

Абсорбция фтористого водорода поверхностью водохранилищ в зоне влияния выбросов алюминиевых заводов

Н.И. Янченко¹, А.Н. Баранов¹, В.В. Баяндин¹, О.Л. Яскина², В.И. Седых^{1*}

¹Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

²Братский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
665709, г. Братск, ул. Набережная, 74

Поступила в редакцию 24.02.2010 г.

Выполнено теоретическое обоснование абсорбции фтористого водорода природными водными объектами (осадками дождя и поверхностью водохранилища), подтвержденное результатами системных натурных наблюдений в зоне влияния выбросов алюминиевого завода. Полученные результаты могут использоваться для оценки поступления фтористого водорода на водную поверхность в районе влияния выбросов алюминиевых заводов.

Ключевые слова: абсорбция, фтористый водород, выбросы, водная поверхность, алюминиевый завод; absorption, fluoric hydrogen, emissions, water basin surface, aluminum plant.

Основным антропогенным источником фтористого водорода в атмосфере г. Братска являются выбросы крупнейшего в мире Братского алюминиевого завода (БрАЗ). В 2007 г. выбросы HF составили 1,542 тыс. т в год, выбросы твердых плохорастворимых фторидов 2,186 тыс. т [1], среднегодовое содержание HF в атмосферном воздухе в некоторых районах г. Братска превышает ПДК_{сс}. Фториды необходимы организму человека и животных. Так, Л.М. Яновский указывает, что население таежных ландшафтов получает воду со значительно меньшей минерализацией и уровнями фторидов, чем население степи и лесостепи. Содержание иона фтора в открытых водоемах лесостепей ($0,8 \pm 0,112$) мг/дм³, в таежных ландшафтах ($0,3 \pm 0,18$) мг/дм³ [2]. По данным работ [3, 4], содержание фтор-ионов в Братском водохранилище находится в пределах 0,24–0,36 мг/дм³, в р. Ангаре – 0,25 мг/дм³, в оз. Байкал не превышает 0,3 мг/дм³. Фтор – это единственный ион, для которого установлены предельно допустимые концентрации в питьевой воде (0,7–1,5 мг/дм³) [5]. Питьевая вода в г. Иркутске содержит примерно 0,2 мг/дм³ фтора. Источником водоснабжения являются поверхностные воды. Таким образом, некоторая часть населения Прибайкалья испытывает недостаток поступления фтора с питьевой водой. В связи с этим представляет интерес рассмотреть антропо-

генное поступление фтора с фторсодержащими выбросами на поверхность больших открытых водоемов на примере Братского водохранилища.

Несмотря на актуальность изучения распределения фторидов в объектах окружающей среды, исследования по поступлению HF из атмосферы на водные поверхности не проводились. Известны работы по поступлению диоксида углерода из атмосферы на поверхность оз. Байкал [6, 7].

Одним из объектов окружающей среды является Братское водохранилище, в сторону которого в основном направлен перенос воздушных масс, содержащих выбросы БрАЗа, Братского лесопромышленного комплекса и других промышленных предприятий. Согласно второму началу термодинамики в неравновесных системах возникают самопроизвольные процессы, стремящиеся изменить параметры системы в направлении достижения ее равновесного состояния [8]. Чтобы оценить принципиальную возможность абсорбции HF природными водами, сравним параметры системы «HF в атмосфере – HF в природных водах» с равновесными значениями. Если численные значения концентраций HF в двух контактирующих фазах соответствуют равновесному соотношению, то направленного перехода HF из одной фазы в другую не будет, в противном случае возникает направленный поток HF, стремящийся изменить концентрации HF в сторону приближения их к равновесному соотношению. Согласно закону Генри [8]:

$$p_k^* = Ex, \quad (1)$$

где p_k^* – парциальное давление компонента в газовой фазе над равновесной с газом жидкостью, мм рт. ст.;

* Наталья Ивановна Янченко (fduecn@bk.ru); Анатолий Никитич Баранов (baranovan46@mail.ru); Виктор Владимирович Баяндин (bayandinvv@yandex.ru); Ольга Леонидовна Яскина (olgyaskina@yandex.ru); Владимир Ильич Седых (sedych@istu.edu).

x – мольная доля компонента в жидкости, кмоль компонента/кмоль смеси; E – коэффициент Генри, мм рт. ст., зависящий от температуры, природы газа, жидкости.

