

УДК 504.3.054 : 504.064.3

В. Б. КОЛЬЦОВ, Е. И. ГУЛЯЕВА, Н. М. ЛАРИОНОВ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

О. В. КОЛЬЦОВА

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет природообустройства»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ГОРОДА ЗЕЛЕНОГРАДА – ЦЕНТРА ОТЕЧЕСТВЕННОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

В данной работе проведен системный анализ состояния воздушного бассейна города Зеленограда на основе многолетнего мониторинга опасных и вредных выбросов в атмосферу предприятиями электронной промышленности и инфраструктуры города.

Разработана физическая модель расчета вторичных превращений методом минимизации энергии Гиббса при наихудших метеорологических условиях, на основе которой проведен детальный термодинамический анализ возможности химических превращений ингредиентов воздушной среды при мониторинге атмосферы города.

Воздушный бассейн, город Зеленоград, вредные выбросы, мониторинг атмосферы, вторичные превращения, термодинамический анализ.

In the given work the system analysis of the urban air environment state of a town of Zelenograd on the basis of long-term monitoring of dangerous and harmful emissions into atmosphere by the enterprises of the electronic industry and urban infrastructure is carried out.

The physical model of secondary transformations calculation is developed by a method of minimization of Gibbs energy under the worst meteorological conditions on the basis of which the detailed thermodynamic analysis of the chemical transformations possibility of the air environment ingredients has been carried out at monitoring of the town atmosphere.

Air basin, town of Zelenograd, harmful emissions, atmospheric monitoring, secondary conversions, thermodynamic analysis.

Термодинамическое моделирование – это математическое моделирование химических равновесий в инженерных расчетах средствами химической термодинамики, позволяющее исследовать физико-химические процессы, протекающие в сложных системах, связанных между собой потоками вещества и энергии. Термодинамическое моделирование основано на оптимизации термодинамических потенциалов и позволяет, не опираясь на стехиометрические уравнения химических реакций, детально изучать возможность их протекания, учитывая возможное многообразие последних.

За счет использования понятий независимых компонентов и их химических потенциалов в термодинамических моделях можно учитывать условия, выражающие кинетические ограничения, метастабильные состояния, удерживание отдельных компонентов и сред от распада,

управление соотношением фаз, которые в обычных термодинамических моделях не рассматриваются.

Чтобы корректно построить термодинамическую модель, необходимо определить независимые параметры состояния, поскольку именно они определяют условия равновесия системы. Равновесие процессов, параметрами состояния которых являются давление и температура, целесообразно определять с помощью минимума изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). С помощью максимума энтропии системы в изобарно-изоэнтальпических условиях может быть описано смешение расплавов, их охлаждение или нагревание, а также процессы горения. Равновесие в автоклавных процессах при высоком давлении описывается с помощью изохорно-изотермического потенциала (потенциала Гельмгольца). Минимизация энтальпии в изобарно-

изоэнтальпических условиях позволяет описывать сжатие или расширение до заданного давления, например истечение газов из сопла. В некоторых случаях для определения равновесного состава системы в изобарно-изотермических условиях используется принцип максимума энтропии и максимизация $S(U, V)$. При таком подходе описание фазовых превращений индивидуального вещества формализовано заданием фиксированной величины энтропии фазового перехода.

В каждом случае описание химических или фазовых превращений конкретного вещества формализовано заданием фиксированной величины определенного термодинамического потенциала в стандартных условиях с учетом измерения параметров состояния изолированной системы. Однако теоретическую основу наиболее общих термодинамических методов расчета равновесного состояния изолированной многокомпонентной системы составляет принцип равновесия Гиббса. Зная исходный состав системы, можно получить конечный результат, не задаваясь вопросом о путях достижения равновесия. Как известно, система будет находиться в равновесии, когда ее функция энергии Гиббса принимает минимальное значение.

Для гетерогенной системы из n независимых компонентов, которая одновременно может включать конденсированные однокомпонентные и многокомпонентные фазы, а также газовую смесь, изобарно-изотермический потенциал можно записать в виде функционала Гиббса [1]:

$$G(x) = \frac{G}{RT} = \sum \frac{g_i x_i}{RT} + \sum \frac{x_j \ln x_j}{x_a} + \ln p + \ln \gamma_j, \quad (1)$$

где G – эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура газа, К; g_j – эмпирические функции, заменяющие неизвестные истинные значения энергии Гиббса независимых компонентов системы; x_j – число молей независимого компонента; $X_a = \sum x_j$ – число молей независимых компонентов в фазе a ; p – давление; γ_j – коэффициент активности или фугитивности независимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j .

