

В. М. ІВАСЕНКО, аспірант, НТУУ «КПІ», Київ;

В. П. ПРИМІСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц., с. н. с., НТУУ «КПІ», Київ

МЕТОДИ І ПРИЛАДИ КОНТРОЛЮ ВИКИДІВ АВТОЗАПРАВНИХ СТАНЦІЙ

Проаналізовано особливості впливу роботи автозаправних станцій (АЗС) на довкілля, характеристики джерел утворення і викидів від АЗС. Розглянуті методи газового аналізу і схеми побудови автоматичних газоаналізаторів, що використовуються для контролю стану забруднення атмосфери на АЗС. Розглянуті вдосконалені схеми термокаталітичного, інфрачервоного, полум'яно-іонізаційного газоаналізаторів.

Ключові слова: маса, викид, автозаправна станція, термокаталітичний, газоаналізатор, полум'яно – іонізаційний, інфрачервоний, випаровування, паливо

Вступ. Стрімке зростання автотранспортних засобів приводить до збільшення кількості автозаправних станцій (АЗС). Існуюча мережа АЗС в Україні складає більше 6000 станцій [1]. Кожна АЗС є джерелом викиду забруднюючих речовин (ЗР) [1,2]. Постійно зростаюча кількість АЗС, а також об'єми реалізованого пального передбачає необхідність детального підходу до визначення обсягів і номенклатури викидів шкідливих речовин під час роботи АЗС, впливу функціонування АЗС на довкілля та навколишнє середовище. Ефективно оцінити екологічний стан прилеглої до АЗС території можливо тільки за умов об'єктивного контролю інструментальними засобами, а саме газоаналізаторами, газоаналітичними системами.

Постановка задачі і огляд літературних джерел. Робота АЗС приводить до систематичного, постійного техногенного навантаження на довкілля [1, 2]. Згідно існуючих розрахункових методик визначаються валові викиди забруднюючих речовин (ЗР) з АЗС під час проведення технологічних операцій на АЗС [3, 4]. Розрахункові методики дають інтегрально характеристику загальної маси викиду за певний інтервал часу: с, год, рік, а визначення безпосередньої концентрації ЗР в різних точках території АЗС: санітарно-захисній зоні, сельбищній території повинно проводитись автоматичними газоаналізаторами. Вимоги до технічних характеристик газоаналізаторів в певній мірі носять суперечливий і різноманітний характер. Це пов'язано з тим, що існують різні нормативи: протипожежні, екологічні, санітарно-гігієнічні, охорони праці в яких регламентуються вимоги до газоаналізаторів. Відповідно методи газового аналізу, режими роботи приладів, метрологічні характеристики, конструктивне виконання у газоаналізаторів мають суттєві відмінності і особливості функціонування. Таким чином виникає потреба в диференціації і класифікації автоматичних газоаналізаторів, що використовуються на АЗС для контролю відповідних вищезгаданих нормативів. І що особливо важливо вдосконалення їх технічних характеристик, з урахуванням головної специфіки роботи АЗС: постійного знаходження в атмосфері випаровувань палива [5, 6].

Викиди АЗС : особливості утворення і характеристики викидів. Забруднення довкілля АЗС відбувається за рахунок попадання в атмосферне

повітря випаровувань палива. Викиди випарів палива відбувається: під час заправки ємкостей АЗС від цистерн заправників; зберігання палива в ємкостях; під час безпосередньої заправки автомобілів.

Основними забруднюючими речовинами (ЗР) в процесі експлуатації АЗС при використанні бензину, дизельного палива (ДП) та скрапленого вуглеводневого газу (СВГ) є: бензин, Вуглеводні насичені $C_{12}-C_{19}$ (розчинник РПК-26611 і ін.), пропан, бутан, етан, метан. Безпосередньо джерелами викиду забруднюючих речовин на АЗС під час виконання технологічних операцій є: дихальний клапан резервуару з пальним(організоване джерело), ЗР утворюються під час заправки резервуару з бензовозу, а також при зберіганні в резервуарах; гирло бензобаку (неорганізоване джерело), ЗР утворюються під час заправки баків автомобільні транспортні засоби (АТЗ). На процес випаровування нафтопродуктів з резервуарів в статичних умовах впливають різні фактори: температура навколишнього середовища; тиск і об'єм газового простору; площа контакту нафтопродукту з газовим простором атмосферний тиск.

