

На правах рукописи



Орёлкина Дарья Ивановна

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ ВТОРИЧНЫХ
ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОСТРОЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПОЛЕЙ ВРЕДНЫХ
ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ ВО ВНЕШНЕЙ ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Специальность 05.16.07:

металлургия техногенных и вторичных ресурсов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре «Экстракция и рециклинг черных металлов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор,
НИТУ «МИСиС»

Петелин Александр Львович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
главный редактор журнала «Экология и
промышленность России»

Кальнер Вениамин Давыдович

кандидат физико-математических наук,
заместитель генерального директора по
научной работе ОАО «Центральное
конструкторское бюро специальных
радиоматериалов»

Хандогина Елена Николаевна

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский
государственный индустриальный
университет»,
Кемеровская область, г. Новокузнецк**

Защита состоится **29 декабря 2016 г.** в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» - <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый Совет. Копии отзывов можно присылать на e-mail: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан «___» 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.132.02,
кандидат технических наук, доцент

А.В. Колтыгин

Общая характеристика работы

Актуальность. Увеличение выбросов вредных веществ в атмосферу с начала эпохи индустриализации привело к повышенному содержанию примесей в атмосферном воздухе даже на значительном удалении от крупных промышленных центров. В условиях постоянного роста промышленного производства, а соответственно и увеличения количества выбросов загрязняющих веществ, важнейшей проблемой современности является охрана окружающей среды. Контроль качества воздуха одна из главных составляющих этой общей проблемы. Изменение состава воздуха отражается не только на здоровье людей, но и на всех без исключения природных объектах и на объектах культуры нашей цивилизации.

Основными антропогенными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия, транспорт и бытовые источники. Среди всех отраслей промышленности металлургическая отрасль занимает второе место по выбросам вредных веществ в атмосферу. Проблема распространения в атмосфере газообразных выбросов имеет особое значение в металлургии. Зачастую в промышленных регионах крупные металлургические предприятия являются основными источниками газообразных выбросов, превышая суммарные выбросы всех остальных стационарных источников, становясь, таким образом, главной экологической проблемой региона.

Основную часть выбросов вредных веществ, поступающих в атмосферу от металлургических предприятий, составляют вещества повышенной токсичности, они негативным образом влияют на здоровье людей и окружающую природу. Однако не меньшую опасность представляют вещества, являющиеся продуктами реакций газовых выбросов с компонентами атмосферы, то есть вторичные загрязнители, или вторичные выбросы. Первичные выбросы серосодержащих и азотосодержащих веществ являются прямыми предшественниками вторичных токсичных веществ, сильных летучих кислот. Распространение этих кислот, то есть вторичных выбросов, зачастую опаснее, чем первичных.

Вторичные загрязнители могут распространяться в приземных слоях атмосферы на значительные расстояния от металлургического комбината. В зависимости от характеристик источника выброса и метеорологических данных, концентрации компонентов выбросов могут значительно превышать значения

предельно допустимые концентрации. Мониторинг вторичных загрязнителей на региональном уровне достаточно затруднителен по причине отсроченного влияния и сложности определения прямой связи с конкретным источником первичных выбросов. Прогнозирование концентраций вторичных загрязнителей гораздо более сложный процесс, чем прогнозирование первичных; в их поведении меньше явных закономерностей, они менее предсказуемы. До сих пор нет однозначного ответа на вопросы: как распределяются в пространстве и где накапливаются отдельные компоненты вторичных загрязнителей. Особенно это важно для металлургической отрасли, постоянно выбрасывающей в окружающее воздушное пространство большое количество газообразных первичных вредных веществ. Поэтому работа в этом направлении является актуальной.

Для предупреждения последствий, которые могут вызывать вторичные вещества, образующиеся в атмосфере в результате химической активности газовых выбросов металлургических предприятий, необходим анализ общей картины образования и распространения вторичных загрязнителей в атмосфере промышленных регионов и определение максимального риска превышения концентраций во внешней зоне влияния металлургических центров.

Следует обратить внимание, что климатические и географические характеристики региона расположения предприятия формируют индивидуальные зоны влияния каждого металлургического комбината. Поэтому при анализе распространения вторичных загрязнителей требуется рассмотрение каждого металлургического комбината в отдельности.

Оценка концентрационного поля вторичных загрязнителей в промышленном регионе, позволит проанализировать последствия изменения технологий производства или сырьевой базы металлургических предприятий, влияющих на концентрацию выбросов загрязняющих веществ. Это также может способствовать более полному анализу результатов воздействия проектируемых предприятий на экологию окружающих их районов.

Степень разработанности темы. В настоящее время в литературе уделяется большое внимание разработке и усовершенствованию методов и моделей расчета распространения газовых выбросов. В работе приведен обзор основных программных продуктов прогнозирования и моделирования распространения примеси в атмосфере,

распространенные за рубежом и основанные, по большей части, на гауссовом, лагранжевом, эйлеровом алгоритмах расчета, а так же методика ОНД-86, являющаяся основой многих российских моделей. В результате анализа моделей распространения выбросов установлено, что на практике моделирование процессов распространения примеси связано с большим числом факторов и требует значительных вычислительных ресурсов, прежде всего это связано с необходимостью решать системы уравнений большой размерности. В России и за рубежом существуют методики расчета изменения концентрации вторичных загрязнителей от времени, без привязки к конкретным координатам на местности. Таким образом, среди всего многообразия существующих и реализованных на практике моделей распространения выбросов от стационарных источников нет моделей, предназначенных для анализа пространственного распределения вторичных загрязнителей в зависимости от удаленности от источника, в том числе отсутствуют методики расчета вторичных выбросов, предназначенные непосредственно для металлургических предприятий.

Цель работы: Разработка модели образования и распространения вторичных загрязнителей во внешней зоне влияния металлургических предприятий и расчет полей-концентраций вторичных загрязнителей для конкретных предприятий черной металлургии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Используя имеющиеся схемы расчета первичных выбросов металлургических предприятий и данные мониторинга, разработать принципиальные основы моделирования процессов образования и распространения вторичных загрязнителей.
2. Построить математическую модель расчета поля концентраций вторичных загрязнителей для предприятий металлургической отрасли.
3. Провести физико-химическое обоснование способа расчета поля концентраций вторичных загрязнителей, используемого в математической модели.
4. Произвести расчет полей концентраций компонентов вторичных загрязнителей для нескольких крупных металлургических комбинатов по имеющимся фактическим данным о количестве первичных выбросов в атмосферу.

