

## **ОЦЕНКА ВЫПАДЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ ЦЕМЕНТНОГО ЗАВОДА**

***Сергей Владимирович Морозов***

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, кандидат химических наук, зав. лабораторией, тел. (383)330-66-62, e-mail: morozov@nioch.nsc.ru

***Владимир Федотович Рапута***

Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, тел. (383)330-61-51, e-mail: raputa@sscc.ru

***Василий Васильевич Коковкин***

ФБУН Новосибирский НИИ гигиены Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Пархоменко, 7, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел. (383)315-16-32, e-mail: basil@niic.nsc.ru

Обсуждаются результаты полевых и химико-аналитических исследований загрязнения снежного покрова органическими и неорганическими компонентами в окрестностях промышленного предприятия по производству цемента в зимнем сезоне 2016/17 гг. На основе численной реконструкции поля выпадений показано существование устойчивых количественных закономерностей содержания пыли в снежном покрове в окрестностях источника. Восстановлено суммарное поле выпадений пыли и проведена оценка выбросов в атмосферу в рассматриваемом зимнем сезоне.

**Ключевые слова:** снежный покров, загрязнение, цементная пыль, численное моделирование, реконструкция.

## **ESTIMATION OF ORGANIC AND INORGANIC IMPURITY SEDIMENTS IN THE ENVIRONS OF CEMENT PLANT**

***Sergey V. Morozov***

N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 9, Prospect Akademik Lavrentiev St., Novosibirsk, 630090, Russia, Ph. D., Head of Laboratory, phone: (383)330-66-62, e-mail: morozov@nioch.nsc.ru

***Vladimir F. Raputa***

Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, 6, Prospect Akademik Lavrentiev St., Novosibirsk, 630090, Russia, Chief Researcher, phone: (383)330-61-51, e-mail: raputa@sscc.ru

***Vasily V. Kokovkin***

FBSI «Novosibirsk scientific research institute of hygiene» of Rospotrebnadzor, 7, Parhomenko Avenue, Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Senior Researcher, phone: (383)315-16-32, e-mail: basil@niic.nsc.ru

The results of field and chemical analytical studies of snowpack contaminated by organic and inorganic impurities in the environ of cement plant in the winter season of 2016/17 are discussed. On the basis of numerical reconstruction of sedimentation fields, the existence of stable quantitative regularities of organic and inorganic impurity distribution in snow cover around the source is shown. The total deposition of dust quantity was reconstructed, and the pollution into the atmosphere within the considered winter season was estimated.

**Key words:** snow cover, pollution, cement dust, numerical modeling, reconstruction.

### ***Введение***

Крупными источниками атмосферного загрязнения, связанного с антропогенной деятельностью, являются предприятия по производству стройматериалов и, в частности, портландцемента [1-5]. На долю промышленности стройматериалов приходится до 8,1% общего выброса в окружающую среду. Глобальная роль цементной промышленности обусловлена портландцементом, который в обозримом будущем останется основным строительным материалом.

Ежегодно предприятия цементной промышленности в окружающую среду выбрасывают более 27 млн. т пыли. На их долю приходится 2/3 промышленных выбросов твердых веществ и 44% газообразных [1]. Цементная пыль воздействует на все компоненты природной среды. В составе выбросов в основном присутствует неорганическая пыль, окислы азота, серы, углерода, бенз(а)пирен [2, 4, 6-8]. Выбросы цементных предприятий также представляют значительный риск для здоровья населения и окружающей среде [9-14].

Необходимым этапом исследования процессов атмосферного загрязнения окружающей среды является математическое моделирование [15, 16]. Оно позволяет в рамках постановок прямых и обратных задач переноса газовых и аэрозольных примесей выполнить расчёты полей концентраций, оценивание характеристик источников [15-18].

Цель работы – определить содержание макро- микроэлементов, а также полиароматических углеводородов (ПАУ) в пробах снежного покрова, отобранных в районе цементного завода; по полученным данным оценить уровень техногенной нагрузки создаваемой цементным заводом на прилегающую территорию.

### ***Объекты, материалы и методы исследования***

Объектом для исследования является цементный завод, находящийся в г. Искитиме (ОАО «Искитимцемент»). Искитимский цементный завод расположен в 50 км южнее Новосибирска в долине реки Бердь [5]. Основное производство основано на технологии, которая включает в себя две ступени: первая – получение клинкера, вторая – доведение клинкера до порошкообразного состояния с добавлением к нему гипса и других добавок. Основной выброс вредных примесей происходит на второй стадии, когда шлам поступает в обжиго-

вые печи. Отходящая газо-пылевая смесь поступает в две близко расположенные трубы высотой 80 м.

