Федеральное Государственное Унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт " Кристалл"

Утверждаю

Генеральный директор,

кандидат технических наук

член-корреспондент РА РАН

Е.В.Колганов

"20" 07 2005 г.

Методические указания

по определению количественного состава вредных продуктов образующихся при взрыве и горении

Первый заместитель
Генерального директора,
канд.техн.наук **В.П.Ильин**

Директор по науке,
доктор химических наук, профессор,
академик РА РАН **С.П.Смирнов**

Начальник рецептурно-
технологического отдела ***В.Г.Кожевников***

Начальник лаборатории физики
быстропротекающих процессов,
кандидат технических наук **А.С.Смирнов**

Дзержинск 2005 год

gost.e-ecolog.ru

Определение состава продуктов взрыва, в том числе состава ядовитых газов, образующихся при разложении различных ВВ в разных условиях, весьма необходимо, так как оно позволяет судить о полноте взрыва, с одной стороны, и о степени загазованности в результате проведения взрывных работ и работ по утилизации ВВ— с другой.

Известны многие методики определения количественного состава газов, образующихся при взрыве ВВ: взрывание в бомбах Апина, Бихеля или Долгова в вакууме путем детонации свободно подвешенного заряда, взрывание в тех же бомбах заряда ВВ, окруженного песком или мелкоизмельченной породой и др. В работах [1-5] описана процедура определения состава ПВ при подрыве заряда в бомбе объемом 5-10 л или в камере объемом 1500 л. Суть эксперимента заключается в определении состава продуктов взрыва заряда ВВ помещенного в толстостенный сосуд, из которого удаляется воздух (либо вакуумированием, либо вытеснением инертным газом).

Есть разница в номенклатуре определяемых ПВ. Наиболее полные данные приводятся в [1,4,5]. Чаще всего в литературе можно встретить данные о количественном составе следующих продуктов взрыва - CO, CO_2, C, H_2O, H_2, O_2, N_2, вносящих наибольший вклад в энергосодержание ПВ.

Проблема газовой вредности при проведении работ в промышленных условиях, а также при проведении массовых испытаний на полигонах - одна из главных причин интереса к составу ПВ.

Исследователи Naval Weapons Center Джонсон, Эриксон и др. определяли ПВ 1.5 кг зарядов ТНТ и некоторых других штатных ВВ ВМФ США. Опыты проводились в воздушной атмосфере и при подкачке азота в камере размерами 4.4×3.3×2.7 м. Газовые пробы отбирались на газовом хроматографе и масс-спектрометре [6,7].

Авторы приводят экспериментальные данные в сравнении с рассчитанными по уравнению состояния. В пределах точности методов анализа такие продукты взрыва, как NH_3, C_3H_6, C_3H_8, HCN не были обнаружены. Реально обнаружен только CO. То же касается и полициклических углеводородов [6]: большинство ожидаемых продуктов взрыва обнаружены не были. Авторы делают вывод, что и при взрыве в воздушной атмосфере, и в атмосфере азота продукты взрыва не представляют опасности ни для здоровья людей, ни для окружающей среды.

Для определения количества ядовитых газов Росси Б.Д. и Усачев В.А. предлагают следующий метод [7]: заряд ВВ помещают в блок горной породы, для которой эти ВВ предназначены. Блоки имеют кубическую форму с ребром 15-20 см, по центральной оси блока просверлен канал диаметром 3,6 см и глубиной 10 см. ВВ в количестве 20 г, помещенное в блок, испытывается в бомбе Долгова объемом 50 л. Взрывание производят в воздушной среде при атмосферном давлении. Содержание окислов азота и угарного газа определяют химическими методами. Определенные таким образом концентрации суммируют с учетом того, что окислы азота более токсичны [8, 9]:

$$Y = X_{CO} + 6.5X_{NO2}$$

Y – суммарная газовая вредность;

X_{CO} – концентрация угарного газа;

X_{NO2} – концентрация окислов азота.

Андреев К.К. и Беляев А.Ф. [10] в качестве множителя приводят цифру 10.

Таким образом по результатам рассмотрения четырех вариантов исследования состава ПВ:

1. Заряд, помещенный в оболочку, подрывают в инертной среде;
2. Заряд без оболочки подрывают в инертной среде;
3. Заряд без оболочки подрывают в реагирующей среде;
4. Заряд, помещенный в оболочку, подрывают в реагирующей среде – можно заключить:

-исследования по определению состава ПВ заряда без оболочки в воздушной атмосфере, описанный в работах Джонсона, Эриксона [20,21] продемонстрировали практически полное выгорание в кислороде воздуха ядовитых продуктов взрыва - HCN, CH_4 и NH_3, обнаруженных Фольком при взрыве в атмосфере инертного газа. К таким же выводам приводят и результаты работ Росси Б.Д. и Усачева В.А., в которых взрыв заряда осуществлялся в блоках горных пород в воздушной атмосфере.

-вышеперечисленными исследованиями установлено, что количество ядовитых газов, образующихся при взрывных работах в горных выработках, зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: химический состав ВВ, физико-химические свойства ВВ, оболочка патронов, горногеологическая характеристика пересекаемых пород. Показано, что ядовитые газы представлены в основном окисью углерода и окислами азота (последние в основном обусловлены применением аммиачноселитренных ВВ) и количество их зависит

в том числе от условий взрывания, способа взрывания и т. п.

