

- Химия и общество •
- Chemistry and Society •

ПРОБЛЕМЪТ ЗА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА ВЪЗДУХА С ГАЗОВИ ЕМИСИИ ОТ ТЕЦ ПРИ ИЗГАРЯНЕ НА ИЗТОЧНОМАРИШКИ ВЪГЛИЩА И МЯСТОТО МУ В ОБУЧЕНИЕТО ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Йордан НИНОВ, Антоанета СОКОЛОВА
Софийски университет “Св. Климент Охридски”

Резюме. Анализирано е сегашното състояние на проблема със замърсяването на атмосферния въздух в Старозагорския регион и са предложени форми за включването му на различни нива в средния курс на обучението по химия и опазване на околната среда. Въз основа на мониторингови данни са локализираните източниците и нивата на замърсяване с азотни и серни оксиди и прах. Не се следи количеството на SO_3 в димните газове и въздуха. Този оксид образува фина киселинна мъгла с атмосферната влага и трябва да бъде разглеждан като най-опасния замърсител в региона. Той е основен елемент при образуването на фотохимичен и/или киселинен смог и на него се дължат преките поражения при обгазяване. Показано е, че в горивните инсталации на енергийния комплекс “Марица Изток” се образуват и емитират в атмосферата около 100 тона SO_3 за денонощие и как при “благоприятни” атмосферни условия това количество може да нарасне неколккратно в резултат на вторично окисление на SO_2 . Обсъдени са наличните данни за две регистрирани обгазявания на град Стара Загора. Показано е как могат да бъдат използвани приведените данни и анализи за допълване на знанията по химия и формиране на екологично мислене и култура при учениците.

Keywords: acidic and/or photochemical smog formation, coal combustion, air pollution, environmental education

1. Въведение

Съществена роля за решаване на глобалните и регионални екологични проблеми се отрежда на придобиването на знания и възпитаването на екологична култура още в средното училище. Включването на подходящо съдържание в учебниците е обсъждано многократно в методичната литература и продължава да е актуално с оглед на оптимизиране и повишаване на неговата ефективност [1-4].

Проблемът за химичните замърсители и пъгичката за ограничаване на тяхното вредно въздействие е поставен в действащите учебни програми по “Химия и опазване на околната среда”. В учебното съдържание, обаче, има пропуски, които пречат на правилното излагане и съответно възприемане на материала, като:

- Намален е като цяло обемът и е понижено теоретичното равнище на учебното съдържание в общозадължителната подготовка на общообразователното училище, в т.ч. по предмета “Химия и опазване на околната среда”;

- Не е достатъчна мотивацията при учениците за изучаването на учебния предмет “Химия и опазване на околната среда”, поради непознаване на *реални* проблеми в регионален и национален план, които имат негативно влияние върху околната среда и здравето на живеещите в региона;

- Не е поставен акцент върху крупните и системни замърсители на околната среда в регионален и национален мащаб, които за България са производствата на енергетиката, металургията, химическата и миннообогатителната промишленост.

Това предполага в учебния материал да се включи информация по екологични проблеми с очаквано по-голямо въздействие върху околната среда и важно социално-икономическо значение за страната, които да се разглеждат по-задълбочено. Постигането на тази цел предполага осигуряването на условия за по-висока и специализирана подготовка на учителите.

Един от основните примери за замърсяване и въздействие върху околната среда у нас са трите ТЕЦ-а на енергийния комплекс “Марица Изток” – 1, 2 и 3 (ТЕЦ МИ). В тях се генерират огромни количества твърди отпадъци (пепели) и газови емисии. В резултат на емисиите от SO_2 , NO_x и прах от тези източници, през последните години бяха констатирани обгазявания на град Стара Загора и региона, които прерастнаха в сериозен екологичен и социален проблем.