Для исследования процессов длительного загрязнения использовался снежный покров. В условиях Сибири снежный покров является удобным индикатором загрязнения и создает уникальные возможности эффективного контроля выбросов. Он аккумулирует в себе воздушные выбросы, и пробы, взятые по всей толщине снежного покрова, дают представительные данные о загрязнении за весь зимний период [19].

На рис. 1 представлено месторасположение точек отбора проб относительно высотных труб завода.

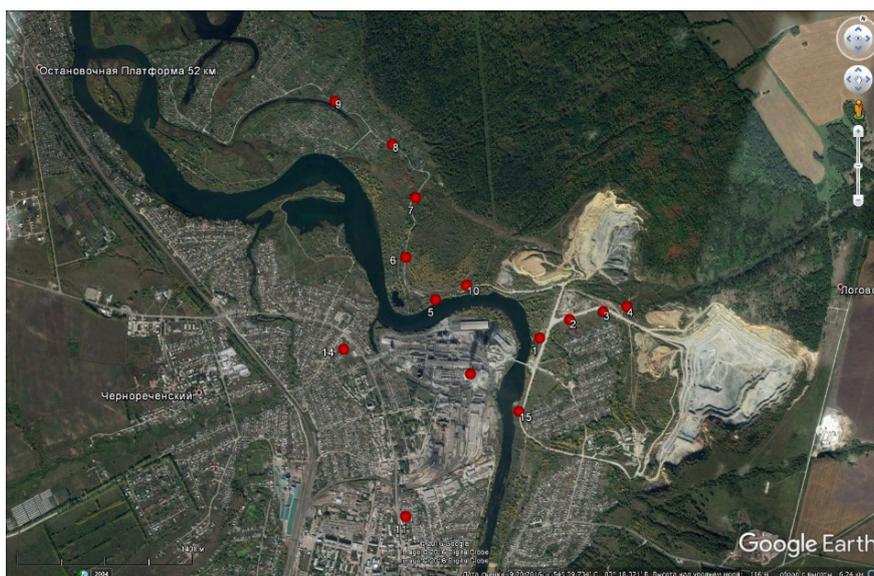


Рис. 1. Схема отбора проб в окрестности цементного завода

Маршруты отбора проб располагались по нескольким румбам относительно основных источников выброса неорганической пыли [20]. Точки наблюдений находились в диапазоне расстояний от 0.4 до 3 км. Отбор проб снега проводили с помощью пластмассовой трубы диаметром 10 см.

После доставки в лабораторию пробы топили при комнатной температуре. Пробоподготовку проводили в зависимости от природы определяемой примеси. При определении неорганических примесей пробы фильтровали, выделяли осадок и фильтрат. Осадок анализировали методом ИСП-АЭС, фильтрат – методами рН-метрии, кондуктометрии, ААС и капиллярного электрофореза [21, 22]. При определении органических примесей (ПАУ) пробу экстрагировали в метилхлорид. Затем экстракт испаряли. Сухой остаток растворяли в ацетоне. Анализ подвергали раствор в ацетоне. Определение ПАУ проводили хромато-масс-спектрометрическим методом [23, 24] на содержание 19 приоритетных ПАУ. Относительная погрешность результатов измерений составляет не более 20 %.

## *Модель оценивания поля длительных выпадений пыли*

При расчетах длительного загрязнения атмосферного воздуха определяющими являются часто повторяющиеся метеорологические условия. К ним следует отнести так называемые нормальные метеоусловия. Для них применима степенная аппроксимация скорости ветра и коэффициента вертикальной турбулентности [3]. На основе этих аппроксимаций, асимптотик решений уравнения турбулентной диффузии и статистических свойств распределения скорости ветра и вертикальной турбулентности в приземном слое атмосферы можно получить следующую зависимость для плотности выпадений полидисперсной примеси за длительный промежуток времени [4]

$$\bar{q}(r, \varphi) = \frac{\theta_1}{r^{1.5}} P(\varphi + 180^\circ) \exp\left(-\frac{c}{r}\right) \int_0^\infty \frac{\omega^{\theta_2} \exp(-\theta_3 \omega)}{\Gamma(1 + \omega)} \left(\frac{c}{r}\right)^\omega d\omega, \quad (1)$$

где  $r, \varphi$  – полярные координаты с центром в источнике,  $P(\varphi)$  – роза ветров за рассматриваемый период времени;  $\Gamma(m)$  – гамма-функция Эйлера,  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  – неизвестные параметры, оцениваемые по данным измерений.

