



УДК 621.593
ГРНТИ 61.31.49

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И ОЧИСТКА ВОЗДУХА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ В МОБИЛЬНЫХ ГАЗОДОБЫВАЮЩИХ СТАНЦИЯХ

*И.Н. НАЗАРЕНКО, кандидат химических наук, доцент
ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)
А.В. ХОРВАТ
ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)
А.С. ВИКУЛИН
ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)*

Рассмотрен ряд проблем обеспечения безопасного функционирования мобильных газодобывающих станций. Показана роль аэрозолей горения, особенно с аэродинамическими диаметрами от 0,1 до 2,5 мкм, как одной из причин неконтролируемого загрязнения аппаратуры опасными компонентами и требующая дополнительных мер по тонкой фильтрации в процессе воздухоподготовки. Отмечена необходимость контроля наличия слоев твердой фазы в ходе рабочей компании.

Ключевые слова: воздух, воздухоразделительная установка, безопасность, углеводороды, аэрозоли горения, блок комплексной очистки.

CONTROL OF COMPOSITION AND CLEANING OF AIR FOR SEPARATION IN MOBILE GAS-DRIVING STATIONS

*I.N. NAZARENKO, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor
MESC AF «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)
A.V. HORVAT
MESC AF «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)
A.S. VIKULIN
MESC AF «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)*

A number of problems of ensuring the safe operation of mobile gas stations are considered. The role of combustion aerosols, especially with aerodynamic diameters from 0.1 to 2.5 μm , is shown as one of the causes of uncontrolled contamination of equipment with hazardous components and requiring additional measures for fine filtration during air preparation. The need to control the presence of solid phase layers during a working company is noted.

Keywords: air, air separation plant, safety, hydrocarbons, combustion aerosols, complex cleaning unit.

Введение. Для автономного обеспечения боевых авиационных комплексов газообразными и жидкими компонентами воздуха (кислород, азот) применяются кислородазотдобывающие станции. Это воздухоразделительные установки (ВРУ) высокого давления и малой мощности [1].

Получение технических газов (кислорода, азота и др.) путем разделения атмосферного воздуха методом низкотемпературной ректификации неизбежно приводит к накоплению внутри аппаратуры различных примесей и загрязнений, содержащихся в воздухе. Накапливающиеся вещества при характерных температурах перегонки кубовой жидкости 90–100 К могут как находится в растворе, так и образовывать отдельную фазу (твердую или жидкую). Опыт показывает, что главным фактором, мешающим нормальному функционированию аппаратуры, является



ся накопление твердой фазы. При превышении предела растворимости мелкокристаллические и аморфизированные (стеклообразные) твердые частицы могут появляться в кубовой жидкости и осаждаться на внутренних поверхностях ректификационных колонн, теплообменных аппаратов, вспомогательных устройств и арматуры.

Последствия этого негативного явления весьма разнообразны: от снижения общей производительности воздуходелительных установок и до полной остановки технологического процесса, если происходит нарушение нормального тепло- и массообмена. Кроме того, возможно механическое разрушение трубчатых элементов конструкций за счет явлений намораживания. Самым редким, но и самым опасным по возможным последствиям, является взрыв горючей твердой фазы, контактирующей с жидким или газообразным кислородом [2]. Такие взрывы наиболее вероятны на теплоотдающих поверхностях конденсаторов-испарителей [3, 4]. Минимальное значение толщины слоя углеводородов, при которой возможно распространение горения на внутренних поверхностях ВРУ, составляет по разным оценкам 30–50 мкм [2, 5].

Актуальность. Следствием образования и накопления инородных фаз является то, что продолжительность рабочей компании определяется не общим ресурсом технологического оборудования (наработка на отказ или плановая замена отдельных узлов), а обнаружением ряда опасных примесей в жидких продуктах, имеющих концентрацию выше допустимой. Но даже если ни одна из предельно допустимых концентраций (ПДК) не превышена, любая ВРУ в профилактических целях через определенный промежуток времени подлежит остановке и отогреву. Для крупных промышленных установок низкого давления максимальная продолжительность рабочей компании составляет обычно 1–2 года. Для мобильных кислородазотдобывающих станций высокого давления этот промежуток существенно меньше – всего 20 суток [1]. Основной причиной такого регламента является отсутствие информации о наличии инородных частиц в кубовой жидкости или слоев твердой фазы, а также их химического состава. Для контроля наличия осадков на определенных участках внутренних поверхностей было предложено использовать электроемкостные датчики [6, 7].

Примеси, отрицательно влияющие на функционирование ВРУ. Все компоненты воздуха, поступающего ВРУ, можно разделить по степени дисперсности на молекулы, аэрозольные частицы и частицы пыли (таблица 1).

В таблице 2 приведены температуры плавления и растворимость в жидком кислороде [3–5, 8] наиболее распространенных примесей, содержащихся как в природном воздухе, так и в воздухе промышленных зон [9].

Простейший углеводород метан CH_4 существенно выделяется среди остальных компонентов воздуха. Метан – самая крупномасштабная органическая примесь земного воздуха, на его долю приходится более половины органического углерода атмосферы. При этом средняя концентрация метана в воздухе на Земле неуклонно увеличивается: за период 1984–2014 гг. с 1,65 до 1,83 млн⁻¹ [9, 10]. В городском воздухе, особенно в промышленных зонах органическая составляющая может быть на несколько порядков выше и метан также часто является доминирующим органическим компонентом [3, 4].

В тоже время, из всех горючих газов, присутствующих в воздухе, метан – самый безопасный для криогенного разделения (если не получают криптоновый концентрат), так как обладает аномально большой растворимостью как в жидком воздухе, так и в жидком кислороде (таблица 2) и не выделяется в виде отдельной фазы из раствора. За счет относительно высокого давления паров, большая часть CH_4 при перегонке уходит из колонны совместно с азотом. Аналогичным образом ведет себя второй представитель гомологического ряда предельных углеводородов – этан C_2H_6 .