В предишна наша работа беше дискутиран проблемът, свързан с третирането на отпадъчните пепели от ТЕЦ МИ и неговото място в обучението по “Химия и опазване на околната среда” [5]. Предмет на настоящата работа е анализ и оценка на замърсяването на атмосферния въздух с газо-

вите емисии от ТЕЦ МИ, изясняване на причините за обгазяванията и разглеждане на възможностите за решаване на този екологичен проблем.

Работата има за цел да допринесе за актуализиране, обогатяване и конкретизиране на информираността, главно на учителите, а също и на авторите на учебници за общозадължителна и профилирана подготовка по дисциплината “Химия и опазване на околната среда” относно проблемите, свързани с опазването на околната среда.

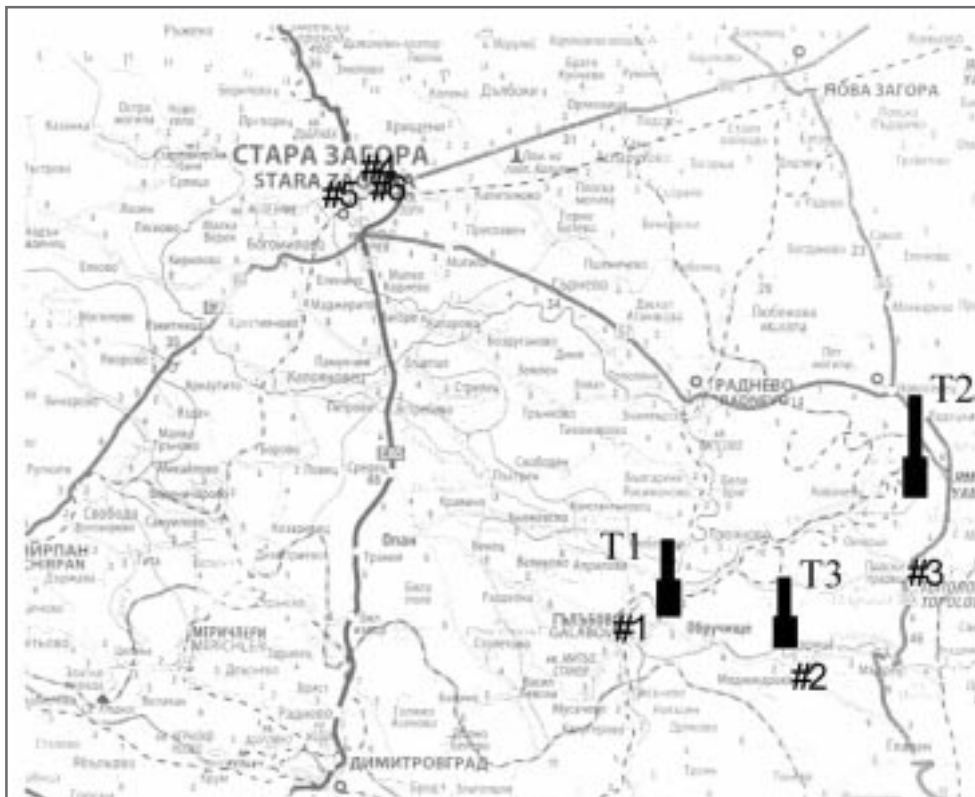
2. Източници на замърсяване на атмосферния въздух в района на град Стара Загора

Термичните централи от енергийния комплекс “Марица Изток” – ТЕЦ МИ 1, 2 и 3, използват нискокалорични лигнитни въглища с високо съдържание на сяра. Този факт и голямата мощност на трите ТЕЦ-а определят значителните количества серни и азотни оксиди, емитирани от тях с изпускните димни газове (табл. 1). Това създава условия за системно превишаване на приетите у нас европейски норми за допустими емисии (НДЕ) на серни оксиди^{1,2)}.