Из литературы известно, что окисление углерода протекает в две стадии. Сначала он окисляется до окиси углерода, а затем до двуокиси. Атом углерода относительно легко вступает во взаимодействие с кислородом, образуя окись углерода. Перевод окиси углерода в активное состояние требует затраты большой энергии (60—80 ккал). Поэтому при детонации ВВ в разных условиях образуется разное количество ядовитых газов.

Рассматривая горную породу как оболочку вокруг заряда, необходимо отметить, что физико-механические свойства ее очень разнообразны. Поэтому чем прочнее и плотнее порода, тем выше давление в шпуре при детонации ВВ и тем сильнее окисляется горючая оболочка заряда. В слабых и пористых породах и рудах давление в шпуре при детонации ВВ будет ниже вследствие увеличения объема его за счет пластических деформаций и проникновения части продуктов взрыва в трещины и поры.

Как уже говорилось появление ощутимых количеств окислов азота связано с применением аммиачноселитренных ВВ, т.е. в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов имеет высокий кислородный коэффициент. Напротив появление окиси углерода в первую очередь связано с дефицитом кислорода в системе. В первом приближении можно считать, что между кислородсодержащими соединениями углерода и азота, образующимися при ведении взрывных работ, существует подвижное равновесие, которое перемещается в ту или иную сторону, в зависимости от физико-механических свойств среды, окружающей заряд.

$$NO + C \leftrightarrows CO + 0{,}5\ N_2;$$

$$CO + NO \leftrightarrows CO_2 + 0{,}5\ N_2.$$

Результаты исследований газообразования при проведении горных выработок в разных горногеологических условиях показывают, что с возрастанием крепости пород в продуктах взрыва увеличивается количество кислородных соединений углерода и уменьшаются кислородные соединения азота. Однако, при взрывании крепких, но сильнотрещиноватых пород эта закономерность нарушается и образуется больше двуокиси азота и меньше кислородных соединений углерода, чем при взрывании нетрещиноватых пород той же крепости.

При разработке расчетного метода мы в первую очередь рассматривали зависимость количества вредных газов от химического состава ВВ. Из имеющихся данных

по влиянию на состав ПВ полноты детонации ВВ, характеристик заряда, гранулометрического состава, а также для горных разработок крепости и химический состава окружающих заряд горных пород мы выбирали данные с наибольшим содержанием вредных веществ. Такой подход позволяет учесть количество вредных выбросов при наименее благоприятном развитии процесса.

Для составления основного опорного ряда были рассмотрены собственные экспериментальные данные по составу продуктов взрыва, а также данные Пепекина В.И. и сотрудников, Фолька Ф. и сотрудников, Орнелласа Д.Л. и сотрудников, Джонсона Дж., Эриксона Э., Росси Б.Д. и Усачева В.А.. Анализ данных показал, что количество окиси углерода, образующейся при взрыве ВВ в вакууме или инертном газе приблизительно в 4 раза больше количества, определяемого при подрыве ВВ в воздушной атмосфере, что объясняется догоранием окиси в кислороде воздуха. Количество окислов азота определенное для насыпных безоболочечных зарядов в воздушной атмосфере больше, чем для прессованных зарядов в инертной атмосфере, что объясняется незавершенностью процесса разложения (в первую очередь селитры) для малоплотных грубодисперсных ВВ. Учитывая целевую направленность использования метода расчета в качестве основного опорного ряда мы использовали данные по составу продуктов взрыва для опытов в атмосфере воздуха. Вид зависимости количества продуктов взрыва от химического состава исходного ВВ был отработан на данных Пепекина В.И., Фолька Ф., Орнелласа Д.Л., как наиболее представительных по ширине охвата различных ВВ и ВС, а затем величина конкретных значений была скорректирована с учетом данных Росси Б.Д. и Усачева В.А., Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И., Джонсона Дж., Эриксона Э. и др. для условий подрыва в воздушной атмосфере.

1 Расчет количества вредных газов, образующихся при взрыве

Для расчета количества ядовитых газов, образующихся при взрыве в воздушной атмосфере при нормальных условиях, нами разработаны нижеприведенные формулы:

$$X_{NO2} = K_1 \times (O \times N)^{0,316} \times \alpha^{2,42}, \text{ л/кг} \quad (2)$$

$$X_{CO} = K_2 \times C^{1,77} \times (H / C)^{0,086} \times O^{-0,887} \times \rho^{-0,547}, \text{ л/кг} \quad (3)$$

$$X_C = 0,0125 \times C^{1,70} \times (H / C)^{0,253} \times \alpha^{-1,918} \times \rho^{1,364}, \text{ г-моль/кг}, \quad (4)$$

где O – содержание кислорода в исходном ВВ [г-ат/кг];

N – содержание азота в исходном ВВ [г-ат/кг];

C – содержание углерода в исходном ВВ [г-ат/кг];

H – содержание водорода в исходном ВВ [г-ат/кг];

α – коэффициент избытка кислорода ($\alpha = O / (C \times 2 + H/2)$;

ρ – плотность образца ВВ [г/см^3];

K_1 – коэффициент, используемый при расчете X_{NO2} для учета влияния однородности смеси на степень завершенности взрывчатого превращения; для эмульсионных ВВ $K_1 = 0,1$, для крупнодисперсных $K_1 = 1$;

K_2 – коэффициент, используемый при расчете X_{CO} для учета влияния детонационной способности смеси на степень завершенности взрывчатого превращения; для бризантных ВВ типа тротила и гексогена $K_2 = 1,5$, для смесей, содержащих до 80 % аммиачной селитры и др. неорганических окислителей, в т.ч. эмульсионных ВВ, $K_2 = 4,5$, для смесей, содержащих более 80 % аммиачной селитры (и др. неорг. окислителей) $K_2 = 13$.