На основании уравнений Клапейрона и Дальтона мольная доля у любого компонента смеси идеального газа

$$y = p_k/P, \quad (2)$$

где p_k – парциальное давление компонентов газовой смеси; P – общее давление смеси газов.

Подставляя в уравнение (1) значение $p_k^* = y^*P$, получаем

$$y^* = mx, \quad (3)$$

где y^* – мольная доля компонента газовой фазы, равновесной с жидкостью; $m = E/P$ – безразмерный коэффициент (коэффициент распределения).

В классическом виде в уравнении Генри концентрация выражается в мольных долях. Специалисты в области охраны окружающей среды выражают концентрацию HF в воде и в атмосфере в объемной массовой концентрации, в связи с этим мы выполняем пересчет:

$$y^* = \frac{\bar{C}_{\text{возд}}^* M_{\text{см}}}{\rho_{\text{возд}} M_{\text{HF}}}, \quad (4)$$

$$x = \frac{\bar{C}_{\text{вода}} M_{\text{см}}}{\rho_{\text{вода}} M_{\text{HF}}}. \quad (5)$$

Тогда уравнение (3) примет следующий вид:

$$\frac{\bar{C}_{\text{возд}}^* M_{\text{см}}}{\rho_{\text{возд}} M_{\text{HF}}} = \frac{E \bar{C}_{\text{вода}} M_{\text{см}}}{P \rho_{\text{вода}} M_{\text{HF}}}. \quad (6)$$

Ввиду низких концентраций можно принять молярную массу смеси $M_{\text{см}}$ для газовой и жидкой фа-

зы равной молярной массе воздуха и воды соответственно, тогда

$$\bar{C}_{\text{возд}}^* = \frac{E M_{\text{вода}} \rho_{\text{возд}}}{P M_{\text{возд}} \rho_{\text{вода}}} \cdot 10^3 \bar{C}_{\text{вода}}, \quad (7)$$

где $\bar{C}_{\text{возд}}$ – содержание HF в атмосфере воздуха, мг/м³; $\bar{C}_{\text{вода}}$ – содержание HF в воде, мг/дм³;

$$\frac{E M_{\text{вода}} \rho_{\text{возд}}}{P M_{\text{возд}} \rho_{\text{вода}}} \cdot 10^3 = \bar{m} \quad (8)$$

(\bar{m} – безразмерный коэффициент распределения). Тогда преобразуем уравнение (3):

$$\bar{C}_{\text{возд}}^* = \bar{m} \bar{C}_{\text{вода}}. \quad (9)$$

Для расчетов используем данные об упругости паров фтористого водорода над водными растворами плавиковой кислоты при разных температурах [9], где концентрация HF в воде выражена в относительных массовых концентрациях (г HF/100 г H₂O), которую пересчитали в мольную долю по формуле

$$x_{\text{HF}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \bar{X}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \bar{X} + M_{\text{HF}}}, \quad (10)$$

где \bar{X} – относительная массовая концентрация, кг HF/кг H₂O; $M_{\text{H}_2\text{O}}$, M_{HF} – мольные массы воды и фтористого водорода, кг/кмоль. Результаты пересчета представлены в табл. 1.

По полученным данным осуществляем линейную аппроксимацию изменения упругости паров HF (p_{HF}^* , мм рт. ст.) над водными растворами плавиковой кислоты (x , кмоль HF/кмоль смеси) (табл. 1, рис. 1) и определяем константу Генри по уравнению (1) как тангенс угла наклона соответствующих прямых для различных температур (табл. 2).

Таблица 1

Упругость паров HF* над водными растворами плавиковой кислоты**

Температура, °С											
20			40			60			75		
\bar{X}	x_{HF}	p_{HF}^*	\bar{X}	x_{HF}	p_{HF}^*	\bar{X}	x_{HF}	p_{HF}^*	\bar{X}	x_{HF}	p_{HF}^*
2,0	0,018	0,048	2,0	0,018	0,115	2,23	0,020	0,366	1,96	0,017	0,659
4,2	0,036	0,087	4,4	0,038	0,231	4,3	0,037	0,670	4,4	0,038	1,39
6,4	0,054	0,131	6,5	0,055	0,343	6,5	0,055	1,03	6,6	0,056	2,14
10,8	0,089	0,256	11,6	0,095	0,651	10,0	0,083	1,71	9,9	0,082	3,42
14,7	0,117	0,380	14,0	0,112	0,83	13,6	0,109	2,42	13,5	0,108	4,94
17,1	0,133	0,452	16,3	0,128	1,07	17,6	0,137	3,39	17,9	0,139	7,2

* p_{HF}^* , мм рт. ст.; ** \bar{X} г, HF/100 г H₂O (данные по [9]); x_{HF} , кмоль HF/кмоль смеси, рассчитанная по формуле (10) при разных температурах.

