

УДК 662.61

© 2000 г. ФИЛИППОВ С.П., ПАВЛОВ П.П., КЕЙКО А.В.,  
ГОРШКОВ А.Г., БЕЛЫХ Л.И.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫБРОСОВ САЖИ И ПАУ КОТЕЛЬНЫМИ И ДОМОВЫМИ ПЕЧАМИ\*

Приведены результаты натурных экспериментов по сжиганию твердых и жидкого топлива в отопительных котельных небольшой мощности и домовых печах, выполненных для определения выбросов ими в атмосферу сажи и поликлинических ароматических углеводородов, включая бенз(а)пирен. Приведены рекомендации по уменьшению выбросов рассмотренных вредных веществ в окружающую среду.

**Введение.** Многие города России, в первую очередь Сибири и Дальнего Востока, характеризуются высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха поликлиническими ароматическими углеводородами (ПАУ), из которых наиболее известным является бенз(а)пирен. Особенно это характерно для отопительного периода. Согласно результатам замеров, выполненных авторами статьи, в это время содержание бенз(а)-пирена в атмосфере Иркутска превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в десятки раз. Опасность данного вещества для здоровья людей общеизвестна. Достаточно сказать, что для него ПДК почти в миллион раз меньше, чем для большинства других продуктов сгорания органических топлив.

Выполненный анализ показал, что наиболее загрязненными оказываются города, в которых много мелких отопительных котельных, работающих на угле, а также имеются обширные районы малоэтажной застройки с печным отоплением. Поэтому естественно предположить, что именно они являются основными источниками загрязнения атмосферы этих городов бенз(а)пиреном и другими ПАУ. Авторы не нашли в литературе достаточной информации, подтверждающей этот вывод [1]. В связи с этим были выполнены натурные эксперименты по сжиганию различных топлив в мелких теплоисточниках с целью получения надежных данных о выбросах ПАУ.

**Технологии сжигания и измерений.** Для экспериментов были выбраны достаточно распространенные установки:

- водогрейный котел с неподвижной колосниковой решеткой тепловой мощностью 0,8 МВт с ручной загрузкой угля (типа НРС-18, площадь решетки – 1,8 м<sup>2</sup>);
- кирпичная домовая печь типовой конструкции пиковой тепловой мощностью около 35 кВт, предназначенная для сжигания дров и угля;
- мазутный котел мощностью 1 МВт с механическими форсунками.

В кotle и в домовой печи сжигались следующие угли: каменные – черемховский и тугнуйский; бурье – азейский, мугунский, бородинский. В домовой печи, кроме того, сжигались дрова (сосна). В мазутной котельной во время экспериментов использовался мазут М100 Ангарского нефтеперерабатывающего завода. Характеристики сжигаемых топлив в основном соответствовали справочным данным (табл. 1).

Особенностью процессов сжигания твердого топлива в печи и в кotle с ручным загрузом является периодичность подачи топлива и, соответственно, существенное изменение

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 98-02-16004.

нение во времени параметров, характеризующих тепловые и газодинамические процессы в установке. В данных теплоисточниках используется естественная тяга, величина которой зависит от температуры дымовых газов. Поэтому для обеспечения необходимой точности результатов повышаются требования к частоте и синхронности измерений в течение цикла горения порции топлива. Расход воздуха и теплоносителя в установках со слоевыми топками в течение всего цикла горения поддерживался постоянным. Мазутный котел оборудован дымососом, что обеспечивает достаточную стабильность тепловых и газодинамических процессов в нем и потому требования к выполнению измерений здесь не столь жесткие.

Во время экспериментов измерялись:

- параметры воздуха, подаваемого в топку, и газов в зоне горения и на выходе из котла (температура, давление, скорость);
- состав газов в зоне горения (в том числе в слое) и на выходе из котла (содержание O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> и твердых частиц).

Для измерения параметров потоков воздуха и продуктов сгорания использовались переносные приборы: многофункциональный анализатор процесса горения КМ9006 QUINTOX; газоанализаторы для измерения концентраций O<sub>2</sub> (ТЕМОХ), CO (ТЕМСО), SO<sub>2</sub> (SGA94), NO и NO<sub>2</sub> (SGA92); многодиапазонный микроманометр для измерения статического давления или разрежения в газоходах и воздуховодах, а также динамического напора с использованием трубки Пито; цифровой анемометр для измерения скорости газов и воздуха.