В качестве тестового примера рассмотрим расчет газовой вредности для ряда широко используемых ВВ:

1. граммонит 79/21

$$X_{NO2} = (35,15 \times 22,51)^{0,316} \times 1,004^{2,42} = 8,31 \text{ л/кг}$$

$$X_{CO} = 4,5 \times 6,47^{1,77} \times (44,10 / 6,47)^{0,086} \times 22,51^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 5,84 \text{ л/кг};$$

$$X_C = 0,0125 \times 6.47^{1,70} \times (44.1/6.47)^{0,253} \times 1.004^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 0.549 \text{ г-моль/кг} = 6.59 \text{ г/кг}$$

2. граммонит 50/50 :

$X_{NO2} = (31,.94 \times 19,09)^{0,316} \times 0,654^{2,42} = 2,71$ л/кг

$X_{CO} = 4,5 \times 15,40^{1,77} \times (35,99 / 15,40)^{0,086} \times 31,94^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 26,92$ л/кг;

$X_C = 0,0125 \times 15.4^{1,70} \times (35.99/15.4)^{0,253} \times 0.654^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 1.843$ г-моль/кг=22.11 г/кг

3. тротил:

$X_{NO2} = (26.41 \times 13.20)^{0,316} \times 0.364^{2,42} = 0,55$ л/кг

$X_{CO} = 1,5 \times 30.81^{1,77} \times (22.01 / 30.81)^{0,086} \times 26.41^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 32,7$л/кг;

$X_C = 0.0125 \times 30.81^{1,70} \times (22.01/6.47)^{0,253} \times 0.364^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 30.83$ г-моль/кг =369.96 г/кг

4. игданит

$X_{NO2} = (35.41 \times 23.61)^{0,316} \times 1.001^{2,42} = 8,4$ л/кг

$X_{CO} = 13 \times 3.92^{1,77} \times (55.06 / 3.92)^{0,086} \times 35.41^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 7,3$ л/кг;

$X_C = 0,0125 \times 3.92^{1,70} \times (55.06/3.92)^{0,253} \times 1.001^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 0.283$ г-моль/кг = 3.39 г/кг

5. гранулит УП

$X_{NO2} = (34.85 \times 23.23)^{0,316} \times 0.953^{2,42} = 7,4$ л/кг

$X_{CO} = 13 \times 5.40^{1,77} \times (51.46/ 5.40)^{0,086} \times 34.85^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 12,7$ л/кг;

$X_C = 0,0125 \times 5.4^{1,70} \times (51.46/5.40)^{0,253} \times 0.953^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 0.486$ г-моль/кг = 5.83 г/кг

6. поремит

$X_{NO2} = 0,1 \times (38.32 \times 23.23)^{0,316} \times 1.075^{2,42} = 0,9$ л/кг

$X_{CO} = 4,5 \times 3.56^{1,77} \times (56.98 / 3.56)^{0,086} \times 38.32^{-0,887} \times 1,1^{-0,547} = 5,85$ л/кг;

$X_C = 0,0125 \times 3.56^{1,70} \times (56.98/3.56)^{0,253} \times 1.075^{-1,918} \times 1.1^{1,364} = 0.216$ г-моль/кг = 2.60 г/кг

Расчетные данные по составу продуктов взрыва (ПВ) хорошо согласуются с полученными в других полигонных и лабораторных исследованиях, что позволяет использовать их для оценки вредности ПВ при производстве взрывных работ, в том числе и для других типов ВВ.

2 Расчет количества вредных газов, образующихся при горении ВВ

При расчете состава продуктов горения мы опирались на справочные данные о равновесных концентрациях газов при температурах порядка 10^3 К и атмосферном давлении. Как известно, при температурах такого порядка окислы азота из азота и кислорода не образуются. Поэтому, в качестве основного возможного механизма образования окислов азота мы рассматривали неполный распад молекулы ВВ с образованием окислов из нитрогрупп. Для расчета равновесных концентраций окислов X_{NO2}, мы брали полное содержание кислорода и азота в молекуле исходного ВВ. Такой подход дает цифру максимально возможного количества окислов X_{NO2}. Расчет содержания угарного газа и сажи осуществлялся по справочным данным о равновесных концентрациях углекислого газа, угарного газа X_{CO} и аморфного углерода X_C. Поскольку очень сложно количественно оценить участие кислорода воздуха в догорании продуктов разложения ВВ для конкретных условий сгорания отправными величинами в расчете являлись содержание кислорода, водорода и углерода в молекуле исходного ВВ. Участие кислорода воздуха приводит к догоранию угарного газа, а значит к снижению количества вредных выбросов, следовательн,о наше приближение является наиболее жестким.

Таким образом, для расчета количества вредных продуктов горения предлагаются следующие формулы (г-моль/кг):

$$X_{NO2} = (0{,}5 \times N)^{0,5} \times (0{,}5 \times O)^{0,5} \times 10^{-4,1}; \quad (5)$$

$$X_{CO} = -0{,}5345 + (0{,}2672 + O - H/2)^{0,5}, \quad (6)$$

$$X_C = C - O/2 + H/4 - X_{CO}/2, \quad (7)$$

где O – содержание кислорода в исходном ВВ [г-ат/кг];

N – содержание азота в исходном ВВ [г-ат/кг];

C – содержание углерода в исходном ВВ [г-ат/кг];

H – содержание водорода в исходном ВВ [г-ат/кг]

Результаты типового расчета приведены в размерности г·моль/кг ВВ и могут быть пересчитаны в л/кг ВВ, если результат умножать на объем моля, и в г/кг ВВ (g_{NO2}, g_{CO}, g_C), если результат умножать на массу моля.