### *Результаты и обсуждения*

В табл. 1 представлены данные по весу пробы, величине осадка, рН раствора, удельной электропроводности.

*Таблица 1*

Вес проб, осадка, рН, солесодержание  
и удельная электропроводность в точках наблюдений

№ пробы	Расстояние, км	Вес пробы, кг	Вес осадка, г	Удельный вес осадка, г/кг	рН	Солесодержание, мг/л	æ, мСм/м
1	0.62	1.65	0.2160	0.131	10.0	50	82
2	0.92	1.80	0.1294	0.072	10.3	44	72
3	1.19	2.10	0.2047	0.098	10.0	40	66
4	1.37	1.40	0.1259	0.090	9.4	28	46
5	0.68	1.30	0.6464	0.497	10.6	74	122
6	1.09	1.80	0.6261	0.348	11.1	135	221
7	1.50	1.76	0.1597	0.091	10.7	69	115
8	1.98	1.50	0.1405	0.094	10.6	59	97
9	2.48	1.30	0.1589	0.122	10.6	58	112
10	0.73	1.45	0.4581	0.316	10.9	80	131
11	0.65	1.35	0.0906	0.067	8.1	39	64
14	1.05	1.85	0.0906	0.049	10.0	39	64
15	0.50	1.65	0.3096	0.188	10.8	77	127

Анализ табл. 1 показывает, что вес проб снега в точках отбора проб существенно колеблется и находится в интервале 1.3 – 2.1 кг. Удельный вес осадка меняется от значения 0,049 г/л в дальней зоне до 0.497 г вблизи источника. рН в точке 11, равная 8.1 соответствует городскому уровню. Влияние завода проявляется в максимальных значениях рН, достигающих значения 11.1. Удельная электропроводность также существенно варьирует от 46 до 221 мСм/см.

Вследствие того, что цементная пыль включает оксид кальция (CaO) и карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>), в снеготалой воде происходят следующие химические реакции:



При больших выбросах цементной пыли происходит значительное защелачивание фильтрата проб, что может иметь негативные воздействия на окружающую среду.

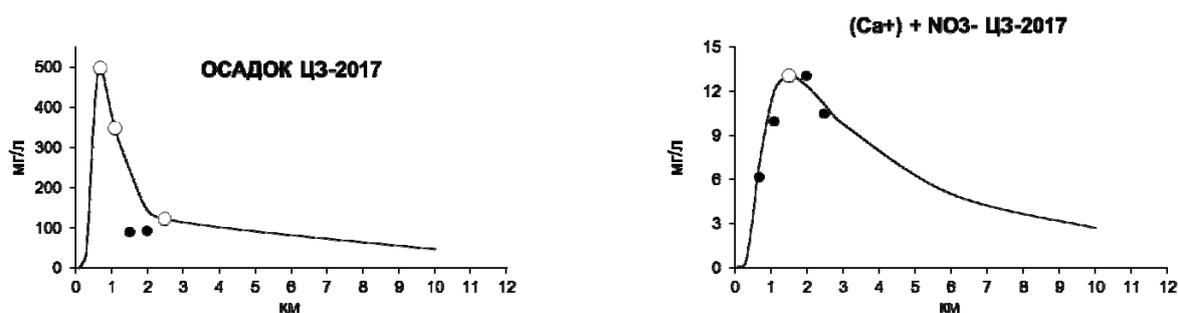


Рис. 2. Измеренная и вычисленная концентрация осадка, суммы растворённого кальция и нитратов в пробах снега в северо-западном направлении:

○, ● – опорные и контрольные точки измерений

Из анализа рис. 2 вытекает, что согласие расчётов с данными наблюдений в контрольных точках вполне удовлетворительное. Максимум выпадений фракций неорганической пыли находится в пределах 1.5 км от основных источников, что указывает на достаточно разнородный дисперсный состав оседающих частиц. Вынос пыли в зимнее время в северо-западном направлении является преобладающим и обусловлен, по-видимому, орографическими особенностями местности. На данном маршруте величины рН варьируют в интервале 10.6 – 11.1 (всего 0.5 лог. ед.).