В слоевом котле и печах измерения состава и параметров газа и отборы твердых частиц из потока газа начинались с момента загрузки очередной порции угля и продолжались до практически полного прекращения горения, определявшегося по снижению температуры дымовых газов и прекращению выноса частиц (по степени загрязнения фильтров). Измерения производились с равными интервалами (от 15 с до 2 мин для различных приборов и параметров).

В сечениях, где проводились замеры, предварительно снимались поля скоростей и температур. Замеры параметров и отборы проб осуществлялись в центре сечения.

**Сбор и анализ образцов твердых аэрозолей.** Отбор проб дымовых газов для определения содержания в них твердых частиц (летучей золы) и ПАУ проводили с использованием рекомендаций [2, 3]. Пробы отбирали методом внешней фильтрации в условиях изокинетичности. При этом в теплоисточниках с периодической подачей топлива (слоевом котле и домовой печи) пробы отбирались в течение всего цикла горения одной загрузки твердого топлива (обычно 15–20 мин) через фиксированные интервалы времени (2 мин). Такой режим отбора диктовался поставленной задачей исследования динамики выбросов ПАУ в течение цикла горения твердого топлива.

Пробоотборная установка включала: 1) не обогреваемую заборную трубку длиной 1 м со сменными наконечниками конструкции НИИОГаза; 2) фильтродержатель; 3) фильтры АФА-ВП-20 и АФА-РМА-20 (объединение "Изотоп", Хабаровск, Россия) – для котлов и печей на твердом топливе и АФАС-ПАУ ("Новопор", г. Новороссийск, Россия) – для мазутных котлов; 4) прибор для измерения объемного расхода дымовых газов и их запыленности ("Китай", ОКБА, г. Ангарск, Россия); 5) насос для отбора газа (М-822, объединение "Красногвардеец", С.-Петербург, Россия).

Скорость отбора проб дымовых газов была выбрана такой (12–17 л/мин), которая исключала бы осаждение твердых частиц в заборной трубке. Время отбора проб составляло для продуктов сгорания твердого топлива 1–2 мин, мазута – 10 мин. Температура окружающей среды во время экспериментов была не выше 10°C, поэтому наблюдалось резкое снижение температуры газа по тракту заборной трубки. Сразу за фильтрами она не превышала 40°C, что, согласно [2], гарантирует отсутствие проскаска бенз(а)пирена в газовой фазе через фильтр.

Возможные потери определяемых компонентов за счет осаждения их в заборной трубке и проскаска через фильтр были предварительно установлены в отдельных экспериментах и в последующем учитывались при оценке погрешностей измерения

Таблица 1

## Характеристики сжигаемых топлив

Топливо	$W^r$ , %	$A^d$ , %	$S^d$ , %	$N^{daf}$ , %	$Q'$ , МДж/кг	Приведенные характеристики, кг/ГДж			
						$W$	$A$	$S$	$N$
<b>Уголь</b>									
черемховский	15	34	1,2	1,6	16,4	9,1	17,6	0,62	0,51
тунгусский	7,5	23	0,5	1,1	21,0	3,6	10,1	0,22	0,25
азейский	25	22	0,6	1,6	16,0	15,6	10,3	0,28	0,55
мугунский	22	20	1,2	1,5	17,3	12,7	9,0	0,54	0,50
бородинский	33	11	0,3	1,0	15,3	21,6	4,8	0,13	0,35
Мазут	2	0,06	1,4	0,5	41,0	0,49	0,014	0,33	0,15
Дрова	40	0,6	0	0,6	10,2	39,2	0,35	0	0,32

Примечания:  $W$  – влажность;  $A$  – зольность;  $S$  – содержание серы;  $N$  – содержание азота;  $Q$  – теплота сгорания (низшая); индексы:  $r$  – рабочая масса;  $d$  – сухая масса;  $daf$  – сухая беззолальная масса.

