

Особенности вещественного состава пылевых атмосферных выпадений в зоне воздействия предприятия топливно-энергетического комплекса (на примере Томской ГРЭС-2)

Е.А. Филимоненко, А.В. Таловская, Е.Г. Язиков*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 20.01.2012 г.

Представлены результаты изучения вещественного состава пылеаэрозолей в зоне воздействия теплоэлектростанции (ГРЭС-2), предприятий строительной индустрии и нефтехимического предприятия, расположенных на территории г. Томска. Для изучения пылевых атмосферных выпадений проводили отбор проб снега. Для изучения вещественного состава проб твердого осадка снега использовался бинокулярный стереоскопический и электронный микроскопы. По результатам исследования выявлено, что повышенные значения пылевой нагрузки соответствуют зоне воздействия кирпичных заводов и Томской ГРЭС-2. В зоне воздействия Томской ГРЭС-2 в пылеаэрозолях типоморфными образованиями являются алюмосиликатные микросферы, состоящие из муллита, металлические микросферы, содержащие минералы оксидов железа, а также частицы сажи, угля, шлака и золы, пирита, барита и оксидов вольфрама, железа и титана.

Ключевые слова: пылевые атмосферные выпадения, теплоэлектростанция, электронная микроскопия, алюмосиликатные микросферы, металлические микросферы; atmospheric dust deposition, thermoelectric power station, electron microscopy, aluminosilicate microspheres, metal microspheres.

Введение

Возрастающее значение для тропосферы в последние десятилетия приобретают антропогенные источники аэрозолей. Несомненно, что наибольший интерес представляют присутствующие в каждом городе предприятия топливно-энергетического комплекса, выбросы которых формируют аэрозольные поля большинства промышленно-урбанизированных центров. На территории г. Томска наибольший вклад в общий объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города (67% выбросов от всех стационарных источников) вносят предприятия нефтехимии (ООО «Томскнефтехим») и теплоэнергетики, в первую очередь Томская ГРЭС-2, которая в своем технологическом процессе использует кузбасский уголь и природный газ [1].

В настоящее время существует проблема определения индикаторов для оценки вклада отдельно взятого источника загрязнения среди множества в общий уровень загрязнения окружающей среды. В определенной мере эта проблема решается многими исследователями путем изучения особенностей химического состава выбросов предприятий и даль-

ности их распространения на основе комплексного подхода с применением ряда химико-аналитических, статистических методов и математического моделирования. В то же время уделяется мало внимания изучению минеральной составляющей техногенных образований в пылевых выбросах предприятий.

На протяжении длительного времени в Томском политехническом университете (ТПУ) ведутся систематические исследования минералого-геохимического состава пылеаэрозолей на урбанизированных территориях юга Западной Сибири, что частично освещено в работах [2–5]. Опыт работы в Сибирском регионе показывает, что пылеаэрозольные выпадения анализировали путем отбора проб снега [2–6]. Работы [2–5] свидетельствуют, что минеральный состав нерастворимой фазы снегового покрова является хорошим индикатором для определения источников загрязнения и зоны его воздействия.

В настоящей статье представлены результаты детальных исследований нерастворимой фазы снегового покрова (твердого осадка снега) с применением современных аналитических методов анализа вещества. Это позволило получить новую информацию о морфологической структуре и видах, а также о минеральном составе техногенных образований в пылевых выбросах предприятий г. Томска. Кроме того, данные исследования позволили частично

* Екатерина Анатольевна Филимоненко (fili.008@mail.ru); Анна Валерьевна Таловская (talovskaj@yandex.ru); Егор Григорьевич Язиков (yazikov@tpu.ru).

восполнить пробел в изучении микроструктуры пылевых аэрозольных частиц, а также выявить специфику пылевых выбросов предприятий топливно-энергетического комплекса.