Суммарная концентрация всех 19 ПАУ (885 – 2560 нг/л), канцерогенных ПАУ (140 – 370 нг/л) и Б(а)П (11 – 33 нг/л) имеют тенденцию к снижению с увеличением расстояния от завода, за исключением последней точки № 11 (3400, 580 и 53 нг/л соответственно), отобранной в г. Искитиме вблизи стацио-

нарного пункта городского контроля. В табл. 2 приводятся данные по характерным соотношениям ПАУ.

Сравнивая данные табл. 2 с некоторыми известными из литературы характерными соотношениями для различных источников загрязнения [24], можно заключить, что наблюдаемые соотношения ПАУ характерны для сжигания угля, древесины и нефтепродуктов ( $A/(A + \text{Фен}) = 0.07 \div 0.17$ ,  $B(a)A / (B(a)A + Xp) = 0.23 \div 0.30$ ,  $\text{Флу}/(\text{Флу} + \text{П}) = 0.60 \div 0.62$ ,  $\text{ИП}/(\text{ИП} + B(g,h,i)\text{П}) = 0.41 \div 0.52$ ).

Таблица 2

### Характерные соотношения ПАУ

№ п/п	Наименование ПАУ	Характерные соотношения ПАУ										
		1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	Ср. знач.
1	$A/(A + \text{Фен})$	0.07	0.07	0.11	0.09	0.08	0.09	0.10	0.08	0.12	0.17	0.10
2	$B(a)A / (B(a)A + Xp)$	0.23	0.29	0.28	0.28	0.27	0.30	0.28	0.25	0.24	0.26	0.27
3	$\text{Флу} / (\text{Флу} + \text{П})$	0.62	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.60	0.61	0.61
4	$\text{ИП}/(\text{ИП} + B(g,h,i)\text{П})$	0.41	0.50	0.52	0.49	0.49	0.52	0.49	0.51	0.45	0.47	0.48

Обозначения: А - антрацен, Фен - фенантрен, B(a)А- бенз(а)антрацен, Xp- хризен, Флу - флуорантен, П - пирен, ИП индено(1,2,3-сd)пирен, B(g,h,i)П - бенз(g,h,i)перилен

Другие источники, которые могли бы присутствовать, оказывают незначительное влияние. Таким образом, основной вклад в загрязнение исследуемой территории вносят выбросы от сжигания угля, древесины и нефтепродуктов.

### Заключение

Приведены результаты экспериментальных исследований атмосферного загрязнения снежного покрова взвешенными веществами, ионными компонентами, полиароматическими углеводородами в зимнем сезоне 2016/17 гг. в окрестностях Искитимского цементного завода. Методом газовой хроматографии определено содержание 19 приоритетных ПАУ в образцах снежного покрова в окрестностях цементного завода в г. Искитиме. Методом атомной абсорбции и атомно-эмиссионной спектроскопии определено содержание в пробах Na, K, Ca, Mg и др. элементов. Методом капиллярного электрофореза измерено содержание анионов хлорида, нитрата, сульфата и т.д.

Численно реконструированы поля выпадений примесей от высотных труб цементного завода. Показано, что в зимнем сезоне основной вынос загрязняющих примесей происходит в северо-западном направлении вдоль долины р. Бердь. Следует отметить, что наибольший вклад в поверхностное загрязнение территорий будет проявляться в период активного снеготаяния. В итоге это может существенно повлиять на качество воды в Бердском заливе. В условиях неоднородного рельефа затруднительно применение общепринятых методик расчета полей концентраций примесей, что указывает на необходимость прове-

дения мониторинговых исследований распространения загрязняющих веществ в бассейнах рек, подверженных влиянию промышленных выбросов.