Система уравнений баланса масс системы:

$$\sum a_{ij} x_j = b_i; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

где a_{ij} – число молей независимого компонента i в одном моле независимого компонента j ; b_i – общее число молей независимого компонента i в системе.

С помощью наложения ограничений на молярные количества зависимых компонентов в системе можно детально учесть эмпирическую информацию об особенностях протекания в ней процессов, т. е. ставить и решать физико-химические задачи с заранее предопределенной неравновесностью, тогда условие (2) записывается следующим неравенством:

$$\underline{x} \leq x_j \leq \bar{x}_j, \quad (3)$$

где x_j и \bar{x}_j заданные нижние и верхние ограничения на молярные количества j -го зависимого компонента.

В изобарно-изотермических условиях равновесный состав системы находится минимизацией непрерывностей скалярной функции (1) на множестве ограничений, заданных уравнениями баланса масс (2) и условиями (4):

$$\hat{x} = \arg \min G(x), \quad (4)$$

где верхняя крышечка \hat{x} обозначает оптимальное решение; \arg – главное значение аргумента.

Для нахождения минимума функционала (1) обычно используют известный математический метод неопределенных множителей Лагранжа [2].

В настоящее время разработаны различные программные комплексы с термодинамическими базами данных, обеспечивающие решение указанных задач на персональных компьютерах [3].

Для проведения расчетов возможности фазовых превращений в воздушной среде города Зеленограда с учетом выделяющихся вредностей был использован программный комплекс HSC 7.0. Этот программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на персональном компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящих в состав комплекса, является компилятивной. Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 20 000 [3].

По данным Зеленоградского отдела экологического контроля, авторами проведен анализ количественного и качественного состава опасных и вредных выбросов в атмосферу города за период 2007–2012 годов. В таблицах 1...3 представлены валовые выбросы в атмосферу от производственных предприятий, топливно-энергетического комплекса и автотранспорта.

Таблица 1

Состав выбросов от стационарных источников города Зеленограда

Загрязняющие вещества	Валовые выбросы, т/год				
	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год	2012 год
Выбросы стационарных источников					
Суммарные выбросы	293,1	305,308	306,82	304,443	305,710
Состав выбросов стационарных источников					
Углерода оксид (CO)	80,97841	86,413689	87,328515	86,543614	86,554216
Спирт этиловый	29,54587	30,531695	30,182735	30,342918	30,481327
Углеводороды предельные C ₁ -C ₅	28,95984	37,58454	36,032450	37,43316	36,54103
Азота диоксид (NO ₂)	18,97704	19,75163	19,54152	19,62138	19,70481
Пыль древесная	12,76485	13,151273	12,851920	12,931431	13,053210
Аммиак (NH ₃)	10,73337	16,59924	16,032110	16,55020	16,58162
Пыль неорганическая	10,66276	10,759406	10,760520	10,749311	10,748255

Таблица 2

Состав наиболее опасных выбросов предприятий города Зеленограда

Загрязняющие вещества	Валовые выбросы, т/год				
	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год	2012 год
Основные загрязняющие вещества					
Азота диоксид (NO ₂)	18,977040	19,751630	19,541520	19,62138	19,70481
Ангидрид сернистый (SO ₂)	2,971638	2,987880	2,981762	2,985312	2,986411
Углерода оксид (CO)	80,978410	86,413689	87,328515	86,543614	86,554216
Взвешенные вещества	0,954966	0,976684	0,975425	0,976211	0,976416
Итого	103,882040	110,129870	110,827210	110,126510	110,221840
Вещества второй категории опасности					
Азота оксид (NO)	0,403620	0,424436	0,414815	0,421318	0,423610
Бензин	6,481657	7,369518	7,371516	7,382310	7,421836
Итого	6,885277	7,793954	7,786331	7,803628	7,845246
Вещества третьей категории опасности					
Стирол	0,420386	0,453602	0,113202	0,451236	0,451816
Водород фтористый (HF)	0,491444	0,495111	0,495210	0,494415	0,495213
Сажа	3,449093	3,467312	3,465218	3,468311	3,467210
Свинец и его соединения	0,012464	0,013981	0,014032	0,013991	0,013910
Формальдегид	0,108283	0,177196	0,175152	0,173210	0,175252
Никеля растворимые соли	0,000493	0,000444	0,000471	0,000432	0,000440
Диметилформамид	1,813022	1,868932	1,853310	1,865215	1,868713
Аммиак (NH ₃)	10,733370	16,599239	16,032110	16,550200	16,581620
Фенол	0,154237	0,131370	0,131581	0,131462	0,131668
Натрия гидроокись	0,884933	1,002145	0,998215	0,983470	01,001113
Итого	18,0677250	24,209116	23,608500	24,131942	24,186955

