

Е.В. Кучменко, Е.В. Моложникова, С.П. Филиппов

Идентификация данных о выбросах объектов теплоэнергетики на основе химического анализа состава осадков

Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 25.12.2001 г.

Обсуждаются методика и результаты сопоставления выбросов с данными химического анализа снега, а также применение термодинамических моделей для интерпретации данных снеговой съемки. Анализируются возможные пути решения возникших проблем и дальнейшие направления исследований.

Введение

Как известно, выбросы энергетики дают наибольший вклад в загрязнение воздушного бассейна среди всех отраслей промышленности и транспорта, причем для ряда городов Восточной Сибири он составляет 70% и более [1, 2]. Концентрации бенз(а)пирена во всех городах Сибири в зимнее время превышают ПДК в 6–10 раз (в Чите – в 24 раза) [3], что связано с неблагоприятными условиями рассеивания и большим числом мелких котельных. Таким образом, выбросы теплоэнергетики являются одним из основных источников как первичных, так и вторичных аэрозолей в городах Восточной Сибири.

Анализ особенностей выбросов различных объектов теплоэнергетики

Из теплоисточников наиболее изученными с экологической точки зрения являются ТЭС и мощные котельные, оснащенные либо газомазутными, либо пылеугольными котлами [4], которые характеризуются стационарными условиями горения. В то же время в эксплуатации находится огромное количество слоевых котлов малой мощности с периодической загрузкой твердого топлива. Для них характерен циклический режим процесса горения.

Именно особенности режимов горения угля приводят к существенному различию химического состава летучей золы: в выбросах крупных котельных и ТЭС летучая зола состоит в основном из неорганических соединений с небольшими вкраплениями несгоревшего углерода, в то время как частицы, выбрасываемые мелкими котельными и домовыми печами, сверху покрыты сажей с высоким содержанием бенз(а)пирена и других полиароматических углеводородов (ПАУ) и потому являются биологически активными. Для крупных ТЭС характерен процесс сульфатизации составляющих минеральной части топлива, сущность которого заключается в связывании окислов серы соеди-

нениями Са и других металлов, содержащихся в твердых частицах золы уноса, причем увеличение массы твердых выбросов за счет сульфатизации может достигать 2,5% [5, 6]. При сжигании угля в малых котельных и домовых печах практически вся сера, содержащаяся в топливе, выбрасывается в атмосферу в виде SO₂ [4].

Расчетные методы оценки выбросов

До сих пор базовой информацией для оценки влияния теплоисточников на окружающую среду являются удельные экологические показатели: выбросы того или иного вещества на единицу сожженного топлива или на единицу отпущенной потребителям энергии. Однако следует отметить, что известные методики расчета экологических характеристик теплоисточников небольшой мощности подготовлены на основе опыта эксплуатации котлов и печей, применяемых на территории европейской части России, при сжигании в них углей, добываемых на этой территории (днецких, подмосковных, уральских, воркутинских) [7]. Обоснованность применения данных методик в случае сжигания углей Восточной Сибири в мелких котельных специфических конструкций никем не доказана [4, 5].

Слабым звеном анализа является также неопределенность компонентного состава минеральной части выбрасываемых частиц, который, как уже было отмечено, показывает значительные вариации в зависимости от условий сжигания. Для индивидуальных случаев его можно определить экспериментально, однако получение осредненных показателей, практически необходимых для анализа теплоснабжающих систем, оказывается весьма трудоемким. При этом надежных способов численного описания гетерофазных превращений минеральной части угля в зоне горения и по газовому тракту энергетических установок пока не предложено. В этой связи представляется перспективным использовать данные о накоплении минеральных компонентов в снеге в течение отопительного периода для проверки значений валовых и удельных выбросов.

Общий подход к восстановлению данных о выбросах

Для использования результатов химического анализа осадков с целью идентификации данных об источниках выбросов необходимо:

- выбрать «реперный» компонент, содержание которого в пробе хорошо коррелирует с осаждением (поток к поверхности земли);

- выявить взаимосвязи между содержанием реперного компонента в пробе и другими интересующими компонентами с учетом времени накопления пробы.

В качестве веществ-индикаторов для идентификации можно использовать ПАУ, хлорированные углеводороды (например, диоксины), тяжелые металлы и ионный состав осадков (катионы и анионы).

Снежный покров в некоторых работах [8] рассматривается как своеобразная осадочная порода, состоящая из смеси кристаллов снега, льда, воды, водяных паров и воздуха. Химический состав снежного покрова обусловлен не только загрязнением снега из атмосферы, которое происходит путем сухого и влажного осаждения как антропогенных, так и естественных примесей, но и взаимодействием с воздухом почвогрунтов и в целом с почвеннорастительным покровом.