Таблица 1 – Примеси, отрицательно влияющие на функционирование ВРУ

Степень дисперсности	Тип примеси или загрязнения	Компоненты
Молекулы, характерный диаметр частиц $\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} мкм	1. Молекулы, способные к окислению кислородом в газообразном и/или жидком виде	а) все предельные, непредельные, ароматические углеводороды C_xH_y , кроме CH_4 ; б) их кислород-, азот-, серосодержащие производные углеводородов; в) сероуглерод CS_2 и др.
	2. Молекулы более активных окислителей, чем молекулярный кислород O_2	а) озон O_3 ; б) органические перекисные соединения; в) оксиды азота NO , NO_2 и др.
	3. Молекулы веществ, вызывающих химическую коррозию внутренних поверхностей аппаратуры или разрушающие цеолиты блока комплексной очистки	а) кислотные оксиды сильных кислот (SO_2 и др.); б) летучие кислоты (HCl и др.); в) аммиак NH_3
	4. Молекулы негорючих веществ, осаждающиеся на металлических поверхностях при низких температурах, ухудшающие теплообмен и массоперенос газов – так называемые засоряющие или блокирующие вещества (в англоязычной литературе <i>plugging contaminants</i> , «закупоривающие» загрязнения)	а) вода H_2O ; б) углекислый газ CO_2 ; в) закись азота N_2O С кислородом не взаимодействуют, имеют высокие температуры плавления и очень малую летучесть при 90-100К. Очень плохо растворимы в жидком кислороде и жидком воздухе.
Аэрозоли, характерный диаметр частиц $\sim 10^{-2}$ – 10^2 мкм	5. Аэрозольные частицы, способные к окислению кислородом	Как правило, продукты неполного сгорания растительности, жидкого и твердого углеводородного топлива: а) мелкодисперсный элементарный углерод ЭУ (черная сажа или <i>black carbon BC</i>); б) так называемый органический углерод ОУ (<i>organic carbon OC</i>)

Таблица 2 – Температуры плавления и растворимость некоторых примесей в жидком кислороде

Примесь	Температура плавления, К (при $1,013 \cdot 10^5$ Па)	Растворимость в жидком кислороде при 90К, мольные доли
<i>предельные углеводороды</i>		
Метан CH_4	91,0	0,98
Этан C_2H_6	101,1	0,13
Пропан C_3H_8	83,1	$9,8 \cdot 10^{-3}$
н-Бутан C_4H_{10}	134,8	$8,6 \cdot 10^{-4}$
<i>непредельные углеводороды</i>		
Этен (этилен) C_2H_4	103,8	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Пропен (пропилен) C_3H_6	85,5	$3,6 \cdot 10^{-3}$
н-Бутен (н-бутилен) C_4H_8	134,8	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Изобутен (изобутилен) C_4H_8	132,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Ацетилен C_2H_2	192,5	$5,4 \cdot 10^{-6}$
<i>прочие вещества</i>		
Оксид углерода (IV) CO_2	216,5	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Сероуглерод CS_2	162,1	$2,5 \cdot 10^{-6}$



Аэрозоли горения (дымовые аэрозоли). Аэрозольные частицы, способные к горению в среде жидкого кислорода, до 1997 г. не рассматривались как опасные для нормального функционирования ВРУ. 25 декабря 1997 г. в результате взрыва в основном конденсаторе-испарителе и возгорания оборудования была полностью выведена из строя одна из крупнейших в мире установок по получению кислорода в г. Бинтулу (Малайзия). Ранены двенадцать человек. Энергия взрыва оценивается как 4,2 ГДж (1 тонна в тротиловом эквиваленте). Обсуждению этого инцидента был посвящен ряд публикаций [11–12]. В настоящее время общепризнанной считается точка зрения, что наиболее вероятной причиной аварии является накопление внутри воздуходелительной установки аэрозолей, которые образовались в процессе горения тропических лесов на территории около 45600 км² в течении нескольких месяцев (с июля по ноябрь 1997 г.). Несмотря на то, что зоны массовых пожаров были расположены в экваториальных частях островов Суматра и Калимантан (Индонезия), сильное дымовое загрязнение наблюдалось на значительно более обширной территории ~2500x2000 км, включающей большую часть Индонезии, Малайзию, Сингапур и юг Таиланда (рисунок 1) [11].

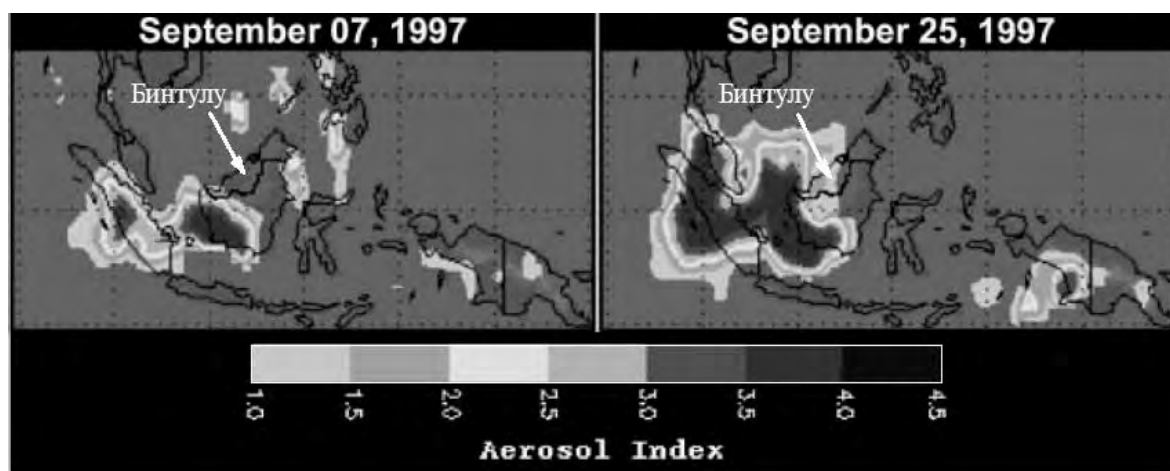


Рисунок 1 – Увеличение эмиссии аэрозолей горения в течение сентября 1997 г.

Ситуация 7 сентября соответствует относительно невысокой интенсивности пожаров в джунглях. День 25 сентября оказался экстремальным по количеству очагов возгорания и интенсивности горения биомассы.