Методика измерений и обработки данных

Для изучения пылевых атмосферных выпадений на территории г. Томска проводили отбор проб снега с 2009 по 2011 г. в зоне воздействия Томской ГРЭС-2, ООО «Томскнефтехим»; ЗАО «Карьероуправление» и ОАО «Томский завод строительных материалов и изделий» (кирпичные заводы); ОАО «ЖБК-40», ОАО «ЖБИ-27», ООО «Промальп» (заводы по производству железобетонных изделий). Точки наблюдения располагались по векторной сети с учетом главенствующего направления ветра (юго-запад) с шагом 300 м на расстоянии 1500 м от границы промышленных площадок предприятий. Таким образом, на территории города были условно выделены ближняя зона воздействия промышленных предприятий 200–600 м и дальняя – 800–1500 м. В качестве условно фонового района для г. Томска был выбран пос. Калтай (25 км от города на юг; отобраны 3 пробы) согласно ранее проведенным исследованиям [6]. В целом были отобраны 63 пробы.

Работы по отбору и подготовке снеговых проб выполняли с учетом методических рекомендаций, приводимых в работах [7–9] и в руководстве по контролю загрязнения атмосферы [10]. Кроме того, исследования также проводили на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории Западной Сибири [2–5, 11–13]. Более подробное описание методики представлено в работе [4]. Предметом исследования выступал твердый осадок снега.

Расчет пылевой нагрузки P_n (мг/(м²·сут)) проводился согласно [8, 9] по формуле

$$P_n = P_o / St,$$

где P_o – масса пыли в пробе (мг; кг); S – площадь шурфа (м²; км²); t – время от начала снегопада (сут). В практике [8, 9] используется следующая градация по среднесуточной пылевой нагрузке: менее 250 – низкая; 251–450 – средняя; 451–850 – высокая; более 850 – очень высокая степень загрязнения. Региональный фон (480 км от г. Томска, Средний Васюган), по данным А.Ю. Шатилова [2], составляет 7 мг/(м²·сут).

Вещественный состав твердого осадка снега изучался в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики Международного инновационного образовательного центра «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ с применением стереоскопического бинокулярного микроскопа (Leica EZ4D) и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа (консультант – ассистент кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ С.С. Ильенко). Определение вещественного состава валовой пробы с последующим установлением процентного соотношения всех природных и техногенных составляющих проводилось согласно запатентованной нами разработке [14].

Результаты и их обсуждение

По результатам исследования в пунктах мониторинга величина пылевой нагрузки соответствует низкому уровню загрязнения согласно нормативной градации [8, 9] (менее 250 мг/(м²·сут)). По результатам наблюдений в ядре атмогеохимической аномалии происходит уменьшение величины пылевой нагрузки от 2 до 3 раз по мере удаления от источника выбросов в течение всего периода мониторинга (табл. 1).

Таблица 1

Величина пылевой нагрузки на территорию зоны воздействия разнопрофильных промышленных предприятий г. Томска по данным снегогеохимического опробования (2009–2011 гг., мг/(м²·сут))

Предприятие	Расстояние от предприятия, м	Год мониторинга			Предприятие	Год мониторинга		
		2009	2010	2011		2009	2010	2011
Томская ГРЭС-2	300	152	99	100	ООО «Томскнефтехим»	45	51	50
	600	219	162	131		54	45	63
	900	84	53	66		73	112	80
	1200	70	70	65		69	74	76
	1500	52	65	48		85	55	90
ЗАО «Карьероуправление», ОАО «Томский завод строительных материалов и изделий»	200	571	275	215	ОАО «ЖБК-40» ОАО «ЖБИ-27» ООО «Промальп»	127	149	120
	400	584	720	455		139	212	145
	600	292	300	255		108	56	95
	800	256	259	134		82	81	85
	1000	122	123	162		94	н.д.	80
пос. Калтай		18	16	13				

Примечание. н.д. – нет данных; региональный фон – 7 мг/(м²·сут) [2]; среднее городское значение – 63 мг/(м²·сут) [4].

Повышенные значения пылевой нагрузки приходятся на ближнюю зону воздействия предприятий (300–600 м — для Томской ГРЭС-2 и 200–600 м — для предприятий стройиндустрии). Полученные данные для Томской ГРЭС-2 хорошо сопоставимы с расчетными данными И.В. Ильченко [12] о зависимости интенсивности выпадения аэрозоля по мере удаления от источника в направлении господствующего ветра.

