

<https://doi.org/10.3176/oil.1997.2.08>

DEPOSITION OF MACRO- AND MICROELEMENTS FROM ATMOSPHERIC EMISSION OF OIL SHALE ASHES IN NORTHEASTERN ESTONIA

ОСАЖДЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С АТМОСФЕРНЫМИ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫМИ ВЫБРОСАМИ НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ ЭСТОНИИ

L. PETS

Tallinn, Estonia

Л. И. ПЕЦ

Таллинн, Эстония

Taking the average calcium load of fly ash and cement dust loads for the basis, the deposition of 55 fly ash elements and 36 cement dust elements has been calculated.

Основными сланцезольными выбросами в атмосферу Эстонии являются летучая сланцевая зола электростанций северо-востока республики и пыль отапливаемых сланцем цементных вращающихся печей завода г. Кунда. Оба техногенных выброса представляют собой сухую, однородную, тонкодисперсную пыль, химический состав которой хорошо изучен [1–7]. Количественный аспект распространения и осаждения атмосферных выбросов долгое время оставался неизвестным. В последние годы эта прикладная задача решена методом математического моделирования. Получены схемы рассеивания пыли по территории северо-востока Эстонии [8–10].

По модели, предложенной в работе [8], рассчитано ежегодное (для 80-х годов) поступление летучей сланцевой золы в акваторию Чудского озера и Финского залива с Прибалтийской и Эстонской ЭС. Моделирование проведено на основании данных “Эстонглавэнерго” середины 80-х годов. Рассчитанное ежегодное поступление летучей золы в Чудское озеро и Финский залив равно соответственно 2812 и 12400 тоннам.

Модель AEROPOL [10] дала возможность оценить количество кальция, осаждающегося с летучей сланцевой золой и цементной пылью на различном расстоянии от источника загрязнения. В качестве исходных использованы данные о содержании кальция в летучей сланцевой золе [1] и цементной пыли [7]. Полученные

схемы рассеивания кальция антропогенных выбросов с нагрузками от 80 до 5 мг · м⁻² · сут покрывают карту территории северо-востока Эстонии и относятся к следующим периодам: 1973–1979 годы, зима 1984–1985 годов и 1992 год. Смоделированные величины подтверждены данными, полученными для кальция методами геоинформатики [10].

Цель данной работы – дать количественную оценку широкому кругу элементов, осаждающихся в составе атмосферных сланцевых выбросов на территории Эстонии.

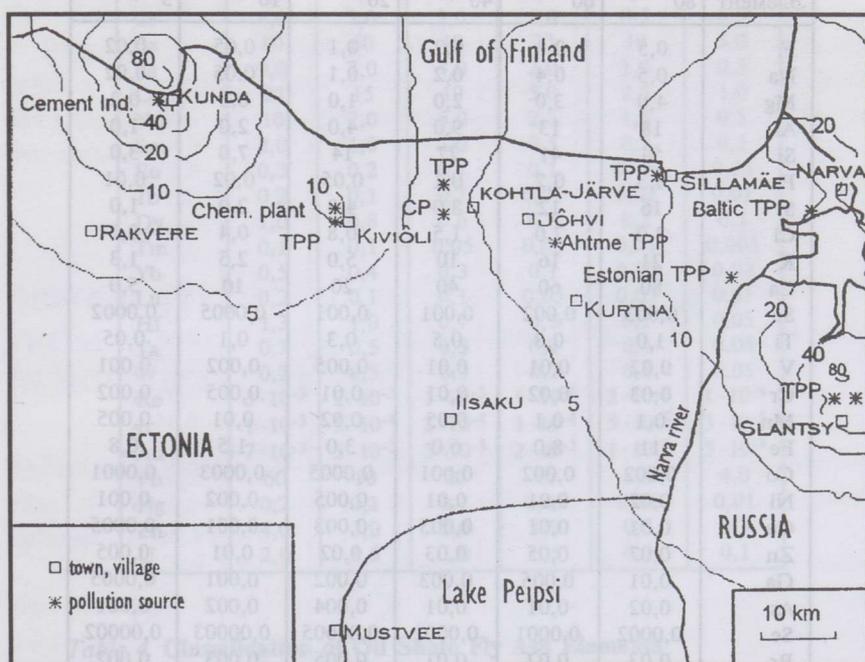
Table 1. Quantities of Macro- and Microelements Annually Attained with Atmospheric Oil Shale Ashes to Lake Peipsi and Gulf of Finland (emission level of the years 1981–1991)

Таблица 1. Количество макро- и микроэлементов, ежегодно достигавших акватории Чудского озера и Финского залива с летучей сланцевой золой в период с 1981 по 1991 год