Научная новизна работы:

1. Разработан принцип непрерывного пространственно-распределенного источника вторичных загрязнителей металлургического происхождения, основой которого является постоянное появление вторичного вещества в каждой точке стационарного поля концентраций первичных выбросов и перенос образовавшегося вторичного вещества по направлению ветра. На основе этого принципа предложен общий метод расчета поля концентраций вторичных загрязнителей во внешней зоне влияния предприятий.
2. Предложен физико-химический механизм, описывающий возникновение стационарного поля концентрации вторичного вещества (опасной летучей кислоты), заключающийся в протекании двух параллельных окислительно-восстановительных процессов, ведущих к образованию вторичного вещества (с одной стороны) и к его распаду (с другой) и происходящих при движении всех реагирующих веществ с заданной скоростью с потоком воздуха в атмосфере.
3. Впервые установлено наличие максимума концентрации вторичного вещества на значительном удалении от источника выбросов при использовании предложенного метода расчета полей концентраций вторичных загрязнителей. Местоположение (удаленность от источника) и значение максимума однозначно определяются разработанным методом расчета.
4. Предложен способ прогнозирования зон максимальной опасности с помощью построения пространственного поля концентраций летучих кислот металлургического происхождения в географических регионах, содержащих металлургические предприятия.

Практическая значимость: Предложен способ построения прогнозных географических карт-схем распределения вторичных токсичных веществ на местности. Разработанный метод реального прогноза максимального уровня опасности металлургических газовых выбросов (в том числе летучих кислот) во внешней зоне влияния предприятий готов к применению на практике на любом металлургическом комбинате. Это необходимо для обеспечения безопасности населения, проживающего как в непосредственной близости, так и достаточно далеко от самого предприятия.

Методология и методы исследования. В работе для решения поставленных задач были использованы физико-химические подходы, в том числе с использованием моделей газовой диффузии, модели Фишера. В моделях пространственного распределения вторичных загрязнителей металлургических предприятий применяются принципы химической кинетики.

Положения, выносимые на защиту:

- общий механизм пространственного превращения компонентов первичных газовых выбросов металлургических предприятий во вторичные вещества (вторичные выбросы), основанный на принципе непрерывного пространственного распределенного источника;
- алгоритм численного расчета, позволяющий производить расчет полей концентрации вторичных веществ металлургического происхождения во внешних зонах влияния металлургических центров;
- получение функции распределения концентраций вторичных веществ в пространстве, общий вид этой функции, способ определения положения максимальной концентрации и его удаленности от места поступления в атмосферу первичных выбросов;
- физико-химический механизм пространственного превращения первичных газовых выбросов во вторичные вещества и его аналитическое решение; сравнение результатов расчета, полученных численным аналитическим способом;
- общий метод расчета пространственного распределения первичных и вторичных металлургических газовых выбросов для получения ежемесячных прогнозов расположения территорий с максимально возможным уровнем концентраций вредных компонентов выбросов;
- построение карт-схем расположения зон максимальной опасности распределения концентраций вторичных летучих кислот – HNO_3 и H_2SO_4 для трех металлургических комбинатов полного цикла: НЛМК, ЧерМК и ММК.

Достоверность результатов подтверждается имеющимися данными мониторинга концентраций летучих кислот, определения скоростей их распространения и временами жизни в крупных промышленных Европейских и

Североамериканских регионах с развитой теплоэнергетикой. Необходимая информация приведена в обзоре литературы.

Текст диссертации и автореферат проверены на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Апробации работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 14TH GEOCONFERENCE SGEM 2014, 17 – 26 June, 2014, Albena Resort, Bulgaria; XI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство». 3-5 декабря 2014г., г.Старый Оскол; Международная научно-практическая конференция «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов (рециклинг отходов): опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России». 4-5 декабря 2014 г., г. Москва; Computer modeling in science and technology, 17-28 December, 2014, Dominican Republic.

Публикации. По материалам работы опубликовано 7 научных работ, все опубликованы в журналах, входящих в базу РИНЦ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 4 статьи в журналах, входящих в базу Scopus, 3 статьи в журналах, входящем в российскую базу цитирования на платформе Web of Science (Russian Science Citation Index) и зарегистрировано НОУ-ХАУ «Методика расчета распространения газовых выбросов металлургических предприятий во внешней зоне влияния» (Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ "МИСиС" №6-001-2016 ОИС от 14.03.2016г.).

Структура и объем работы. Диссертация содержит введение, 5 глав, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц, 31 рисунок. Список используемой литературы включает 109 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы и выполненного исследования, сформулированы основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет литературный обзор по газовым выбросам металлургических производств. Рассмотрены вклады отдельных цехов в общие выбросы предприятий черной металлургии; даны характеристики первичных загрязняющих веществ; рассмотрено образование вторичных загрязнителей – сильных летучих кислот.

Во второй главе дана классификация имеющихся моделей распространения примесей в атмосфере на малых и больших расстояниях от места выброса; дана характеристика основных программных приложений, предназначенных для расчета процесса распространения выбросов. Показано, что отсутствуют модели, связывающие пространственное распределение концентрации вторичных загрязнителей (летучих кислот) с предприятиями источниками выбросов, в частности с металлургическими предприятиями. Характеристики полей концентраций первичных выбросов металлургических комплексов определяются лишь в одной модели, основанной на принципе максимальной опасности, которая разработана в НИТУ «МИСиС», она позволяет получать значения концентрации вредных веществ на значительных расстояниях от места их поступления в атмосферу.

В третьей главе представлена общая модель превращения компонентов первичных газовых выбросов металлургических предприятий во вторичные вещества (вторичные выбросы), основанная на принципе непрерывного пространственно-распределенного источника. Предложен способ численного расчета процесса образования и распространения вторичных загрязнителей металлургических предприятий, позволяющий производить расчет полей концентрации вторичных веществ во внешних зонах влияния металлургических центров.

Основные положения модели образования и распространения вторичных загрязнителей

Основные принципы расчета концентраций вторичных загрязнителей содержатся в следующих положениях. Во-первых, любое вторичное вещество, появляющееся в атмосфере, является продуктом первичных выбросов. Поэтому

анализ вторичных загрязнителей возможен только, если имеется стационарное поле концентраций первичных выбросов. Причем, для каждого компонента вторичных загрязнителей, есть основной компонент первичных выбросов, который является химической базой, истоком данного вторичного вещества. Например, если проводится построение поля концентрации вторичной серной кислоты, то необходимо иметь уже построенное поле концентраций первичного серосодержащего выброса (SO_2).

Во-вторых, образование вторичного вещества происходит в каждой точке воздушного пространства, где есть повышенная, по сравнению с фоновыми значениями, концентрация первичного компонента (повышенная концентрация SO_2 , если мы анализируем распространение вторичной H_2SO_4). Значит, источником вторичного загрязнителя является каждая точка пространства, которая содержит избыточное количество соответствующего первичного компонента. Поэтому дальнейший анализ распределения вторичного вещества требует использования принципа непрерывного пространственного источника, который должен быть основным для получения результатов расчета. Построение полной аналитической пространственной модели, которая по заданным исходным данным позволяет однозначно определить зависимость концентрации вторичного загрязнителя от пространственной координаты (т.е. рассчитать расстояние от заданного пункта – собственно от источника всех выбросов, металлургического комбината, – до места с заданной концентрацией вдоль любого румба розы ветров), представляется многоплановой задачей. Целесообразным является рассмотрение численного решения с использованием компьютерных методов расчета.