Массовые природные пожары на больших площадях – обычное сезонное явление и не только для Юго-Восточной Азии. По охвату территории и рекордным выбросам аэрозолей в атмосферу ежегодные пожары в бореальных лесах Сибири, Дальнего Востока, Канады и Аляски обычно превосходят индонезийские, так как ежегодно охватывают площади до 10–15 млн. га. При этом в процессе горения участвует до $5 \cdot 10^8$ тонн биомассы. При горении выделяются как газообразные вещества, так и аэрозольные частицы. В зависимости от условий горения доля аэрозоля составляет 1–7 %, а остальное – молекулы легких газов. В ходе горения 1 га тайги в атмосферу поступает от 0,2 до 1 т аэрозольных частиц различной природы. Исследования [13], проведенные в виде 19 натурно-модельных пожаров на таежной территории, показывают, что 90–95 % массы дымового вещества заключены в частицах с аэродинамическим диаметром [14] менее 5 мкм, а в фазе активного горения – менее 2 мкм (рисунок 2).

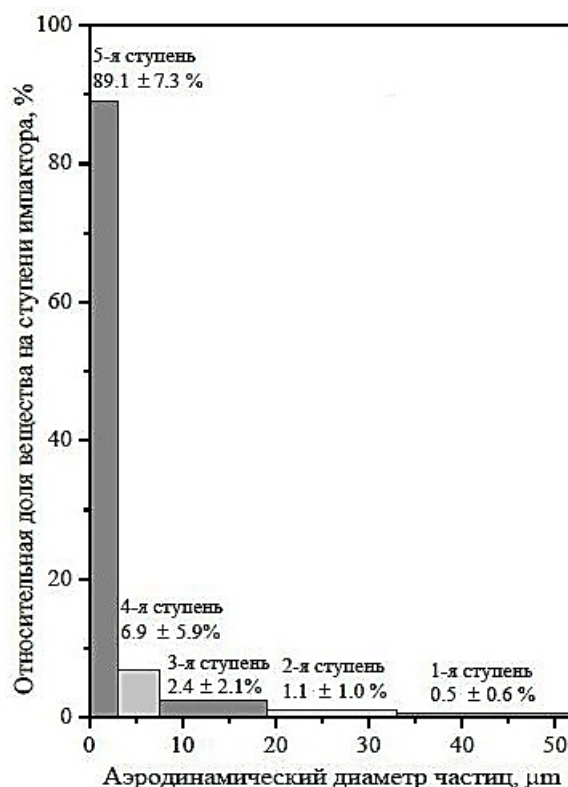


Рисунок 2 – Гистограмма массового распределения дымовой эмиссии по пяти дисперсным фракциям. Усреднение по данным 19 пожарных опытов в течении 4 лет

Источниками аэрозолей горения являются не только природные пожары. Не меньший вклад в дымовую эмиссию вносят различные виды транспорта и промышленные предприятия, использующие углеводородное топливо, полученное путем переработки нефти, природного газа и каменного угля [15, 16]. Аэрозоли горения получаются при сжигании растительности в сельском хозяйстве и при использовании древесины в качестве топлива [17, 18]. Взлетно-посадочные полосы аэродромов так же являются локальными источниками аэрозольных загрязнений.

Несмотря на то, что химический состав и морфология дымовых аэрозолей весьма переменчивы и зависят от вида топлива и условий его окисления в воздушной среде, можно сделать ряд обобщений.

При неконтролируемом (пожары) и контролируемом (выжигание растительности на сельскохозяйственных землях, сжигание растительного топлива в печах и т.п.) горении биомассы различают 4 фазы: зарождение, активное горение, тление и погасание. Подавляющее количество аэрозолей горения получается при протекании второй и третьей стадий.

Фаза активного горения. Во время этой стадии содержание кислорода в области горения >15%, присутствует видимый огонь. При этом 90–95 % углерода, полностью окисляются до CO₂. В продуктах сгорания преобладают легкие газы (CO₂, NO, NO₂ и H₂O). Аэрозольные частицы содержат элементный углерод, поэтому дым имеет темно-серый или черный цвет. В случае лесных и степных пожаров эта стадия обычно имеет продолжительность от 1–2 часов до нескольких дней.

В активной фазе горения твердых и жидких топлив, содержащих органические компоненты, практически всегда получают продукты, представленные в таблице 3.



Таблица 3 – Продукты горения твердых и жидких объектов, содержащих органические компоненты

Молекулы	Аэрозоли		
	Неорганические	Смешанные	Углеродсодержащие
а) H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ , N ₂ O, NO, NO ₂ , SO ₂ и другие неорганические вещества б) CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ и др. органические вещества (в основном углеводороды)	Смеси неорганических соединений, преобладают соли и оксиды	Сложные смеси неорганических, органических соединений и сажи	<p><i>Элементарный углерод (ЭУ) или сажа; BC – black carbon или EC – elemental carbon</i></p> <p><i>Органический углерод (ОУ); OC – organic carbon</i></p> <p>Результат обугливания органической составляющей исходного материала. Частицы элементарного углерода, имеющие специфическое строение и свойства.</p> <p>Сложные смеси органических веществ. Продукты возгонки, крекинга и частичного окисления органической компоненты исходного материала (без обугливания)</p>

Тление. Когда большая часть биомассы уже выгорела, поступление кислорода к внутренним слоям горючего существенно ухудшается. Больше нет видимого пламени. Сгорание менее эффективно, только 60–90 % углерода превращается в CO₂. Дым становится более светлым (вплоть до белого), содержит воду, угарный газ, метан и другие углеводороды, сероводород, тиооксид серы, меркаптаны и другие соединения. Тлеющая стадия обычно продолжается от 1–3 дней до нескольких недель при горении торфяников и лесов.

В фазе тления элементарный углерод (ЭУ) отсутствует в аэрозольной составляющей продуктов окисления, а в больших количествах и продолжительное время выделяются частицы органического углерода (ОУ).

В случае активного горения растительной биомассы, в углеродсодержащем аэрозоле так же преобладают частицы органического углерода. Даже в случае сжигания сухой древесины различных пород деревьев в печи на различных фазах горения отношение N(ОУ)/N(ЭУ) ~ 2–11, где N(ОУ) – число частиц органического углерода, N(ЭУ) – число частиц элементарного углерода [17]. В случае горения на открытом воздухе доля органического аэрозоля может быть еще больше.

В фазе активного горения образуются мелкие (10–80 нм) первичные частицы ЭУ почти округлой формы (глобулы или сферулы), сажевые агломераты (кластеры) могут включать до 400 таких первичных частиц, диаметр которых лежит в диапазоне 10–80 нм. Кластеры могут иметь как сферическую форму, так и форму, подобную протяженной цепи. Они называются вторичными частицами и включают в себя от десятков до сотен сферул [16]. Со временем возможно слипание агрегатов в более крупные образования. Агрегаты ЭУ практически всегда содержат неорганические и органические компоненты, которые могут составлять до половины общей массы частицы.