Таблица 2

Значение константы Генри E для водного раствора HF и безразмерного коэффициента распределения при разных температурах

Параметр	Температура, °С			
	20	40	60	75
Константа Генри, мм рт. ст.	3,165	7,530	22,675	46,935
Коэффициент распределения \bar{m}	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3}$

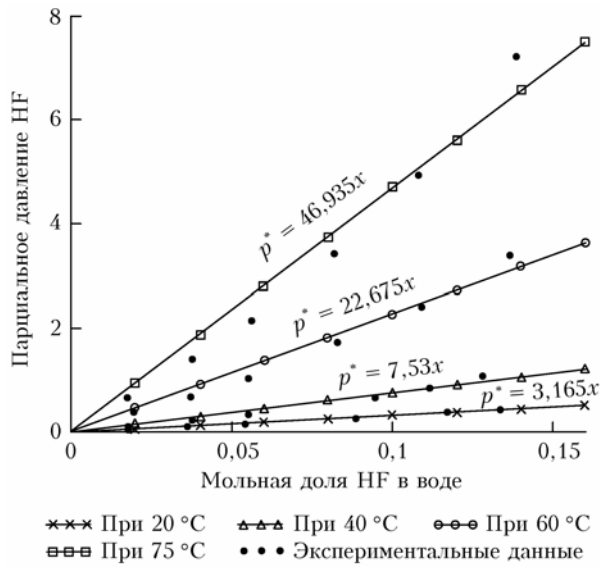


Рис. 1. Изменение парциального давления HF в зависимости от концентрации HF в воде (x , кмоль HF/кмоль смеси) при различных температурах. Определение константы Генри

Полученные значения константы Генри для различных температур подставляем в уравнение (8) и рассчитываем безразмерные коэффициенты распределения \bar{m} . Для атмосферного давления $P = 720$ мм рт. ст. (табл. 2).

Для расчета абсорбции фтористого водорода водной поверхностью Братского водохранилища принимаем, что фактическая средняя концентрация HF в воздухе пос. Падун в летний период $\bar{C}_{\text{возд}} = 0,005$ мг/м³ (рис. 2).

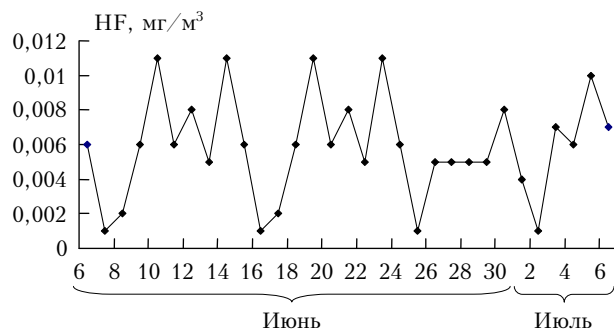


Рис. 2. Содержание HF в воздухе пос. Падун с 6.06 по 6.07.2009

С учетом полученного коэффициента распределения рассчитали равновесную концентрацию ионов фтора в воде $0,005$ мг/м³ / $3,1 \cdot 10^{-3} = 1,62$ мг/дм³ (рис. 3).

По данным наблюдений концентрация фтора в воде Братского водохранилища составляет $0,15$ – $0,35$ мг/дм³ (среднее значение $\bar{C}_{\text{вода}} = 0,25$ мг/дм³) [4], что ниже равновесного значения, равного $1,62$ мг/дм³, следовательно фтористый водород из воздуха будет поглощаться поверхностью Братского водохранилища.