Динамика химических элементов и соединений в снежном покрове еще до конца не изучена. Отмечается, что осенью создаются благоприятные условия для миграции вещества из почвы в снег [8]. При выхолаживании снежного покрова происходит уменьшение содержания растворимых солей за счет уменьшения количества жидкоподобной фазы, которая предположительно существует на поверхности кристаллов снега. При этом часть веществ выделяется в виде нерастворимого осадка. Весной снова происходит увеличение содержания растворимых солей, а в период таяния, естественно, происходит вымывание.

Было выполнено сравнение данных снегосъемки и результатов анализа свежевыпавшего снега. Величины выпадений за зимний период, полученные при анализе снегового покрова, оказываются меньше, чем оценки, рассчитанные по данным анализа свежевыпавшего снега (пробы отбирались после каждого снегопада) за тот же период. Например, для сульфатов эта величина составляла около 28%.

Таким образом, главными осложняющими факторами являются:

- химические реакции в снеге и при его таянии, а также миграция химических элементов в снежном покрове;

- суперпозиция влияния отдельных и разнотипных источников на состав снега в точке пробоотбора.

Численные модели, используемые при идентификации

Для сопоставления данных снегосъемки с данными о выбросах и оценки влияния разных источников на загрязнение снега в какой-либо точке необходимо использовать численную модель рассеивания выбросов. В данной работе постановка задачи производится в масштабе города, причем необходимы средние концентрации за достаточно большой период (с ноября по март). Таким образом, если считать, что выпадение пропорционально концентрации (а это довольно распространенное приближение в моделях переноса), то на первом этапе для расчетов достаточно стационарной локальной модели, например на основе гауссова факела, получившей в настоящее время наиболее широкое распространение в природоохранных организациях Европейского сообщества, США (версия ISC3).

Кроме того, для оценки выпадения серосодержащих соединений на территории города была использована региональная лагранжская модель, разработанная авторами. Ее применение позволило проследить:

- соотношение процессов сухого и влажного выпадения, а также влияние принимаемых скоростей сухого осаждения на его интегральную величину;

- реальное расположение факелов, создаваемых группами источников при различных направлениях ветра, и их соотношение с выбранными в данной работе условными границами города.

Что касается обменных реакций и фазовых переходов, в результате которых, по-видимому, теряется часть вещества выбросов, то они могут быть описаны численно с помощью термодинамических моделей [9]. При последовательной постановке задач поиска равновесия системы, содержащей воздух и водяной пар, а также различные газовые загрязнители, лед и раствор электролитов (табл. 1), можно проследить превращения минеральных соединений от момента выброса до таяния.

Таблица 1

Пример расчета состава атмосферы и осадков при $T = 253 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$

Вещество	Энергия Гиббса (G), Дж/моль	Состояние, моль/кг	
		начальное	равновесное
1	2	3	4
<i>Газовая фаза</i>			
N ₂	-48564	26,7	26,7
O ₂	-51997	7,17	7,17
CO ₂	-447698	1,19 · 10 ⁻²	1,19 · 10 ⁻²
H ₂ O	-289678	6,99 · 10 ⁻²	3,39 · 10 ⁻²
O ₃	81224	1,42 · 10 ⁻⁶	0,0

1	2	3	4
NO ₂	-26676	3,50 · 10 ⁻⁸	1,46 · 10 ⁻¹³
NO	37849	6,05 · 10 ⁻¹²	0,0
HNO ₃	-201594	0,0	1,95 · 10 ⁻¹²
HNO ₂	-142869	7,87 · 10 ⁻¹³	4,17 · 10 ⁻¹⁴
SO ₂	-359719	3,49 · 10 ⁻⁷	2,48 · 10 ⁻¹¹
<i>Твердая фаза (снег)</i>			
C:H ₂ O	-304207	1,05	1,09
C:CaCO ₃	-1230090	6,99 · 10 ⁻⁷	4,96 · 10 ⁻⁷
C:NaCl	-429696	8,74 · 10 ⁻⁸	4,38 · 10 ⁻¹³
C: KCl	-457562	8,74 · 10 ⁻⁸	2,60 · 10 ⁻¹³
C: CaSO ₄	-1461916	0,0	1,48 · 10 ⁻⁷
<i>Жидкая фаза</i>			
H ₂ O	-303833	3,49 · 10 ⁻⁴	5,61 · 10 ⁻⁶
K ⁺ · NO ₃ ⁻	-520700	3,49 · 10 ⁻¹⁴	2,16 · 10 ⁻⁸
Ca ²⁺ · 2NO ₃ ⁻	-1016041	3,49 · 10 ⁻¹⁴	6,98 · 10 ⁻⁹
H ⁺ · HCO ₃ ⁻	-709762	3,49 · 10 ⁻¹⁴	3,98 · 10 ⁻⁹
K ⁺ · HCO ₃ ⁻	-992622	3,49 · 10 ⁻¹⁴	3,90 · 10 ⁻⁹
Ca ²⁺ · 2HCO ₃ ⁻	-1959885	3,49 · 10 ⁻¹⁴	5,99 · 10 ⁻⁹
Na ⁺ · HCO ₃ ⁻	-970455	3,49 · 10 ⁻¹⁴	5,00 · 10 ⁻⁹
2K ⁺ · SO ₄ ²⁻	-1466319	3,49 · 10 ⁻¹⁴	3,74 · 10 ⁻⁹
Ca ²⁺ · SO ₄ ²⁻	-1440960	3,49 · 10 ⁻¹⁴	1,85 · 10 ⁻⁸
2Na ⁺ · SO ₄ ²⁻	-1421986	3,49 · 10 ⁻¹⁴	4,97 · 10 ⁻⁹
K ⁺ · Cl ⁻	-458440	3,49 · 10 ⁻¹⁴	5,44 · 10 ⁻⁸
Ca ²⁺ · 2Cl ⁻	-891521	3,49 · 10 ⁻¹⁴	2,39 · 10 ⁻⁸
Na ⁺ · Cl ⁻	-436273	3,49 · 10 ⁻¹⁴	7,24 · 10 ⁻⁸
Масса системы, кг		0,0286	0,0286
Энергия Гиббса системы G _{sys} , Дж		-58705,2	-58706,6