В качестве тестового примера рассмотрим расчет газовой вредности для ряда широко используемых ВВ:

1. ТНТ $X_{NO2} = (0,5 \times 13,2)^{0,5} \times (0,5 \times 26,4)^{0,5} \times 10^{-4,1} = 0,00074$ г·моль/кг ВВ

$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + 26,4 - 22,01/2)^{0,5} = 3,36$ г·моль/кг ВВ

$X_C = 30,8 - 26,4/2 + 22,01/4 - X_{CO}/2 = 21,42$ г·моль/кг ВВ

2.Гексоген $X_{NO2} = (0,5 \times 27,01)^{0,5} \times (0,5 \times 27,01)^{0,5} \times 10^{-4,1} = 0,00107$ г·моль/кг ВВ

$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + 27,01 - 27,01/2)^{0,5} = 3,18$ г·моль/кг ВВ

$X_C = 13,5 - 27,01/2 + 27,01/4 - X_{CO}/2 = 5,16$ г·моль/кг ВВ

3.ТЭН $X_{NO2} = (0,5 \times 12,7)^{0,5} \times (0,5 \times 38)^{0,5} \times 10^{-4,1} = 0,00087$ г·моль/кг ВВ

$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + 38 - 25,31/2)^{0,5} = 4,526$ г·моль/кг ВВ

$X_C = 15,81 - 38/2 + 25,31/4 - X_{CO}/2 = 0,87$ г·моль/кг ВВ

4.А-IX-1 $X_{NO2} = (0,5 \times 25,7)^{0,5} \times (0,5 \times 25,7)^{0,5} \times 10^{-4,1} = 0,00102$ г·моль/кг ВВ

$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + 25,7 - 32,8/2)^{0,5} = 2,56$ г·моль/кг ВВ

$X_C = 16,4 - 25,7/2 + 32,79/4 - X_{CO}/2 = 10,47$ г·моль/кг ВВ

5. Граммонит50\50 $X_{NO2} = (0,5 \times 19,1)^{0,5} \times (0,5 \times 31,9)^{0,5} \times 10^{-4,1} = 0,00098$ г·моль/кг ВВ

$X_{CO} = -0,5345 + (0,2672 + 31,9 - 35,99/2)^{0,5} = 3,23$ г·моль/кг ВВ

$X_C = 15,4 - 31,9/2 + 35,99/4 - X_{CO}/2 = 6,83$ г·моль/кг ВВ

3 Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ, образующихся при взрыве и горении ВВ

Таблица 1

Наименование	Диоксид азота		Оксид углерода		Углерод
	г/кг	л/кг	г/кг	л/кг	г/кг
1 Подрыв ВВ					
Граммонит 79/21	17.07	8.31	7.30	5.84	6.59
Граммонит 50/50	5.57	2.71	33.65	26.92	22.11
Тротил	1.13	0.55	40.88	32.7	369.9
Поремит	1.85	0.90	7.31	5.85	2.60
Гранулит УП	15.2	7.40	15.88	12.7	5.83
Игданит	17.25	8.40	9.13	7.30	3.39
Тэн	9.94	4.84	11.70	9.36	28.21
2 Сжигание ВВ					
Тротил	0.0340	0.0166	94.08	75.26	257.04
Гексоген	0.0492	0.0240	89.04	71.23	61.92
Тэн	0.0400	0.0195	126.73	101.38	10.44
А-IX-I	0.0469	0.0228	71.68	57.34	125.64
Граммонит 50/50	0.0451	0.0220	90.44	72.35	81.96

Удельный выброс вредного вещества (j) в процессах подрыва и сжигания многокомпонентных смесей взрывчатых веществ gj (г/кг) находят суммированием произведений удельных выбросов продуктов от отдельных компонентов (gj_i) на их массовую долю в смеси (a_i):

$$g_j = \sum g_{j\,i} \times a_i, \qquad (8)$$

Мощность выброса (Gj) (г/с) и валовый выброс Mj (т/год) определяется как произведение удельного выброса gj (г/кг) на количество взрывчатого вещества Bmax (кг/с) или B (т/год), подлежащего испытанию или сжиганию:

$$Gj = gj \times B_{max} \qquad (9)$$

$$Mj = gj \times B \times 10^{-3} \qquad (10)$$

4 Расчет количества вредных веществ, образующихся при горении вспомогательных материалов

В качестве вспомогательных материалов в отходах ВВ присутствуют бумага, текстиль и др., являющиеся основными компонентами твердых бытовых отходов (ТБО. Определение выхода продуктов их сгорания_рассчитывают по формулам определения продуктов сгорания ТБО для мусоросжигательных заводов с учетом теплотехнических характеристик отходов и особенностей сжигания на открытой площадке /11, 12/.

Данные по элементному составу и теплотехническим характеристикам отдельных компонентов ТБО приведены в таблице 2 /11/.

