

Влияние выбросов автономных источников теплоснабжения на загрязнение атмосферного воздуха

С. В. Михайлюта^{1}, А. А. Леженин²*

¹ Ассоциация Экологических Расследований, г. Красноярск, Российская Федерация,

² Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: mikhailuta@gmail.com

Аннотация. В работе на основе результатов лабораторных исследований дана характеристика микроэлементного состава образцов бурых теплоэнергетических углей Бородинского и Балахтинского угольных месторождений Красноярского края. Выполнялись испытания по сжиганию угля на “на типовом”, бытовом твердотопливном водогрейном котле, определены показатели массового выброса 45-и загрязняющих веществ, образующихся при сжигании. Полученные результаты соотнесены с характеристиками выбросов Красноярской ТЭЦ-2. Показано, что вариабельность спектра, образующихся при сжигании угля, загрязняющих веществ, микроэлементов и их соединений широка и должна быть учтена при нормировании, контроле и надзоре за промышленными выбросами теплоэнергетических установок.

Ключевые слова: уголь, микроэлементный состав, промышленные выбросы, загрязнение атмосферы, загрязняющие вещества, автономные источники теплоснабжения, выбросы ТЭЦ

Emission factors and air pollution impact for domestic ovens

S. V. Mikhailuta^{1}, A. A. Lezhenin²*

¹ Ecological research and Investigation Association, Krasnoyarsk, Russian Federation

² The Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation

* e-mail: mikhailuta@gmail.com

Abstract. In this paper the trace elements composition data for coal samples from the Borodino and Balakhtinskoe coal deposits of the Krasnoyarsk Territory was giving by results of laboratory chimichal studies. During coal combustion in typical domestic oven 45 trace elements and their emission factors were taken. The obtained results are correlated with the emission characteristics of the Krasnoyarsk Power Plant. It is shown that the variability of the spectrum formed during the combustion of coal, pollutants, trace elements and their compounds is wide and should be taken into account in the regulation, control and supervision of industrial emissions from thermal power plants.

Keywords: coal, trace elements, emissions, air pollution, emission factors, domestic ovens, coal power plants

Введение

Охрана здоровья населения от вредных выбросов в атмосферу до сих пор остается актуальной и острой, особенно в городах – промышленных центрах. При этом, несмотря на усилия федеральных целевых программ заметны проблемы, не позволяющие эффективно снижать уровни загрязнения. Одной из таких проблем является неполная оценка состава и структуры выбросов как со стороны промышлен-

ных источников, так и бытовых. Отсутствие информации о параметрах выбросов в атмосферный воздух не позволяет описывать процессы контаминации и рассеивания вредных примесей, особенно в городской атмосфере и как следствие снижать уровни загрязнения посредством обоснованного ограничения выбросов.

Химические компоненты и соединения идентифицированные до настоящего времени в продуктах сгорания угля [1], совместно с показателями, нормируемыми в выбросах ТЭЦ с делением на классы соединений, элементов и ионов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выбросы, образующиеся при сжигании углей, химические классы