Таблица 2

## Удельные выбросы твердых частиц и сажи в их составе, кг/ГДж

Топливо	Твердые частицы		Сажа	
	диапазон	среднее значение	диапазон	среднее значение
<b>Слоевой котел</b>				
Черемховский уголь	0,60–1,00	0,80	0,44–0,73	0,58
Тунгусский уголь	0,64–0,67	0,66	0,41–0,44	0,43
Азейский уголь	0,40–0,67	0,55	0,26–0,43	0,36
Мугунский уголь	0,34–0,36	0,35	0,17–0,18	0,18
Бородинский уголь	0,50–0,63	0,57	0,31–0,39	0,35
<b>Домовая печь</b>				
Черемховский уголь	0,49–0,80	0,60	0,43–0,70	0,52
Тунгусский уголь	0,50–0,64	0,60	0,46–0,59	0,55
Азейский уголь	0,40–0,56	0,50	0,25–0,35	0,31
Мугунский уголь	0,30–0,44	0,40	0,25–0,36	0,33
Дрова	0,10–0,34	0,15	0,07–0,23	0,10
<b>Мазутный котел</b>				
Мазут М-100	0,02–0,10	0,06	0,013–0,063	0,038

Таблица 3

Состав летучей золы, элементный состав сажи и содержание горючих в уносе ( $\Gamma_{yu}$ )

Топливо	Состав летучей золы		Элементный состав сажи				$\Gamma_{yu}$ , %
	сажа	минеральный остаток	C	H	N	S	
<b>Слоевой котел</b>							
Черемховский уголь	73,0	27,0	91,7	4,6	1,8	1,9	71,7
Тунгусский уголь	64,5	35,5	93,2	3,8	1,5	1,5	63,5
Азейский уголь	64,6	35,4	91,3	5,8	1,8	1,1	63,4
Мугунский уголь	50,2	49,8	90,4	4,3	2,2	3,1	49,2
Бородинский уголь	61,9	38,1	90,7	1,6	5,3	2,4	58,6
<b>Домовая печь</b>							
Черемховский уголь	85,9	14,1	91,7	4,8	1,8	1,7	83,4
Тунгусский уголь	91,9	8,1	96,0	1,8	1,2	0,9	90,8
Азейский уголь	62,1	37,9	93,7	3,7	1,3	1,3	61,3
Мугунский уголь	82,4	17,6	92,6	2,4	2,2	2,3	80,6
Дрова (сосна)	69,0	31,0	93,0	5,7	1,3	0,0	68,1
<b>Мазутный котел</b>							
Мазут М-100	63,4	36,6	89,7	5,0	1,6	3,8	62,4

выбросов твердых частиц и ПАУ. В этих экспериментах за фильтрами размещали поглотительный раствор (*n*-гексан). Было найдено, что потери ПАУ в заборной трубке изменяются от 10 до 15%, а просок их через фильтр в газовой фазе не превышал 2–5%. В случае отбора проб газовых выбросов мазутного котла, когда использовались фильтры АФАС–ПАУ, полициклических ароматических углеводородов в растворе поглотителя за фильтрами обнаружено не было.

Массу частиц, собранных на фильтры, определяли весовым методом по разности веса фильтров, высущенных при 40°C до постоянного веса до и после отбора проб (весы ВЛР-200, 2 класс). Максимальная суммарная погрешность определения массы твердых частиц при доверительной вероятности  $P = 0,95$  составляла  $\pm 30\%$ .

В собранных образцах твердых частиц и аэрозолей определяли концентрации 11 ПАУ, контроль которых рекомендован при оценке риска для окружающей среды и человека [4].

ПАУ с фильтров экстрагировали *n*-гексаном (15 мл) в стеклянных колбах на ультразвуковой бане (SANOREX TK-52, Bandelin Electronic, Germany) при комнатной температуре в течение 5 мин (три раза). Экстракты объединяли и выпаривали на роторном вакуумном испарителе при 40°C, остаток растворяли в 200 мл метанола и полученный раствор анализировали методом ВЭЖХ. Для контроля чистоты *n*-гексана, который использовали для экстракции, 45 мл растворителя выпаривали на роторном испарителе и полученный остаток анализировали методом ВЭЖХ.

Хроматографический анализ проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром А-02" (ЭкоНова, Новосибирск, Россия) с колонкой (2 × 75 мм) и сорбентом "Nucleosil 5-C18 PAH". Эффективность колонки по пику хризена составляла 5000 теоретических тарелок. Разделение экстрактов проводили при следующих условиях. Растворитель: А – метанол : вода = 65 : 35, Б – ацетонитрил : вода = 85 : 15. Градиент: А – 0–100% 18 мин, Б – 100% 3 мин. Скорость потока растворителя – 0,2 мл/мин. Одновременная фотометрическая детекция при 250, 260 и 290 нм. Температура 45°C. Использованные растворители имели степень чистоты "Для ВЭЖХ".

