідно проводити опитування про самопочуття, візуально контролювати зовнішній вигляд, у разі необхідності провести медичний огляд.

Під час роботи в зоні хімічного забруднення, враховуючи високі корозійні та токсичні властивості НХР, необхідно забезпечити постійне спостереження за засобами індивідуального захисту, приладами тощо.

Неушкоджені ємності з НХР по можливості евакуювати від місця пожежі, а якщо це неможливо – не допускати їх нагрівання створення водяної завіси або зрошенням, при цьому не допускати потрапляння води в середину ємностей з НХР, які можуть небезпечно реагувати з водою [41].

Заборонено прокладати рукавні лінії по розливах НХР, використовувати джерела водопостачання забрудненні НХР.

Відразу після виходу із зони хімічного забруднення слід провести дегазацію та (або) промити ізолювальний газохімічний костюм проточною водою.

Після проведення робіт у зоні хімічного забруднення особовий склад повинен пройти повну санітарну обробку.

Весь особовий склад, який брав участь у виконанні робіт у зоні хімічного забруднення або проводив роботи з санітарної обробки і дегазації, повинен пройти медичне обстеження, а в разі необхідності - лікування.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		87

Обладнання та інструменти, які перебували у контакті з НХР, слід негайно дегазувати нейтралізуючими розчинами, промити водою, витерти і продути стисненим повітрям.

Все обладнання, техніка та інструменти, які перебували у контакті з НХР, повинні пройти позачергову перевірку та у разі необхідності - технічне обслуговування та ремонт.

Необхідно пам'ятати, що багато НХР у вибуховому і пожежному відношенні небезпечні. Ось чому в залежності від типу НХР у ряді випадків категорично забороняється не тільки вистрілювати знаки огороження, але і їх забивати, так як це може привести до вибуху.

Як правило, на межах зон хімічного зараження з інтервалом 300-500 м виставляються хімічні пости спостереження, що призначені для контролю за змінами напрямку розповсюдження зараженого повітря і для контролю за змінами концентрації НХР.

При проведенні хімічної розвідки на території суб'єктів господарської діяльності необхідно враховувати, що рух повітряних мас між цехами (дільницями) може бути іншим від загального напрямку вітру. У зв'язку з цим для контролю за напрямком вітру на території об'єкту доцільно використовувати димові шашки і димові гранати з дотриманням вимог пожежної і вибухової безпеки.

Для забезпечення охорони праці співробітників ДСНС, які залучені для ліквідації НС та проведення розвідки в засобах захисту органів дихання (ЗІЗОД) встановлюється безпечний режим роботи [42].

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		88

РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНИХ ЗБИТКІВ ПРИ АВАРІЯХ З ВИКИДОМ НХР

При розробці будь-якого технічного рішення невід'ємним моментом доказу його актуальності (доцільності) є встановлення економічної доцільності його впровадження та використання. Для оцінки економічної ефективності використання запропонованої в роботі системи мінімізації наслідків НС для атмосфери проведено порівняльну оцінку екологічного збитку від масштабної пожежі з економічними витратами на використання запропонованих у роботі методів боротьби з таким забрудненням.

Як приклад масштабної пожежі обрано масштабну техногенну екологічну катастрофу, викликану загорянням нафтопродуктів та супутніми вибухами на нафтобазі біля с.м.т. Глеваха (безпосередньо біля с. Кобци) Васильківського району Київської області, що почалася 8 червня 2015 року. Внаслідок пожежі шість чоловік загинули та 15 постраждали.

Базуючись на офіційних звітах Міністерства екології та природних ресурсів України, оцінена кількість згорілого палива становить 3-4 тис. тонн.

Розрахунок збитку від забруднення атмосфери продуктами горіння проводився на основі Методики оцінки збитків від наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру. Слід зазначити, що розрахунок збитку проводився тільки від забруднення атмосферного повітря, тоді як тривале знаходження шкідливих речовин в атмосфері є основним чинником високих розмірів зони забруднення та, як наслідок, додаткових збитків від порушень сільськогосподарських угідь, збитку тваринництва, порушення рекреаційних зон, забруднення поверхневих і підземних вод та ін.