В ближней зоне воздействия Томской ГРЭС-2 величина пылевой нагрузки изменяется от 14 до 30 фонов и превышает среднее городское значение (63 мг/(м²·сут) [4]) до 3 раз, тогда как в дальней зоне — от 7 до 10 фонов и соответствует уровню среднего городского значения. В ближней зоне воздействия заводов по производству железобетонных конструкций величина пылевой нагрузки изменяется от 19 до 24 фонов и превышает среднее городское значение в 2,5 раза, тогда как в дальней зоне — 12 фонов и находится на уровне среднего городского значения. В ближней зоне воздействия кирпичных заводов величина пылевой нагрузки изменяется от 40 до 102 фонов и превышает среднее городское значение до 11 раз, тогда как в дальней зоне — от 17 до 37 фонов и превышает среднее городское значение в 2,5 раза. Это все подтверждает факт, что более крупные пылевые частицы осаждаются около источника загрязнения, а более мелкие переносятся воздушными потоками на большее расстояние [9]. В том же время в зоне воздействия ООО «Томскнефтехим» величина пылевой нагрузки по мере удаления от предприятия существенно не изменяется, она в среднем превышает фон в 10 раз и находится на уровне среднего городского значения.

Ранее нами было установлено [4], что наиболее контрастные аномалии пылевой нагрузки по данным снегогеохимической съемки на территории г. Томска пространственно соответствовали положению кирпичных заводов и Томской ГРЭС-2. Результаты проведенного трехлетнего локального мониторинга показывают сохранение аномальных величин пылевой нагрузки в зоне воздействия этих предприятий. В то же время нами была отмечена тенденция снижения величины пылевой нагрузки более чем на 25% в зоне воздействия Томской ГРЭС-2 с 2010 г. В том же году на теплоэлектростанции установили два дополнительных золоуловителя, и в результате объем выбросов предприятия снизился на 150 т/год согласно данным, представленным в работе [15].

По результатам детального изучения вещественного состава в пробах твердого осадка снега из зон воздействия промышленных предприятий были определены различные типы минеральных частиц (кварц, полевой шпат, слюда, карбонаты, амфиболы, глинистые минералы, пирит, барит, минералы оксидов железа — магнетит, гематит), органического вещества (древесно-растительные остатки) и тех-

ногенных образований (сажа, шлак, зола, угольные частицы, кирпичная крошка, спекшиеся частицы кирпичной пыли, цементная пыль, алюмосиликатные и металлические микросферы).

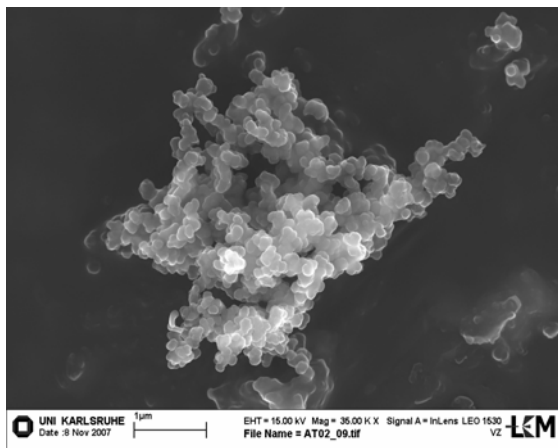
Зимой, когда поверхность почвы на территории города покрыта снегом, основной вклад в поступление минеральных частиц вносят противолододные мероприятия, частично выбросы предприятий стройиндустрии, топливно-энергетического комплекса и дальний перенос. Проведенные нами исследования вещественного состава твердого осадка снега из зоны воздействия кирпичных заводов показали, что в их составе в основном преобладают частицы кварца (от 25 до 40%) и полевых шпатов (от 10 до 15%). В работе Л.Я. Кизильштейна и др. [16] было показано, что при термической обработке углей на предприятиях ТЭК образуются минеральные частицы алюмосиликатов (кварц, карбонаты, полевые шпаты, муллит и др.) и оксидов железа (магнетит, гематит и др.), а также техногенный минерал — муллит. В то же время ранее нами [4] по результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что в пробах твердого осадка снега из зоны воздействия Томской ГРЭС-2 содержатся кварц, кристобаллит (высокотемпературная модификация кварца), аморфный кварц, альбит, калиевые полевые шпаты, доломит, кальцит, слюда, оксиды железа (гематит, магнетит, ферромагнетит) и муллит.