В-третьих, внешние факторы, изменяющие концентрацию и перемещающие образующееся во всем пространстве зоны влияния предприятия вторичное вещество (вторичный выброс) остаются теми же, что и для веществ первичных выбросов. Это – ветер, диффузия и химическое взаимодействие с окружающей средой. Молекулы вторичного вещества, появившиеся в некоторой точке при взаимодействии первичного вещества с реагентами атмосферы, переносятся в следующую расчетную точку по лучу румба розы ветров и на пути также взаимодействуют с воздушной средой, из-за чего их количество уменьшается. В точке, куда они поступили в уменьшенном количестве, дополнительно возникают новые молекулы этого же

вещества, и общее их количество является суммой молекул, поступивших по ветру, и появившихся вновь в этой точке. Процесс перехода от точки к точке многократно повторяется, что позволяет рассчитать концентрацию вторичного вещества на любом расстоянии от места поступления первичного выброса в атмосферу. Аналогичные расчеты, проведенные для восьми румбов местной (для данного комбината) розы ветров дают численный материал для составления поля концентрации вторичного загрязнителя и построения прогнозной карты-схемы с изоконцентрационными линиями этого вещества, показывающими его концентрацию по отношению к среднесуточной предельно-допустимой концентрации (ПДК_{СС}) в любом месте географического региона расположения предприятия.

Численная модель образования и распространения вторичных загрязнителей

В поле концентраций первичного выброса проводится 8 радиус-векторов из области, где расположено предприятие, как из центра (8 лучей), в соответствии с географическими направлениями розы ветров. Рассматривается один из лучей. Проводится разбиение луча на мелкие участки, длиной Δx каждый. Каждой n -ой точке разбиения, расположенной на определенном расстоянии от центра, сопоставляется концентрация первичного выброса, соответствующая этому расстоянию - C_{A0} (здесь и далее индексами A и B обозначены первичные и вторичные загрязнители соответственно). В начальный момент времени концентрация первичного загрязнителя определяется средней мощностью выброса вещества в единицу времени - m_A , мг/с, скоростью ветра v , м/с, и площадью выноса выброса S , м². Площадь выноса определяется как сечение ветрового коридора, высотой h , равной высоте трубы через которую первичные выбросы поступают в атмосферу, и шириной предприятия δ , перпендикулярной направлению ветра, по которому вещество выброса поступает в воздушное пространство.

$$C_{A0} = \frac{m_A}{vS}.$$

Согласно модели первичных выбросов, разработанной ранее в НИТУ «МИСиС», концентрация первичного загрязнителя на расстоянии x от источника выбросов определяется по формуле:

$$C_{An} = C_{A0} e^{-\frac{k_A + b_A x}{v}},$$

где k_A – константа скорости окисления вещества А в атмосфере;

b_A – величина, характеризующая диффузионный перенос:

$$b_A = \frac{2D}{\delta\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-\delta^2}{16Dt}},$$

D – коэффициент диффузии вещества А в воздухе.

Способ расчета концентрации вторичного вещества в зависимости от дальности от места поступления первичного вещества в атмосферу, состоит в следующем: на каждом участке разбиения n определяется, сколько в единице объема первичного вещества убыло при прохождении пути, равного Δx :

$$\Delta C_{An} = C_{A(n-1)} - C_{An}, \quad (1)$$

и сколько вторичного вещества на этом пути образовалось:

$$\Delta C_{Bn} = \Delta C_{An} \frac{M_B}{M_A}. \quad (2)$$

К следующему $(n+1)$ -му участку порция, образовавшаяся на предыдущем участке n , приходит в уменьшенном количестве, так как под действием ветра испытывает на пути Δx воздействие химического фактора. Согласно формулам (1), (2) в это же время в точке $(n+1)$ образуется некоторое дополнительное количество кислоты ΔC_{Bn} . Таким образом, количество вторичного загрязнителя в любой точке n можно рассчитать по следующей формуле:

$$C_{Bn} = C_{B(n-1)} e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} + \Delta C_{Bn}, \quad (3)$$

где k_B – константа скорости «удаления» вторичного загрязнителя из атмосферы;

b_B – величина, характеризующая диффузионный перенос:

$$b_B = \frac{2D_B}{\delta\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(\frac{-\delta^2}{16D_B t}\right)$$

D_B – коэффициент диффузии вещества В в воздухе.

Таким образом, на каждом участке суммируются все порции, пришедшие из предшествующих участков, и прибавляется количество вторичного вещества, образовавшееся на данном участке. В результате можно сформулировать алгоритм, пригодный для численного расчета концентрации вторичного вещества на каждом участке Δx (в каждой точке) вдоль направления x . Он имеет следующий вид:

$$C_{B0} = 0$$

$$C_{B1} = \Delta C_{B1}$$

$$C_{B2} = \Delta C_{B1} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right) + \Delta C_{B2}$$

$$C_{B3} = \Delta C_{B1} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right)^2 + \Delta C_{B2} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right) + \Delta C_{B3}$$

$$C_{B4} = \Delta C_{B1} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right)^3 + \Delta C_{B2} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right)^2 + \Delta C_{B3} \left(e^{-\frac{k_B + b_B}{v} \Delta x} \right) + \Delta C_{B4}$$

...

или для $n=2 \dots N$:

$$C_{Bn} = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta C_{Bi} \exp \left(-\frac{(k_B + b_B)(n-1)\Delta x}{v} \right) + \Delta C_{Bn}. \quad (4)$$

Найдя концентрацию искомого вторичного вещества в каждой точке вдоль заданного направления x розы ветров можно определить зависимость концентрации этого вещества от расстояния до нулевой точки (местоположения выброса первичного вещества). Далее ту же процедуру можно проделать для всех восьми направлений розы ветров географического региона предприятия, чьи газовые выбросы подлежат рассмотрению. Таким способом определяется пространственное стационарное поле концентраций вторичного вещества, сопутствующего любому из компонентов первичных газовых выбросов.

Для расчета вышеописанным методом необходимо применение стандартных компьютерных программ, применяемых для решения математических задач, таких как Mathcad, MATLAB, Mathematica.

Результаты численного расчета поля концентраций вторичных загрязнителей

ММК

Используя поле концентраций первичного выброса SO_2 для ОАО «ММК» за 2013 год, были рассчитаны значения поля концентраций вторичного загрязнителя, являющегося продуктом реакции оксида серы с окружающей средой. На рисунке 1 показано распределение вторичного загрязнителя H_2SO_4 в зависимости от расстояния от источника первичного выброса. Черным цветом обозначено количество образовавшейся кислоты в точке i за временной промежуток, разделяющий точки i и $(i-1)$. С увеличением расстояния от источника первичного выброса количество вторичного загрязнителя, образующегося в каждой следующей точке, постепенно уменьшается, так как уменьшается количество компонента-предшественника. Серым

цветом обозначено количество кислоты в точке i , перешедшей из точки $(i-1)$. Видно, что количество вещества перешедшего из предыдущей точки уменьшилось. Это произошло за счет химического фактора.