Органический углерод склонен к образованию одиночных частиц округлой формы, иногда достигающих размеров агрегатов на основе черной сажи (рисунок 3). В зарубежной литературе крупные сферические частицы ОУ получили название «tar balls» (смоляные шары или дегтярные шары).

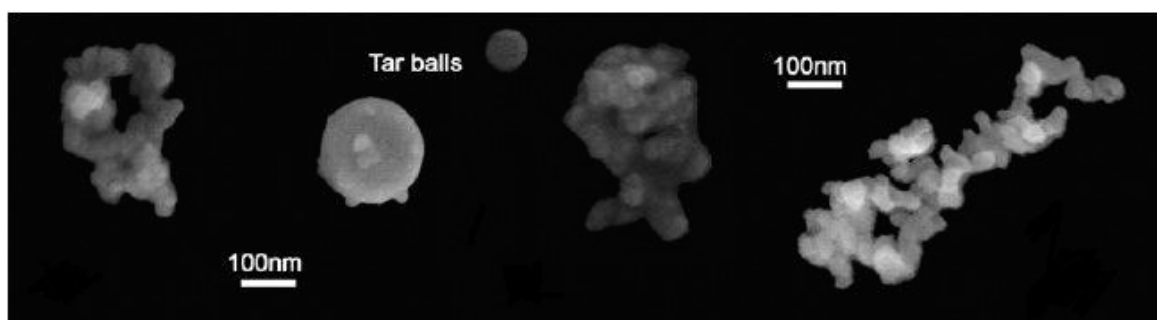


Рисунок 3 – Сажевые агломераты (кластеры) и крупные сферические частицы ОУ (tar balls) [17]



Для вопросов безопасного использования ВРУ наиболее логичным представляется способ классификации частиц по размерам, изложенный в [19]. Он основан на различиях в устойчивости частиц – способности накапливаться в атмосфере и, как следствие, переноситься воздушными потоками на некоторое расстояние от источника.

Гигантские (>10 мкм) и *крупные* (2.5–10 мкм) частицы за счет большой массы наиболее подвержены седиментации, поэтому их среднее время нахождения в приземных слоях воздуха исчисляется минутами или часами. Кроме того, они быстро удаляются каплями дождя. Поэтому обычные расстояния для их переноса редко превышают несколько десятков километров.

Сверхмалые аэрозольные частицы (<0.1 мкм) наоборот крайне не склонны к седиментации, но тоже весьма неустойчивы, т.к. довольно быстро слипаются друг с другом и более крупными частицами. Этому способствуют 2 фактора: сильно выраженное броуновское движение и очень большая поверхностная энергия. В результате они имеют характерные времена пребывания в атмосфере от нескольких минут (большие концентрации в очаге горения) до нескольких часов. За это время они могут уйти от источника загрязнения воздуха не более чем на несколько километров.

Наиболее устойчивы в атмосфере частицы размером 0.1–2.5 мкм. Эту фракцию можно назвать кумулятивной, т.к. седиментация для них слабо выражена, а агрегация между собой и более крупными частицами почти отсутствует. Многие из них являются производными процесса коагуляции сверхмалых объектов (<0.1 мкм), их количество начинает достаточно быстро убывать после достижения аэродинамического диаметра ~ 1 мкм. Поэтому в гранулометрическом составе многих аэрозолей имеет место явный минимум при 1–3 мкм. Кумулятивная фракция способна к существованию в течении нескольких недель и способна перемещаться на сотни и даже тысячи километров.

По мнению специалистов из североамериканской и европейской ассоциаций технических газов (CGA, EIGA), промышленное воздуходеление криогенным способом во время массовых пожаров становится потенциально опасным, если уровень аэрозольного загрязнения в течении 24 часов имеет значение, превышающее 150 мкг/м^3 . При этом учитывается только фракция PM_{10} (аэродинамический диаметр частиц 10 мкм и меньше), так как считается, что частицы более 10 мкм практически полностью задерживаются стандартными системами фильтрации в процессе воздухоподготовки. В случае, если производятся замеры TSP (Total Suspended Particulate – все аэрозольные частицы, находящиеся в данном объеме воздуха), то предполагается, что $\text{PM}_{10} = 0,8 \cdot \text{TSP}$.

В [19] предлагается производить приблизительную оценку опасности ситуации по измерению видимости в воздухе данного региона. На рисунке 4 приведены результаты 844 наблюдений в 5 пунктах, расположенных в Малайзии, Индонезии и Сингапуре.

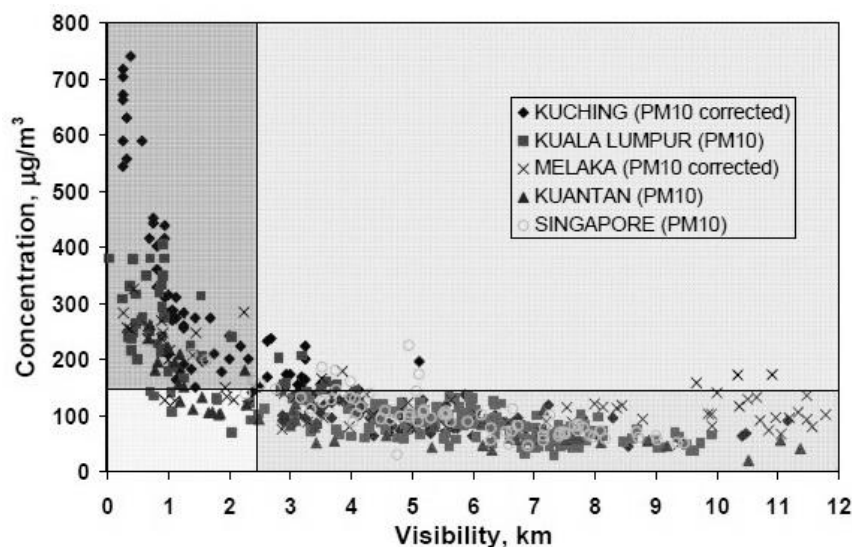


Рисунок 4 – Оценка содержания аэрозолей горения в воздухе по измерению прямой видимости



Между уровнем прямой видимости и объемной концентрацией аэрозолей горения есть взаимосвязь, позволяющая полуколичественно оценить степень опасности для нормальной работы блоков разделения ВРУ. Для метеоусловий, сложившихся летом – осенью 1997 г. в регионе, где произошла авария в Бинтулу, «порог» видимости может быть оценен как 2,5 км. Проблема заключается в том, что видимость зависит не только от уровня задымленности, но и от ряда других факторов. Одним из наиболее существенных – влажность воздуха. При увеличении относительной влажности воздуха от 65 до 95 % прозрачность воздуха уменьшается примерно в 5 раз. Конечно, такой метод достаточно груб и требует дополнительного изучения корреляций подобного рода в регионах с другим климатом и другими источниками дымовых аэрозолей.