Таблица 3

Выбросы от предприятий теплоэнергетики и автотранспорта города Зеленограда

Загрязняющие вещества	Валовые выбросы, т/год					
	2007 год	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год	2012 год
Выбросы от предприятий теплоэнергетики						
Азота диоксид (NO ₂)		812,2260	812,0860	812,0930	812,1720	813,1140
Азота оксид (NO)		132,1040	131,9640	131,9700	131,9820	131,9760
Углерода оксид (CO)		1592,7420	1592,6020	1592,6170	1592,6210	1592,6150
Железа оксид		0,0079	0,0074	0,0075	0,0078	0,0074
Пыль древесная		0,1083	0,1067	0,1072	0,1081	0,1075
Пыль абразивная		0,0018	0,0012	0,0013	0,0015	0,0012
Итого		2537,2000	2536,7673	2536,7960	2536,8924	2537,8210
Выбросы от движущегося автотранспорта						
Оксиды азота (NO _x)	118,4	123,3	11,51190	112,0	123,3	113,5
Ангидрид сернистый (SO ₂)	7,3	7,6	6,96368	7,3	7,5	6,9
Углерода оксид (CO)	1287,1	1340,7	1318,89300	1320,3	1317,7	1321,2
Углеводороды	193,5	201,5	197,53060	195,5	198,2	198,3
Итого	1606,3	1673,1	1634,89900	1635,1	1646,7	1639,9

Из таблиц 1...3 следует, что выбросы включают в себя большое количество опасных и вредных для здоровья человека примесей, всевозможных пылей и аэрозолей. Итоговая масса валовых выбросов за год является весьма

значительной. Кроме того, исходя из анализа представленных данных, можно выделить конкретные вещества, образующиеся в результате деятельности предприятий. Если рассмотреть опасные и вредные выбросы от предприятий электронной промышленности без учета топливно-энергетического комплекса, то можно видеть, что наибольшие валовые выбросы приходится на такие вещества, как CO_2 , NO_2 , предельные углеводороды. Также в атмосферу города поступает аммиак и органические растворители. Это связано со спецификой города, так как его градообразующей отраслью является наномикроэлектроника, в технологиях которой данные вещества находят широкое применение [4, 5]. Если же рассматривать выбросы от топливно-энергетического комплекса, то можно отметить огромное по своим масштабам выделение CO и CO_2 (см. табл. 3). Анализ данных по опасным и вредным выбросам от движущегося автотранспорта позволяет отметить, что основные опасные и вредные выбросы в атмосферу – это оксиды азота, углерода и углеводороды. Как следует из анализа представленного материала, количество опасных и вредных выбросов не превышает допустимых норм. Однако существует опасность вторичных химических превращений, продукты реакций которых могут быть опасными и вредными для здоровья человека и его жизнедеятельности. Для физико-химического моделирования возможности вторичных химических превращений ингредиентов воздушной среды предложена следующая физическая модель.

Вся территория города была помещена в цилиндр (условно), что позволило принять следующие допущения:

поверхность земли является плоскостью (отсутствие застройки);

распределение примесей во всем объеме воздуха города равномерно;

проходящие химические реакции гомогенны;

объем и состав воздуха в цилиндре постоянны.

В проводимых расчетах площадь города составляла $37,2 \text{ км}^2$, высота приземного слоя – 15 км ; рассматриваемый объем воздуха – 558 км^3 .

Данная физическая модель соответствует наихудшим метеорологическим условиям: полный штиль, отсутствие

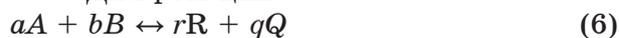
ветра, изменение температуры идентично изменению температуры, типичной для широты расположения города, что позволяет считать условия системы соответствующими стандартным значениям. Расчет химических реакций в программе проведен стандартным методом по недостатку реагирующего вещества. Если имеется химическая реакция вида $A+B=C$, в которой компонент A присутствует в недостатке, то мольную концентрацию компонента B рассчитывают по содержанию компонента A с учетом молекулярной массы компонентов.