Згідно п. 10 розрахунок збитку від забруднень атмосферного повітря проводиться по наступній формулі:

$$A_{\phi} = \sum (M_i \cdot \Pi_i \cdot A_i \cdot K_T \cdot K_{zi}), \quad (5.1)$$

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		89

де A_{ϕ} – збиток від забруднення атмосферного повітря, гривень; M_i – маса i -ї забруднюючої речовини, що була викинута в повітря внаслідок НС, тонн; Π_i – базова ставка компенсації збитків у частках мінімальної заробітної плати за одну тону умовної забруднюючої речовини, гривень/тону; A_i – безрозмірний показник відносної небезпеки забруднюючої речовини; K_T – коефіцієнт урахування територіальних соціально-екологічних особливостей; K_{zi} – коефіцієнт забруднення атмосферного повітря в населеному пункті.

Спочатку необхідно встановити вид та кількість забруднюючої речовини, викинутої в атмосферу із продуктами горіння. У розділі 1 даної роботи наведено аналіз хімічного та масового складу продуктів горіння різних горючих речовин. Розрахункові результати середньої кількості отруйних речовин, що потрапили в атмосферу при пожежі на нафтобазі ТОВ «Битрембудматеріали», з розрахунку зазначеної кількості згорілих нафтопродуктів, наведені в таблиці 5.1.

Мінімальна зарплата часто змінюється, тому задамо значення на момент проведення розрахунків (листопад–травень 2016р.) – $\Pi_i = 1450$ грн.

Безрозмірний показник відносної небезпеки забруднюючої речовини розраховується по формулі:

$$A_i = \frac{1}{ГДК_i}, \quad (5.2)$$

де $ГДК_i$ – середньодобова гранично допустима концентрація (ГДК) i -ї забруднюючої речовини, $мг/м^3$. Дані наведені в таблиці 5.1.

Коефіцієнт, що враховує територіальні соціально–екологічні особливості (K_T), залежить від чисельності жителів населеного пункту, його народногосподарського значення та розраховується по наступній формулі:

$$K_T = K_{нас.} \cdot K_{\phi}, \quad (5.3)$$

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		90

де $K_{\text{нас.}}$ – коефіцієнт, що залежить від чисельності жителів населеного пункту та визначається по табл. 5.2.; $K_{\text{ф}}$ – коефіцієнт, що враховує народногосподарське значення населеного пункту та визначається по табл. 5.3.

Таблиця 5.1

Оцінена кількість забруднюючих атмосферу речовин при пожежі на нафтобазі ТОВ «Битрембудматеріали»

Небезпечна речовина	Оцінена вага продуктів горіння, тонн	Середньодобова ГДК [48], мг/м ³
Оксид вуглецю (CO)	3320	3
Діоксид азоту (NO ₂)	220	0,04
Оксид азоту (NO)	152	0,06
Дигідросульфід (H ₂ S)	11	0,008
Оксиди сірки (SO _x)	152	0,05–0,1
Тетраетилсвінець (Pb(C ₂ H ₅) ₄)	2	0,005
Синильна кислота (HCN)	11	0,01
Формальдегід (HCHO)	9	0,003
Органічні кислоти (R-COOH)	140	0,02 – 0,14
Сажа (C)	280	0,05
Зола	200	0,02

Оскільки зона забруднення продуктами горіння досягала м. Києва, то для розрахунків приймемо $K_{\text{нас.}}=1,80$, а $K_{\text{ф}}=1,25$. Таким чином, по формулі (5.2): $K_{\text{т}}=1,80 \cdot 1,25=2,25$.

Таблиця 5.2

Значення коефіцієнтів, що залежать від чисельності жителів населеного пункту

Чисельність населення, тис. чол.	$K_{\text{нас.}}$
До 100	1,00
100,1–250	1,20
250,1–500	1,35
500,1–1000	1,55
більше 1000	1,80

Згідно у випадку, коли середньорічна концентрація забруднюючих речовин по даним прямих інструментальних вимірів на стаціонарних постах за попередній рік не перевищувала ГДК, коефіцієнт забруднення атмосферного повітря в населеному пункті ($K_{\text{зі}}$) приймається рівним 1.