Интересным моментом является то, что накопление горючего аэрозоля внутри установки произошло за несколько месяцев до аварии, что показано на рисунке 5.

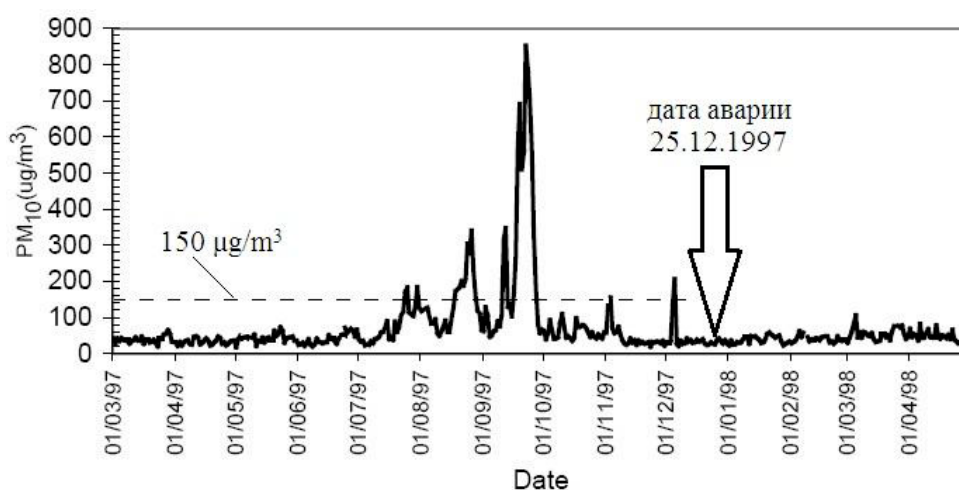


Рисунок 5 – Уровень задымленности воздуха в районе воздухоразделительной установки Бинтулу [19]

Активное накопление горючих частиц происходило в августе – сентябре. Пиковое значение приходится на 25 сентября (см. рисунок 1). До взрыва пожароопасная фаза находилась в среде жидкого кислорода около трех месяцев.

Блоки комплексной очистки. В современных ВРУ основным способом очистки воздуха, поступающего из компрессора в систему охлаждения, является его продувка через слои молекулярных сит в блоке комплексной очистки (БКО) [20]. В большинстве случаев используются синтетические цеолиты типа NaX (за рубежом – 13X). По сумме характеристик цеолиты NaX существенно превосходят другие промышленные адсорбенты (силикагель и оксид алюминия Al₂O₃) [21]. Прекрасно поглощают основные блокирующие примеси H₂O и CO₂, а так же ацетилен C₂H₂, пропилен C₃H₆, озон O₃, оксид азота (IV) NO₂, бутан C₄H₁₀ и другие пожаро- и взрывоопасные примеси. С другой стороны, цеолиты NaX практически не поглощают метан CH₄ и этан C₂H₆ (это не важно – они не опасны), а так же NO. Не очень хорошо сорбируют этилен C₂H₄, пропан C₃H₈ и оксид азота (I) N₂O.

Следует отметить, что БКО на основе любых цеолитов не предназначены для очистки от аэрозольных загрязнений. Эффективный диаметр входов в адсорбционные полости для различных модификаций природных цеолитов находится в интервале 0.2–1.5 нм, а промышленных синтетических – в интервале 0.3–1.0 нм [22, 23]. В тоже время диаметр аэрозольных частиц ~ 10¹ – 10⁵ нм [24, 25]. Наименьшие обнаруженные частицы сажи имеют диаметр 5 нм [16]. Это означает, что аэрозольная компонента физически не способна к внедрению в объем зерен цеолитов и проходит в охладительный тракт ВРУ по свободному пространству между зернами.

Как было отмечено выше, наиболее устойчивая и потому наиболее опасная фракция аэрозолей горения имеет существенно больший аэродинамический диаметр: 0,1–2,5 мкм. Но в настоящее время большинство промышленных ВРУ оснащаются системами фильтрации, не рас-



считанными на улавливание частиц с диаметром, меньше 10 мкм [19, 21]. Это связано с большими объемами перерабатываемого воздуха и, как следствие, громоздкой, дорогостоящей аппаратурой, включающей многокаскадные установки фильтрации. В случае мобильных ВРУ, объем воздуха меньше на несколько порядков (для АКДС-70М всего 200–220 м³/ч) и, в принципе, возможно включение элементов для тонкой очистки от аэрозольных загрязнений в систему подготовки воздуха перед глубоким охлаждением.

Российская промышленность выпускает устройства, соответствующие потребностям мобильных ВРУ для очистки от аэрозолей. Например, разработка ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ» фильтр ФАП-200 изготовлен из химически- и термостойкой стеклотумаги, имеет производительность 200 м³/ч. Диапазон улавливаемых аэрозолей 0.1–30 мкм при эффективности улавливания до 99.95% частиц аэрозоля 0.2–0.3 мкм. При этом фильтр имеет весьма компактные габариты 265x120x500 мм и массу 5.5 кг [26]. Представляется целесообразным установка блока из 2–4 фильтров, подключенных параллельно, которые можно задействовать независимо друг от друга.

Контроль примесей в воздухе, поступающем на переработку. В случае промышленных ВРУ существуют нормативы, определяющие предельно допустимые концентрации примесей в воздухе. В таблице 4 приведены требования к воздуху, включаемые в техническую документацию российскими («Криогенмаш» и др.) и некоторыми зарубежными фирмами, а так же Европейской ассоциацией производителей технических газов (EIGA) [4]. Указанные в таблице 4 нормативы по номенклатуре контролируемых примесей в воздухе и по предельным содержаниям во многих случаях схожи, а имеющиеся различия во многом определяются применяемыми методами контроля.