По данным исследований пробы твердого осадка снега из зоны воздействия Томской ГРЭС-2 представлены в основном минеральными частицами алюмосиликатного состава, а также в пробах установлено повышенное содержание частиц сажи и угля (20–30%), алюмосиликатных микросферул (их часто называют «сферы сгорания») (10–20%) и металлических микросферул (10%) (рис. 1).

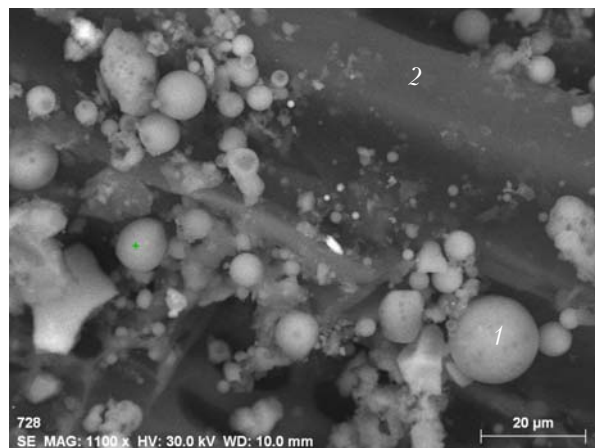
Кроме того, в пробах по данным электронно-микроскопических исследований были также обнаружены частицы барита, пирита и конгломерат алюмосиликатов с оксидами вольфрама, титана и железа (рис. 2).

Детальные электронно-микроскопические исследования позволили изучить морфологию, структурные особенности и химический состав этих образований. Частицы сажи имеют размер долей микрон, тогда как частицы угля — от 4 до 40 мкм, и они содержат в своем составе в основном углерод с примесями серы. Размер алюмосиликатных микросферул изменяется от 5 до 60 мкм, диаметр большинства микросферул составляет 25–30 мкм, поверхность — от абсолютно гладкой до пористой, они полые внутри и содержат в своем составе преимущественно минерал муллит, а в примесях — Са, К, Na, Mg, Fe, Ti.

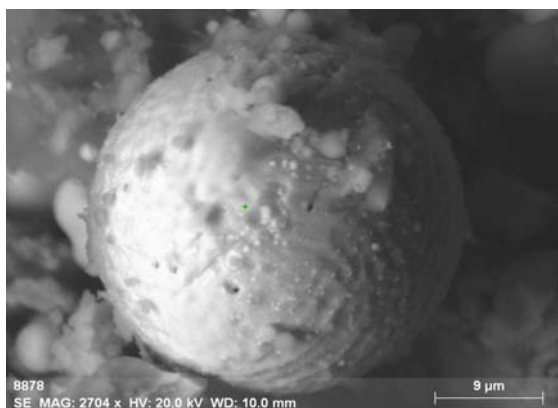
Металлические микросферы имеют размер от 3 до 25 мкм, тогда как преобладают микросферы диаметром 7–9 мкм, они обладают магнитными свойствами, основной их объем раскристаллизован.



a



б



в

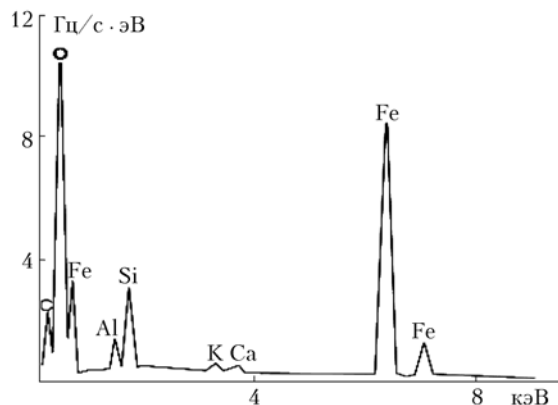


Рис. 1. Результаты электронной микроскопии твердого осадка снега из зоны воздействия Томской ГРЭС-2: *a* – частицы сажи; *б* – алюмосиликатные микросферы (1) и частицы угля (2); *в* – металлическая микросферула с оксидами железа и ее энергодисперсионный спектр