Таблица 2 Элементный состав и удельная низшая теплота сгорания отдельных компонентов ТБО

Компонент отходов	Элементный состав, %							Низшая теплота сгорания, МДж/кг
	C	H	O	N	S	Зола, $A_з$	Влажность, W	
Бумага	27.7	3.7	28.3	0.16	0.14	15	25	9.49
Пищевые отходы	12.6	1.8	8.0	0.95	0.15	4.5	72	3.43
Текстиль	40.5	4.8	33.8	0.1	-	0.8	20	14.46
Древесина	40.4	4.9	23.2	3.4	0.1	8.0	20	15.72
Отсев	13.9	1.9	14.1	-	0.1	50.0	20	4.60
Пластмасса	55.1	7.6	17.5	0.9	0.3	10.6	8	23.37
Зола	25.2	0.45	0.7	-	0.45	63.2	10	8.65
Кожа, резина,	65.0	5.0	12.6	0.2	0.6	11.6	5	25.79
Прочее	47.0	5.3	27.7	0.1	0.2	11.7	8	18.14
Стекло	-	-	-	-	-	100	-	-

4.1 Выброс летучей золы в атмосферу, определяют по формулам:

- максимально разовый выброс, г/с:

$$G_з = 10^3 \times B_{max} \times a_{ун} (A_з + q_4 \times Q_н/224)/100, \quad (11)$$

- валовый выброс, т/год:

$M_з = B \times a_{ун} (A_з + q_4 \times Q_н/224)/100,$ (12)

где B_{max} – количество сжигаемых отходов, кг/с,

B – количество сжигаемых отходов, т/год,

$a_{ун}$ – доля твердых частиц, уносимых с дымовыми газами; для условий сжигания на открытой площадке в соответствии с /12/ составляет 0.009;

$A_з$ – содержание золы в материале, % масс.;

q_4 – потери с механическим недожогом, % масс. q_4 составляет 5 – 6 % масс;

$Q_н$ – низшая теплота сгорания материала, МДж/кг; при отсутствии литературных данных $Q_н$ может быть рассчитана по уравнению Менделеева, кДж/кг:

$Q_н = 4.187 \times \{81\ C + 300\ H - 26\ (O - S) - 6\ (9\ H + W)\},$ (13)

где C H, O, S, W – содержание соответствующего элемента и влаги в рабочей массе отхода или материала, % масс.

4.2 Выброс окислов серы в пересчете на SO_2 вычисляют по формулам:

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_{SO2} = 2 \times 10^3 \times B_{max} \times (1 - ή)\ S/100,$ (14)

- валовый выброс, т/год:

$M_{SO2} = 2 \times B \times (1 - ή)\ S/100,$ (15),

где ή – доля окислов серы, связываемых летучей золой, для ТБО равна 0.3.

4.3 Выброс окислов азота вычисляют по следующим формулам:

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_{NO2} = B_{max} \times Q_н \times K_{NO2} (1 - q_4/100) \times 10^{-3},$ (16),

- валовый выброс, т/год:

$M_{NO2} = B \times Q_н \times K_{NO2} \times (1 - q_4/100),$ (17),

где K_{NO2} – количество окислов, образующихся на 1 ГДж тепла, кг/ГДж:

$K_{NO2} = 0.16 \times e^{0\ 012 \times Д\ ном},$ (18)

где $Д_{ном}$ – величина, эквивалентная номинальной паропроизводительности, т/ч:

$Д_{ном} = B \times Q / Э_п$, (19)

здесь $Э_п$ – энтальпия пара при температуре 150°С; $Э_п$ = 2800 МДж/т пара /20/.

4.4 Выброс оксида углерода вычисляют по формулам:

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_{CO} = B_{max} \times g_{CO}$, (20),

- валовый выброс, т/год:

$M_{CO} = B \times g_{CO}$, (21)

где g_{CO} – количество СО, образующегося при сгорании 1 кг отхода, г/кг; определяется путем решения системы уравнений баланса углерода, водорода и кислорода в уравнении реакции горения с учетом данных по выбросу вредных веществ в атмосферу при горении ТБО на полигоне /12/, согласно которым коэффициент расхода кислорода на окисление углерода (α) составляет примерно 97 % от теоретического:

$n_o = (2\, n_c + 0.5\, n_н) \times \alpha$

$n_{co} + n_{co2} = n_c$

$n_{co} + 2\, n_{co2} = n_o - 0.5\, n_н$

где n_o , n_c ,$n_н$ – число г-атомов соответствующих элементов в расчете на 1 кг отхода;

пco , nco_2 - число г-молей соответствующих продуктов горения в расчете на 1 кг отхода.

$g_{CO} = 0.01\,(2C/12 + 0.5\,H) \times (1 - \alpha) \times 28 \times 10^3$ (22)

4.5 Выход летучих продуктов сгорания из отхода рассматриваемого состава находят суммированием выходов летучих продуктов из отдельных компонентов отхода:

$G_j = \sum G_{j\,i} \times a_i$ (23),

$M_j = \sum M_{j\,i} \times a_i$ (24),

где a_i - массовая доля i-го компонента в смеси.

5 Примеры расчета выбросов вредных веществ, образующихся при подрыве ВВ и сжигании отходов ВВ

Пример 1 Определить мощность выброса (г/с) и валовый выброс вредных веществ (т/год), образующихся при подрыве тротила. Максимальное количество тротила за одну операцию – 24 кг, общее количество – 280 кг/год. Продолжительность операции – менее 1 с; согласно /13, п.23,

примечание 2/ для быстро протекающих процессов (продолжительностью менее 20 мин) значение максимально разового выброса относят к 20-минутному периоду осреднения.

Проведение расчета:

Выброс вредного вещества (j) в атмосферу определяется по формулам (9), (10) с использованием значений удельных выбросов (g_j) при подрыве (табл.1):

$G_j = g_j \times B_{max}$

$M_j = g_j \times B \times 10^{-3}$

где B_{max} – максимальное количество тротила, подлежащее подрыву, кг/с;

B - количество тротила, подлежащее подрыву, т/год.

