

Л. И. ПЕЦ, П. А. ВАГАНОВ

СОПОСТАВЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ЭСТОНИИ

Lidia PETS, P. VAGANOV

COMPARISON OF MICROELEMENTAL COMPOSITION OF OIL SHALE ASHES EMISSIONS INTO THE ATMOSPHERE OF ESTONIA

Источниками твердых выбросов в атмосферу могут быть как промышленные, так и природные объекты. Основные промышленные источники антропогенных выбросов в атмосферу Эстонии — две крупные электростанции, работающие на горючем сланце-кукерсите, — «Прибалтийская» и «Эстонская» — и цементный завод «Кунда техасед». Электростанции выбрасывают в атмосферу летучую золу дымовых труб, цементный завод — очень тонкую фракцию уноса пыли из цементных печей.

Поскольку мы поставили перед собой цель оценить загрязнение атмосферы микроэлементами, содержащимися в названных выше антропогенных выбросах, перед нами встала задача определить микроэлементный состав летучей золы сланца и печной пыли, а также выбрать эталон, относительно которого целесообразно проводить расчет.

Для изучения летучих зол сланца и печной пыли был применен активационный анализ с использованием интенсивных потоков надтепловых нейтронов [1—3]. При выборе эталона мы исходили из того, что в мировой практике основным топливом для электростанций является каменный уголь, летучая зола которого тоже представляет собой загрязнитель атмосферы. Поэтому за эталон для сравнения нами был взят стандартный образец «летучая зола каменного угля NBS-1633», разработанный в США [4].

Для оценки загрязнения атмосферы отдельными микроэлементами рассчитаны коэффициенты обогащения/обеднения, которые представляют собой отношение содержания элемента в пробе летучей сланцевой золы дымовой трубы или печной пыли к его аттестованному содержанию в стандартной золе каменного угля.

Для летучей золы сланца значения коэффициентов K приведены в табл. 1, их классификация по величинам — в табл. 2. Видно, что относительно стандартной золы каменного угля сланцевая зола дымовой трубы обеднена всеми элементами, кроме Br, Rb и Cs. В сланцевой золе в 2—5 раз меньше наиболее токсичных (Se, Sb), радиоактивных (Th, U) и

Таблица 1. Коэффициенты K обогащения/обеднения летучей сланцевой золы микроэлементами, рассчитанные относительно стандартной летучей золы каменного угля [4]

Table 1. Enrichment/impooverishment factors K of oil-shale fly-ash with microelements with regard to the standard coal fly-ash

Микро-элемент	Концентрация элемента, г/т, в летучей золе:		K	Микро-элемент	Концентрация элемента, г/т, в летучей золе:		K
	горю-чего сланца [1, 2]	камен-ного угля [3]			горю-чего сланца [1, 2]	камен-ного угля [3]	
Sc	8,2	27	0,3	Cs	11	8	1,3
V	39	237	0,2	Ba	256	2550	0,1
Cr	86	129	0,7	La	24	81	0,3
Co	6,4	40	0,2	Ce	43	150	0,3
Ni	53	69	0,8	Nd	24	58	0,4
Cu	33	115	0,3	Sm	4	12	0,3
Zn	184	201	0,9	Eu	0,7	2,7	0,3
Ga	21	41	0,5	Tb	0,5	2	0,2
As	45	58	0,8	Dy	3	9,4	0,3
Se	0,6	11	0,05	Yb	1,4	6,6	0,2
Br	685	9	74	Lu	0,5	0,9	0,5
Rb	168	108	1,5	Hf	3,6	6,7	0,5
Sr	259	1430	0,2	Ta	2	2	1
Zr	120	310	0,4	Th	11	24	0,4
Mo	12,3	25	0,5	U	6	13	0,5
Sb	1,6	6	0,3				

Таблица 2. Классификация коэффициентов K обогащения/обеднения летучей сланцевой золы микроэлементами по величине

Table 2. Classification of enrichment/impooverishment factors K of oil-shale fly-ash with microelements

K	Элемент
$> 2,0$	Br
2,0—1,0	Rb, Cs
1,0—0,5	Cr, Ni, Zn, Ga, As, Mo, Lu, Hf, Ta
0,5—0,15	Sc, V, Co, Cu, Sr, Zr, Sb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Th, U
0,15 $>$	Se, Ba

редкоземельных элементов. Направивается вывод: на основании сравнения микроэлементного состава летучей золы каменного угля и сланца-кукерсита последний можно считать экологически более чистым топливом.