Основным компонентом этих микросферул являются оксиды железа, в их составе содержатся ферришпинелиды, ферриты Mg, Ca и Mn. Характер поверхности микросферул обуславливает морфология рудных минералов и их агрегатов.

В случае присутствия дендритных сростков шпинелидов на поверхности микросферул грани практически неразличимы. Наши данные хорошо согласуются с данными [18] по изучению металлических микросферул в золе уноса некоторых тепловых электростанций – в микросферулах железистые шпинелиды существуют в виде твердого раствора магнетита и в ряде случаев феррита марганца. Вторым по распространенности рудным минералом микросфер является гематит. В целом подобные микросферы были обнаружены в золе уноса некоторых теплоэлектростанций по данным [5, 13, 16–18].

Эти данные позволяют нам предположить, что алюмосиликатные и металлические микросферы в пробах твердого осадка снега поступают с выбро-

сами предприятий топливно-энергетического комплекса города, в том числе и Томской ГРЭС-2. В тоже время ранее было показано [5], что источником металлических микросферул являются выбросы предприятий по металлообработке, которые расположены рядом с Томской ГРЭС-2.

Установлено, что в пробах из зоны воздействия Томской ГРЭС-2 соотношение минеральных частиц и органического вещества (20–22%), а также техногенных образований (78–80%) существенно не изменялось в течение всего периода наблюдения (табл. 2).

Следует отметить, что особенностью проб твердого осадка снега из зоны воздействия заводов по производству железобетонных изделий является высокое содержание частиц цементной пыли (10–40%), тогда как из зоны воздействия кирпичных заводов – спекшихся частиц кирпичной пыли и кирпичной крошки (20–60%). В пробах из зоны воздействия ООО «Томскнефтехим» отмечается повышенное содержание частиц сажи и угля (15–25%), шлака и золы (20–40%).