Загалом втрати нафтопродуктів у вигляді випаровування з резервуарів виникають у результаті «малих та великих» дихань.

Втрати за «малих дихань» спричиняються температурними коливаннями навколишнього середовища. Під час підвищення температури повітря у денний час поверхні резервуарів нагріваються, тиск та температура парогазової суміші наростає, внаслідок цього випаровування нафтопродуктів, особливо легких фракцій, збільшується. Збільшення тиску в парогазовому просторі призводить до спрацювання дихального клапану встановленому в резервуарі і виходу пароповітряної суміші до навколишнього середовища. При цьому важливе значення має ступінь заповнення резервуара нафтопродуктом і пов'язаний з нею об'єм газового простору.

«Великі дихання» виникають під час витиснення пароповітряної суміші до навколишнього середовища у процесі заповнення нафтопродуктом резервуара. При цьому об'єм газового простору зменшується, спрацьовує дихальний клапан. Об'єм «великого дихання» приблизно відповідає кількості нафтопродукту, що потрапив до резервуара. Втрати у разі «великих дихань» зростають під час збільшення кількості циклів «приймання – відвантаження» резервуарів і залежать від кліматичної зони [7].

Методи і прилади для вимірювання викидів типової АЗС. Для вимірювання концентрації вуглеводневих сполук, які надходять у повітря на території АЗС застосовуються наступні методи газового аналізу: хроматографічний, термokatалітичний, полум'яно-іонізаційний, інфрачервоний, фото-іонізаційний. При цьому виникає питання вибору відповідного методу і газоаналізаторів які їх реалізують, залежно від особливостей задач по контролю атмосферного повітря на АЗС залежно від нормативів по яким контролюється атмосфера АЗС: протипожежні, екологічні, санітарно-гігієнічні, охорони праці. Відповідно до цих спеціалізованих вимог і вибирається конкретний метод газового аналізу і газоаналізатори, що їх реалізують.

Протипожежний контроль викидів АЗС. З проведених досліджень [7] впливає необхідність протипожежного контролю випаровувань палива методами експрес-контролю. Як правило для цих цілей використовується термokatалітичний

метод газового аналізу [8]. На основі даного методу випускаються пожежні сигналізатори випаровувань палива на АЗС. Сигналізатори розміщують по периметру станції, вимірювальна інформація надходить на пульт управління для видачі світлового і звукового сигналів. Каталітичне окислення компоненту - парів палива, що визначається, здійснюється на нагрітій каталітично активній нитці при температурі $+300^{\circ}\text{C}$, яка є одночасно чутливим елементом – плечем вимірювального мосту. Основним недоліком існуючих термокаталітичних газоаналізаторів є неможливість його застосування в стаціонарних умовах для безперервного контролю випаровувань горючих газів в атмосфері АЗС. При використанні атмосферного повітря для калібрування нульових показів газоаналізатора, за наявності в атмосфері випаровувань вуглеводнів неможливо встановити нульові покази. Для того щоб провести таке калібрування необхідно повністю припинити роботу АЗС, через певний час повітря очиститься і є можливість встановлення нуля шкали приладу. Але така процедура вимагає значного часу, припинення роботи АЗС, а отже зменшення прибутку і погіршення економічних показників.

На рис. 1 наведена вдосконалена схема термокаталітичного газоаналізатора в якій підвищення точності вимірювання відбувається за рахунок використання атмосферного повітря АЗС в якості нульової калібрувальної суміші [9].

Мостова вимірювальна схема 1, з вимірювальним 2 і компенсаційним 3 термоелементом ; 4- джерелом живлення постійної напруги E_1 4. 5- змінний

резистор 5; 6- підсилювача; 7 – регістратором; 8 – проточна вимірювальна камера. 9- герметична вимірювальна камера; 10- вхідний газопровід, 11- термокамера; 12- спіральний електронагрівач 12, 13- змінне джерело електроживлення E_2 13; 14 – перемикач 14.