Обнаружено в выбросах при сжигании угля		Нормировано в выбросах ТЭЦ Красноярска [2]	
Неорганические соединения	CO, SO ₂ , NO _x	CO, SO ₂ , NO _x	
Углеводороды			
Алканы	C1–C10	C1–C10	
Алкены	C ₂ –C ₁₀ (включая 1,3-butadiene)	C ₂ –C ₁₀ (включая 1,3-butadiene)	
Ароматика	Бензол, Ксилол, Толуол, Стирол, Фенол	Бензол, Ксилол, Толуол	
ПАУ	Acenaphthene Acenaphthylene Acephanthrylene Anthracene Benz[a]anthracene Benzanthrone Benzo[b]chrysene Benzo[a]coronene Benzo[b]fluoranthene Benzo[k]fluoranthene Benzo[b+j+k]fluorene Benzo[a]fluorine Benzo[b]naphtha[2,1-d]thiophene Benzo[<i>pqr</i>]naphtha[8,1,2- <i>bcd</i>]perylene Benzo[<i>ghi</i>]perylene Benzo[a]pyrene Benzo[e]pyrene Chrysene Coronene Cyclopenta[<i>def</i>]chrysene-4-one Cyclopent[<i>hi</i>]acephenanthrylene Cyclopenta[<i>cd</i>]benzo[<i>ghi</i>]perylene	Cyclopenta[<i>bc</i>]coronene Cyclopenta[<i>cd</i>]fluoranthrene Cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene Dibenz[<i>a,j</i>]anthracene Dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene Dibenzo[<i>e,l</i>]pyrene Dibenzo[<i>b,k</i>]fluoranthene Dicyclopenta[<i>cd,mn</i>]pyrene Dicyclopenta[<i>cd,jk</i>]pyrene Fluoranthene Fluorene Indeno[123- <i>cd</i>]pyrene Naphtho[1,2- <i>b</i>]fluoranthene Naphtho[2,1- <i>a</i>]pyrene Phenanthrene Picene Pyrene Triphenylene Tribenzo[<i>e,ghi,k</i>]perylene 4-Oxa-benzo[<i>cd</i>]pyrene-3,5-dione	Benzo[<i>a</i>]pyrene
Альдегиды и кетоны	Acetaldehyde Acetone Acrolein Benzaldehyde Butyraldehyde Crotonaldehyde Formaldehyde Hexaldehyde	Isobutyraldehyde Isovaleraldehyde <i>meta,para</i> -Tolualdehyde <i>ortho</i> -Tolualdehyde Propionaldehyde Valeraldehyde 2-Butanone 2,4-Dimethylbenzaldehyde	Acetone
Углерод	Элементарный и органический	C	
Металлы	Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Yt, Zr, Mo, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb	Fe ₂ O ₃ , Mn, Cr,	
Неметаллы	S, P, Si, Cl, Br	Cl, F, S	
Анионы	SO ₄ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	SO ₄	
Катионы	NH ⁺ , K ⁺	-	
СОЗ	PCDD/Fs, HCB, PCB	-	

Согласно табл. 1, в состав выбросов, образующихся при сжигании угля, входят твердые частицы и их компоненты, самые опасные из которых имеют мелкий и сверхтонкий размер (значительно меньше 1 мкм в диаметре).

Кроме твердых частиц, литературные источники [1, 3–5] содержат сведения о содержащихся в выбросах (при сжигании угля) полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и их производных. Углеводороды, идентифицированные в выбросах при сжигании угля, включают алканы (1-10 атомов углерода), алкены (2-10 атомов углерода, включая 1,3-бутадиен) и ароматические соединения (например, бензол, ксилолы, толуол, стирол).

При сжигании бурого угля дымовой газ может характеризоваться высокими концентрациями никеля (Ni) и хрома (Cr), а также фтора (F), мышьяка (As) и ртути (Hg), и других металлов, многие из которых канцерогенные [6-12].

В оптимально работающей системе сжигания угля летучие вещества должны подвергаться высоким температурам длительное время, с достаточным количеством кислорода, чтобы обеспечить их равномерное и полное сгорание. Когда эти условия нарушаются, кроме металлов и ПАУ в выбросах в атмосферу обнаруживаются полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (PCDDs), полихлорированные дибензофураны (PCDFs), полихлорированные дифенилы (PCB) и гексахлорбензол (HCB) [13]. Так, например, на юге Тайваня основным источником выбросов PCDD/Fs является как раз угольная электростанция [14].

При этом состав углей может насчитывать более 50 критически важных, с экологической точки зрения показателей. Понимание типовых значений массовых показателей эмиссии предприятий угольной теплоэнергетики важны не только с точки зрения правильного воспроизведения процессов рассеивания примесей в математических моделях, но и является требованием статьи 69.2 Федерального закона об охране окружающей среды.

В данной работе на примере автономных источников теплоснабжения показаны типичный состав и характеристики эмиссии загрязняющих веществ, образующихся при сжигании угля.

1. Объекты и методы исследования

Объектами исследования в данной работе являются микроэлементный состав образцов бурых углей бородинского и балахтинского месторождений, а также характеристики выбросов, образующихся при сжигании угля на автономном источнике теплоснабжения.

Анализ микроэлементного состава углей и, образующихся при сжигании угля выбросов на бытовой печи АИТ (автономный источник теплоснабжения), выполнен по результатам испытаний в Западно-Сибирском испытательном центре (г. Новокузнецк), по договору между Ассоциацией Экологических Расследований и ЗСИЦентр в 2020 г.

Ниже представлены результаты испытаний и их сравнение с параметрами выбросов промышленной ТЭЦ -2 (г. Красноярск). Параметры выбросов ТЭЦ-2 приняты по материалам разрешений на выбросы [2].