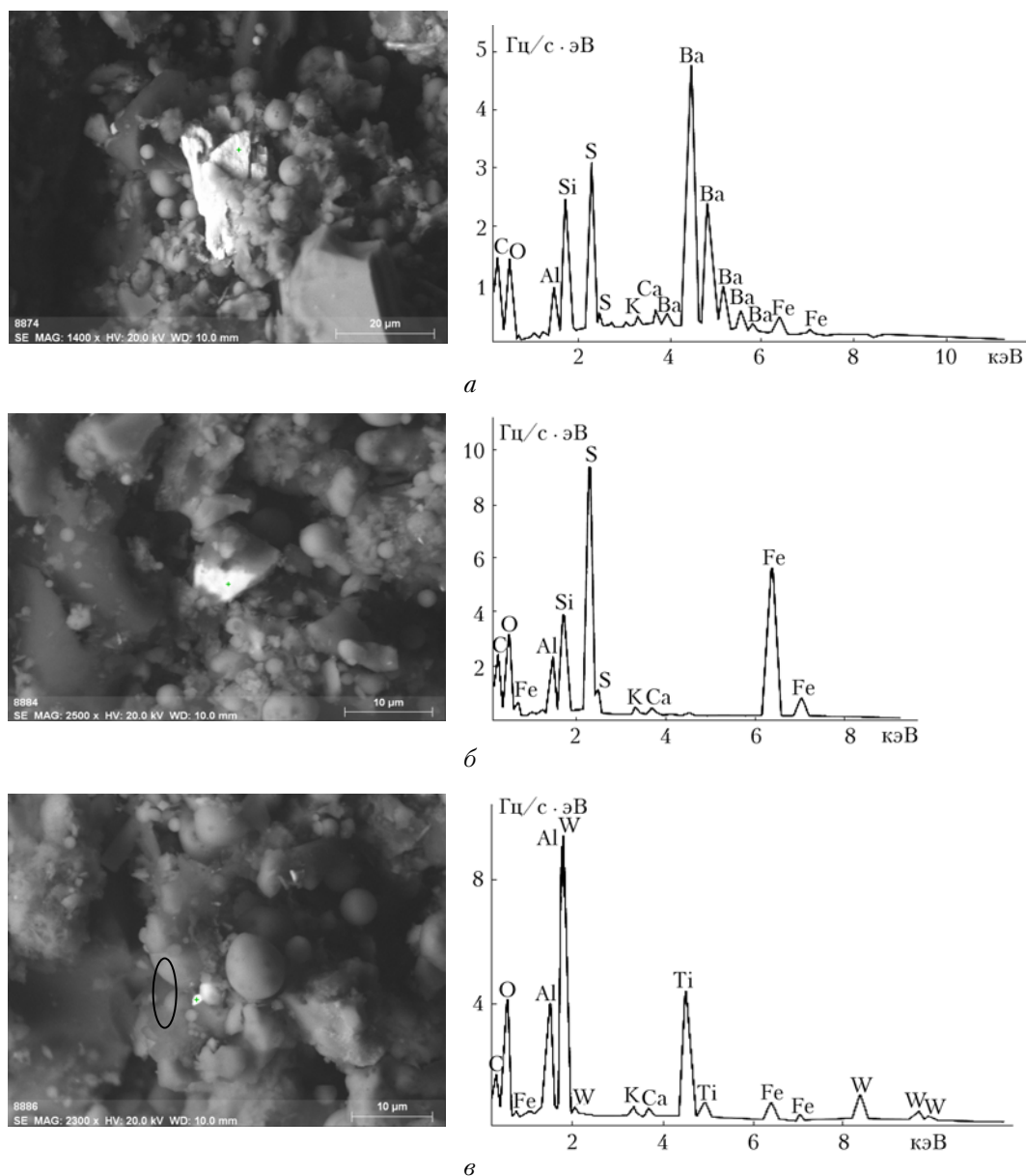


Рис. 2. Результаты электронной микроскопии твердого осадка снега из зоны воздействия Томской ГРЭС-2: *а* – барит; *б* – алюмосиликат и пирит; *в* – конгломерат алюмосиликатов с оксидами вольфрама, титана и железа; для каждой частицы показан ее энергодисперсионный спектр

Таблица 2

Вещественный состав твердого осадка снега зоны воздействия Томской ГРЭС-2 (2009–2011 гг.), %

Расстояние от предприятия, м	Минеральные частицы и органическое вещество				Техногенные частицы				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
300	17	3	—	—	20	28	22	10	—
600	10	4	—	2	25	22	23	12	1
900	10	5	2	1	35	15	22	9	1
1200	15	3	—	2	30	16	24	8	2
1500	11	9	2	—	30	15	24	7	2

Примечание. Данные получены при изучении проб под бинокулярным микроскопом; 1 – кварц, 2 – полевые шпаты, 3 – слюда, 4 – органическое вещество; 5 – сажа и угольные частицы, 6 – шлак, зола, 7 – алюмосиликатные микросферы, 8 – металлические микросферы, 9 – волокнистые частицы.

Заключение

В целом по результатам исследования было установлено, что аномальные значения пылевой нагрузки соответствуют зоне воздействия кирпичных заводов и Томской ГРЭС-2. По мере удаления от промышленных предприятий (200–1500 м) пылевая нагрузка уменьшается. По данным исследования пылевых выпадений в зоне воздействия предприятий топливно-энергетического комплекса на примере Томской ГРЭС-2 комплексом методов были выявлены особенности их вещественного состава — содержание алюмосиликатных микросферул, металлических микросферул, частиц сажи, угля, шлака и золы, а также пирита, барита и оксидов вольфрама, железа и титана. Типоморфными техногенными образованиями в пылевых выбросах кирпичных заводов являются спекшиеся частицы кирпичной пыли и кирпичной крошки, заводов по производству железобетонных изделий — цементная пыль, нефтехимического производства — частицы сажи, угля, золы и шлака.