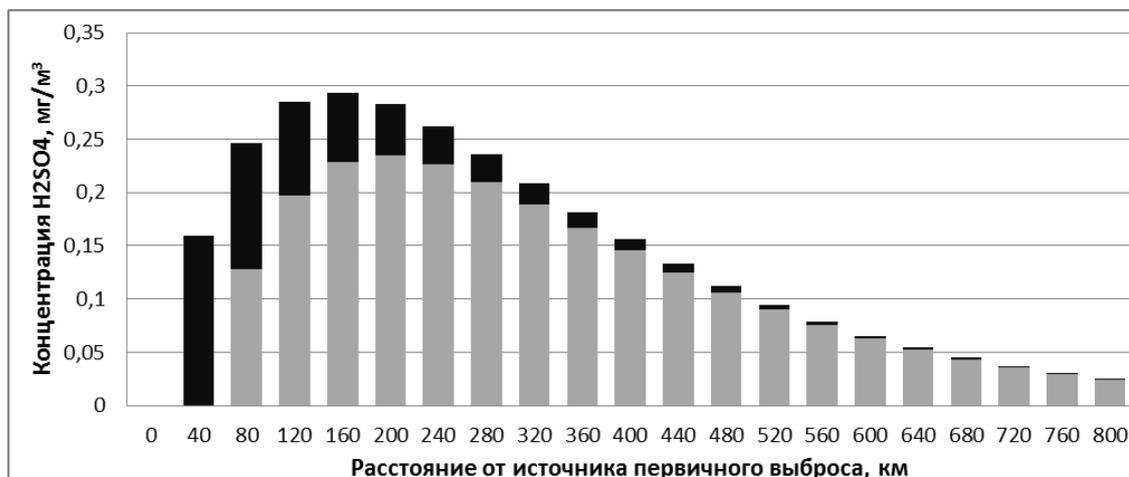


Рисунок 1 - Распределение вторичного загрязнителя H₂SO₄ в зависимости от расстояния до источника первичного выброса при скорости ветра 1 м/с по данным ОАО «ММК» за 2013 год

Следует отметить, что полученные расчетные данные демонстрируют немонотонную зависимость концентраций вторичных выбросов от расстояния. Это означает, что повышенная концентрация опасных летучих веществ возможна не только вблизи промышленных центров, где расположены предприятия, имеющие большую производительность (металлургические комбинаты), а значит и большое количество первичных газовых выбросов, но и вдали от них, в местах, где появление вредных газовых компонентов представляются случайностью. Вероятно, часто упоминающиеся кислотные дожди могут быть последствиями такого немонотонного распространения вторичных загрязнителей.

Достаточно долгое время существования кислоты в атмосферном воздухе и постоянный распределенный ее источник являются причинами накопления кислоты в воздухе. Концентрация вторичного загрязнителя меняется от точки к точке и в определенной точке пространства достигает максимума. На рисунке 2 показано, что при увеличении скорости ветра максимум будет смещаться (удаляться) от источника первичного выброса. Значение концентрации H₂SO₄ в точке максимума с изменением скорости ветра так же будет меняться. Из графика видно, что при распространении кислоты наибольшей опасностью для населения, проживающего на расстояниях

нескольких сотен километров от ОАО «ММК», являются погодные условия с незначительной средней скоростью ветра. Однако для населения, проживающего на больших расстояниях, опасность представляют как раз большие скорости ветра.

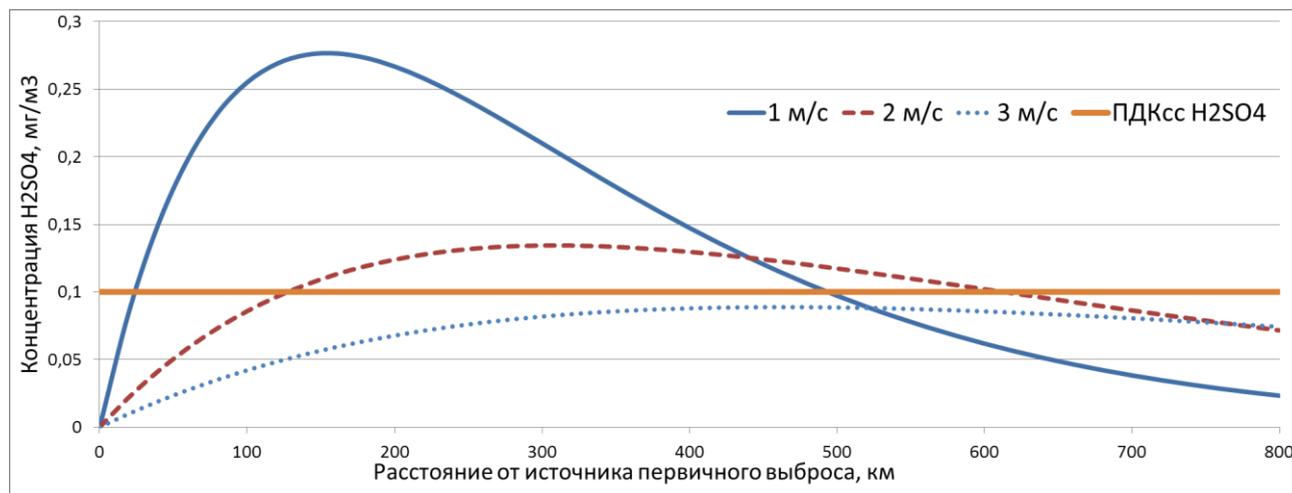


Рисунок 2 - Распределение вторичного выброса H_2SO_4 в зависимости от расстояния до источника первичного выброса при скоростях ветра 1, 2, 3 м/с по данным ОАО «ММК» за 2013 год

В главе 4 описана кинетическая модель пространственного превращения летучих веществ первичных выбросов во вторичные вещества и приведено сравнение результатов расчета кинетической модели и численного метода расчета; кинетическая модель является физико-химическим основанием (трактовкой) основных положений общей модели.

Кинетическая модель определения стационарного поля концентраций вторичных выбросов

Приток первичного вещества (A) в реакционную среду постоянен, что связано с непрерывным производственным циклом предприятия, поэтому концентрация A при выходе с предприятия $C_A^0 = const$. Вещество вторичного загрязнителя (B) образуется в реакции превращения $A + D \rightarrow B$. D — вещество, присутствующее в атмосфере в избыточном количестве (так для процесса образования H_2SO_4 этим веществом является H_2O ; поскольку реакция образования H_2SO_4 происходит в открытом воздушном пространстве, воды всегда достаточно для образования вторичной серной кислоты). Константа скорости реакции образования B — k_1 . Вещество B распадается в пространстве, эффективная константа скорости процесса распада B — k_2 . A

переходит в В в процессе движения с постоянной скоростью v вдоль направления x . Каждому положению x — равному расстоянию от предприятия, можно сопоставить некоторое время $t^*(x) = x/v$, равное длительности пребывания вещества во внешней среде, т.е. длительности превращения первичного вещества А, прошедшего данное расстояние, в вещество В.