Значення коефіцієнтів, що враховують народногосподарське значення населеного пункту

Тип населеного пункту	К _ф .
I. Організаційно-господарські та культурно-побутові центри місцевого значення з перевагою аграрно-промислових функцій (районні центри, міста, селища районного підпорядкування) і села	1,00
II. Багатофункціональні центри, центри з перевагою промислових і транспортних функцій (обласні центри, міста обласного підпорядкування, великі промислові та транспортні вузли)	1,25
III. Центри з переважно рекреаційними функціями	1,65

Таким чином, підставивши чисельні значення, одержимо:

$$A_{\phi} = (3320 \cdot 0,33 + 220 \cdot 25 + 152 \cdot 16,7 + 11 \cdot 125 + 152 \cdot 20 + 2 \cdot 200 + 11 \cdot 100 + 9 \cdot 333,3 + 140 \cdot 50 + 280 \cdot 20 + 200 \cdot 50) \cdot 1450 \cdot 2,25 \cdot 1 \approx 132,6 \text{ млн грн.}$$

Отриманий збиток від забруднення атмосфери необхідно порівняти з витратами на очищення зони забруднення запропонованими в роботі методами штучного опадоутворення. Відповідно до звітів ДСНС зона забруднення під час пожежі становила близько 600 км². Тому при розрахунках будемо орієнтуватися на ці значення області забруднення як на найгірший варіант розвитку подій.

Спочатку необхідно визначити кількісні параметри опадів, здатні забезпечити екологічну безпеку в зоні забруднення. Як показано в розділі 3 даної роботи, найменшу швидкість осадження серед забруднюючих реагентів мають газоподібні речовини. Серед газоподібних продуктів горіння рідких вуглеводнів найменшу інтенсивність вимивання опадами має діоксид азоту (NO₂). Згідно з цим час осадження NO₂, з концентрацією, рівною ГДК, залежно від інтенсивності опадів, лежить у межах 20–50 хв. Як активний реагент пропонується використати розроблену та запатентовану сполуку ПС-4-61, а, крім ефективних опадоутворюючих властивостей, має функцію нейтралізації кислотності атмосферного середовища.

Згідно багатьох експериментальних та теоретичних даних мінімальна витрата кристалоутворюючих реагентів подібного класу становить порядку

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		92

0,3-1,2 г/км². Однак у практиці штучного ініціювання опадів рекомендується використовувати 3-5 кратний запас реагенту. Обираючи найгірший варіант, визначимо, що для повного впливу на хмару над зоною забруднення необхідно 3600 м реагенту. При виборі ринкової вартості піропатронів подібного класу будемо орієнтуватися на дані фірми-виробника «ЛЮЗА». Маса реагенту в піропатроні становить 67 м, відповідно необхідно використати 54 піропатрони вартістю 930 грн кожний. Відповідно витрати на піропатрони становлять 50220 грн. Вартість години польоту літака типу АН-26 становить порядку 25000 грн. Це основні витрати, також можна врахувати додаткові витрати на роботу експертів по локалізації забруднення, моніторингу зони забруднення (який проводиться в кожному разі) та ін., що додатково становить близько 10000 грн. У такий спосіб приблизна оцінка загальних витрат на забезпечення екологічної безпеки нижньої атмосфери в зоні техногенної пожежі становить:

$$B \approx 50220 + 25000 + 10000 \approx 85 \text{ тис. грн.}$$

У результаті порівняльного аналізу одержуємо, що витрати на забезпечення екологічної безпеки на 3 порядки нижче екологічного збитку від забруднення нижньої атмосфери. Крім того, слід зазначити, що використання запропонованої системи забезпечення екологічної безпеки в перші години масштабної пожежі дозволить не допустити таких великих масштабів забруднення. Використання як засобу доставки реагенту в зону впливу БПЛА приведе до істотного зниження вартості літаковильотів. У цих умовах матеріальні витрати на очищення атмосфери можна істотно знизити.

Таким чином, проведено розрахунок економічного ефекту від впровадження розробленої системи ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду в атмосферу небезпечних речовин, на прикладі пожежі на нафтобазі ТОВ «Битрембудматеріали», який показав зменшення збитків на 2 порядки.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		93

ВИСНОВОК

Аналіз існуючих систем та принципів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом в атмосферу небезпечних речовин показує, що передові держави світу, такі як США, держави Європейської співдружності та Китай, використовують багатофункціональні системи моніторингу для прогнозу та попередження цих надзвичайних ситуацій. В державах СНД ведеться розвиток систем в цьому напрямку. В арсеналі цих держав є системи штучного ініціювання опадів різного призначення, які можуть бути використані для ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій.