### *Благодарности*

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 0315-2019-0004), программы президиума РАН № 51 «Изменение климата: причины, риски, последствия, проблемы адаптации и регулирования» (№ 0315-2018-0016), финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-47-540008.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Van Oss H., Padovani A. C. Cement manufacture and the environment: Part I: chemistry and technology // *J. Ind. Ecol.* - 2002. - V. 6. - N1. - P. 89–105.
2. Юдович Б. Э., Дмитриев А. М., Лямин Ю. А., Зубехин С. А. Цементная промышленность и экология // <https://www.allbeton.ru/upload/iblock/ac6/cementnaya-promishlennost-i-ekologiya-iyudovichk.pdf> (просмотр сайта 14.02.2018 г.)
3. Зубченко М. П., Филиппова Н. С. Современные направления технических решений при проектировании пылеулавливающих систем цементного производства // *Экологические проблемы технологии цементного производства.* – 1990. – Вып. 102. – С. 3-11.
4. Дуров В. В. Охрана атмосферного воздуха в цементной промышленности // *Цемент и его применение.* – 1998. – № 6. – С. 2-3.
5. <http://iskitimcement.ru/> (просмотр сайта 14.02.2018 г.)
6. Шамрикова Е. В., Ванчикова Е. В., Рязанов М. А., Казаков В. Г. Состояние снежного и почвенного покрова вблизи цементного завода // *Вода: химия и экология.* - 2010. - № 10. - С. 46-51.
7. Колесников С. И., Казеев К. Ш., Вальков В. Ф. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами: монография. – Ростов н/Д : СКНЦ ВШ, 2000. – 232 с.
8. Mortvedt J. J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproduct // *J. Environ. Qual.* – 1985. – V. 14. – P. 424-427.
9. Meo S. A. Health hazards of cement dust // *Saudi Med. J.* - 2004. - V. 25. - N 9. - P. 1153–1159.
10. Kim S. H., Lee C. G., Song H. S. Ventilation impairment of residents around a cement plant // *Annals of Occupational and Environmental Medicine.* - 2015. - V. 27. - N 3. - P. 1-10.
11. Ерофеев Ю. В., Турбинский В. В., Щербатов А. Ф., Новикова И. И. Гигиеническая оценка загрязнений атмосферного воздуха цементной пылью // *Вопросы гигиены.* - 2017. - № 4 (26) - С.189 – 192.
12. Горчакова А. Ю. О влиянии цементного производства на растения // *Известия Самарского научного центра РАН.* - 2014. - Т. 16, - № 1. - С. 120 – 126.
13. Eom S. Y., Cho E. B., Oh M. K. Increased incidence of respiratory tract cancers in people living near Portland cement plants in Korea // *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* - 2017. - V. 90. - P. 859–864.
14. Mishra S., Siddiqui N. A. On Environmental and Health Impacts of Cement Manufacturing Emissions (A Review) // *International Journal of Geology, Agriculture and Environmental Sciences.* - 2014. - V. 2. - Iss. 3. - P. 26 – 31.
15. Бызова Н. Л., Гаргер Е. К., Иванов В. Н. Экспериментальные исследования атмосферной диффузии и расчеты рассеяния примеси: монография. – Л. : Гидрометеиздат, 1991. – 278 с.

16. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы: монография. – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – 448 с.
17. Рапута В. Ф. Модели реконструкции полей длительных выпадений аэрозольных примесей // Оптика атмосферы и океана. - 2007. - Т. 20. - № 6. - С. 506-511.
18. Рапута В. Ф., Шлычков В. А., Леженин А. А., Романов А. Н., Ярославцева Т. В. Численный анализ данных аэрозольных выпадений примесей от высотного источника // Оптика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 27. – № 8. – С. 713–718.
19. Василенко В. Н., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова: монография. - Л. : Гидрометеиздат. - 1985. - 182 с.
20. Климат Новосибирска: справочное издание / Под ред. С. Д. Кошинского, Ц. А. Швер. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. - 223 с.
21. Бейзель Н. Ф. Атомно-абсорбционная спектрометрия: учебное пособие. – Новосибирск: НГУ. - 2008. - 86 с.
22. Волощук А. М. Руководство по капиллярному электрофорезу: методическое пособие. – М. : Химия. – 1996. – 111 с.
23. Руденко Б. А., Руденко Г. И. Высокоэффективные хроматографические процессы. – М. : Наука, 2003. – Т. 2. – 286 с.
24. Коковкин В. В., Шуваева О. В., Морозов С. В., Рапута В. Ф. Руководство по методам полевых и лабораторных исследований снежного покрова, численной интерпретации экспериментальных данных. – Новосибирск: НГУ. – 2013. – 81 с.

© С. В. Морозов, В. Ф. Рапута, В. В. Коковкин, 2019