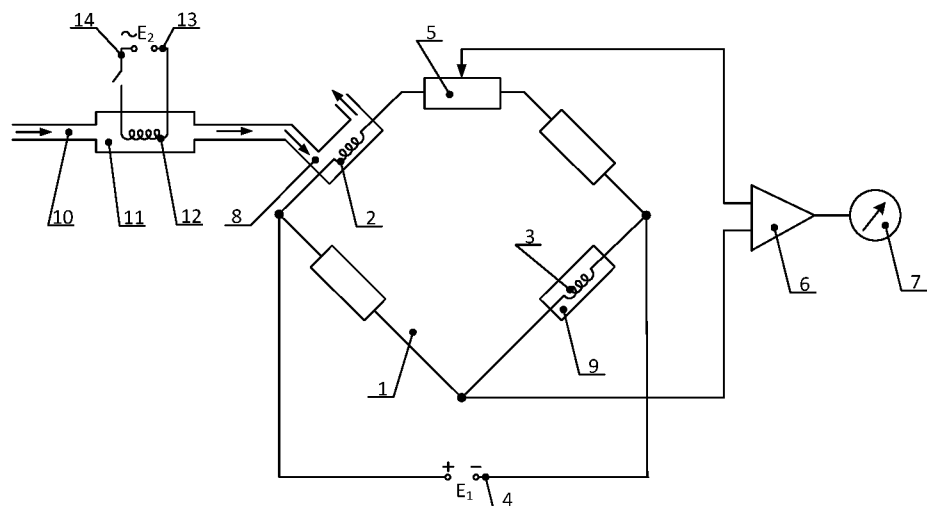


Рис. 1 – Термокаталітичний протипожежний газоаналізатор підвищеної точності

Газоаналізатор працює наступним чином: в штатному, робочому режимі вимірювання, перемикач 14 розімкнутий і на електронагрівач 12 не надходить напруга від джерела живлення E_2 13. Атмосферне повітря з парами палива через газопровід 10, термокамеру 11 надходить у проточну камеру 8, де встановлений вимірювальний термоелемент 2, який є плечем мостової вимірювальної схеми 1. При згоранні парів палива на вимірювальному термоелементі 2 міняється його опір. Відбувається розбаланс мостової вимірювальної схеми 1 у вихідній діагоналі, з'являється напруга пропорційна концентрації парів палива, яка через змінний резистор 5 підсилюється підсилювачем 6 і виводиться на регістратор 7.

В режимі періодичного встановлення нуля шкали приладу перемикач 14

замикається і на електронагрівач 12 (ніхромова або вольфрамова спіраль) подається змінна напруга від джерела живлення 13. Електронагрівач 12 нагрівається до температури 250-300°C на спіралі відбувається повне спалювання парів вуглеводнів і на виході термокамери 11 атмосферне повітря повністю очищається від парів вуглеводнів і інших домішок, тобто на виході термокамери 11 утворюється очищений потік атмосферного повітря, який використовується в якості «нульового» повірочного газу для періодичного встановлення нуля шкали газоаналізатора, зменшення адитивної похибки вимірювання, підвищення точності. Після проведення калібрування нуля шкали перемикач 14 розмикається і прилад працює в штатному режимі.

Таким чином за рахунок спалювання парів вуглеводнів на спіралі електронагрівача утворюється очищений потік атмосферного повітря, який використовується в якості «нульового» повірочного газу таким чином дозволяється досягнути встановлення нуля шкали газоаналізатора без використання спеціального повірочного газу, а також зменшити адитивну похибку вимірювання та підвищити точності вимірювання

Екологічний контроль сумарних вуглеводнів у сельбищній зоні АЗС. Для виміру сумарних вуглеводнів C_nH_m в складі у випаровуваннях АЗС при екологічному контролі рекомендується застосовувати полум'яно-іонізаційному метод газозового аналізу (FID-метод). За допомогою FID-методу, можна створити високочутливий автоматичний газоаналізатор для виміру концентрацій сумарних вуглеводнів на рівні 0,00001 % [10].

Принцип виміру за цим методом полягає в тому, що аналізований газ направляєтьс я у водневе полум'я. При температурі 2000°C відбувається дисоціація молекул вуглеводнів на СН-групи, їх окислення з утворенням вільних електронів та позитивних іонів CHO^* . Якщо до зони водневого горіння прикласти електричне поле, виникає іонізаційний струм, пропорційний кількості СН-груп в молекулі вуглеводню. Полум'яно-іонізаційний перетворювач має більш рівномірну чутливість до різних видів вуглеводних сполук, тому на цей час він прийнятий як стандартний для виміру сумарної кількості вуглеводнів.