1. *Экологический мониторинг: Состояние окружающей среды Томской области в 2005 году* / Под ред. А.М. Адама / Департамент охраны окружающей среды и ОГУ «Облкомприрода» администрации Томской области. Томск: Графика, 2006. 148 с.
2. *Шатилов А.Ю.* Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Томск: ТПУ, 2001. 22 с.
3. *Таловская А.В., Язиков Е.Г., Панченко М.В., Козлов В.С.* Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области // *Оптика атмосф. и океана*. 2007. Т. 20, № 6. С. 517–523.
4. *Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В.* Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв: Монография. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. 264 с.
5. *Язиков Е.Г.* Экогеохимия территорий Западной Сибири: Монография. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, 2011. 360 с.
6. *Экология Северного промышленного узла г. Томска. Проблемы и решения* / Под ред. А.М. Адама. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 260 с.

7. *Василенко В.Н.* Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Ф. Фридман. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 185 с.
8. *Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами.* М.: ИМГРЭ, 1982. 111 с.
9. *Геохимия окружающей среды* / Ю.Е. Сагет, Б.А. Ревич, Е.П. Янин, Р.С. Смирнова, И.А. Бошаркевич, Т.П. Онищенко, Л.Н. Павлова, Н.Я. Трефилова, А.И. Ачкасов, С.Ш. Саркисян. М.: Недра, 1990. 335 с.
10. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы.* РД 52.04.186 № 2932-83. М.: Госкомгидромет, 1991. 693 с.
11. *Аэрозоли в природных планшетах Сибири* / А.П. Бояркина, В.В. Байковский, Н.В. Васильев, Г.Г. Глухов, М.А. Медведев, Л.Ф. Писарева, В.И. Резчиков, С.И. Шелудько. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
12. *Ильченко Н.В.* Развитие техногенного загрязнения г. Томска тяжелыми металлами по данным изучения приземного слоя атмосферы и депонирующих сред: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Томск: Изд-во ТГУ, 2000. 29 с.
13. *Девятова А.Ю.* Тяжелые металлы в депонирующих средах и прогнозная модель переноса примесей от стационарных техногенных источников (на примере г. Новосибирска): Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и минерологии СО РАН, 2006. 150 с.
14. *Способ определения загрязненности снегового покрова техногенными компонентами:* Пат. 2229737 Россия, МПК⁷ G 01 V 9/00. Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю., Таловская А.В.; Заявл. 17.10.2002; Оpubл. 27.05.2004.
15. *Экологический мониторинг: Состояние окружающей среды Томской области в 2010 году* / Под ред. А.М. Адама / Департамент охраны окружающей среды и ОГУ «Облкомприрода» администрации Томской области. Томск: Графика, 2011. 144 с.
16. *Кизильштейн Л.Я., Дубов Н.В., Шницглюз А.Л., Парада С.Г.* Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
17. *Bernabé J.M., Carretero M.I., Galán E.* Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain) // *Atmos. Environ.* 2005. V 39, N 36. P. 6777–6789.
18. *Пирогенный метаморфизм* / Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина, В.В. Шарьгин, В.М. Калугин; под ред. Г.Г. Лепезина. Институт минералогии и петрографии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 284 с.

E.A. Filimonenko, A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov. Mineralogy characteristic of dust aerosols in fuel and power supplying plant area (by the example Tomskaya GRES-2).

This study presents the mineralogy of dust aerosols in Tomsk fuel and power supplying plant, construction and petrochemical plants. Snow has been sampled to study dust aerosols. Mineralogical characterization and presents of anthropogenic particles in the insoluble fraction of the aerosols in snow was performed with the scanning electron microscopy and EDS analysis system with binocular microscope. The results shows that dust load value tends to be higher in the effected areas of the construction and fuel and power supplying plants (Tomskaya GRES-2). The mineralogy shows a prevalence of anthropogenic Al–Si spherical particles containing mullite, metallic spherical particles associated to Fe-oxides as well as soot, fly-ash, slag and coal particles, pyrite, barite, W, Fe, and Ti-oxides.