2. Результаты и их обсуждение

Известно, что состав вредных выбросов предприятий или установок теплоэнергетики зависит от того, какие микроэлементы изначально находятся в угле, от их свойств, а уже потом – от режима сжигания и методов очистки выбросов [1, 17]. В табл. 2 представлены результаты исследования микроэлементного состава образцов углей Бородинского и Балахтинского месторождений (по результатам испытаний) в сравнении с составом теплоэнергетических углей США, Великобритании и Австралии [17].

Таблица 2

Концентрации микроэлементов (г/т) в исследованных образцах угля Бородинского, Балахтинского месторождений и в теплоэнергетических углях США, Великобритании и Австралии

№	Элемент	США	Великобритания	Австралия	Большинство углей	Бородино	Балахта
> 50 г/тонну							
1	Барий (Ba)	150	70–300	70–300	20–1000	80	50
2	Марганец (Mn)	49–100	84–130	130	5–300	90	110
3	Фосфор (P)	71	–	–	10–3000	10	60
4	Стронций (Sr)	37–100	100	100	15–500	320	50
5	Титан (Ti)	700–800	63–900	900	10–2000	120	120
10 – 50 граммов на тонну							
6	Мышьяк (As)	14–15	1.5–18	1.5	0.5–80	1	<1
7	Хлор (Cl)	–	150	150	50–200	100	<100
8	Свинец (Pb)	16–35	10–48	10	2–80	15	10
9	Литий (Li)	20	20	20	1–80	19	19
10	Никель (Ni)	15–21	15–28	15	0.5–50	<5	<5
11	Рубидий (Rb)	14	–	–	2–50	52	56
12	Цирконий (Zr)	30–72	100	100	5–200	12	<1
1 – 10 граммов на тонну							
13	Сурьма (Sb)	1.1–1.3	0.5–3.1	0.5	0.05–10	6	<5
14	Кобальт (Co)	7–9.6	4.0	4.0	0.5–30	13	13
15	Скандий (Sc)	2.4–3.0	4.0	4.0	1.0–10	<1	1
16	Селен (Se)	2.1–4.1	0.8–2.8	0.8	0.2–4.0	0.06	0.02
<1 грамма на тонну							
17	Ртуть (Hg)	0.18–2.0	0.1–0.2	0.1	0.02–1.0	0.07	0.28
18	Серебро (Ag)	0.2	0.1	0.1	0.02–2.0	1	1

Можно видеть (табл. 2), что состав «красноярских теплоэнергетических углей», с одной стороны практически не отличается от «мировых характеристик» за исключением «повышенного» содержания стронция, рубидия, кобальта, сурьмы и серебра, а с другой стороны – они содержат «классические», опасные с точки зрения влияния на здоровье людей [15, 16], компоненты, из которых особо опасны мышьяк (As), бор (B), кадмий (Cd), свинец (Pb), ртуть (Hg), молибден (Mo) и селен (Se), эти элементы в разной степени токсичны или канцерогенны, а также хром (Cr), цинк (Zn), никель (Ni), фтор (F), барий (Ba), стронций (Sr), марганец (Mn), кобальт (Co), сурьма (Sb), литий (Li), хлор (Cl) и германий (Ge) - потенциально токсичны и присутствуют в остатках от сжигания угля в повышенных концентрациях.

Кроме этого, исследованные образцы угля заметно отличаются по содержанию некоторых элементов. Так, в исследованных образцах балахтинского угля содержание ртути оказалось в 4 раза выше, чем в образце бородинского месторождения, при этом в образце бородинского угля в три раза больше селена и в шесть раз больше стронция.

Для выполнения испытаний по определению характеристик и показателей выбросов загрязняющих веществ, образующихся при сжигании образцов бородинского и балахтинского угля на “типичной”, современной бытовой тепловой установке (АИТ-автономный источник теплоснабжения), использовался твёрдотопливный, водогрейный котел мощностью 16 киловатт (Куппер Практик 16-В, предназначенный для жилых домов площадью от 90 до 160 м²).

Программа испытаний согласованная с техническими возможностями “ЗСИ-Центр” включала в себя исследования газовой фазы выбросов на основные оксиды, металлы, сажу, мелкодисперсную пыль, 15 ПАУ, 9 ЛОС (летучие органические соединения), гидрохлорид, гидрофторид, формальдегид, а также анализ донной золы на содержание основных металлов.