Следует отметить несколько моментов. Определение суммарной концентрации легких углеводородов в воздухе, поступающем на переработку, не является гарантией его качества. Метан, практически безопасный для кислородазотдобывающих станций, является преобладающей органической примесью. Его концентрация как минимум на порядок больше таковой для любого другого углеводорода. Поэтому возможно превышение предельно допустимой концентрации некоего горючего компонента (например, этилена) при суммарной концентрации легких углеводородов в пределах нормы [27]. Известная авария в Фушуне (Китай, 1997 г.) подтверждает этот тезис. Произошел взрыв на ВРУ, которая работала в составе комплекса для получения и переработки этилена. Был разрушен блок разделения и часть окружающего оборудования, 4 человека погибли, 31 – ранены [28].

Таблица 4 – Предельные содержания примесей в воздухе, подаваемом в ВРУ, оснащенную БКО

Примесь	Нормы млн ⁻¹ (частей на миллион)			
	EIGA	Air Liquide	Air Products	Российские
Сумма C ₁ –C ₃ ¹⁾	–	–	–	20
Метан CH ₄	5	8	10	–
Этан C ₂ H ₆	0,1	–	0,1	–
Этилен C ₂ H ₄	0,1	–	0,3	–
Пропан C ₃ H ₈	0,05	–	0,06	–
Пропан C ₃ H ₆	0,2	–	0,2	–
Сумма всех углеводородов без CH ₄	–	0,5	–	–
Сумма C ₄ и более тяжелые	1	0,3	–	1
Ацетилен C ₂ H ₂	0,3	400	1	1
CO ₂	425	0,6	400	400
CO	–	0,7	20	0,6
Водород H ₂	–	0,1	10	0,5
NO + NO ₂	0,1	0,6	0,05	–
N ₂ O	0,35	0,2	0,3	0,05
Озон O ₃	–	–	0,2	–
Сероуглерод CS ₂	–	–	–	0,06

¹⁾ Суммарное содержание легких углеводородов с количеством атомов углерода от 1 до 3.



Взрыв произошел в типичном месте – в районе основного конденсатора, что косвенно подтверждает предположение о накоплении горючей компоненты (этилена). Этилен считается малоопасной примесью, так как хорошо растворим в жидком кислороде и обладает высоким давлением паров при температуре кипения жидкого кислорода. Тем не менее, перед взрывом воздуходелительной установки некоторые обстоятельства сложились неблагоприятно [4]:

- направление ветра продолжительное время было таким, что выбросы в атмосферу с большим содержанием этилена попадали в воздухозаборник ВРУ;
- перед взрывом кислородная установка работала в «холостом» режиме и отбор продуционного кислорода не производили;
- уровень кислорода в конденсаторе-испарителе снизился примерно вдвое относительно штатного за несколько часов до аварии;
- установка была оснащена адсорбером циркуляционного контура, а этилен плохо задерживается и в адсорберах циркуляционного контура, и в БКО на цеолитах.

При использовании мобильных ВРУ входной контроль воздуха на опасные компоненты фактически отсутствует. Предполагается, что за время проведения одной компании (~20 суток) очистка воздуха посредством БКО достаточно эффективна и взрывоопасные вещества не успеют образовать протяженные области твердофазных отложений.

Контроль примесей в перерабатываемом воздухе и жидком кислороде. На крупных промышленных установках осуществляется контроль накопления горючих компонентов как в ректификационных колоннах, так и в криопродуктах (таблица 5). В случае мобильных ВРУ в процессе разделения возможен полуколичественный контроль только на содержание ацетиленов, а в продуционном кислороде – на вредные вещества, регламентированные по содержанию в медицинском кислороде (СО, СО₂, О₃ и другие окислители, газообразные кислоты и основания).

Следует отметить, что в случае даже экстремального дымового загрязнения, соответствие кубовой жидкости и продуционного кислорода данным нормативам не дает никаких гарантий безопасного функционирования ВРУ. Перед взрывом в Бинтулу, о котором упоминалось выше, анализы жидкого кислорода показывали обычные содержания контролируемых углеводородов и не превышали норм. То есть, накопление частиц аэрозолей горения не влияет на молекулярный состав раствора.

Таблица 5 – Нормативы содержания углеродсодержащих примесей в жидком кислороде

Наименование вещества	Предельная концентрация, мг/дм ³ жидкости (в пересчете на углерод)
Ацетилен	0,22
Высшие ацетиленовые углеводороды	0,15
Предельные и непредельные углеводороды с малой растворимостью в жидком кислороде, группа С ₅ -С ₆ и более тяжелые, в сумме	1,0
Предельные и непредельные углеводороды, имеющие среднюю растворимость в жидком кислороде, группа С ₃ -С ₄ (пропилен, изобутан, бутен-1, н-бутан, изобутилен), в сумме	11
Этан	200
Этилен	25
Пропан	15
Предельные и непредельные углеводороды, хорошо растворимые в жидком кислороде (метан, этан, этилен и пропан), в сумме:	
а) в жидком кислороде из конденсаторов, последних по ходу жидкости, при отборе проб на анализ не реже, чем через 24 ч	430
б) в жидком кислороде из конденсаторов, последних по ходу жидкости, при отборе проб на анализ не реже, чем через 2 ч	645
Сероуглерод, мг/дм ³	0,12
Масло, мг/дм ³	0,4



Более того, соответствие нормативам из таблицы 5 по молекулярным компонентам так же не является безусловным доказательством отсутствия твердой фазы на отдельных участках внутренних поверхностей аппаратуры. Это является следствием сильной неравновесности процессов при функционировании ВРУ в различных режимах.

Выводы. Несмотря на успехи, достигнутые в области повышения безопасности процесса разделения атмосферного воздуха методом низкотемпературной ректификации, до сих пор существует ряд проблем, ожидающих своего решения. Одна из них – наличие в перерабатываемом воздухе горючих аэрозолей различного происхождения, которые физически не могут быть задержаны в адсорберах блоков комплексной очистки из-за слишком малого диаметра входных полостей цеолитов. Для мобильных ВРУ наиболее логичным решением является дополнение существующей системы пылеулавливания фильтрами тонкой очистки, рассчитанными на задержку частиц с эффективным диаметром до 0,1 мкм. При этом может быть задержана так называемая «кумулятивная» составляющая – наиболее стабильная фракция аэрозолей горения.