Элемент	Чудское озеро	Финский залив	Элемент	Чудское озеро	Финский залив
	тонны (tonnes)			кг (kg)	
F	4	17	Nb	30	140
Na	4	16	Mo	40	160
Mg	33	146	Ag	15	60
Al	131	580	Cd	8	30
Si	410	1800	Sb	5	20
P	2	9	I	50	200
S	120	520	Cs	34	150
Cl	21	95	Ba	720	3200
K	157	700	La	70	300
Ca	6100	27200	Ce	120	500
Sc	0,023	0,1	Nd	70	300
Ti	8	36	Sm	10	50
V	0,1	0,5	Eu	2	10
Cr	0,2	1	Tb	1	6
Mn	0,9	3,9	Dy	10	40
Fe	89	370	Tm	1	4
Co	0,016	0,07	Yb	4	17
Ni	0,15	0,7	Lu	1	6
Cu	0,1	0,4	Hf	10	40
Zn	0,5	2,3	Ta	5	20
Ga	0,06	0,3	W	7	30
As	0,13	0,6	Re	0,2	1
Se	0,02	0,08	Ir	0,6	3
Br	1,9	8,5	Au	6	30
Rb	0,5	2,1	Pb	460	2000
Sr	0,7	3,2	Hg	2	9
Y	0,05	0,2	Th	30	130
Zr	0,34	1,5	U	16	70

Данные о составе летучей сланцевой золы [1-5] и о её количествах, достигавших акватории Чудского озера и Финского залива [8], дали возможность рассчитать ежегодное поступление макро- и микроэлементов в указанные водоёмы. Данные, полученные для 80-х годов, приведены в табл. 1.

Уменьшение нагрузки электростанций в начале 90-х годов привело к сокращению выбросов в атмосферу. В 1995 году суммарный выброс с Прибалтийской и Эстонской ЭС равнялся 68,4 тыс. тонн [11]. По расчётам, акватории водоёмов достигает около 50 % от количества выбросов, оседавшего там ранее. Следовательно, поступление макро- и микроэлементов составило половину от величин, приведённых в табл. 1.



Computed long-term average deposition loads of calcium, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per day (emission level of 1992) [10]

Смоделированные количества осаждаемого кальция, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$ (при эмиссии на уровне 1992 года) [10]

Большой интерес представляет количественная оценка рассеивания макро- и микроэлементов с осаждающимися антропогенными выбросами по суше и водным бассейнам Эстонии. Исходя из данных о осадении кальция со сланцезольными атмосферными выбросами (от 80 до 5 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$) [10] и о содержании элементов в летучей сланцевой золе и цементной пыли [1-6], в данной работе

рассчитаны массы элементов, осаждающихся совместно с кальцием антропогенных выбросов. Расчёт проведён по соотношению молей кальция и определяемого элемента в единице массы сланцевольных выбросов. Результаты расчётов приведены в таблицах 2-5.

Table 2. Deposition of Elements ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per day) together with Calcium of Oil Shale Fly Ash (80, 60, 40, 20, 10, and 5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per day)

Таблица 2. Количество элементов, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ·сут, осаждавшихся совместно с 80, 60, 40, 20, 10 и 5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ·сут кальция летучей сланцевой золы

Элемент	80	60	40	20	10	5
F	0,5	0,4	0,2	0,1	0,05	0,02
Na	0,5	0,4	0,2	0,1	0,05	0,02
Mg	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,2
Al	18	13	9,0	4,0	2,0	1,0
Si	54	41	27	14	7,0	3,0
P	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
S	16	12	8,0	4,0	2,0	1,0
Cl	3,0	2,0	1,5	0,8	0,4	0,2
K	21	16	10	5,0	2,5	1,3
Ca	80	60	40	20	10	5,0
Sc	0,003	0,002	0,001	0,001	0,0005	0,0002
Ti	1,0	0,8	0,5	0,3	0,1	0,05
V	0,02	0,01	0,01	0,005	0,002	0,001
Cr	0,03	0,02	0,01	0,01	0,005	0,002
Mn	0,1	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Fe	11	8,0	6,0	3,0	1,5	0,8
Co	0,002	0,002	0,001	0,0005	0,0003	0,0001
Ni	0,02	0,01	0,01	0,005	0,002	0,001
Cu	0,01	0,01	0,005	0,003	0,001	0,0005
Zn	0,07	0,05	0,03	0,02	0,01	0,005
Ga	0,01	0,005	0,003	0,002	0,001	0,0005
As	0,02	0,01	0,01	0,004	0,002	0,001
Se	0,0002	0,0001	0,0001	0,00005	0,00003	0,00002
Br	0,03	0,02	0,01	0,005	0,003	0,002
Rb	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01	0,005
Sr	0,1	0,07	0,05	0,02	0,01	0,005
Y	0,007	0,005	0,003	0,002	0,001	0,0005
Zr	0,04	0,03	0,02	0,01	0,005	0,003

В табл. 4 приводятся данные о ежегодном осаждении элементов с летучей золой и их количественная классификация. Из микроэлементов таблицу возглавляют галогены - Cl и F. На основании данных, приведённых в таблицах 2, 3 и 5, по схемам рассеивания [10] параллельно с осаждением кальция можно определить 55 элементов летучей сланцевой золы и 36 элементов цементной пыли.