В каждый момент t^* , т.е. при каждом значении x , $C_B = \frac{M_B}{M_A}(C_A^0 - C_A)$ как следствие закона сохранения вещества ($C_B^0 = 0$). Это происходит, поскольку распределение концентраций первичного и вторичного веществ вдоль оси x при постоянных внешних условиях является стационарным, изменений профилей концентраций со временем не происходит. Значит, изменения концентраций в каждой точке направления x равны нулю. Однако доля перехода А в В зависит от того, сколько времени вещество А находится в пути, т.е. от $t^* = x/v$. Весь процесс превращения А в В и параллельного распада В по мере удаления от источника выбросов можно представить с помощью двустадийной кинетической модели.

Первая стадия: реакция $A + D \rightarrow B$, кинетическое уравнение которой можно представить в виде $w_A = -\frac{dC_A}{dt^*} = k_1 C_A$ или $-v \frac{dC_A}{dx} = k_1 C_A$.

Решением этого уравнения является выражение $C_A = C_A^0 e^{-\frac{k_1}{v}x}$.

На первой стадии идет образование В со скоростью:

$$w_{B+} = \frac{dC_B}{dt^*} = k_1 C_B \rightarrow v \frac{dC_B}{dx} = \frac{M_B}{M_A} k_1 C_A = k_1 \frac{M_B}{M_A} C_A^0 e^{-\frac{k_1}{v}x}. \quad (5)$$

Для того чтобы определить полную скорость изменения концентрации В с изменением расстояния x , необходимо рассмотреть вторую стадию процесса: реакцию «гибели» В (В покидает реакционную систему — « $B \rightarrow$ »), кинетическое уравнение которой имеет вид:

$$w_{B-} = -\frac{dC_B}{dt^*} = k_2 C_B \rightarrow \frac{dC_B}{dx} = -\frac{k_2}{v} C_B. \quad (6)$$

Суммируя уравнения (5) и (6), получаем полную скорость изменения концентрации В при увеличении расстояния x :

$$\frac{dC_B}{dx} = \frac{k_1}{v} \frac{M_B}{M_A} C_A^0 e^{-\frac{k_1}{v}x} - \frac{k_2}{v} C_B. \quad (7)$$

Решая уравнение (7), получим:

$$C_B = C_A^0 \frac{M_B}{M_A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-\frac{k_1}{v}x} - e^{-\frac{k_2}{v}x} \right). \quad (8)$$

Сравнение с численным расчетом

Для подтверждения адекватности кинетической модели были сопоставлены результаты расчетов, полученных численным (первым) и аналитическим (вторым) методами для одинаковых условий задачи. Расчет обоими способами проводился для предприятия ПАО "Северсталь" с использованием данных о газовых выбросах первичного вещества SO_2 за 2013 год. Значения константы скорости образования вторичного вещества – H_2SO_4 - k_1 и константы распада вторичного вещества - k_2 брались равными обобщенным константам, полученным из данных мониторинга европейского континента. Расчет осуществлялся для двух различных скоростей ветра – 1 м/с и 2 м/с.

При сравнении результатов расчета следовало иметь в виду, что аналитический вариант дает единственную окончательную функцию распределения вторичного вещества для каждого значения скорости ветра. Вместе с тем, при расчете численным способом результат должен уточняться при уменьшении шага итераций – величины Δx . Поэтому результаты аналитического расчета сравнивались с результатами численного метода, полученными при различных величинах Δx (рисунок 3) от шага размером 10 км (рисунок 3 а) до шага размером 2 км (рисунок 3 б). Видно, что чем меньше Δx , тем ближе друг к другу расположены кривые для обеих скоростей ветра. При наименьшем шаге итераций отличий в профилях концентраций обнаружить практически невозможно. Это означает, что обе предложенные модели – численная и аналитическая – дают одинаковые результаты, и каждая из них может использоваться для построения полей концентраций веществ вторичных загрязнителей во внешней зоне влияния крупных промышленных предприятий.

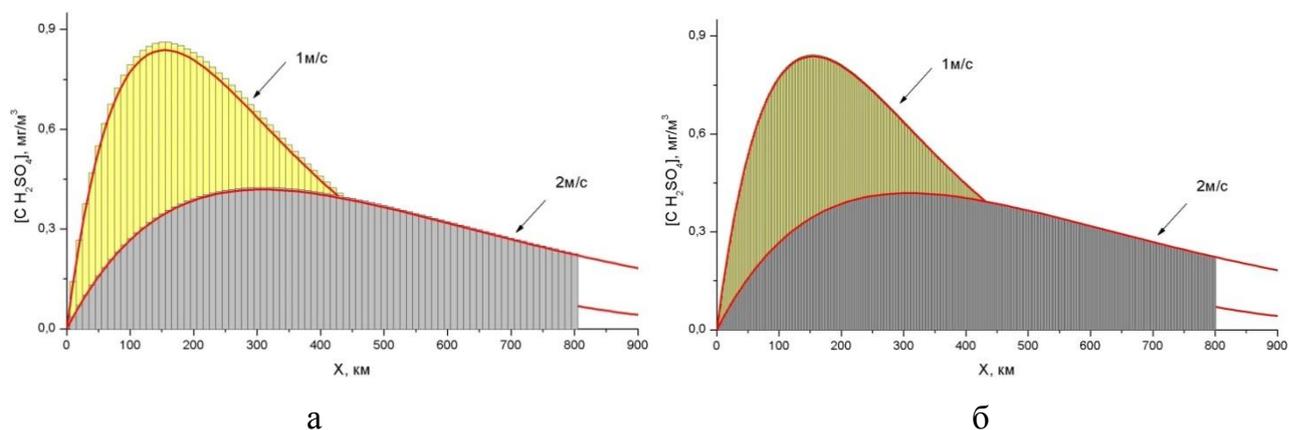


Рисунок 3 - Профили концентрации H_2SO_4 , численным методом с шагом 10 и 2 км (рисунки а и б соответственно) и с помощью кинетической модели (черная линия) для ПАО Северсталь по данным 2013г.

Критические параметры, числа

Зависимость (8) — это немонотонная зависимость, имеющая максимум с координатами, определенными из условия $\frac{dC_B}{dx} = 0$:

$$x_{max} = \frac{(\ln k_1 - \ln k_2)v}{k_1 - k_2}, \quad (9)$$

$$C_{Bmax} = C_A^0 \frac{M_B}{M_A} \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (10)$$

Выражение (9) показывает, что $\frac{x_{max}}{v} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = const$ является постоянной величиной для данной пары веществ первичного и вторичного загрязнителей. То есть при изменении скорости ветра от v_1 до v_2 положение максимума сдвигается на величину пропорционально отношению v_1/v_2 , т.к. $\frac{x_{max1}}{x_{max2}} = \frac{v_1}{v_2}$.