Особливості надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом в атмосферу небезпечних речовин, які відбуваються в Україні, показують, що одним з перспективних напрямів вирішення цієї проблеми є розробка нових організаційно-технічних методів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду в атмосферу небезпечних газоподібних та дисперсних речовин, шляхом штучного ініціювання опадів, які, з одного боку, повинні приводити до осадження хімічних та радіоактивних небезпечних речовин з атмосфери, а з іншого – дозволяти локалізувати осередки природних та техногенних катастроф, що супроводжуються інтенсивним горінням.

На базі математичної моделі осадження штучно ініційованими атмосферними опадами газоподібних та дисперсних небезпечних хімічних та радіоактивних речовин, що викидаються в атмосферу внаслідок надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, розроблено організаційно-технічний метод ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру шляхом осадження з атмосфери небезпечних газоподібних та дисперсних речовин. Він призначений для ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, що призводять до викиду в атмосферу газоподібних та дисперсних небезпечних хімічних та

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		94

радіоактивних речовин. Його використання передбачає виконання п'яти процедур, а саме: отримання керівником ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій необхідного комплексу моніторингової інформації; розрахунок часу вільного поширення зони ураження у атмосфері; визначення розмірів прогнозованої зони атмосферного ураження; проведення оцінки належності площі НС області допустимих рішень; залучення сил та засобів для ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій.

На основі розроблених організаційно-технічних методів ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру запропонована нова комплексна система ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру з викидом в атмосферу небезпечних речовин. До складу розробленої системи включені три підсистеми – підсистема моніторингу, підсистема підтримки управлінського рішення та підсистема виконання управлінського рішення.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		95

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Кодекс цивільного захисту України від 2 жовтня 2012 року № 5403-VI // Голос України. – 2012.– листопад (№ 220 (5470)).
2. Соботович Э.В., Довгий С.А., Лысенко О.Б. Экологическая энциклопедия: [в 5 т.]. Киев: Логос, Т. 3. 2012. 970 с.
3. Небел Б. Наука об окружающей среде М.: Наука, 1993. 386 с.
4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
5. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999. 271 с.
6. Бримблекумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
7. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А., Максимова И.Н. Химия загрязняющих веществ и экология. М.: Издательство «Палеотип», 2005. 240 с.
8. Ларин И. К. Химия ночной тропосферы. I. Процессы с участием окислов азота. Экологическая химия. 2011. № 20(3). С. 155 - 162.
9. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmos. Environ. 2000. № 34. pp. 2063–2101.
10. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. Гидрометеиздат. 1983. 224 с.
11. Pepin T. J. Observations of stratospheric aerosols from the Apollo-Soyuz test project (A.S.T.P.), in Proceedings of the Symposium on Radiation in the Atmosphere, ed by H.-J. Bolle, IAMAP Radiation Symposium; Garmisch-Partenkirchen, West Germany. 1976. pp. 151–152.
12. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М., Химия, 1991. 144 с.
13. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы, туманы. Л.: Химия, 1972. 426 с.
14. Хорват Л. Кислотный дождь. М.: Стройиздат. 1990. 81 с.
15. Богатырева Н.А., Богатырева Н.А., Лесненко Е.И. Химия Земли и

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		96

екологія. М.: МГУ. 1997. 204 с.

16. Houser C.A., Nickling W.G. The emission and vertical flux of particulate matter < 10 microns from a disturbed clay-crust surface. *Sedimentology*. 2001. № 48(2). С. 255–268.

17. Thibodeaux L.J. Mackay D. *Chemical Mass Transport in the Environment*. CRC Press., 2010. 631 с.

18. Barndorff-Nielsen O.E., Willetts B.B. *Aeolian Grain Transport 1: Mechanics*. Springer Science & Business Media. 2012. 183 с.

19. Lewis E.R., Schwartz S.E. *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models*. Geophysical Monograph Series, Washington. 2004. Vol. 152. 413 p.

20. Brennan W.J., Schultz P.A. *Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts*. U.S. Climate Change Science Program Synthesis and Assessment Product. 2009. 128 p.