Table 3. Deposition of Microelements ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ per day) together with Calcium of Oil Shale Fly Ash (80, 60, 40, 20, 10, and 5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per day)

Таблица 3. Количество микроэлементов, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$, осаждавшихся совместно с 80, 60, 40, 20, 10 и 5 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$ кальция летучей сланцевой золы

Элемент	80	60	40	20	10	5
Nb	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,3
Mo	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,3
Ag	0,2	0,1	0,1	0,05	0,03	0,01
Cd	1,0	0,8	0,5	0,3	0,1	0,05
Sb	0,6	0,4	0,3	0,15	0,1	0,03
I	6,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5
Cs	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,3
Ba	80	60	40	20	10	5,0
La	9,0	7,0	4,0	2,0	1,0	0,5
Ce	20	15	10	5,0	2,5	1,0
Nd	10	7,0	5,0	2,5	1,0	0,5
Sm	2,0	1,0	1,0	0,5	0,2	0,1
Eu	0,3	0,2	0,1	0,1	0,05	0,03
Tb	0,2	0,1	0,1	0,05	0,02	0,01
Dy	1,0	0,8	0,6	0,3	0,2	0,1
Tm	0,1	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005
Yb	0,5	0,4	0,3	0,1	0,05	0,03
Lu	0,2	0,1	0,1	0,05	0,03	0,01
Hf	1,3	1,0	0,7	0,3	0,1	0,05
Ta	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05
W	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05
Re	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ir	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Au	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Pb	60	50	30	15	8,0	4,0
Hg	0,2	0,1	0,1	0,05	0,02	0,01
Th	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,3
U	2,0	1,5	1,0	0,5	0,3	0,1

Table 4. Classification of Oil Shale Fly Ash Elements According to Their Annual Deposition ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per year)

Таблица 4. Классификация элементов летучей сланцевой золы по их ежегодному осаждению, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}$

Количество	Элементы
10^4	Si
10^4-10^3	Mg, Al, S, Cl, K, Fe
10^3-10^2	F, Ti, Na
10^2-10^1	Cr, Mn, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb, P
10^1-10^0	Sc, V, Ni, Cu, Ga, As, Br, Y, Nb, Mo, I, Cs, La, Ce, Nd, Th
10^0-10^{-1}	Co, Cd, Sb, Sm, Eu, Dy, Yb, Hf, Ta, W, U
$10^{-1}-10^{-2}$	Se, Ag, Tb, Tm, Lu, Hg
$10^{-2}-10^{-3}$	Au, Ir, Re

Table 5. Deposition of Elements ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ per day) together with Calcium of Cement Dust (80, 60, 40, 20, 10, and 5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ per day)

Таблица 5. Осаждение элементов, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$, с 80, 60, 40, 20, 10 и 5 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$ кальция цементной пыли

Элемент	80	60	40	20	10	5
Sc	2,0	1,5	1,0	0,5	0,2	0,1
Cr	6,0	4,0	3,0	1,5	0,7	0,4
Co	1,3	1,0	0,7	0,3	0,2	0,1
Ni	3,0	2,2	1,5	0,7	0,4	0,2
Zn	20	16	11	5,0	3,0	1,5
As	3,4	2,6	1,7	1,0	0,4	0,2
Br	74	55	37	19	9,0	4,5
Rb	60	45	30	15	8,0	4,0
Sr	80	60	40	20	10	5,0
Zr	40	30	20	10	5,0	2,5
Ag	0,2	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Sb	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Cs	3,4	2,6	1,7	0,8	0,4	0,2
Ba	65	50	33	16	8,0	4,0
La	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Ce	13	9,0	6,0	3,0	1,5	0,8
Nd	5,3	4,0	2,6	1,3	0,6	0,3
Sm	0,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,05
Eu	0,3	0,2	0,2	0,1	0,05	0,02
Tb	0,2	0,1	0,1	0,04	0,02	0,01
Yb	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
Tm	0,03	0,02	0,01	0,01	0,003	0,002
Lu	0,15	0,1	0,1	0,04	0,02	0,01
Hf	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05
Ta	0,1	0,06	0,05	0,025	0,01	0,005
Au	0,02	0,01	0,01	0,005	0,002	0,001
Ir	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Hg	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Th	1,5	1,1	0,8	0,4	0,2	0,1
U	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,05
Na	260	195	130	65	30	15
Fe	5300	4000	2650	1300	650	325
Si	16400	12300	8200	4100	2050	1025
K	17400	13000	8700	4200	2100	1050
Al	4950	3700	2500	1250	600	300
Mg	4400	3300	2200	1100	550	275