Основним недоліком відомого полум'яно-іонізаційних газоаналізаторів є похибка вимірювань при застосування газоаналізатора для екологічного контролю випаровувань палива безпосередньо на АЗС. При застосуванні полум'яно-іонізаційних газоаналізаторів, як найбільш чутливих, з лінійною шкалою, до вимірювання випаровувань вуглеводнів, полум'яно-іонізаційна реакція, яка відбувається в реакційній камері газоаналізатора використовує повітря з атмосфери АЗС. Таким чином пари палива (вуглеводні) в каналі повітря додаються до вуглеводнів каналу проби і виникає суттєва похибка вимірювання.

На рис. 2 наведена розроблена схема удосконаленого полум'яно-іонізаційного газоаналізатору випаровувань палива підвищеної чутливості [11].

Газоаналізатор працює наступним чином: проба, що досліджується по газопроводу проби 7 очищена від механічних домішок відбирається з об'єкту випаровувань за допомогою збудника витрат 9 і надходить до пальника 6 встановленому в реакційній камері 1. Також до газопроводу проби 7 надходить чистий водень по газопроводу водню 10, очищений фільтром 11 і відрегульований по витратам дроселем 12. Суміш водню і проби надходить на пальник 6,

встановлений в реакційній камері 1. В реакційну камеру 1 також надходить повітря по газопроводу повітря 13 очищене фільтром 14. За допомогою спіралі підпалу 3, спіралі при натисканні кнопки перемикача 4, спіраль розігрівається до 300°C від джерела живлення підпалу E_2 5 і суміш проби, повітря, водню підпалюється на виході керамічного пальника 6. Під дією напруги поляризації E_1 15 прикладеної до пальника 6 (на кінці пальника напресовано металеве кільце електрод 6-Е) і через резистор навантаження 16, другий полюс напруги поляризації E_1 15 приєднаний до колекторного електроду 2, розташованого над пальником 6, виникає струм іонізації. Струм іонізації пропорційний концентрації парів палива через резистор навантаження 16, обробляється (підсилюється, масштабується, переводиться в цифровий код) передається на вихідний прилад 18.

У зв'язку з

наявністю у повітрі об'єкту досліджень (наприклад АЗС, нафтопереробний завод) парів палива - горючих вуглеводнів, вони надходять газопроводом повітря 13 до пальника 6 і приводять до збільшення струму іонізації тобто додаткової похибки вимірювань. Для видалення парів горючих вуглеводнів на газопроводі повітря 13 після фільтру 14, встановлена камера спалювання 19. При замиканні перемикача 21 на спіраль випалу 20 подається напруга від джерела живлення 22. Під дією напруги E_3 спіраль 20 розігрівається до 300-350°C і на цій розігрітій спіралі випалу 20 відбувається випалювання парів палива з газопроводу повітря 13 і на виході камери спалювання 19 утворюється очищене повітря без парів палива, яке надходить до пальника 6. Продукти згоряння палива в камері 19 у вигляді конденсату надходять до збирача конденсату 23 (скляна, керамічна посудина). Струм іонізації буде однозначно пов'язаний з концентрацією парів палива в газопроводі проба 7, в газопроводі повітря 13 пари палива повністю відсутні, адитивна похибка вимірювань ліквідована, чутливість газоаналізатора збільшилась.

Запропонована схема дозволить використовувати полум'яно-іонізаційний газоаналізатор для екологічного моніторингу випаровувань палива у процесах нафтопереробки, АЗС, нафтобазах і інших місцях зберігання, транспортування,

використання паливно-мастильних матеріалів і де необхідний інструментальний контроль рівні випаровувань, для попередження виникнення вибухонебезпечних ситуацій і екологічного моніторингу.

Санітарно-гігієнічний контроль випаровувань на робочих місцях АЗС. Для контролю рівня забруднення випаровувань АЗС на робочих місцях операторів АЗС, застосовується недисперсний інфрачервоний метод газового аналізу, побудований на селективному поглинанні інфрачервоного випромінювання на фіксованій довжині хвилі в інфрачервоному спектрі [7]. Однією з актуальних проблем побудови інфрачервоних газоаналізаторів є необхідність стабілізації х нульових показів. Варіант використання стабілізації нульових показів інфрачервоного газоаналізатора за рахунок електронної корекції електричного живлення представлений на рис. 3 схема стабілізації нульових показів газоаналізатора [12].