Как следует из формулы (10) при увеличении v все концентрации при одних и тех же расстояниях x снижаются, т.к. C_A^0 меняется пропорционально $1/v$. Снижение $\frac{C_{B1}}{C_{B2}} = \frac{v_2}{v_1}$, скажем, в 2 раза при увеличении v в два раза происходит на расстоянии $x_2 = 2x_1$. Так как положение максимума также смещается во столько же раз, то значение концентрации C_{Bmax} уменьшается также в отношении $\frac{v_2}{v_1}$.

В главе 5 приведены расчеты полей концентраций вторичных загрязнителей серной и азотной кислоты для трех металлургических предприятий.

Распределение вторичного загрязнителя (азотной кислоты) предприятия НЛМК

По данным НЛМК, объем выбросов за 2008 год NO_x и SO_2 составил 8,84 и 17,83 тысяч тонн, соответственно. Площадь выноса, то есть диаметр предприятия умноженный на высоту трубы 100 метров, составляет в среднем 597230 м². Среднемесячная скорость ветра и повторяемость по направлениям приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Среднемесячная скорость ветра для г. Липецк

Направление ветра	Месяц											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
С	3,7	3,6	3,4	3,4	3,1	3	2,8	2,8	2,9	3	3,3	3,6
СВ	3,6	3,5	3,3	3,2	2,8	2,9	2,8	2,7	2,9	2,9	3,1	3,4
В	4	3,9	3,9	3,8	3,4	3,2	3	3,2	3,1	3,6	3,6	3,9
ЮВ	4	4,1	3,7	3,9	3,6	3,6	3,1	3	3,3	3,8	3,6	3,6
Ю	3,6	3,8	3,6	3,4	3,3	2,8	2,6	2,6	2,8	3,3	3,3	3,6
ЮЗ	3,5	3,4	3,4	3,2	3,1	2,8	2,7	2,5	2,8	3,5	3,6	3,7
З	3	3,2	3,2	3,1	2,7	2,4	2,3	2,3	2,5	2,5	3,4	3,1
СЗ	3,7	4,1	3,7	3,4	3,3	2,7	2,9	2,7	3,1	3,2	3,8	3,7

Таблица 2 - Повторяемость направлений ветра для г. Липецк

Направление ветра	Месяц											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
С	14,8	13,4	13,9	15,7	13,8	10,2	9,1	8,9	12,1	14,8	16,7	17,8
СВ	14,3	10,2	10,1	8	7,9	7,8	6,3	7,4	9,4	11,4	12,8	12,4
В	24,3	21,9	20,8	15,7	17	21,2	21,4	21,5	25,2	25,6	23	22,8
ЮВ	9	9,1	7,1	8,2	10,2	12,8	14,7	12	12	10,9	8,3	8,9
Ю	9,8	9,7	9,7	12,3	14,8	18,4	20,4	19,9	14,4	11,4	9,1	8,4
ЮЗ	6,1	7,1	7,7	10,1	10,9	10	11,1	11,7	9,3	6,5	8	4,9
З	9,8	13,7	16,1	15,8	12,2	10	8,8	10,1	7,9	7,1	8,8	10,9
СЗ	11,8	14,9	14,7	14,4	13,3	9,5	8,1	8,4	9,8	12,4	13,3	13,8

Для каждого месяца и направления были рассчитаны расстояния, на которых концентрация вторичного загрязнителя достигнет максимума при учете, что средняя скорость ветра будет сохраняться в одном направлении в течение некоторого времени (нескольких часов). В таблицах 3 и 4 приведены данные, рассчитанные для вторичного загрязнителя HNO_3 .

Таблица 3 - Расстояние в км, на котором концентрация вторичного загрязнителя HNO_3 достигает максимума при средней скорости ветра по данным НЛМК за 2008 год

Направление ветра	Месяц											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
С	216	210	198	198	181	175	163	163	169	175	193	210
СВ	210	204	193	187	163	169	163	158	169	169	181	198
В	234	228	228	222	198	187	175	187	181	210	210	228
ЮВ	234	239	216	228	210	210	181	175	193	222	210	210
Ю	210	222	210	198	193	163	152	152	163	193	193	210
ЮЗ	204	198	198	187	181	163	158	146	163	204	210	216
З	175	187	187	181	158	140	134	134	146	146	198	181
СЗ	216	239	216	198	193	158	169	158	181	187	222	216

Таблица 4 - Значение максимальной концентрации вторичного загрязнителя HNO_3 по данным НЛМК за 2008 год, мг/м^3

Направление ветра	Месяц											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
С	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13
СВ	0,13	0,13	0,14	0,15	0,17	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,14
В	0,12	0,12	0,12	0,12	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13	0,13	0,12
ЮВ	0,12	0,11	0,13	0,12	0,13	0,13	0,15	0,15	0,14	0,12	0,13	0,13
Ю	0,13	0,12	0,13	0,14	0,14	0,17	0,18	0,18	0,17	0,14	0,14	0,13
ЮЗ	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,17	0,17	0,19	0,17	0,13	0,13	0,13
З	0,15	0,15	0,15	0,15	0,17	0,19	0,20	0,20	0,19	0,19	0,14	0,15
СЗ	0,13	0,11	0,13	0,14	0,14	0,17	0,16	0,17	0,15	0,15	0,12	0,13

Для наглядности полученного результата построены карты-схемы с нанесением изоконцентрационных линий в местах максимальных концентраций для двух месяцев, ноября (Рисунок 4а) и августа (Рисунок 4б). Цифрами обозначены значения концентраций в данных точках в мг/м^3 .