Пики ПАУ на хроматограммах идентифицировались по двум параметрам: по величинам времен удерживания и по спектральным отношениям, рассчитанным как соотношение площадей хроматографических пиков индивидуальных ПАУ при 250, 260 и 290 нм.

Количественное определение индивидуальных ПАУ проводилось методом внешней стандартизации с использованием стандартов "Supelco Co.". Предел обнаружения индивидуальных ПАУ составлял 1–20 нг/пик при соотношении сигнал–шум равном 10. Максимальная погрешность определения ПАУ (с учетом погрешностей при отборе проб) не превышала 35% при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Для выделения твердых частиц фильтры растворяли в диоксане, суспензию центрифугировали и промывали 3–5 раз. Полученный осадок сушили при комнатной температуре до постоянного веса и анализировали. Определение размеров частиц проведено на приборе SK-Laser Micron Sizer PRO-7000 (Seishin Enterprise Co, Japan). Содержание в составе твердых частиц элементов C, H, N, S и минерального остатка определяли на анализаторе EA 1108 (Carlo Erba, Italy) с точностью  $\pm 0,3\%$ .

**Выбросы твердых частиц.** В экспериментах по слоевому сжиганию твердого топлива обнаружена значительная неравномерность выброса твердых частиц в течение цикла горения, что связано с нестационарностью физических и химических процессов в слое. Максимум выброса приходится на начальный этап цикла горения. Согласно измерениям, в это время в объеме слоя имеются обширные зоны с недостатком кислорода, в которых протекают преимущественно реакции термической деструкции органического вещества угля (окислительный пиролиз). В этот период происходит разогрев загруженного топлива, испарение влаги, выделение летучих и связанное с этим растрескивание кусков угля. Продолжительность данного этапа обычно составляет как для котла, так и для печи около 10–15% времени полного

Таблица 4

## Удельные выбросы ПАУ отопительным котлом, г/ГДж

ПАУ	Уголь					Мазут
	черемховский	азейский	мугунский	тугнуйский	бородинский	
Фенантрен	0,358–1,656	0,689–1,845	0,584–0,528	0,114–0,186	0,104–0,149	0,0028
Антрацен	0,114–0,592	0,135–0,320	0,083–0,090	0,020–0,031	0,009–0,018	0,0003
Флуорантен	0,509–1,236	0,377–0,711	0,257–0,397	0,175–0,347	0,302–0,412	0,0005
Пирен	0,686–1,827	0,539–0,994	0,426–0,701	0,295–0,514	0,406–0,512	0,0014
Бенз[ <i>a</i> ]антрацен	0,088–0,253	0,065–0,105	0,026–0,097	0,053–0,121	0,088–0,121	0,0005
Хризен	0,114–0,365	0,061–0,159	0,019–0,143	0,067–0,136	0,093–0,166	0,0012
Бенз[ <i>b</i> ]флуорантен	0,083–0,269	0,095–0,119	0,017–0,114	0,039–0,062	0,076–0,069	0,0009
Бенз[ <i>k</i> ]флуорантен	0,041–0,066	0,117–0,145	0,045–0,114	0,099–0,100	0,126–0,145	0,0019
Бенз[ <i>a</i> ]пирен	0,128–0,287	0,136–0,225	0,032–0,154	0,054–0,077	0,091–0,108	0,0003
Бенз[ <i>g, h, i</i> ]перилен	0,045–0,148	0,029–0,064	0,003–0,018	0,009–0,009	0,014–0,008	0,0004
Индено[1,2,3- <i>c, d</i> ]пирен	0,047–0,167	0,074–0,135	0,010–0,067	0,025–0,025	0,038–0,036	0,0005
Сумма ПАУ	2,213–6,865	2,318–4,822	1,503–2,422	0,949–1,607	1,345–1,744	0,0107
Среднее значение	4,539	3,570	1,962	1,278	1,544	0,0107
Доля бенз[ <i>a</i> ]пирена в суммарных ПАУ, %	4,18–5,80	4,67–5,88	2,16–6,34	5,63–4,81	6,20–6,74	2,39

сгорания порции загруженного твердого топлива. За это время выносится около 60–70% массы твердых частиц от суммарной эмиссии их за цикл. Экспериментальные данные позволили рассчитать обобщенные характеристики за весь цикл горения – удельные выбросы твердых частиц на единицу сожженного топлива (табл. 2). Следует отметить, что в экспериментах по слоевому сжиганию угля в условиях естественной тяги не обнаружено четкой зависимости между выбросом твердых частиц и зольностью топлива (см. табл. 1 и 2). Объяснение этого феномена кроется в составе твердых частиц. Химический анализ показал, что они в значительной мере состоят из сажи (табл. 3).