Схема рассеивания кальция сланцезольных выбросов за 1992 год [10, рис. 6] приведена на рисунке. В соответствии с этой схемой, в 1992 году через г. Силламяэ проходила линия осаждения кальция, соответствующая нагрузке в $10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$.

По расчётным данным (таблицы 2 и 3), совместно с кальцием перечисленные ниже элементы осаждались в следующих количествах:

$\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$: F – 0,05, Na – 0,05, Mg – 0,5, Al – 2,0 и т. д.

$\text{мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$: Ba – 10, La – 1,0, Ce – 2,0, Nd – 1,0 и т. д.

По этой же схеме, для г. Кунда нагрузка осаждаемого с цементной пылью кальция равнялась $80 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$. По данным табл. 5, с кальцием цементной пыли осело, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$: Sc – 2,0, Cr – 6,0, Co – 1,3, Ni – 3,0, Zn – 20, As – 3,4 и т. д.

Результаты исследования, изложенные в данной статье, значительно расширяют круг количественно определяемых элементов, осаждающихся с антропогенными выбросами на территории Эстонии.

DEPOSITION OF MACRO- AND MICROELEMENTS FROM ATMOSPHERIC EMISSION OF OIL SHALE ASHES IN NORTHEASTERN ESTONIA

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

In this paper average deposition loads of a great number of individual elements of pollution, deposited into Estonian water basins and on dry land, are calculated. This calculation is based on data about elemental composition of air pollution [1-6] and its quantitative deposition [8-10].

According to the calculation model (emission level of the years 1981-1991), the annual entrance of fly ash into Lake Peipsi and Gulf of Finland was 2812 tonnes and 12400 tonnes, respectively [8]. Quantities of individual elements are presented in Table 1.

The AEROPOL model was used to estimate spatial and temporal trends of an average calcium load [10]. In this paper the average calcium load was taken for the basis to calculate loads for 55 elements of fly ash and 36 elements of cement dust (Tables 2-5).

Near Sillamäe, in 1992, the computed long-term average deposition load of fly ash calcium was $10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$ per day [10, Fig. 6], the loads of other quantitatively determined in fly ash 55 elements had the following values,

mg · m⁻² per day: F - 0.05; Na - 0.05; Mg - 0.5; Al - 2.0; Si - 7.0; P - 0.02, etc. (Tables 2 and 3).

Near the cement plant *Kunda Tehased*, the computed long-term average deposition load of cement dust calcium was 80 mg · m⁻² per day [10, Fig. 6]. The loads of other quantitatively determined in cement dust 36 elements were: Sc -2.0; Cr - 6.0; Co - 1.3; Ni - 3.0; Zn - 20; As - 3.4, etc. µg · m⁻² per day (Table 5).

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., Миллер А. Д.* Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС: Тр. / Таллинн. политех. ин-т. 1989. № 685. С. 93–96.
4. *Пец Л. И., Отм Р. Э.* Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 287–290.
5. *Пец Л. И., Гроссе Ю. И.* Фтор в минеральной части продуктов сжигания эстонских горючих сланцев // Там же. 1993. Т. 10, № 2-3. С. 211–219.
6. *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.
7. *Annuka E.* The impact of emission from a cement plant on forest landscape // Proc. Estonian Acad. Sci. Ecol. 1994. V. 4, No. 3. P. 118–127.
8. Лайтна К., Мандре М. Загрязнение водоёмов Эстонской ССР через атмосферу / ЭстНИИНТИ. - Таллинн, 1988.
9. *Laigna K. J., Potashnik E. L.* Mathematical model for predicting the atmospheric pollution state in the arias of local and regional scale / Estonian scientific research institute of scientific-technical information and technical economic research. - Tallinn, 1990.
10. *Kaasik M.* Atmospheric transport and deposition of technogenic calcium: model estimation and field measurement // Proc. Estonian Acad. Sci. Ecol. 1996. V. 6, No. 1-2. P. 41-51.
11. Keskkond 1995. - Tallinn, 1996.

Presented by I. Öpik

Received March 4, 1997