Усредненные данные по микроэлементному составу печной пыли приведены в работе [3]. В этом плане к летучей сланцевой пыли дымовой трубы наиболее близки пробы печной пыли, отобранные с V поля электрофильтра цементной печи. Средние данные по этим пробам (табл. 3) использованы для расчета коэффициентов обогащения/обеднения как относительно летучей золы каменного угля — K_1 , так и относительно летучей золы сланца — K_2 , которые классифицированы по величине в табл. 4.

Таблица 3. Коэффициенты обогащения/обеднения печной пыли микроэлементами, рассчитанные относительно стандартной летучей золы каменного угля [4] — K_1 и летучей золы горючего сланца-кукерсита — K_2

Table 3. Enrichment/impoverishment factors of cement kiln outburst dust with microelements with regard to the standard coal fly-ash [4] — K_1 and with regard to the oil-shale fly-ash — K_2

Микро-элемент	Концент-рация элемента, г/т, в печной пыли*	K_1	K_2	Микро-элемент	Концент-рация элемента, г/т, в печной пыли*	K_1	K_2
Sc	6,5	0,2	0,8	La	12	0,1	0,5
Cr	24	0,2	0,3	Ce	37	0,2	0,9
Co	6	0,1	0,8	Nd	19	0,3	0,8
Ni	9	0,1	0,2	Sm	3,6	0,3	0,9
Zn	90	0,4	0,5	Eu	1,1	0,4	1,6
As	11	0,2	0,2	Tb	0,5	0,3	1,1
Br	229	25	0,3	Yb	2,3	0,3	1,6
Rb	214	2	1,3	Lu	0,7	0,7	1,4
Sr	247	0,2	0,9	Hf	2,5	0,4	0,7
Zr	127	0,4	1,0	Ta	0,4	0,2	0,2
Ag	0,5	—	1,1	Au	0,04	—	2,1
Sb	0,8	0,1	0,5	Th	5,5	0,2	0,5
Cs	12	1,4	1,1	U	3,4	0,3	0,6
Ba	200	0,1	0,8				

*Аналогичные данные для каменного угля и горючего сланца приведены в табл. 1.

Таблица 4. Классификация коэффициентов K_1 и K_2 обогащения/обеднения печной пыли микроэлементами по величине

Table 4. Classification of enrichment/impoverishment factors of cement kiln outburst dust with microelements

K_1	Элемент	K_2	Элемент
> 2,0	Br	> 2,0	—
2,0—1,0	Rb, Cs	2,0—1,0	Rb, Cs, Eu, Tb, Yb, Lu, Ag, Au
1,0—0,5	Lu	1,0—0,5	Sc, Co, Sr, Zr, Ba, Ce, Nd, Sm, Hf, Th, U
0,5—0,15	Sc, Cr, Zn, As, Sr, Zr, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, Th, U	0,5—0,15	Cr, Ni, Zn, As, Br, Sb, La, Ta
0,15 >	Co, Ni, Sb, Ba, La	0,15 >	—

Аналогично летучей сланцевой золе унос цементной печи обогащён Br, Rb и Cs и в различной степени обеднён другими определяемыми элементами. Сопоставление этих объектов показывает, что по сравнению с летучей сланцевой золой печная пыль обогащена Rb, Cs, Eu, Yb, Tb, Lu, Ag и Au. О возможной причине обогащения уноса цементной печи золотом мы упоминали ранее [3].