**Выбросы сажи.** Как следует из натурных экспериментов, сажа в слоевом котле и домовой печи образуется, в основном, на начальной стадии горения порции твердого топлива, когда превалирует процесс окислительного пиролиза. Видимо, сажа является одним из его продуктов.

Анализ образцов летучей золы с использованием электронного микроскопа показал, что она состоит из: а) конгломератов, образованных слипшимися сферическими частицами сажи (конденсационного аэрозоля); б) одиночных частиц округлой формы, состоящих из покрытого слоем сажи минерального ядра (частиц с включением несгоревшего угля). Таким образом, в уходящих газах сажа находится частично в свободной форме (в виде мельчайших конденсированных частиц), а частично покрывает минеральные частицы угля, в том числе, содержащие несгоревший углерод исходного топлива. Отделить сажу от несгоревшего углерода не представлялось возможным. По этой причине в табл. 2 и 3 данные по саже приведены с учетом несгоревшего углерода.

На основе химического анализа уловленных твердых частиц определены: содержание в них сажи и элементный состав сажи. Полученные данные приведены в табл. 3. Они показывают, что в среднем содержание сажи в летучей золе составляет:

- для отопительного котла мощностью 1 МВт при сжигании каменного угля – 69%, бурого угля – 58% и мазута – 63%;
- для домовой печи при сжигании каменного угля – 89%, бурого угля – 67% и дров – 69%.

Таким образом, летучая зола, присутствующая в уходящих газах отопительных котлов небольшой мощности (угольных и мазутных) и домовых печей, обогащена сажей и потому является биологически активной. Такую золу, в отличие от летучей золы электростанций и крупных котельных, следует относить к классу "мазутной".

Следует обратить внимание на существенное обогащение сажи серой и азотом относительно исходного угля (табл. 3). В проведенных опытах содержание серы в саже достигало при сжигании углей 3,1%, мазута – 3,8%. Соответственно, максимальное содержание азота в саже фиксировалось на уровне 5,3% при сжигании угля, 1,6% – мазута и 1,3% – дров. По всей видимости, это результат конденсации на твердых частицах соединений серы и азота из газовой фазы, образовавшихся на стадии пиролиза топлива. Присутствие этих соединений может увеличивать токсичность летучей золы.

Эксперименты показали, что при сжигании каменных углей удельные выбросы сажи значительно выше, чем при сжигании бурых углей, и составляют для отопительного котла и домовой печи в среднем 0,5 и 0,3 кг/ГДж сожженного топлива соответственно (табл. 2). Выбросы сажи мазутным котлом небольшой мощности в 8–15 раз меньше, чем угольным котлом той же мощности. Использование в домовой печи дров вместо угля приводит к значительному (в 2–5 раз) уменьшению выбросов сажи.

Обнаружен существенный разброс значений удельного выброса сажи (и твердых частиц вообще) для одного и того же топлива в различных опытах (см. табл. 2). Исследования показали, что это связано, прежде всего, с качеством ведения процесса сжигания топлива, благодаря чему могут складываться более или менее благоприятные условия для образования сажи в топке и газоходах. Важнейшими параметрами при этом являются температура и содержание кислорода в слое горения.

Таблица 5

## Удельные выбросы ПАУ домовой печью (средние значения), г/ГДж

ПАУ	Уголь				Дрова
	черемховский	азейский	мугунский	тугнуйский	
Фенантрен	0,291	4,722	0,867	2,007	0,0187
Антрацен	0,073	1,388	0,181	0,425	0,0025
Флуорантен	0,509	3,991	0,638	1,470	0,0211
Пирен	0,749	4,885	0,584	2,039	0,0322
Бенз[ <i>a</i> ]антрацен	0,113	0,675	0,166	0,434	0,0136
Хризен	0,135	0,886	0,160	0,432	0,0143
Бенз[ <i>b</i> ]флуорантен	0,133	0,583	0,130	0,600	0,0205
Бенз[ <i>k</i> ]флуорантен	0,078	0,188	0,149	0,583	0,0174
Бенз[ <i>a</i> ]пирен	0,263	0,450	0,291	0,929	0,0183
Бенз[ <i>g,h,l</i> ]пиролен	0,106	0,153	0,037	0,182	0,0104
Индено[1,2,3- <i>c,d</i> ]пирен	0,133	0,177	0,171	0,515	0,0216
Сумма ПАУ	2,583	18,098	3,375	9,615	0,1906
Доля бенз[ <i>a</i> ]пирена в суммарных ПАУ, %	10,19	2,48	8,63	9,66	9,60