Выброс диоксида азота:

G_{NO2} = 1.13 г/кг х (24/1200) кг/с = 0.0226 г/с,

где 1200 – продолжительность максимально разового выброса, равная 1200 с.

M_{NO2}= 1.13 г/кг х 0.280 т/год х 10^{-3} = 0.00032 т/год,

Выброс оксида углерода:

G_{CO} = 40.88 г/кг х (24/1200) кг/с = 0.8176 г/с;

M_{CO}= 40.88 г/кг х 0.280 т/год х 10^{-3} = 0.01145 т/год.

Выброс углерода (сажи):

G_C = 369.98 г/кг х (24/1200) кг/с = 7.3996 г/с;

M_C= 369.98 г/кг х 0.280 т/год х 10^{-3} = 0.10359 т/год

Пример 2 По условиям примера 1 определить мощность выброса (г/с) и валовый выброс вредных веществ (т/год), образующихся при подрыве смеси ВВ, содержащей тротила - 88 % масс. и тэна - 12 % масс.

Проведение расчета:

Выброс вредного вещества (j) в атмосферу определяется по формулам (9), (10) с использованием значений удельных выбросов, рассчитанных по формуле /7/:

$g_j = \sum g_{j\,i} \times a_i$,

где $g_{j\,i}$ - удельный выброс вредного вещества от отдельных компонентов (табл.1);

a_i - массовая доля компонента в смеси.

$g_{NO2} = g_{NO2\ тнт} \times a_{тнт} + g_{NO2\ тэн} \times a_{тэн} = 1.13 \times 0.88 + 9.94 \times 0.12 = 2.187$ г/кг;

$g_{CO} = g_{CO\ тнт} \times a_{тнт} + g_{CO\ тэн} \times a_{тэн} = 40.88 \times 0.88 + 11.70 \times 0.12 = 37.378$ г/кг;

$g_C = g_{C\ тнт} \times a_{тнт} + g_{C\ тэн} \times a_{тэн} = 369.98 \times 0.88 + 28.21 \times 0.12 = 328.97$ г/кг.

Выброс диоксида азота:

$G_{NO2} = 2.187$ г/кг х (24/1200) кг/с = 0.04374 г/с,

$M_{NO2} = 2.187$ г/кг х 0.280 т/год х $10^{-3} = 0.00061$ т/год,

Выброс оксида углерода:

$G_{CO} = 37.378$ г/кг х (24/1200) кг/с = 0.74756 г/с;

$M_{CO} = 37.378$ г/кг х 0.280 т/год х $10^{-3} = 0.01046$ т/год.

Выброс углерода (сажи):

$G_C = 328.97$ г/кг х (24/1200) кг/с = 6.5794 г/с;

$M_C = 328.97$ г/кг х 0.280 т/год х $10^{-3} = 0.09211$ т/год

Пример 3 Определить мощность выброса (г/с) и валовый выброс вредных веществ (т/год), образующихся при сжигании отходов тротила. Максимальное количество отхода, сжигаемого за одну операцию – 2 дорожки по 30 кг, общее количество отхода, сжигаемого за одну операцию – 60 кг; продолжительность одной операции – 1 ч. Количество отхода тротила, уничтожаемого путем сжигания за год – 3 т.

Проведение расчета:

Выброс вредного вещества (j) в атмосферу определяется по формулам (9), (10) с использованием значений удельных выбросов (g_j) при сжигании (табл.1):

$Gj = gj \times B_{max}$

$Mj = gj \times B \times 10^{-3}$

где B_{max} – максимальное количество отхода тротила, подлежащее сжиганию, кг/с;

B – общее количество отхода тротила, подлежащее сжиганию, т/год.

Выброс диоксида азота:

$G_{NO2} = 0.034$ г/кг х (60/3600) кг/с = 0.00057 г/с,

где 3600 – продолжительность операции сжигания, с.

M_{NO2}= 0.034 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.00010 т/год,

Выброс оксида углерода:

G_{CO} = 94.08 г/кг х (60/3600) кг/с = 1.568 г/с;

M_{CO}= 94.08 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.28224 т/год.

Выброс углерода (сажи):

G_C = 257.04 г/кг х (60/3600) кг/с = 4.284 г/с;

M_C= 257.04 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.77112 т/год

Пример 4 По условиям примера 3 определить мощность выброса (г/с) и валовый выброс вредных веществ (т/год), образующихся при сжигании смеси ВВ, содержащей тротила - 88 % масс., тэна - 12 % масс.

Проведение расчета:

Выброс вредного вещества (j) в атмосферу при сжигании отхода ВВ определяется по формулам (9), (10) с использованием значений удельных выбросов, рассчитанных по формуле (8):

$g_j = \sum g_{j\,i} \times a_i$

где $g_{j\,i}$ - удельный выброс вредного вещества от отдельных компонентов (i) (табл.1);

a_i - массовая доля i-го компонента в смеси.

$g_{NO2} = g_{NO2\ тнт} \times a_{тнт} + g_{NO2\ тэн} \times a_{тэн}$ = 0.034 х 0.88 + 0.040 х 0.12 = 0.035 г/кг;

$g_{CO} = g_{CO\ тнт} \times a_{тнт} + g_{CO\ тэн} \times a_{тэн}$ = 94.08 х 0.88 + 126.73 х 0.12 = 98.00 г/кг;

$g_C = g_{C\ тнт} \times a_{тнт} + g_{C\ тэн} \times a_{тэн}$ = 257.04 х 0.88 + 10.44 х 0.12 = 227.45 г/кг.