В табл. 3 приведены результаты массового выброса загрязняющих веществ, образующихся при сжигании образцов бородинского и балахтинского угля на АИТ.

Результаты испытаний (табл. 3) показывают, что в зависимости от используемого угля одна и та же бытовая тепловая установка может демонстрировать значительно отличающиеся показатели выбросов загрязняющих веществ. Например, сжигание образцов бородинского угля приводит к 20-кратному увеличению мелкодисперсной пыли в выбросах по сравнению с балахтинским углем, при этом толуола и бензола в выбросах также больше, почти в 100 раз. Кроме этого, в выбросах присутствует ртуть, мышьяк, никель, марганец, ацетон, свинец, хром, кобальт, формальдегид, селен, фенол, хлор и др.

Вариация микроэлементного состава углей и выбросов показывает, что для всесторонней оценки негативного воздействия АИТ и предприятий теплоэнергетики на атмосферный воздух и здоровье населения требуются аккуратные измерения и статистически достоверные оценки. Такие оценки могут быть получены при обработке достаточного количества проб атмосферного воздуха в зонах воздействия выбросов предприятий, работающих на угле, а также при полном исследовании летучей золы, газовой фазы выбросов и отходов, включая оценку селективности установок по очистке выбросов по отношению к компонентам топлива и образующимся при сгорании загрязняющим веществам, поскольку приведенные выше данные не исчерпывают всего спектра воздействий предприятий теплоэнергетики.

Таблица 3

Массовый выброс загрязняющих веществ, образующихся при сжигании углей Бородинского и Балахтинского месторождений

Загрязняющее вещество	Массовые концентрации загрязняющих веществ, образующихся при сжигании углей на АИТ, мкг/с		Отношение массовых концентраций выбросов на АИТ при использовании разных образцов угля, Бородино/Балахта	Массовые концентрации загрязняющих веществ, образующихся при сжигании Бородинского угля на ТЭЦ-2 [2], мкг/с	Массовый выброс ТЭЦ-2 в ед. АИТ (Бородинский уголь)
	Балахтинский	Бородинский			
Азота оксид	1372	1434	1	64000000	44630
Азота диоксид	968	<800	1	392000000	490000
Углерода оксид	137088	173625	1	48000000	276
Серы диоксид	2816	2904	1	713000000	245523
Сероводород	584	602	1	2185	4
PM 2.5	5	97	19	-	-
Сажа	2666	1501	1	1000000	666
Хлор	3.8	4.0	1	-	-
Хлористый водород	77	79	1	-	-
Метанол	1921	1981	1	-	-
Четыреххлористый углерод	384	396	1	-	-
Толуол	2	170	85	173754	1022
Фенол	<2	21	10	-	-
Ацетон	224	1344	6	635	0.5
Этилбензол	<2	4	2	3182	796
Бензол	7	754	108	122050	162
Ксилол	<2	21	10	304078	14480
Алюминий	123	313	3	-	-
Свинец	3	1.5	1	5	3
Селен	0.06	0.08	1	-	-
Мышьяк	0.4	0.08	0.2	-	-
Никель	3	2	1	1	0.5
Цинк	77	63	1	-	-
Хром	2.6	0.9	0.3	292	324
Ртуть	0.03	0.06	2	-	-
Железо	392	205	1	131659	642
Кремний	329	324	1	80565516	248659
Магний	261	214	1	-	-
Кобальт	0.2	0.1	1	-	-
Марганец	5	8	2	1135	142
Формальдегид	26	15	1	-	-
Бенз(а)пирен	<0.004	<0.004	1	277	-
Фенантрен	0.3	0.1	0.3	-	-

Заключение

Автономные источники теплоснабжения, использующие уголь, являются вполне ощутимым источником загрязнения атмосферного воздуха. При этом частные дома чаще всего оснащены малыми тепловыми водогрейными котлами, которые не предусматривают в своем устройстве и оснащении никакой системы очистки выбросов.