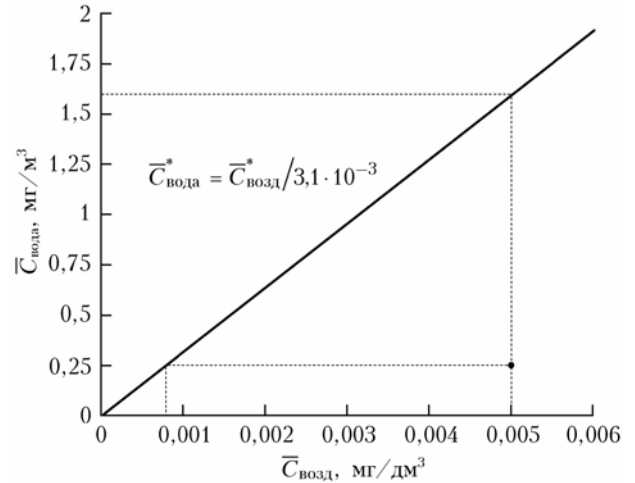


Рис. 3. Изменение содержания F⁻ в воде в зависимости от содержания HF в воздухе в равновесных условиях (при $T = 20$ °C и $P = 720$ мм рт. ст.)

Количество абсорбируемого вещества определяется по уравнению массопередачи, которое записывается в виде

$$N = KF\Delta, \quad (11)$$

где N – количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую, кг/ч, или скорость абсорбции (скорость перехода из одной фазы в другую); K – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом массопередачи; F – поверхность раздела фаз, м²; Δ – разность концентраций.

Эта разность концентраций является движущей силой процесса массопередачи:

$$\Delta = \bar{C}^* - \bar{C}, \quad (12)$$

где \bar{C} – концентрация компонента в одной из фаз; \bar{C}^* – концентрация в той же фазе при равновесии.

Если движущая сила выражается в виде разности объемных концентраций (кг/м³), то коэффициент массопередачи выражается в м/ч:

$$K = \left[\frac{N}{F\Delta} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{кг}/\text{м}^3)} \right] = \left[\frac{\text{м}}{\text{ч}} \right]. \quad (13)$$

Для решения уравнения (11) необходимо знать величину K – коэффициент массопередачи. Его можно определить на основе планшетных наблюдений. Известна интенсивность нагрузки водорастворимых фторидов на поверхность планшетных растворов в период отсутствия дождей (сентябрь, открытая поверхность). В начале месяца в планшет наливают 10 л дистиллированной воды, т.е. $\bar{C} = 0$. В гидрометеорологии K обозначает линейную скорость поглощения газов водной поверхностью [10].

Планшетные наблюдения позволяют определить фактическую ежемесячную интенсивность нагрузки водорастворимых фторидов на поверхность планшетных растворов, так же и в период отсутствия дождей

Заключение

(сентябрь, открытая поверхность). На основании планшетных наблюдений в апреле, сентябре 2000–2009 гг. (в отсутствии дождей) установлена интенсивность нагрузки водорастворимого фтора в интервале $2\text{--}35 \text{ кг} \cdot \text{км}^{-2} \cdot \text{мес}^{-1}$ и концентрация HF в воздухе в этот период находилась в интервале $0,001\text{--}0,008 \text{ мг}/\text{м}^3$. По формуле (13) рассчитали K – коэффициент массопередачи HF из атмосферы на водную поверхность планшетного раствора $0,11\text{--}0,12 \text{ см}/\text{с}$. По данным [10], линейная скорость поглощения газов различными типами природных поверхностей (в том числе океана) колеблется от $0,05$ до $3 \text{ см}/\text{с}$.

Для расчета количества абсорбированного фтористого водорода из атмосферы водной поверхностью водохранилища принимаем среднюю скорость поступления газообразных фторидов $0,11 \text{ см}/\text{с}$, т.е. коэффициент массопередачи $K = 0,11 \text{ см}/\text{с} = 3,96 \text{ м}/\text{ч}$. По рис. 3 определим равновесную концентрацию HF $\bar{C}_{\text{возд}}^*$ в воздушной среде, которая соответствует фактической концентрации фтора в воде водохранилища, т.е. при $\bar{C}_{\text{вода}} = 0,25 \text{ мг}/\text{м}^3$. Равновесная концентрация HF равна $\bar{C}_{\text{возд}}^* = 0,00078 \text{ мг}/\text{м}^3$. Движущая сила абсорбции составляет $\Delta = \bar{C}_{\text{возд}}^* - \bar{C}_{\text{возд}} = 0,005 - 0,00078 = 0,00422 \text{ мг}/\text{м}^3$, или $4,22 \cdot 10^{-9} \text{ кг}/\text{м}^3$.