Выброс диоксида азота:

G_{NO2} = 0.035 г/кг х (60/3600) кг/с = 0.00058 г/с,

M_{NO2}= 0.035 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.00010 т/год,

Выброс оксида углерода:

G_{CO} = 98.00 г/кг х (60/3600) кг/с = 1.63333 г/с;

M_{CO}= 98.00 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.29400 т/год.

Выброс углерода (сажи):

G_C = 227.45 г/кг х (60/3600) кг/с = 3.79083 г/с;

M_C= 227.45 г/кг х 3 т/год х 10^{-3} = 0.68235 т/год

Пример 5 Определить мощность выброса (г/с) и валовый выброс вредных веществ (т/год), образующихся при сжигании бумажных мешков из-под тротила. Состав отхода: бумага – 97 % масс., тротил - 3 % масс. Максимальное количество отхода, сжигаемого за одну операцию – 500 кг, продолжительность операции – 4 ч. Количество отхода, уничтожаемого за год – 10 т.

Проведение расчета:

Выброс вредного вещества в атмосферу при сжигании отхода ВВ определяется как сумма выбросов этого вещества при сжигании бумаги и тротила, содержащихся в отходе, по формулам (23), (24).

$G_j = \sum G_{j\,i} \times a_i$,

$M_j = \sum M_{j\,i} \times a_i$

Элементный состав и теплотехничекие характеристики бумаги (компонент 1) приняты по табл.2:

C – 27.7 %, H – 3.7 %, O – 28.3 %, N – 0.16 %, S – 0.14 %, $A_з$ – 15 %, W – 25 %,

$Q_н$ – 9.49 МДж/кг.

5.1 Выброс летучей золы в атмосферу

- Максимально разовый выброс при сгорании бумаги, г/с:

$G_{з\,1} = 10^3 \times B_{max} \times a_{ун} (A_з + q_4 \times Q_н/224)/100 = 10^3 \times (500/4 \times 3600) \times 0.009 (15 + 5 \times 9.49/224)/100 = 10^3 \times 0.0347 \times 0.009 (15 + 0.21)/100 = 0.0475$ г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_{з\,1} = B \times a_{ун} (A_з + q_4 \times Q_н/224)/100 = 10 \times 0.009 (15 + 0.21)/100 = 0.0137$ т/год

где B_{max} – количество сжигаемых отходов, кг/с;

B – количество сжигаемых отходов, т/год,

$a_{ун}$ – доля твердых частиц, уносимых с дымовыми газами; для условий сжигания на открытой площадке в соответствии с /12/ составляет 0.009;

$A_з$ – содержание золы в материале, 15 % масс.;

q_4 – потери с механическим недожогом, q_4 = 5 % масс;

$Q_н$ – низшая теплота сгорания материала, $Q_н$ = 9.49 МДж/кг.

При сгорании тротила (компонент 2) в качестве летучей золы образуется сажа в количестве 257.04 г/кг (табл.1):

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_{з\,2} =. g_C \times B_{max} = 257.04 \times 500/(4 \times 3600) = 257.04 \times 0.0347 = 8.9193$ г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_{з\,2} = g_C$ x B x 10^{-3} = 257.04 x 10 x 10^{-3} = 2.5704 т/год.

При сгорании бумажных мешков из-под тротила количество летучей золы составляет:

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_з$ = = 0.0475 x 0.97 + 8.9193 x 0.03 = 0.0461 + 0.2676 = 0.3137 г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_з$ = 0.0137 x 0.97 + 2.5704 x 0.03 = 0.0133 + 0.0771 = 0.0904 т/год,

где 0.97 и 0.03– массовая доля бумаги и тротила в отходе, соответственно.

5.2 Выброс окислов серы

Окислы серы образуются только при сгорании бумаги:

- максимально разовый выброс, г/с:

G_{SO2} = 2 x 10^3 x B_{max} x (1 - ή) S/100 x 0.97 = 2 x 10^3 x 0.0347 x (1 – 0.3) 0.14/100 x 0.97 = 0.06597 г/с

- валовый выброс, т/год:

M_{SO2} = 2 x B x (1 - ή) S/100 x 0.97 = 2 x 10 x (1 – 0.3) 0.14/100 x 0.97 = 0.0190 т/год,

где ή – доля окислов серы, связываемых летучей золой, ή = 0.3.

5.3 Выброс окислов азота

- Максимально разовый выброс при сгорании бумаги, г/с:

$G_{NO2\ 1} = B_{max}$ x $Q_н$ x K_{NO2} (1 - q_4/100) = 0.0347 x 9.49 x K_{NO2} (1 - 5/100) = 0.0347 x 9.49 x 0.1608 x 0.95 =0.0347 x 1.45 = 0.0503 г/с;

где K_{NO2} – количество окислов, образующихся на 1 ГДж тепла, кг/ГДж:

$K_{NO2} = 0.16$ x $e^{0.012 \text{ x } Д_{ном}} = 0.16$ x $e^{0.012 \text{ x } 0.424}$ = 0.1608 кг/ГДж,

где $Д_{ном}$ – величина, эквивалентная номинальной паропроизводительности, т/ч:

Д ном = $B^{\cdot}$ x $Q_н$ / $Э_п$ = (500 / 4) x (9.49 / 2800) = 125 x 0.0034 = 0.424 т/ч

здесь $Э_п$ – энтальпия пара при температуре 150°С; $Э_п$ = 2800 МДж/т пара /20/,

$B^{\cdot}$ – количество отхода, сжигаемого в час.