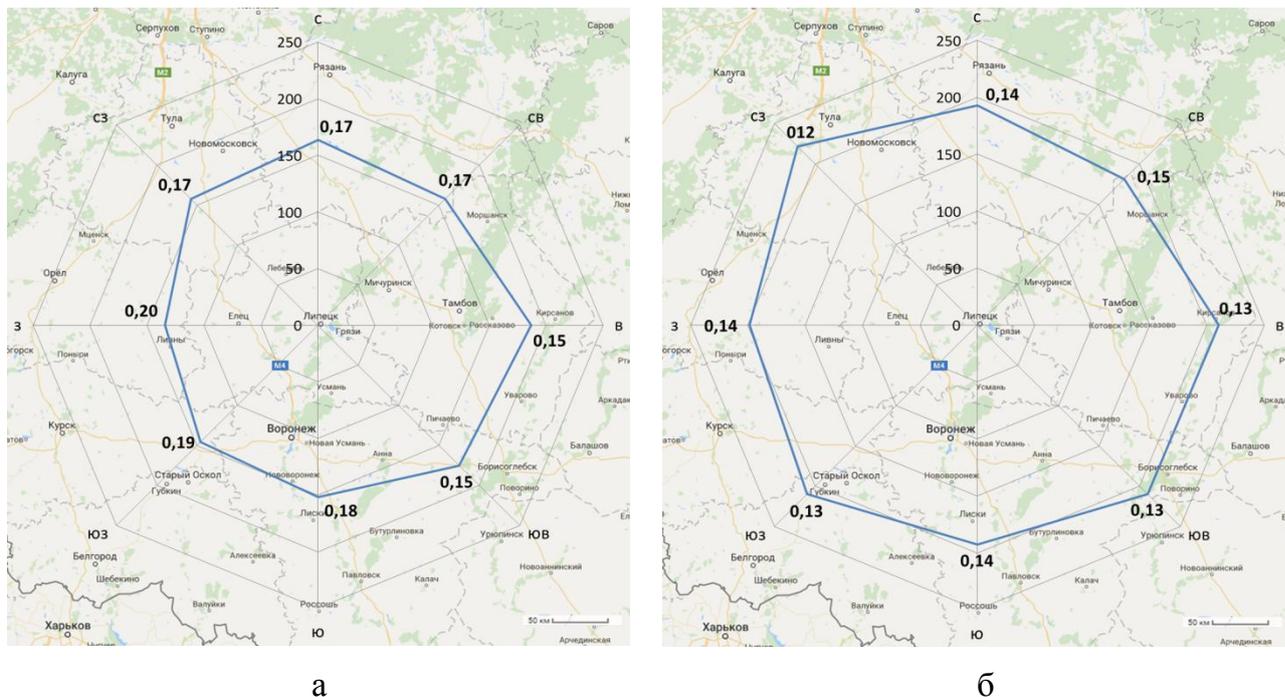


Рисунок 4 - Карта-схема изоконцентрационных линий вторичного загрязнителя HNO_3 , где значения концентрации достигают максимума при средней скорости ветра по данным НЛМК за 2008 год, цифрами обозначены значения концентраций в $\text{мг}/\text{м}^3$, линией обозначено расстояние от источника до точки максимума

Предельно допустимая среднесуточная концентрация азотной кислоты в атмосферном воздухе составляет $0,15 \text{ мг}/\text{м}^3$. На карте-схеме, построенной для ноября нет превышения ПДКс.с. Это говорит о том, что в ноябре при устойчивых метеоусловиях, соответствующих средним показателям, азотосодержащие выбросы НЛМК не представляют угрозы для населения, проживающего в Липецкой области и соседних регионах. Этого, к сожалению, нельзя сказать об августе. В этом месяце при устойчивых метеоусловиях, соответствующих средним показателям, превышение ПДКс.с. происходит практически по всем направлениям. Однако здесь следует обратить внимание на вероятность установления высоких концентраций по каждому из направлений или, другими словами, на вероятность того, что ветер будет направлен именно в данном направлении. Для этого обратимся к таблице 2. Например, в южном направлении вероятность превышения ПДКс.с. составляет почти 20%. При этом в серном, северо-восточном и северо-западном направлении вероятность превышения ПДК менее 10%.

Для того чтобы проанализировать как меняется концентрация HNO_3 на всем пути распространения вторичного загрязнителя и определить точнее расстояния, на которых возможно превышение ПДК, можно построить профиль концентрации для заданной скорости ветра. Этот анализ можно провести одновременно для нескольких скоростей ветра, выбрав месяц или одно направление, которые нас интересуют. Для примера из таблицы 1 взяты несколько значений скоростей ветра северо-западного направления: средняя скорость февраля 4,1 м/с, апреля 3,4 м/с и июня 2,7 м/с. Полученные профили концентраций представлены на рисунке 5.

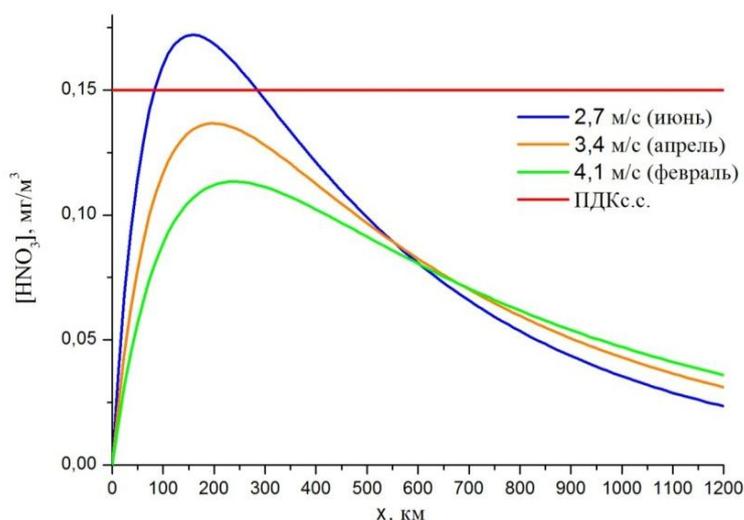


Рисунок 5 - Профили концентраций HNO_3 для трех скоростей ветра северо-западного направления, рассчитанные по данным НЛМК за 2008 год

На рисунке 5 видно, что при средних устойчивых метеоусловиях в северо-западном направлении в апреле и феврале не наблюдается превышение ПДКс.с. В июне в интервале расстояний от 80 до 280 км от НЛМК возможно превышение ПДКс.с. с вероятностью 9,5%.

Распределение вторичного загрязнителя (серной кислоты) предприятия ММК

Анализ распределения концентраций вторичных загрязнителей конкретных предприятий вдоль всех направлений розы ветров позволяет построить полное стационарное пространственное поле распределения концентраций вторичного загрязнителя во внешней зоне влияния металлургического предприятия. Для иллюстрации данного метода построены изоконцентрационные линии распространения серной кислоты в регионе предприятия ОАО «ММК». На рисунке 6

изоконцентрационные линии наложены на карту местности для двух месяцев – сентября (рисунок 6а) и июля (рисунок 6б).

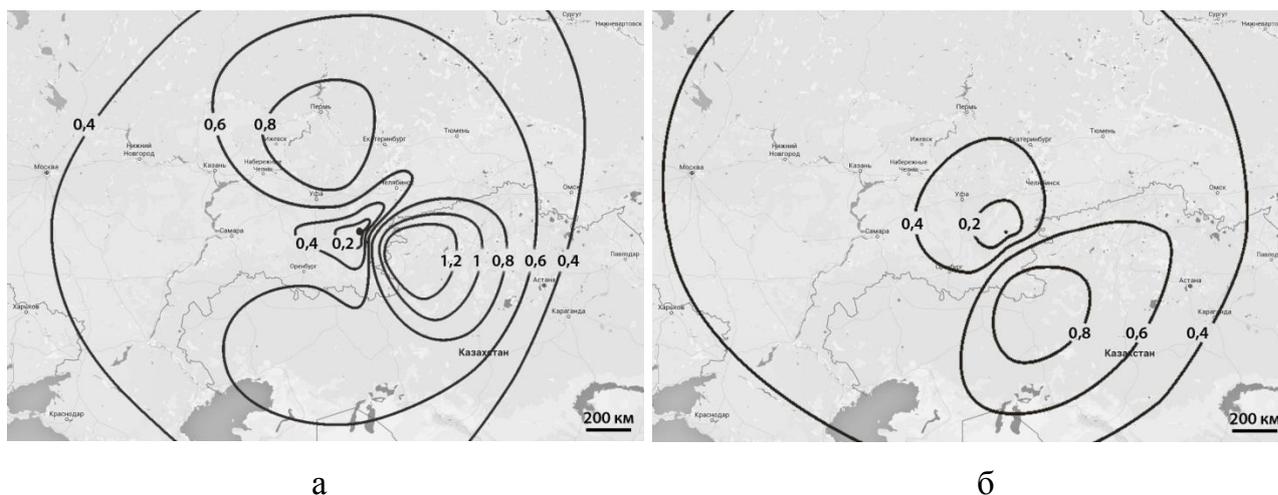


Рисунок 6 - Карта-схема распространения вторичного загрязнителя H_2SO_4 в регионе ОАО «ММК» в соответствии со средней розой ветров сентября (а) и июля (б)