Поскольку в Эстонии нет природных источников твердых выбросов в атмосферу, сравнить антропогенные твердые выбросы с местными выбросами естественного происхождения не представляется возможным. Поэтому для изучения естественных твердых выбросов мы взяли пепел из

Таблица 5. Классификация коэффициентов обогащения/обеднения вулканических пеплов микроэлементами по величине

Table 5. Classification of enrichment/impoverishment factors of volcanic ashes with microelements

Вулкан Безымянный		Вулкан Ключевская сопка	
K_1	Элемент	K_1	Элемент
1,0—0,5	Sc, Fe, Zr, Hf	1,0—0,5	Sc, Fe, Co
0,5—0,2	Co, Rb, Sr, Ba, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb	0,5—0,2	Zr, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Hf
0,2—0,1	Cr, Cs, La, Ce	0,2—0,1	Ni, Rb, Sr, Ba
0,1—0,05	Ni, Sb, Ta, Th, U	0,1—0,05	La, Ce
		0,05—0,02	Cr, As, Sb, Cs, Ta, Th, U

двух вулканов полуострова Камчатка (Россия) — Безымянного и Ключевской сопки. Полученные данные сопоставили с характеристиками стандартного образца летучей золы каменного угля [5]. Определенные в этой работе коэффициенты обогащения пеплов классифицированы по величине в табл. 5. Оказалось, что по сравнению со стандартной летучей золой каменного угля в вулканических пеплах в 20—40 раз меньше As и Sb и в 10—30 раз — Th и U. Отсутствуют значения коэффициента $K > 1$. Наибольшие значения K дают Se и Fe.

В целом сопоставление коэффициентов антропогенных и естественных твердых выбросов показывает, что для последних характерна большая степень обеднения редкими и рассеянными элементами из числа определенных.

Lidia PETS, P. VAGANOV

COMPARISON OF MICROELEMENTAL COMPOSITION OF OIL SHALE ASHES EMISSIONS INTO THE ATMOSPHERE OF ESTONIA

Summary

Fly-ash from local power plants utilizing oil shale and dust outburst from cement kilns of Kunda factory are the main anthropogenic particulates emissions into Estonian atmosphere.

By means of instrumental neutron activation analysis (INAA) more than 30 microelements have been quantitatively determined in waste products of Estonia [1—3] and in natural ashes of Kamtchatka volcanoes (Russia) [5]. In this paper a quantitative comparison of microelemental composition of anthropogenic pollutants from the plants mentioned above and of volcanic ashes with the composition of the American standard — coal fly-ash NRS-1633 [4] — is given. The respective enrichment factors K have been calculated and presented in Tables 1—5.

Fly-ashes of oil shale are poorer in all elements except Br, Rb, and Cs as compared to this standard. They contain 2—5 times less toxic (Se, Sb), radioactive (Th, U), and rare elements.

The comparison of the cement kiln dust with the standard gave almost the same results. The comparison of two local pollutants indicated that the kiln dust is enriched by Rb, Cs, Eu, Yb, Tb, Lu, Ag, and Au.

As there are no natural throw-out sources in Estonia, we cannot compare natural and anthropogenic throw-outs. Nevertheless, we have compared the composition of two samples of volcanic ashes from Kamchatka with the American standard and with oil-shale fly-ash, too. The respective results are given in Table 5. Volcanic ashes are poor in all elements.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 379—390.
2. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419—425.
3. Пец Л. И., Ваганов П. А. Микроэлементы в выносе пыли из вращающихся цементных печей, работающих на сланцевом топливе // Там же. 1994. Т. 11, № 1. С. 23-30.

4. Rowe F. F., Steinnes E. Instrumental neutron activation analysis of coal and ash by thermal and epithermal neutrons // *J. Radioanalytical Chem.* 1977. V. 37, No 2. P. 849—856.
5. Ваганов П. А., Жуковский А. Н., Кирьянов В. Ю. и др. Сопоставление элементного состава вулканических пеплов и продуктов сжигания твердого топлива // Теория и практика геохимических поисков в современных условиях : Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., г. Ужгород, 10—12 октября 1988 г. М., 1988. № 7. С. 25.

Представил И. П. Эпик

Поступила в редакцию 20.09.93

*Таллинский технический
университет
Эстония*

*Санкт-Петербургский университет
Россия*

*Presented by I. Öpik
Received August 20, 1993*

*Tallinn Technical University
Estonia*

*Sankt-Petersburg University
Russia*