Все существующие способы химического мониторинга воздуха до и во время разделения на компоненты, а также анализа продуктов рабочей компании не дают однозначного ответа на вопрос о наличии внутри установки поверхностных слоев и осадков. Твердофазные образования в общем случае обладают закупоривающими (засоряющими) свойствами, а в случае накопления в области конденсатора-испарителя могут оказаться взрывоопасными. Поэтому внедрение различных способов обнаружения инородных фаз (например, электроемкостного метода), может оказаться наиболее эффективным для оценки степени приближения криогенных воздухоразделительных установок к опасным условиям работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации станции автомобильной кислородазотдобывающей АКДС-70М2 (АКДС-70М2-01) КО 101 000 000 ТО [Текст]. Омск, 1986. 214 с.
2. Иванов Б.А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М.: Химия, 1984. 269 с.
3. Взрывобезопасность воздухоразделительных установок / Под ред. В.П. Беякова и В.М. Файнштейна. М.: Химия, 1986. 224 с.
4. Файнштейн В.И. Кислород, азот, аргон – безопасность при производстве и применении. М.: Интермет-Инжиниринг, 2008. 192 с.
5. Иванов Б.А., Розовский А.С. Безопасность работы с жидким кислородом. М.: Химия, 1989. 190 с.
6. Хорват А.В. Определение емкостных характеристик гребенчатого конденсатора для анализа толщины диэлектрического покрытия // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. Тамбов, 2017. Т. 22. Вып. 1. С. 69–74.
7. Назаренко И.Н., Хорват А.В., Бородкин С.В. Методы расчета диэлектрического слоя для емкостных систем обнаружения опасных примесей в воздухоразделительных установках [Электронный ресурс] // Воздушно-космические силы. Теория и практика. 2018. № 5 (5). С. 80–93. Режим доступа: <http://академия-ввс.рф/наука/zhurnalvks.html> (дата обращения 14.10.2018).
8. Малков М.П. и др. Справочник по физико-техническим основам криогеники. М.: Энергоиздат, 1985. 432 с.
9. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат. 2001. 351 с.
10. Бюллетень ВМО по парниковым газам, 2014. № 10 от 09.09.2014 г. 32 с.
11. Heil A., Goldammer J.G. Smoke-Haze Pollution. A Review of the 1997 Episode in South East Asia // Reg. Environm. Change. 2001. № 2. P. 24–37.



12. Hardeveld R.M. Investigation of an Air Separation Unit Explosion // *J. of Loss Prevention in the Process Industries*. 2001. V. 14. P. 167–180.
13. Самсонов Ю.Н., Беленко О.А., Иванов В.А. Дисперсные и морфологические характеристики дымовой аэрозольной эмиссии от пожаров в бореальных лесах Сибири // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23. № 6. С. 423–431.
14. Истомина В.Л., Куценогий К.П. Методика определения аэродинамического диаметра аэрозольных частиц сложной геометрической формы в диапазоне чисел Рейнольдса от 0,1 до 6,0 // *Теплофизика и аэромеханика*, 2010. Т. 17. № 1. С. 77–83.
15. Xiong C., Friedlander S.K. Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001. V. 98 (21). P. 11851–11856.
16. Поповичева О.Б. Углеродосодержащие аэрозоли в эмиссиях авиации и морского транспорта / О.Б. Поповичева, Е.Д. Киреева, М.И. Тимофеев, Н.К. Шония, В.Н. Могильников // *Известия РАН*. 2010. Т.46. С. 368–375.
17. Coz E. A Study on the Structural Properties of Aerosols from Biomass Combustion for Domestic Heating / E. Coz, J. Perez-Guldris, A.I. Calvoc, C.Alves, L.A. Tarelhoc, G. Ramos, B. Artinano // *Chemical engineering transaction*. 2014. V. 37. P. 811–816.
18. Chakrabarty R.K. Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels: Particle morphology and size / R.K. Chakrabarty et al. // *Journal of Geophysical Research*. 2006. 111(D7). P. 802–821.
19. Schmidt W.P. Hydrocarbon Haze and ASU Safety / W.P. Schmidt, J. Shah, D. J. Bozym, B.K. Dawson // *42nd Loss Prevention Symposium, New Orleans, LA, April 7, 2008*. P. 23–54.
20. Блазнин Ю.П., Горохов В.А., Голубев В.М. Блоки комплексной очистки воздухоразделительных установок ОАО «Криогенмаш»: методы расчёта, конструкции, опыт пуска наладки и эксплуатации // *Технические газы*, 2004. № 4. С. 37–39.
21. *Safe Practices Guide for Cryogenic Air Separation Plants*. EIGA Doc. 147–13. 2013. 68 p.
22. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 158 с.
23. Обзор рынка синтетических цеолитов в СНГ. М.: Инфолайн, 2013. 91 с.
24. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972. 428 с.
25. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Миндубаев Р.Ф. Очистка газов от аэрозольных частиц сепараторами с насадками. Казань: Печатный двор, 2003. 120 с.
26. Фильтр аэрозольный ФАП-200 [Электронный ресурс] // Сайт АО Государственного научного центра РФ ФЭИ им. А.И. Лейпунского. Режим доступа: <http://www.ippe.ru/prod/prod-5-6.php> (дата обращения 14.10.2018).
27. Файнштейн В.И. Оценка степени приближения к опасным условиям работы конденсаторов-испарителей воздухоразделительных установок // *Технические газы*, 2009. № 5. С. 67–70.
28. Lehman J.Y., Wei X.C., Hua Q.X., Delannoy G. Investigation of the Fushun ASU Explosion in 1997 // *J. of Loss in Prevention Process Industries*. 2003. V.16. P.209–221.

REFERENCES

1. *Tehnicheskoe opisanie i instrukciya po `ekspluatacii stancii avtomobil'noj kislorodazotdobuvayuschej AKDS-70M2 (AKDS-70M2-01) KO 101 000 000 TO [Tekst]*. Omsk, 1986. 214 p.
2. Ivanov B.A. *Bezopasnost' primeneniya materialov v kontakte s kislorodom*. M.: Himiya, 1984. 269 p.
3. *Vzryvobezopasnost' vozduhorazdelitel'nyh ustanovok / Pod red. V.P. Belyakova i V.M. Fajnshtejna*. M.: Himiya, 1986. 224 p.
4. Fajnshtejn V.I. *Kislorod, azot, argon – bezopasnost' pri proizvodstve i primenenii*. M.: Internet-Inzhiniring, 2008. 192 p.