Для всех рассмотренных топлив оценено содержание горючих в уносе (табл. 3). Эта величина характеризует снижение КПД теплоисточника в результате потерь химической энергии с уносом твердых частиц.

**Выбросы ПАУ.** Результаты замеров выбросов ПАУ при сжигании углей и мазута в котле мощностью 1 МВт приведены в табл. 4, а углей и дров в домовой печи – в табл. 5. Среди индивидуальных ПАУ преобладающими компонентами в составе продуктов сгорания являются фенантрен, флуорантен и пирен. Содержание бенз(*a*)пирена в суммарном количестве ПАУ составляет для котла на угле 2–7% и на мазуте – 2–3%, для домовой печи в случае сжигания угля – 3–10%, а дров – 9–10%.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

- Суммарные выбросы ПАУ при сжигании угля в слоевом котле мощностью 1 МВт составляют 1–7 г/ГДж сожженного топлива, в том числе бенз(*a*)пирена – 0,03–0,3 г/ГДж.
- В мазутном котле выбросы ПАУ и бенз(*a*)пирена более чем в 100 раз меньше по сравнению с угольным котлом.
- При сжигании в домовой печи угля суммарные выбросы ПАУ составляют 3–18 г/ГДж, а бенз(*a*)пирена – 0,3–0,9 г/ГДж. При использовании дров выбросы ПАУ и бенз(*a*)пирена сокращаются примерно в 10 раз.

Содержание бенз(*a*)пирена в летучей золе составляет: а) для отопительного котла небольшой мощности на угле – 0,01–0,04% и на мазуте – около 0,0005%, б) для домовой печи на угле – 0,04–0,15% и на дровах – около 0,01% (табл. 6). Следовательно, канцерогенные свойства летучей золы, выбрасываемой в атмосферу мелкими котельными и домовыми печами, сжигающими уголь, на 1–2 порядка выше по сравнению с летучей золой мазутных котельных.

Эксперименты по слоевому сжиганию твердого топлива показали, что основная часть ПАУ и бенз(*a*)пирена в их составе образуется на начальном участке цикла горения, то есть на стадии пиролиза, что ранее уже отмечалось в отношении твердых частиц и сажи. На этой стадии концентрация ПАУ в уходящих газах на порядок и более превышает ее среднее значение в оставшееся время цикла (табл. 7). Масса ПАУ, выбрасываемых в первые 10–15% времени цикла горения, составляет 60% и более от суммарных выбросов ПАУ за весь цикл сгорания порции топлива. В этом отношении наблюдается качественное соответствие между выбросами ПАУ и твердых частиц (табл. 7).

Таблица 6

## Содержание ПАУ и бенз(а)пирена в летучей золе и саже (средние значения), %

Топливо	ПАУ		Бенз(а)пирен	
	в летучей золе	в саже	в летучей золе	в саже
<b>Слоевой котел</b>				
Черемховский уголь	0,69	0,96	0,026	0,036
Тугнуйский уголь	0,19	0,30	0,010	0,015
Азейский уголь	0,65	0,99	0,033	0,050
Мугунский уголь	0,56	1,09	0,027	0,052
Бородинский уголь	0,27	0,44	0,017	0,028
<b>Домовая печь</b>				
Черемховский уголь	0,43	0,50	0,044	0,051
Тугнуйский уголь	1,60	1,75	0,155	0,169
Азейский уголь	3,62	5,84	0,090	0,145
Мугунский уголь	0,85	1,02	0,073	0,088
Дрова (сосна)	0,13	0,19	0,012	0,018
<b>Мазутный котел</b>				
Мазут М-100	0,02	0,03	0,0005	0,0008