Оценка баланса серы для г. Иркутска

Попытка идентификации источников выбросов по результатам снеговъемки была предпринята на примере г. Иркутска. Иркутск – административный центр Иркутской области с населением свыше 600 тыс. чел. Доля выбросов предприятий энергетики составляет 86% валового выброса и 99% выбросов оксидов серы [6]. На территории города функционируют 236 промышленных и коммунальных котельных и одна крупная ТЭЦ. В некоторых районах сохраняется печное отопление.

В конце зимнего сезона на территории города ежегодно проводится снегомерная съемка и выполняется ионный анализ состава проб. Определяются концентрации анионов SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ и катионов Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺. Обычно на территории города отбирали не более 10 проб в различных районах, что позволяло оценить загрязнение осадков в г. Иркутске по сравнению с другими пунктами и фоновыми точками. Однако для детального изучения структуры загрязнения города и идентификации источников выбросов в последние два года количество проб было увеличено. В марте 2000 г. было отобрано 36 проб (19

точек) в Иркутске и еще 3 в ближайших окрестностях города, а в 2001 г. – 70 проб (38 точек).

В качестве реперного соединения рассматривался сульфат-ион, поскольку серосодержащие соединения в г. Иркутске содержатся только в выбросах энергетики. Сравнение конфигурации экспериментальных и расчетных полей загрязнения сульфатами позволяет говорить об их удовлетворительном согласовании. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают выводы, которые ранее были сделаны на основании расчетов, – в Иркутске загрязнение воздуха и подстилающей поверхности соединениями серы определяется котельными малой мощности, так как именно в районе их сосредоточения и наблюдаются максимумы концентраций и выпадений серосодержащих соединений [10]. В окрестностях ТЭЦ, как и вокруг крупных котельных, а также в районах печного отопления концентрации сульфатов невелики.

Одной из основных задач работы было составление баланса серы для г. Иркутска. Суммарный расчетный выброс оксидов серы всеми котельными г. Иркутска за период с 1 ноября по 1 марта составляет 12545,28 т.

В табл. 2 приведен диапазон изменения расчетных характеристик, определяемый заданием некоторых констант. Для уточнения расчетных характеристик необходима специальная метеоинформация.

Таблица 2

Выпадение серосодержащих соединений в г. Иркутске					
Величина	Расчетное выпадение		Измерения		
	Минимальное	Максимальное	2000 г. 19 точек	2001 г. 19 точек 38 точек	
Средняя, т/км ²	0,23	1,3	0,21	0,43	0,53
Максимальная, т/км ²	0,44	2,5	0,57	1,15	1,83
Интегральная, т	57,2	340	73,9	152	186,2

Следует пояснить, что в предпоследнем столбце приведены результаты для 2001 г., полученные по данным только тех точек, в которых отбирались пробы в 2000 г., а в последнем столбце для получения результатов использовались все пробы 2001 г. Таким образом, очевидно, что в 2000 г. результаты были несколько занижены за счет малого числа точек.

Превышение расчетных величин над измеренными обусловлено, по-видимому, завышением расчетных выбросов, а также динамикой сульфатов в снежном покрове (по нашим оценкам до 30% потерь), а также, возможно, потерей сульфатов с отфильтрованными частицами.