Как известно, для изобарно-изотермических процессов (т. е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) изменение энергии Гиббса в результате химических реакций равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакций за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ; суммирование проводится с учетом числа молей, участвующих в реакции веществ. В общем случае изменение энергии Гиббса определяется так [6]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса; ΔH – изменение энтальпии реакции; ΔS – изменение энтропии реакции.

Для реакции



$$\Delta G_{ft}^0 = -RT \ln K_p = r\Delta G_{ft}^0 [R] + q\Delta G_{ft}^0 [Q] - a\Delta G_{ft}^0 [A] - b\Delta G_{ft}^0 [B]. \quad (7)$$

Термодинамические величины табулированы для стандартного состояния, в качестве которого, как правило, выбирается состояние идеального газа при давлении 1 атм. и температуре 298 К.

Обработка собранного экспериментального материала об опасных и вредных веществах в воздушной среде с помощью программы HSC 7.0 показала возможность протекания вторичных химических превращений, продуктами которых являются следующие вещества: NO_2 , HNO_3 , NH_4OH , H_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CO_2 .

В таблице 4 представлены возможные химические реакции, которые могут проходить в атмосфере города, в приближении данной модели. С помощью программного комплекса HSC Chemistry 7.0 рассчитаны энергии Гиббса этих реакций и константы равновесия.

Изменения энергии Гиббса для вторичных реакций

Возможные вторичные реакции	Энергия Гиббса реакции, кДж/моль	$\ln K_p = -\Delta G/RT$	$\lg K_p$
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	-70,20	28,33	12,30
$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$	-149,10	61,80	26,83
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$	-569,32	22,98	9,98
$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$	-126,76	51,12	22,20
$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$	-416,66	168,17	73,02
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-514,46	207,65	90,16
$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$	-467,70	188,77	81,71
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	-142,00	57,31	24,89
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	-90,50	36,53	15,86
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	-112,00	45,20	19,63
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-1613,60	651,28	282,84
$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	-0,32	0,13	0,06
$H_2S + O \rightarrow S + H_2O$	-222,10	89,64	38,93
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$	-569,30	229,78	99,79
$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3COH$	-143,30	57,84	25,12

Отрицательное значение энергии Гиббса показывает, что эти реакции происходят обязательно. Такое термодинамическое рассмотрение позволяет провести анализ вторичных превращений с учетом температуры окружающей среды и определить, в какое время года подобные превращения будут наиболее наблюдаемыми.

Для подтверждения предположений о вторичных превращениях ингредиентов в атмосфере города было проведено экспериментальное исследование состава атмосферного воздуха города с помощью установки ИК-спектроскопии Specord 75 IR. Результаты измерений показали, что в пробах, взятых в различных точках города, на границах санитарно-защитной зоны обнаружено присутствие следов NO₂, NH₄OH и некоторых других веществ, что подтверждает правильность проведенного термодинамического анализа.

Выводы

Полученные результаты позволят оценить экологический риск воздействия химических веществ на состояние здоровья населения в исследуемом регионе. Это важно для того, чтобы установить приоритетные опасности, а также для того, чтобы оптимизировать исследования, связанные с рисками для здоровья человека, и передать информацию лицу, принимающему решение.

1. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1981. – 247 с.

2. Korn G. A., Korn T. M. Mathematical Handbook for scientists and engineers. Definitions, Theorems and Formulas for Reference and Review, McGraw-Hill Book. – Company, New-York San-Francisco Toronto London Sydney. – 1968. – 831p.

3. Описание программного комплекса HSC Chemistry 7.0. – URL: <http://www.outotec.com/pages/page.aspx?id=21783&epslanguage=EN/> (дата обращения 25.12.2012).

4. Квашнин И. М. Предельно допустимые выбросы предприятий в атмосферу. Рассеивание и установление нормативов. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2008. – 200 с.

5. Комисаров Ю. А., Гордеев Л. С., Эдельштейн Ю. Д., Вент Д. П. Экологический мониторинг окружающей среды. – М.: Химия, 2005. – Т. 1. – 363 с.

6. Глазов В. М. Основы физической химии. – М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.

Материал поступил в редакцию 20.03.13.

Кольцов Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор кафедры «Промышленная экология»

Тел. 8 (499) 720-87-06

Ларионов Николай Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры «Промышленная экология»

Тел. 8 (499) 720-87-06

Кольцова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент

Тел. 8 (499) 976-02-93

Гуляева Елена Игоревна, аспирантка

Тел. 8 (499) 720-87-06