5. Ivanov B.A., Rozovskij A.S. Bezopasnost' raboty s zhidkim kislorodom. M.: Himiya, 1989. 190 p.
6. Horvat A.V. Opredelenie emkostnyh karakteristik grebenchatogo kondensatora dlya analiza tolschiny di`elektricheskogo pokrytiya // Vestnik Tambovskogo universiteta. Ser. Estestvennye i tehniczeskie nauki. Tambov, 2017. T. 22. Vyp. 1. pp. 69–74.
7. Nazarenko I.N., Horvat A.V., Borodkin S.V. Metody rascheta di`elektricheskogo sloya dlya emkostnyh sistem obnaruzheniya opasnyh primesej v vozduhorazdelitel'nyh ustanovkah [Elektronnyj resurs] // Vozdushno-kosmicheskie sily. Teoriya i praktika. 2018. № 5 (5). pp. 80–93. Rezhim dostupa: <http://akademiya-vvs.rf/nauka/zhurnalvks.html> (data obrascheniya 14.10.2018).
8. Malkov M.P. i dr. Spravochnik po fiziko-tehnicheskim osnovam kriogeniki. M.: `Energoizdat, 1985. 432 p.
9. Isidorov V.A. Organicheskaya himiya atmosfery. SPb.: Himizdat. 2001. 351 p.
10. Byulleten' VMO po parnikovym gazam, 2014. № 10 ot 09.09.2014 g. 32 p.
11. Heil A., Goldammer J.G. Smoke-Haze Pollution. A Review of the 1997 Episode in South East Asia // Reg. Environm. Change. 2001. № 2. pp. 24–37.
12. Harveld R. M. Investigation of an Air Separation Unit Explosion // J. of Loss Prevention in the Process Industries. 2001. V. 14. pp. 167–180.
13. Samsonov YU.N., Belenko O.A., Ivanov V. A. Dispersnye i morfologicheskie karakteristiki dymovoj a`erozol'noj `emissii ot pozharov v boreal'nyh lesah Sibiri // Optika atmosfery i okeana. 2010. T. 23. № 6. pp. 423-431.
14. Istomin V.L., Kucenogij K.P. Metodika opredeleniya a`erodinamicheskogo diametra a`erozol'nyh chastic slozhnoj geometricheskoy formy v diapazone chisel Rejnoldsa ot 0,1 do 6,0 // Teplofizika i a`eromehanika, 2010. T. 17. № 1. pp. 77–83.
15. Xiong C., Friedlander S.K. Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2001. V. 98 (21). pp. 11851–11856.
16. Popovicheva O.B. Uglerodosoderzhaschie a`erozoli v `emissiyah aviatsii i morskogo transporta / O.B. Popovicheva, E.D. Kireeva, M.I. Timofeev, N.K. Shoniya, V.N. Mogil'nikov // Izvestiya RAN. 2010. T.46. pp. 368–375.
17. Coz E. A Study on the Structural Properties of Aerosols from Biomass Combustion for Domestic Heating / E. Coz, J. Perez-Guldris, A.I. Calvoc, C.Alves, L.A. Tarelhoc, G. Ramos, B. Artinano // Chemical engineering transaction. 2014. V. 37. pp. 811–816.
18. Chakrabarty R.K. Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels: Particle morphology and size / R.K. Chakrabarty et al. // Journal of Geophysical Research. 2006. 111(D7). pp. 802–821.
19. Schmidt W.P. Hydrocarbon Haze and ASU Safety / W.P. Schmidt, J. Shah, D. J. Bozym, B.K. Dawson // 42nd Loss Prevention Symposium, New Orleans, LA, April 7, 2008. pp. 23–54.
20. Blaznin YU.P., Gorohov V.A, Golubev V.M. Bloki kompleksnoj ochistki vozduhorazdelitel'nyh ustanovok OAO «Kriogenmash»: metody rascheta, konstrukcii, opyt puskonaladki i `ekspluatacii // Tehniceskie gazy, 2004. № 4. pp. 37–39.
21. Safe Practices Guide for Cryogenic Air Separation Plants. EIGA Doc. 147–13. 2013. 68 p.
22. Zhdanov S.P., Egorova E.N. Himiya ceolitov. L.: Nauka, 1968. 158 p.
23. Obzor rynka sinteticheskikh ceolitov v SNG. M.: Infomajn, 2013. 91 p.
24. Grin H., Lejn V. A`erozoli – pyli, dymy i tumany. L.: Himiya, 1972. 428 p.
25. Laptev A.G., Farahov M.I., Mindubaev R.F. Ochistka gazov ot a`erozol'nyh chastic separatorami s nasadkami. Kazan': Pечатnyj dvor, 2003. 120 p.
26. Fil'tr a`erozol'nyj FAP-200 [Elektronnyj resurs] // Cajt AO Gosudarstvennogo nauchnogo centra RF F`EI im. A.I. Lejpuskogo. Rezhim dostupa: <http://www.ippe.ru/prod/prod-5-6.php> (data obrascheniya 14.10.2018).
27. Fajnshtejn V.I. Ocenka stepeni priblizheniya k opasnym usloviyam raboty kondensatorov- isparitelej vozduhorazdelitel'nyh ustanovok // Tehniceskie gazy, 2009. № 5. pp. 67–70.



28. Lehman J.Y., Wei X.C., Hua Q.X., Delannoy G. Investigation of the Fushun ASU Explosion in 1997 // J. of Loss in Prevention Process Industries. 2003. V.16. pp. 209–221.

© Назаренко И.Н., Хорват А.В., Викулин А.С., 2018

Назаренко Игорь Николаевич, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник 22 отдела научно-исследовательского 2 управления научно-исследовательского научно-исследовательского центра (проблем применения, обеспечения и управления авиацией Военно-воздушных сил), Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А, qwerty19611@mail.ru.

Хорват Алексей Владимирович, научный сотрудник 32 отдела научно-исследовательского 3 управления научно-исследовательского научно-исследовательского центра (проблем применения, обеспечения и управления авиацией Военно-воздушных сил), Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А, alexey-khorvat@yandex.ru.

Викулин Андрей Сергеевич, адъюнкт 22 отдела научно-исследовательского 2 управления научно-исследовательского научно-исследовательского центра (проблем применения, обеспечения и управления авиацией Военно-воздушных сил), Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А, vik3115@yandex.ru.