Приймач випромінювання PR має два незалежних приймачі: робочий PR_p і порівняльний PR_s , що відпо-відно забезпечується двома різ-ними інтерференційними філь-трами Φ_p і Φ_s . Після виходу на режим сигнал з порівняльного приймача порівнюється з опорною напругою U_{on} .

Якщо сигнал порівняль-ного приймача PR_s відхилиться в ту чи іншу сторону стосовно U_{on} , то виникає різниця між порівняльною й опорною напругою. Цей

дисбаланс напруг підсилюється підсилювачем П і через блок керування (БУ) зменшує або збільшує інтенсивність випромінювання. Таким чином, автоматично вирівнюється сигнал порівняльного каналу, що є «0» стосовно робочого каналу. Тобто відбувається автоматичне коректування нуля за рахунок зміни напруги розжарення випромінювача ДВ, пропорційного зміні температури навколишнього середовища. Така схема дозволила стабілізувати нульові покази на рівні 0,05 % на найбільш чутливому діапазоні 0 – 0,5 мг/м³.

Висновки. Експериментальні дані про рівні викидів 2,0-6,0 т випаровувань палива за рік, на окремі АЗС підтверджують необхідність постійного моніторингу атмосфери. При цьому необхідно контролювати зміни температури і тиску пального під час простою резервуару і враховувати постійну присутність на території АЗС, значного скупчення автомобілів різного класу і типів, які до того ж працюють у найбільш несприятливому режимі холостого ходу, а отже до появи додаткового джерела забруднення і викиду додаткових забруднюючих речовин, продуктів згорання палива.

Для повної оцінки впливу АЗС необхідно виконувати комплекс робіт який включатиме проведення інструментального вимірювання фактичних концентрації в атмосферному повітрі АЗС, за допомогою сучасних газоаналітичних приладів,

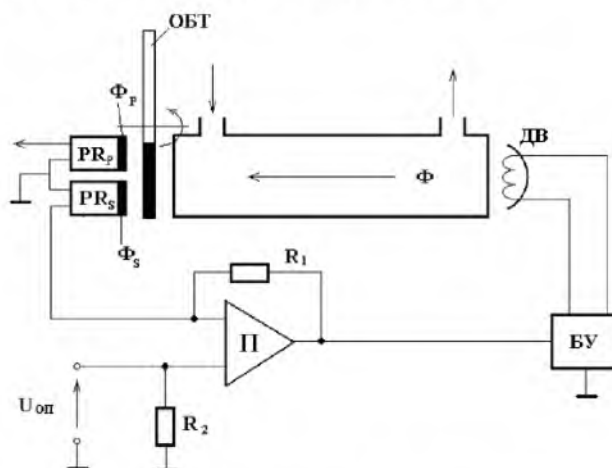


Рис. 3 – Схема корекції нульових показів інфрачервоного газоаналізатора

які реалізують відповідні методи газового аналізу : термokatалітичний, полум'яно-іонізаційний, фото-іонізаційний залежно від нормативів : екологічних, санітарно-гігієнічних, протипожежних, безпеки праці які контролюються на АЗС. Вдосконалений термokatалітичний і полум'яно-іонізаційний методи дозволять проводити вимір концентрацій сумарних випаровувань вуглеводнів від 0,005 мг/м³ до 1000 мг/м³ в автоматичному режимі і компенсацією адитивної складової систематичної похибки .