- валовый выброс, т/год:

$M_{NO2\ 1} = B \times Q_н \times K_{NO2} (1 - q_4/100) \times 10^{-3} = 10 \times 1.45 \times 10^{-3} = 0.0145$ т/год

При сгорании тротила оксиды азота образуются в количестве 0.034 г/кг (табл.1):

- максимально разовый выброс при сгорании тротила, г/с:

$G_{NO2\ 2} =. g_{NO2} \times B_{max} = 0.034 \times 0.0347 = 0.00118$ г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_{NO2\ 2} = g_{NO2} \times B \times 10^{-3} = 0.034 \times 10 \times 10^{-3} = 0.00034$ т/год.

При сгорании бумажных мешков из-под тротила количество окислов азота составляет:

- максимально разовый выброс, г/с:

$G_{NO2} = = 0.0503 \times 0.97 + 0.00118 \times 0.03 = 0.04879 + 0.00004 = 0.04883$ г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_{NO2} = 0.0145 \times 0.97 + 0.00034 \times 0.03 = 0.01406 + 0.00001 = 0.01407$ т/год

5.4 Выброс оксида углерода

- Максимально разовый выброс при сгорании бумаги, г/с:

$G_{CO\ 1} = B_{max} \times g_{CO} = 0.0347 \times 54.3 = 3.5512$ г/с;

$g_{CO} = 0.01 (2C/12 + 0.5 H) \times (1 - \alpha) \times 28 \times 10^3 = 0.01 [(2 \times 27.7/12) + 0.5 \times 3.7] \times$

$\times (1 - 0.97) \times 28 \times 10^3 = 0.01 \times (4.616 + 1.85) \times 0.03 \times 28 \times 10^3 = 54.3$ г/кг

- валовый выброс, т/год:

$M_{CO1} = 10^{-3} B \times g_{CO} = 10^{-3} \times 10 \times 54.3 = 0.543$ т/год

При сгорании тротила оксид углерода образуются в количестве 94.08 г/кг (табл.1):

- максимально разовый выброс при сгорании тротила, г/с:

$G_{CO\ 2} =. g_{CO} \times B_{max} = 94.08 \times 0.0347 = 3.2646$ г/с;

- валовый выброс, т/год:

$M_{CO\ 2} = g_{CO} \times B \times 10^{-3} = 94.08 \times 10 \times 10^{-3} = 0.948$ т/год.

При сгорании бумажных мешков из-под тротила количество оксида углерода составляет:

- максимально разовый выброс, г/с:

G_{CO} = 3.5512 x 0.97 + 3.2646 x 0.03 = 3.4447 + 0.0979 = 3.5426 г/с;

- валовый выброс, т/год:

M_{CO} = 0.543 x 0.97 + 0.948 x 0.03 = 0.5267 + 0.0284 = 0.5551 т/год

Список литературы

1. Ornellas D.L. The Heat and Products of Detonation in a Calorimeter of C,N,O, H,N,O, C,H,N,F, $C_aH_bN_cO_d$ & $C_aH_bN_cO_dSi$ Explosives. // Combustion & Flame. –1974. -№ 23. –p.37.

2. Ornellas D.L. // J.Phys.Chem. –1968. - № 72. – p.2390.

3. Ornellas D.L., Carpenter J.H., Gunn S.R. // Rev. Sci. Instrum. –1966. - № 11. – p.92.

4.Volk F. Analis of Reaction Products of Propellants & High Explosives.// Procceding of the NATO ASI on Chemistry & Physics of the Molecular Processes in Energetics Materials. 1989. – Altavilla, Milicia, Sicily, Italy. – p.511.

5. Volk F., Bathelt H., Schedlbauer F., Wagner J. Detonation Products of Insensitive Cast High Explosives.// Eighth Symposium on Detonation/ 1985. v.1.- Albuqerque Conventional Center, Albuqerque, New Mexico, USA. – p.577.

6.Johnson J.H., Erickson E.D. et al. Products from Detonation of Trinitrotoluene & some other Navy Explosives in Air & Nitrogen. 1 Low-molecular-weight Gases.// J. of Hazardous Materials. 1988. - № 2, v.18. –p.145.

6.Johnson J.H., Erickson E.D. et al. Products from Detonation of Trinitrotoluene & some other Navy Explosives in Air & Nitrogen. 2 Polycyclic aromatic hydrocarbons..// J. of Hazardous Materials. 1988. - № 2, v.18. –p.161.

7. Росси Б.Д., Усачев В.А. Определение количества ядовитых газов при взрывчатом превращении ВВ в лабораторных условиях: сб.Взрывное дело. –М:Недра. –1970. 68/25. – с.64

8.Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М:Недра. 1973. – с.320.

9.Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах . –М: Недра. –1980. – с.424.

10. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. –М: ГНТИ ОБОРОНГИЗ. 1960. – с.384.

11 Санитарная очистка и уборка населенных мест: Справочник/ А.Н.Мирный, Н.Ф.Абрамов, Д.н.Беньямовский и др.; Под ред.А.Н.Мирного.- 2-е изд перераб. и доп.-М.: Стройиздат, 1990

12 Временные рекомендации по расчету выбросов вредных веществ в атмосферу в результате сгорания на полигонах твердых бытовых отходов и размера предъявляемого иска за загрязнение атмосферного воздуха. Министерство экологии и природных ресурсов РФ, 1992

13 Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86, Госкомгидромет, 1987

14 Павлов. Романков, Носков. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии

gost.e-ecolog.ru