Таблица 7

Концентрации ПАУ в уходящих газах по циклу горения, мкг/м<sup>3</sup> \*

Параметры	Номер отбора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Параметры газа в отборе:**</b>								
температура, °С	143	182	220	232	237	237	235	232
содержание O <sub>2</sub> , %	17,6	16,9	16,2	15,8	15,5	15,4	15,4	15,5
содержание CO <sub>2</sub> , %	2,70	3,95	4,80	5,10	4,85	4,55	4,25	4,20
содержание CO, ppm***	3870	2940	710	1000	930	870	820	790
Концентрация твердых частиц, г/м <sup>3</sup>	2,61	0,65	0,72	0,46	0,47	0,40	0,37	0,38
Концентрация ПАУ (всего), мкг/м <sup>3</sup>	21730	2427	2417	3441	2501	1976	1742	1619
<b>В т. ч.</b>								
фенантрен	5200	720	565	695	485	485	464	460
антрацен	2000	245	180	288	182	150	120	130
флуорантен	3950	455	420	680	420	325	280	245
пирен	5460	680	745	1060	755	550	525	480
бенз(а)антрацен	790	60	90	145	120	78	67	55
хризен	1160	110	135	190	146	100	86	82
бенз[b]флуорантен	925	50	85	100	100	75	55	48
бенз[k]флуорантен	160	15	25	47	50	41	29	25
бенз[a]пирен	960	48	90	130	130	87	59	48
бенз[g,h,i]периллен	525	20	43	51	55	40	28	22
индено[1,2,3-c,d]пирен	600	24	39	55	58	45	29	24

\* Время отбора проб – 1 мин, интервал между отборами – 2 мин.

\*\* Средние значения за время отбора проб.

\*\*\* Частей на миллион.

Наблюдается хорошая корреляция между содержанием в уходящих газах ПАУ и основного продукта неполного сгорания топлива – моноксида углерода (СО) (табл. 7). Большая неполнота сгорания топлива в начальной фазе цикла горения, индикатором которой является высокая концентрация СО в уходящих газах, и соответствующие ей большие выбросы ПАУ обусловлены главным образом низкой температурой в слое и топке в целом. Представленные в табл. 7 значения температуры уходящих газов хорошо отражают изменение температуры в топке и слое, поскольку, как уже отмечалось, расход воздуха и теплоносителя через котел в течение цикла горения остается постоянным.

Для уменьшения выбросов ПАУ слоевым котлом нужно форсировать прохождение стадии пиролиза (например, путем более частого заброса небольших порций топлива в горячую топку). При затягивании этой стадии, что часто имеет место на практике (при забросе больших порций угля в холодную топку или работе котла на низких нагрузках), выбросы ПАУ значительно возрастают и могут превысить максимальные значения, приведенные в табл. 4 и 5.

В опытах регулярно фиксировался еще один (менее интенсивный) пик концентрации ПАУ. Он приходился примерно на середину цикла сгорания (табл. 7). Это стадия интенсивного горения топлива. В это время значения температур в слое и в газовом объеме над слоем достаточно высоки. Причина роста концентраций ПАУ (и СО) в этот период, как оказалось, кроется в недостаточной скорости подвода кислорода к слою. Вновь в слое складываются неблагоприятные условия для полного сгорания топлива, но уже по причине недостатка кислорода.

Результаты экспериментов дают основания утверждать, что выбросы ПАУ и бенз(а)пирена в их составе зависят преимущественно от условий горения, а не от свойств угля. Можно заключить, что при слоевом сжигании топлива ПАУ образуются скорее путем синтеза при газофазном окислении летучих (т.е. *de novo*), чем вследствие неполной деструкции углеродной матрицы топлива. В качестве предшественников ПАУ могут выступать непредельные органические продукты термической деструкции топлива. При обеспечении хороших условий горения угля в слое в течение всего цикла сжигания удавалось значительно снизить выбросы ПАУ и, в частности, бенз(а)пирена. Это достигалось поддержанием высокой температуры и достаточного избытка воздуха в слое (путем сжигания сортированного угля с периодическим перемешиванием слоя).

Следует заметить, что пылеугольный способ сжигания обеспечивает решение проблемы снижения выбросов ПАУ и бенз(а)пирена энергетическими установками. В замерах, сделанных авторами на Ново-Иркутской ТЭЦ, выбросы бенз(а)пирена не превышали 3 мкг/ГДж, то есть были в 100 тыс. раз меньше, чем в мелких угольных котельных и печах. Это, видимо, объясняется отсутствием в крупных пылеугольных котлах обширных зон с восстановительной средой, которая благоприятнее для реакций укрупнения углеводородных фрагментов (синтеза).