Среди веществ, которые могут быть обнаружены в отходящих газах, АИТ содержатся канцерогенные углеводороды, металлы, полициклические углеводо-

роды и другие соединения, часто не входящие в программы наблюдений на государственных постах мониторинга. Для определения величины и объёмов выбросов от теплотехнических устройств, работающих на угле, принято использовать расчётные методы, но реальные измерения концентраций показывают, что выбросы обладают широкой вариабельностью, зависящей как от состава топлива, так и от условий горения в том или другом устройстве. Поэтому при оценке влияния выбросов АИТ на загрязнение атмосферного воздуха необходимо учитывать все вышеобозначенные факторы, характеризующие как состав, так и интенсивность вредных выбросов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nalbandian, H. Trace element emissions from coal, CCC/203: ISBN 978-92-9029-523-5 IEA Clean Coal Centre, September 2012. – 89 p.
2. Разрешение № 05-1/32-69 на выброс вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух (за исключением радиоактивных веществ). Приказ Управления Росприроднадзора по Красноярскому краю от 15.05.2017 №460. АО «Енисейская территориальная генерирующая компания (Филиал «Красноярская ТЭЦ-2»)» [электронный ресурс] // URL: <https://sibgenco.ru/upload/ecology/Материалы%20книга%20от%202508%20крастэц-2.pdf> (дата обращения 29.01.22)
3. Szpunar C. Air Toxic Emissions from the Combustion of Coal: Identifying and Quantifying Hazardous Air Pollutants from U.S. Coals // ANL/EAIS/TM-83. – 1992. – 44 p.
4. Technical Note 7/2001 June 2001 MSC-E CONTRIBUTION TO THE HM AND POP EMISSION INVENTORIES: Polycyclic aromatic hydrocarbon expert estimates / V. Tsibulsky, Expert estimates of heavy metal for some European countries for 1980-1998 / V. Sokolovsky. S. Dutchak. V. Shatalov // Meteorological Centre - East Kedrova str. 8-1. Moscow, Russia.
5. Household use of solid fuels and high temperature frying: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. – 2010. – Vol. 95. – 1-424 pp.
6. Swaine. D. J. Trace Elements in Coal: Butterworths, London, England, 1990.
7. Tian L. Coal combustion emissions and lung cancer in Xuan Wei. China [PhD Thesis]. Berkeley. CA: University of California, 2005.
8. Ren D. Zhao F. Wang Y et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals: Int J Coal Geol. – Vol. – 40. – 109–118 pp.
9. Ren DY. Xu DW. Zhao FH. A preliminary study on the enrichment mechanism and occurrence of hazardous trace elements in the Tertiary lignite from the Shenbei coalfield: Int J Coal Geol, China. – 2003. – Vol. 57. – 187–196 pp.
10. Gu SL. Ji RD. Cao SR. The physical and chemical characteristics of particles in indoor air where high fluoride coal burning takes place: Biomed Environ Sci. – 2003. – Vol. 3. – 384–390 pp.
11. Yan L. [Epidemiological survey of endemic fluorosis in Xiou Shan and Bao Jing areas] Zhonghua Liu Xing Bing Xue Za Zhi. – 1990. – Vol. 11. – 302–306 pp.
12. Shraim A. Cui X. Li S et al. Arsenic speciation in the urine and hair of individuals exposed to airborne arsenic through coal-burning in Guizhou. PR China. Toxicol Lett. – 2003. – Vol. 137. – 35–48 pp.
13. Van den Berg M. et. al. “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife.” Environmental Health Perspectives. – 1998. – Vol.106. – 775–792 pp.
14. Lin. L. F. Lee. W.J. Li. H. W. Wang. M. S. and Chang-Chien. G. P. Characterization and Inventory of PCDD/F Emissions from Coal-fired Power Plants and Other Sources in Taiwan. Chemosphere 2007. – Vol.68. – 1642–1649 pp.
15. СТБ [электронный ресурс]. Significance of trace elements in coal: an overview: Coal Trading Blog (CTB), 20 pp., 6 Sep 2011 // URL:

<http://bestcoaltrading.blogspot.com/2011/11/significance-of-trace-elements-in-coal.html> (дата обращения 30.01.22).

16. Dale L. ACARP trace elements in coal: Australian Coal Association Research Program (ACARP). Report No. 02, Queensland, Australia. – 2006. – 8 p.

17. Emission Factor Documentation for AP-42 Section 1.1. Bituminous and subbituminous coal combustion / EPA Report by Acurex Environmental Corporation Research Triangle Park, North Carolina 27709. Edward Aul & Associates, Inc. Chapel Hill, North Carolina 27514. E. H. Pechan and Associates, Inc. Rancho Cordova, California 95742. Contract No. 68-DO-00120, Work Assignment No. II-68. EPA Project Officer: Alice C. Gagnon / Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711. – April 1993. – 328 p.

© С. В. Михайлюта, А. А. Леженин, 2022