Для наглядности были выбраны 2 месяца, розы ветров которых имеют существенные отличия. Отличия в розах ветров отражаются в пространственном распределении концентраций. Сентябрьская карта-схема содержит максимум концентрации H_2SO_4 , который превышает значение $ПДК_{СС}$, максимум концентрации июльской карты-схемы ниже (числа на изоконцентрационных линиях показывают отношение концентрации H_2SO_4 к значению $ПДК_{СС}$). Весь характер распределения H_2SO_4 для двух приведенных периодов времени сильно отличается друг от друга, что видно по расположению и количественным значениям концентраций на изоконцентрационных линиях. В качестве общей характеристики можно привести средний размер области, внутри которой концентрация H_2SO_4 может превышать $\frac{1}{2}$ $ПДК_{СС}$ – этот размер в обоих случаях превышает 1,5 тысячи км.

Основные результаты и выводы

1. Разработан принцип превращения компонентов первичных газовых выбросов металлургических предприятий во вторичные вещества (вторичные выбросы), названный принципом непрерывного пространственного распределенного источника вторичных загрязнителей.
2. Предложен общий метод (модель) расчета поля концентраций вторичных загрязнителей металлургического происхождения во внешней зоне влияния

предприятий, основанный на принципе непрерывного пространственного распределенного источника.

3. Получено численное решение расчетной модели с построением поля концентраций вторичных веществ металлургического происхождения во внешних зонах влияния металлургических центров.

4. При построении полей концентраций вторичных загрязнителей установлено, что функция распределения концентраций вторичных загрязнителей имеет максимум и значение максимума в зависимости от скорости ветра и других параметров может превышать предельно допустимые концентрации данного вещества. Географические координаты и величина концентрации в максимуме однозначно определяются с помощью численного решения модели.

5. Предложен физико-химический механизм пространственного превращения первичных загрязнителей во вторичные, который заключается в двустадийном процессе образования и гибели вредных летучих кислот в атмосфере при их одновременном распространении в пространстве.

6. Получено аналитическое решение для расчета стационарных полей концентраций вторичных веществ, основанное на физико-химическом механизме; показано, что результаты вычислений, полученные аналитически и с помощью численного алгоритма, совпадают для одних и тех же предприятий в одинаковых внешних условиях.

7. Освоен способ использования полученных схем распределения первичных и вторичных металлургических загрязнителей для получения ежемесячных прогнозов расположения территорий с максимально возможным уровнем опасности от вредных компонентов выбросов. Этот метод опробован при построении ежемесячных полей концентрации первичного выброса SO_2 в зоне влияния предприятия ОАО «Тулачермет» и вторичного загрязнителя H_2SO_4 в зоне влияния предприятия ОАО «ММК». Показано, что данный метод расчета позволяет давать прогнозы уровня опасности на любой промежуток времени, который определяется интервалом устойчивого прогноза погоды в заданном регионе.

8. Произведен детальный расчет распределения концентраций вторичных летучих кислот – HNO_3 и H_2SO_4 - во внешних областях влияния трех металлургических комбинатов полного цикла: НЛМК, ЧерМК и ММК. Построены ежемесячные

прогнозные географические карты-схемы расположения зон максимальной опасности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1) Петелин А.Л., Юсфин Ю.С., Орелкина Д.И., Вишнякова К.В. Прогнозирование опасности распространения газовых выбросов металлургических предприятий в воздушном пространстве (в приземных слоях атмосферы) за пределами промышленных центров // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – № 9. – С. 3-8.

Версия: Petelin, A.L., Yusfin, Y.S., Orelkina, D.I., Vishnyakova, K.V. Predicting the risk of generalized air pollution by metallurgical enterprises // Steel in Translation. – 2013– Vol. 43 – Issue 9 –P. 539-543.

2) Орелкина Д.И., Петелин А.Л., Полулях Л.А. Анализ пространственного распределения вторичных газовых выбросов во внешней зоне влияния предприятий черной металлургии // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015 – №11. – С. 793–797.

Версия: Orelkina D.I., Petelin A.L., Polulyakh L.A. Distribution of secondary gas emissions around steel plants // Steel in Translation. – 2015. – Vol. 45. – Issue 11. – P. 811-814.

3) Орелкина Д.И., Петелин А.Л., Полулях Л.А., Подгородецкий Г.С. Модель расчета концентрации вторичных металлургических выбросов в атмосфере. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – №5. – С. 300–305.

Версия: Orelkina D.I., Petelin A.L., Polulyakh L.A., Podgorodetskii G.S. Modeling the Atmospheric Concentration of Secondary Steel-Plant Emissions // Steel in Translation, Volume 46, Issue 5, 2016, Pages 309–312

4) Петелин А.Л., Орёлкина Д.И., Полулях Л.А., Козлова О.Н. Кинетика образования и распространения в атмосфере вторичных газовых выбросов металлургических предприятий // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. – № 9. – С. 26 – 29.

5) Orelkina D.I., Petelin A.L., Yusfin Y.S., Novikov A.A., Podgorodetskii G.S. Prediction of metallurgical gas emissions spreading outside of the industrial centers // SGEM2014 Conference Proceedings. – 2014. – Vol. 2. – P. 481-486.

6) Орёлкина Д.И., Петелин А.Л., Юсфин Ю.С., Подгородецкий Г.С. Прогнозирование распространения газовых выбросов металлургических предприятий во внешней зоне влияния промышленных центров // Материалы Одиннадцатой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство». 3-5 декабря 2014г. Старый Оскол. – С. 58-65.

7) Орёлкина Д.И. , Петелин А.Л., Дмитриев И.Э. , Подгородецкий Г.С. , Юсфин Ю.С. Газовые выбросы металлургических предприятий. Зоны влияния в приземных слоях атмосферы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 4 (часть 6) – С. 1062-1068.

НОУ-ХАУ «Методика расчета распространения газовых выбросов металлургических предприятий во внешней зоне влияния» (Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ "МИСиС" №6-001-2016 ОИС от 14.03.2016г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.278.21.0065 от 20.10.2014, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0065.