Список літератури: 1. Swinomatka wordpress [Електронний ресурс] / ринок України: гравці, сфери впливу. – Режим доступу: <http://swinomatka.wordpress.com/>. 2. Волгушев, Ю. В. станции: Оборудование. Эксплуатация [Текст] / Ю. В. Волгушев, А. Н. Сафонов, А. С. Ушаков. – СПб.:ДНК, 2001. – 176 с. 3. Сборник методик по расчету выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от различных производств [Текст] / Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 196 с. 4. ГСТУ 320.00149943.016-2000. Газы углеводневи скраплені. Методика розрахунку втрат [Текст] / На заміну розділу 8 ГСТУ 320.24370569.009-98; введ. 2000-12-01. – К.: Держнафтогазпром, 2000. – 9 с. 5. Красногорская, Н. Н. Оценка экологической опасности «больших дыханий» резервуаров автозаправочных станций крупного города [Текст] / Н. Н. Красногорская и др. // Безопасность жизнедеятельности. – 2009. – № 6. – С. 34–38. 6. Франчук, Г. М. Аналіз даних про токсичність паливно-мастильних матеріалів для людини [Текст] / Г. М. Франчук, М. М. Николак // Вісник НАУ. – 2007. – № 3-4 (33). – С. 54–58. 7. Івасенко, В. М. Розрахункова модель випаровувань автозаправних станцій [Текст] / Івасенко, В. М. // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 40 (1083). – С. 51–59. 8. Вартанов А. З. Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг [Текст] / А. З. Вартанов, А. Д. Рубан, В. Л. Шкуратник. – М.: «Горная книга», 2009. – 640 с. 9. Івасенко, В. М. Заявка на винахід а201410818, G01N7/16 G. Спосіб аналізу випаровувань палива у повітрі автозаправних станцій / В. М. Івасенко // заявл. 03.10.2014. 10. Приміський, В. П. Стан та перспективи розвитку полум'яно-іонізаційного розвитку для вимірювання концентрації вуглеводнів [Текст] / В. П. Приміський, А. В. Жужа // Метрологія та прилади. - 2013. - №2. - С. 45-52 11. Заявка на винахід а201410822 G01 N 27/62 G. Полум'яно – іонізаційний газоаналізатор випаровувань палива / В. П. Приміський, А. В. Жужа, В. М. Івасенко // заявл. 08.10.2014. 12. Приміський, В. П. Патент України № 69503 G01 N 21/01. Інфрaчервоний газоаналізатор / В. П. Приміський // Бюл. винаходів – 2004. - № 9.

Bibliography (transliterated): 1. Swinomatka wordpress. Rinok Ukraïni: gravci, sferi vplivu. Rezhim dostupu: <http://swinomatka.wordpress.com/>. 2. Volgushev, Yu. V., Safonov, A. N., Ushakov, A. S., Volgushev, Yu. V. (2001). Stancii: Oborudovanie. Ekspluatatsiya. SPb.:DNK, 176. 3. Sbornik metodik po raschetu vybrosov v atmosferu zagryaznyayushhix veshhestv ot razlichnyx proizvodstv (1986). Gidrometeoizdat, 196. 4. GSTU 320.00149943.016-2000. Gazi vuglevodnevi skrapleni. Metodika rozrachunku vtrat (2000). Na zaminu rozdilul 8 GSTU 320.24370569.009-98; vved. 2000-12-01. - Kiev : Derzhnaftogazprom, 9. 5. Krasnogorskaya, N. N. (2009). Ocenka ekologicheskoy opasnosti «bolshix dyxanij» rezervuarov avtozapravochnyx stancij krupnogo goroda. Bezopasnost zhiznedeyatel'nosti, 6, 34–38. 6. Franchuk, G. M., Nikol'yak, M. M., Franchuk, G. M. (2007). Analiz danix pro toksichnist palivno-mastilnix materialiv dlya lyudini. Visnik NAU, 3-4 (33), 54–58. 7. Ivashenko, V. M. (2014). Rozrachunkova model viparovuvan avtozapravnix stancij. Visnik NTU «XPI», № 40 (1083), 51–59. 8. Vartanov, A. Z. Ruban, A. D., Shkuratnik, V. L. (2009). Metody i pribory kontrolya okruzhayushhej sredy i ekologicheskij monitoring. - Moscow: «Gornaya kniga», 640. 9. Ivashenko, V. M. (2014). Zayavka na vinaxid a201410818, G01N7/16 G. Sposib analizu viparovuvan paliva u povitri avtozapravnix stancij, 03.10.2014. 10. Primiskij, V. P., Zhuzha, A. V. (2013). Stan ta perspektivi rozvitku polum'jano-ionizacijnogo rozvitku dlya vimiryuvannya koncentracii vuglevodniv. Metrologiya ta priladi, 2, 45-52 11. Primiskij, V. P., Zhuzha, A. V., Ivashenko, V. M. (2014). Zayavka na vinaxid a201410822 G01 N 27/62 G. Polum'jano – ionizacijnij gazoanalizator viparovuvan paliva, 08.10.2014. 12. Primiskij, V. P. (2004). Patent Ukraïni № 69503 G01 N 21/01. Infrachervonij gazoanalizator. Byul.vinaxodiv, 9.

Надійшла (received) 17.12.2014