Получены распределения летучей золы по размерам и массе в зависимости от диаметра. Оказалось, что твердые частицы в газовых выбросах мелких котельных и печей характеризуются узким интервалом распределения по размерам. От 70 до 90% общего числа частиц имеют диаметры менее 1 мкм, при средней величине 0,6–0,7 мкм. Известно, что ПАУ связаны преимущественно с частицами диаметром менее 5 мкм [1]. Частицы таких размеров применяемыми циклонами практически не улавливаются.

Частицы диаметром до 5 мкм составляют по массе около 25% летучей золы, диаметром до 15 мкм – около 50%, а диаметром до 30 мкм – около 80% (табл. 8). Поэтому не следует ожидать высокой эффективности улавливания твердых частиц золы при использовании циклонов в системах пылеочистки котлов со слоевыми топками. Тем более это справедливо в отношении ПАУ.

**Выводы.** 1. Полученные экспериментальные результаты позволили выявить основные причины образования в больших количествах бенз(а)пирена и других ПАУ при слоевом сжигании твердого топлива и определить возможные направления снижения выбросов ПАУ в окружающую среду.

Таблица 8

## Интегральное распределение летучей золы, % (масс.)

Топливо	Диаметр частиц, мкм														
	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32	48	64	96	128
<b>Котельная</b>															
Черемховский уголь	8,9	11,9	14,5	20,1	23,8	27,4	30,4	38,9	51,5	70,0	85,5	99,0	100	100	100
Азейский уголь	2,5	5,0	10,0	16,3	21,3	28,8	35,0	46,3	60,0	80,0	99,0	100	100	100	100
Мугунский уголь	2,2	3,7	6,2	10,7	14,1	18,9	24,8	35,0	44,9	61,5	74,2	90,3	98,3	99,8	100
Тугнуйский уголь	2,3	3,5	5,8	11,6	17,4	23,3	29,1	45,3	58,1	72,1	82,6	96,5	100	100	100
Бородинский уголь	3,0	4,5	7,5	13,4	17,9	22,4	26,9	37,3	52,2	70,1	82,1	98,5	98,5	100	100
<b>Домовая печь</b>															
Черемховский уголь	4,4	5,9	7,7	11,0	13,6	16,5	18,7	24,2	32,6	46,2	59,7	82,1	94,2	99,0	100
Азейский уголь	4,3	7,7	12,5	19,7	24,5	29,8	35,1	46,6	60,1	80,3	92,8	99,0	100	100	100
Мугунский уголь	5,6	8,4	12,3	18,6	22,8	26,7	30,5	38,6	44,9	57,2	68,1	84,6	93,7	98,9	100
Тугнуйский уголь	10,2	13,8	17,3	23,5	25,5	27,6	29,6	34,2	38,3	48,5	56,6	73,5	85,7	98,0	100
Дрова	2,4	3,5	5,9	10,6	15,3	20,0	24,7	34,1	48,2	65,9	84,7	99,0	100	100	100

2. Накопленные количественные данные будут способствовать углублению понимания роли небольших котельных и домовых печей в загрязнении окружающей среды бенз(а)пиреном и другими ПАУ.

3. Дальнейшие усилия должны быть связаны с теоретическим объяснением экспериментальных данных и поиском на этой основе новых методов повышения экологической и энергетической эффективности сжигания топлива в теплоисточниках небольшой мощности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суэдорф А.Р., Морозов С.В., Кузубова Л.И. и др. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. № 2. С. 511–540.
2. Методические рекомендации по отбору и анализу проб отработавших газов двигателей внутреннего сгорания на содержание ПАУ. М.: МЗ СССР, 1987. 46 с.
3. Метод отбора проб на содержание ПАУ в продуктах сгорания различных видов топлива / Аничков С.М., Бабий В.Ф. и др. // В сб. Малоотходная технология в энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 114–119.
4. Sources and environmental fate. Hazards to health and the environment. Present and future regulations // Proc. on Polyaromatic Hydrocarbons (PAH). November 11–13. Oslo. Norway. Paris commission, 1991. 6 р.

Иркутск

Поступила в редакцию  
12.II.1999