В 2001 г. зима в г. Иркутске была аномально длинной (снежный покров лег в начале октября, т.е. недели на две раньше обычного) и холодной. Очевидно, в январе котельные Иркутска действительно работали с номинальной мощностью, так как среднедекадные температуры приближались к минимальным проектным. Поэтому в среднем выпадения оказались в 2 раза больше, чем в предыдущем году.

Увеличение количества точек позволило точнее отследить зоны максимальных выпадений в центральной части города. При этом значение средней концентрации возрастает на 20% по сравнению с оценкой, полученной с использованием только прошлых годовых точек.

Однако в северо-западной промышленной части города (Ленинский район) увеличение количества точек с 6 до 12 не привело к существенному изменению как конфигурации поля загрязнения, так и средней концентрации сульфатов в этой части города. Общий фон загрязнения сульфатами здесь довольно ровный, поэтому 6 точек оказываются вполне репрезентативными.

Заключение

Первая попытка идентификации выбросов энергетики по данным о химическом составе снежного покрова хотя и не была однозначно успешной, но во всяком случае весьма интересной. Конфигурация полей загрязнения снега сульфатами совпадает с расчетной и, таким образом, подтверждает ряд выводов, полученных на основе численного моделирования. Но по абсолютной величине расчетные выпадения по крайней мере в два раза превышают измеренные. Анализ возможных причин расхождения привел к

постановке ряда новых задач как в плане проведения и анализа экспериментов, так и в плане совершенствования методики численного моделирования.

Очевидно, что такая постановка задачи предъявляет высокие требования к точности информации о выбросах, включая исчерпывающую инвентаризацию источников. При наличии более двух сотен теплоисточников оценить реальный режим работы каждого из них практически невозможно. Поэтому для отладки методики, вероятно, имеет смысл проводить подобные исследования в небольшом городе или поселке, в достаточной степени удаленном от крупных промышленных центров.

В то же время в качестве реперного соединения сульфаты хороши при идентификации выбросов энергетики в целом – для отличия, скажем, степени ее влияния в различных районах города по сравнению, например, с выбросами автотранспорта. Для идентификации выбросов энергоисточников различных типов желательно в качестве веществ-индикаторов использовать также ПАУ.

Кроме того, обнаружилось, что, несмотря на низкие температуры, в снеге происходят химические реакции и, возможно, миграция исследуемых соединений.

Таким образом, возникла постановка задачи, связанная с термодинамическим моделированием процессов в снежном покрове при различных режимах замерзания и таяния как в естественных условиях, так и в процессе обработки проб. Безусловно, необходим химический анализ состава крупных частиц, остающихся на фильтре.

Уточнение исходных данных, в том числе проведение и анализ результатов снегосъемки сравнительно небольшого населенного пункта, а также исследование процессов, происходящих в снежном покрове, и использование ПАУ в качестве реперного соединения позволят в дальнейшем разработать надежную методику идентификации выбросов теплоэнергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 01-02-16643.

1. Безуглая Э.Ю., Расторгуева Г.П., Смирнова И.В. Чем дышит промышленный город. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 255 с.
2. Кошелев А.А., Ташкинова Г.В., Чебаненко Б.Б. Экологические проблемы энергетики. Новосибирск: Наука, 1989. 322 с.
3. Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России. 1994 г. Санкт-Петербург: ГГО им. Воейкова, 1995. 280 с.
4. Филиппов С.П., Павлов П.П., Кейко А.В., Горшков А.Г., Бельх Л.И. Экологические характеристики теплоисточников малой мощности. Иркутск, 1999. 48 с. (Препринт / Институт систем энергетики СО РАН, № 5).
5. Шарловская М.С., Ривкин А.С. Влияние минеральной части Сибирских углей на загрязнение поверхностей нагрева парогенераторов. Новосибирск: Наука, 1973. 243 с.
6. Региональный экологический атлас / А.Р. Батуев, А.В. Белов, В.В. Воробьев, Б.А. Богоявленский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. 321 с.

7. *Сборник* методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 125 с.
8. *Ломоносов И.С.* Основные процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов и принципы их оценки // *Геохимия техногенных процессов*. М.: Наука, 1990. С. 26–60.
9. *Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П.* Термодинамические равновесия и экстремумы. Новосибирск: Наука, 2001. 296 с.
10. *Кейко А.В., Филиппов С.П., Павлов П.П.* О методах оценки влияния энергетики на качество воздуха // *Геогр. и природ. ресурсы*. 2000. № 1. С. 127–132.

E.V. Kuchmenko, E.V. Molozhnikova, S.P. Filippov. **Identification of data on emissions from stationary energy sources based on the chemical analysis of precipitation composition.**

Consideration is given to the methodology and results of the emission comparison with the data of chemical analysis of snow along with application of thermodynamic models for interpretation of the snow sampling data. Possible ways of solving the problems arised and further directions of the studies are analyzed.