При этих условиях средняя скорость перехода (в данном случае абсорбции) HF из атмосферы в воду Братского водохранилища на площади 1 км^2 равна $KFA = 3,96 \text{ м}/\text{ч} \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot 4,22 \cdot 10^{-9} \text{ кг}/\text{м}^3 = 0,0167 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{км}^{-2}$, или $0,0167 \cdot 10^6 \text{ мг} \cdot 24 \text{ ч} \cdot 10^6 \text{ м}^2 = 0,4 \text{ мг} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Другие авторы [7] величину N называют стоком. По данным работы [7], в литорали Южного Байкала в 2007–2009 гг. средний сток CO_2 в июне составил $22 \text{ мг} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. В частности, к середине июля средний сток уже достигает величины $70 \text{ мг} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Пример. Расчет количества HF, абсорбированного частью поверхности Братского водохранилища за 6 мес. Наиболее подвержены влиянию выбросов участки Братского водохранилища (Приплотинный, Долоновский, Заярский), находящиеся в ближней зоне влияния выбросов, общей площадью 1935 км^2 . $N = KFA = 3,96 \text{ м}/\text{ч} \cdot 1935 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot 4,22 \cdot 10^{-9} \text{ кг}/\text{м}^3 \times 4392 \text{ ч} = 142020 \text{ кг}$ HF. При условии, что концентрация в воздухе $0,005 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Таким образом, показано, что абсорбция (сток) HF, содержащегося в выбросах алюминиевого завода, на поверхность водохранилища составляет $0,4 \text{ мг} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, за 6 мес на поверхность водохранилища ориентировочно поступает 142 т HF. Вопрос о распределении фторидов в воде требует отдельного обсуждения.

Впервые сделана попытка количественно оценить процесс абсорбции HF из атмосферы водной поверхностью Братского водохранилища. Полученные результаты позволяют оценить количество антропогенного фтора, поступающего на водную поверхность в летний период.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 2.1.1/6468 Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

1. *Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Иркутской области в 2007 году».* Иркутск: Министерство природных ресурсов и экологии Иркутской области. Иркутск, 2008. 354 с.
2. *Яновский Л.М.* Биогеохимические предпосылки к проявлениям фтористой интоксикации у населения Прибайкалья // Микроэлементы в медицине. 2001. № 2(1). С. 42–48.
3. *Гребенищикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С.* Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический регион). Новосибирск: Изд-во Гео, 2008. 234 с.
4. *Гидрометеорологический режим озер и водохранилищ СССР.* Братское водохранилище / Под ред. Ф.И. Белых, В.А. Знаменского. Л.: Гидрометеоиздат, 1978. 166 с.
5. *ГН 2.1.5.2280-07* Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
6. *Сакирко М.В., Домышева В.М., Белых И.О., Помазкина Г.В., Шимараев М.Н., Панченко М.В.* К оценке пространственной изменчивости направления потоков углекислого газа в разные гидрологические сезоны на озере Байкал // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 6. С. 596–600.
7. *Домышева В.М., Сакирко М.В., Пестунов Д.А., Панченко М.В.* Весенняя динамика газообмена CO_2 в литорали озера Байкал // Пятая Верещагинская Байкальская конференция. Международная молодежная школа для молодежи «Экология крупных водоемов и их бассейнов», 16-й объединенный семинар по проблемам изучения региональных осадений из атмосферы: тезисы докладов и стендовых сообщений (Иркутск 4–9 октября 2010 г.). Иркутск: Изд-во ОАО «Иркутская областная типография № 1», 2010. С. 173–174.
8. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. 2-е изд. М.: Химия, 1976. 656 с.
9. *Ульянов Б.А.* Процессы и аппараты химической технологии / Б.А. Ульянов, В.Я. Бадеников, В.Г. Ликучев. Ангарск: Изд-во Ангарской гос. техн. академии, 2006. 743 с.
10. *Свистов П.Ф., Перишина Н.А., Полищук А.И.* Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1996–2000 гг. (обзор данных). Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды России (Росгидромет). Государственное учреждение «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» / П.Ф. Свистов. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. 227 с.

N.I. Yanchenko, A.N. Baranov, V.V. Bayandin, O.L. Yaskina, V.I. Sedych. Fluoric hydrogen absorption by a water basin surface within the zone of aluminium plant emissions.

The theoretical substantiation of absorption of fluoric hydrogen by a water basin surface is executed and it is confirmed by results of system natural supervision in a zone of influence of emissions of aluminium plant. The received results can be applied to an estimation of receipt of fluoric hydrogen by the water basin surface around the influence of emissions of the aluminium plant.