21. Chin M., Ginoux P., Kinne S. Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sunphotometer measurements. *J. Atmos. Sci.* 2002. № 59. pp. 461–483.

22. Ивлев Л.С., Довгальок Ю.А. *Физика атмосферных аэрозольных систем*. СПб.: НИИХ СПбГУ. 1999. 194с.

23. Стан довкілля в Україні. Інформаційно-аналітичний огляд. URL: <http://www.ecobank.org.ua/GovSystem/EnvironmentState/Reviews/Pages/default.aspx> (дата звернення: 05.10.2018).

24. Витрищак С.В., Санина Е.В., Сичанова Е.В. и др. Анализ загрязнения атмосферного воздуха крупных промышленных городов и его влияние на уровень заболеваемости детей и подростков. *Український журнал клінічної та лабораторної медицини*. Луганск, 2010. Т.5, №4. С 167–172.

25. Исаева Л.К. *Экология пожаров, техногенных и природных катастроф*. М.: Академия ГПС МВД России, 2000. 301 с.

26. Тимонин А.С. *Инженерно-экологический справочник*. Калуга, 2003. 971 с.

27. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		97

у 2013 році. URL: http://www.mns.gov.ua/content/annual_report_2013.html (дата звернення: 05.10.2018).

28. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2012 році. URL: http://www.mns.gov.ua/content/annual_report_2012.html (дата звернення: 05.10.2018).

29. Абдурахманов М.И., Барішпольц В.А., Манилов В.Л., Пірумов В.С. Основы национальной безопасности. М.: Друза, 1998. 327 с.

30. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб., Химиздат, 2001. 352 с.

31. NAOPEX — Nighttime Aerosol/Oxidant Plume Experiment URL: http://www.atmos.anl.gov/ACP/2003AS_Ppresentations/ZaveriASP03.pdf (Last accessed: 05.10.2018).

32. PROPHET 2001 — Program for Research on Oxidants: Photochemistry, Emissions, and Transport. URL: http://ams.confex.com/ams/annual2002/techprogram/paper_31302.htm (Last accessed: 05.10.2018).

33. Transport and chemical transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe URL: http://www.helmholtz-muenchen.de/eurotrac/what_is/old-sp.htm (Last accessed: 05.10.2018).

34. Sommariva R., Pilling M.J., Bloss W.J. et al. Nighttime radical chemistry during the NAMBLEX campaign. Chem. Phys. 2007. № 7. pp. 587–598.

35. Ladstatter-Weissenmayer A., Heland J., Kormann R. Transport and build-up of tropospheric trace gases during the MINOS campaign: Comparison of GOME, in situ aircraft measurements and MATCH-MPIC-data. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2003. № 3. pp. 3051–3094.

36. Emmerson K.M., Carslaw N. Night-time radical chemistry during the TORCH campaign. Atmos. Environ. 2009. № 43. pp. 3220 - 3226.

37. CHEMATA 2.0. URL: <http://www.chemata.com> (Last accessed: 05.10.2018).

38. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. J. Geophys. Res. 1997. № 102. pp. 25847-25879.

39. Carslaw N., Jacoba P.J., Pilling M. J. Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		98

the marine boundary layer 2. Mechanism reduction and uncertainty analysis. J. Geophys. Res. 1999. № 104. pp. 30257-30273.

40. Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. Atmospheric Environment. 2007. № 41. pp. 200 – 240.

41. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). ДСП 201-97. Діє від 1997-07-09. Наказ Міністерства охорони здоров'я України № 201. 43 с.

42. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. ГОСТ 17.2.3.01-86. Действует от 1987-01-01. Постановление Государственного комитета СССР по стандартам от 10 ноября 1986 г. № 3359. 4 с.

43. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов. Вредных веществ промышленными предприятиями. ГОСТ 17.2.3.02-78. Действует от 1980-01-01. Постановление Государственного комитета СССР по стандартам от 24 августа 1978 г. № 2329. 15 с.

44. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха. СанПиН 2.1.6.575-96. Действует от 1996-01-11. Постановление Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 года № 48. 21с.

45. The National Ambient Air Quality Standard (NAAQS). The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Dec. 14, 2012. 43 p.

					НУЦЗУ.2.18-138. СХ та ХТ РПЗ - 06	Лист
Изм	Лист	Подп.	№ докум	Дата		99