Таблица 1. Емисии на серни и азотни оксиди от ТЕЦ МИ 1, 2 и 3

Източници на емисии	Компонент	Количество
ТЕЦ МИ 1, т/год	Серен диоксид	126 000
	Азотни оксиди	3 100
ТЕЦ МИ 2, т/год	Серен диоксид	480 000
	Азотни оксиди	5 200
ТЕЦ МИ 3, т/год	Серен диоксид	311 000
	Азотни оксиди	5 800
Димни газове (общо за трите ТЕЦ)	Нм ³ /год*	45 000 000 000
Серен диоксид в димните газове (средно съдържание за трите ТЕЦ)	г/Нм ³	15
Азотни оксиди в димните газове (средно съдържание за трите ТЕЦ),	г/Нм ³	0,25

На фиг. 1 е дадено разположението на трите ТЕЦ-а в района на източнотракийската равнина. Непрекъснато застрашени от обгазяване са населените места от близкото обкръжение на ТЕЦ. При пренос на замърсителите в посока от югоизток на северозапад, каквато е посоката на преоб-



Фиг. 1. Разположение на източниците на замърсяване — T1, T2 и T3 и измервателните пунктове — #1-#6 в региона на Стара Загора

ладаващите въздушни течения в региона, се създават условия за обгазяване на главния град в региона — Стара Загора. Останалите потенциални замърсители на атмосферния въздух в региона са ТЕЦ Марица 3, НЕОХИМ АД в Димитровград, автотранспортът в големите градове и военният полигон в село Змейово. Получените данни за техните емисии на SO_2 , NO_x и прах и предвиденият режим на експлоатация [8] показват, че те нямат съществено значение за замърсяване на атмосферния въздух в региона.

Съгласно приетата³⁾ в България Програма за изпълнение на Директива 2001/80/ЕС,²⁾ до края на 2008 г. трябва да бъдат изградени сярочистващи инсталации (СОИ) към ТЕЦ МИ 2 и 3, а ТЕЦ МИ 1 да оперира с намален фонд работно време. Това ще даде възможност да бъдат спазени НДЕ за SO_2 от ТЕЦ, което е съществена стъпка към опазване на чистотата на атмосферния въздух в региона. До завършване на СОИ, което засега изостава, ще има високи нива на емисии на замърсителите и поддържането на сегашните НДЕ във въздуха е планирано да става чрез намаляване на мощ-

ностите на ТЕЦ по време на неблагоприятни атмосферни и климатични периоди.

3. Замърсяване на атмосферния въздух в района на ТЕЦ МИ 1, 2 и 3 със серни оксиди

Серният диоксид се окислява до серен триоксид по равновесната реакция:



При наличие на водни пари SO_3 веднага реагира с образуване на сярна киселина:

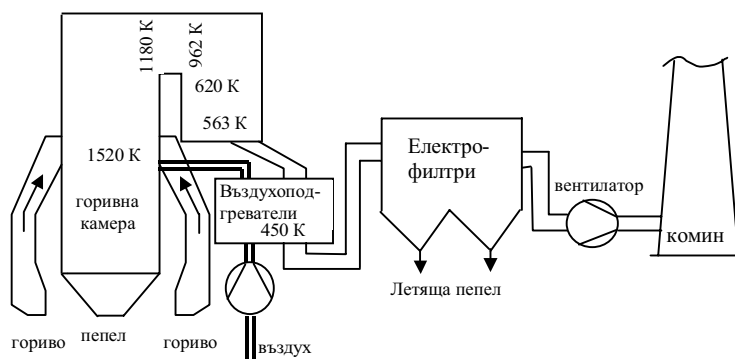


При температури по-ниски от точката на оросяване на газовата смес и достигане на критична степен на пресищане се образува фина сярнокиселинна мъгла с размери на частиците под $0,5 \mu\text{m}$ [6].

Формирането на сярнокиселинна мъгла в атмосферата има много по-сериозни последици за околната среда и здравето на хората в сравнение с тези от нормирания и следен понастоящем замърсител — SO_2 . Окислението на SO_2 до SO_3 протича частично в горивните инсталации и продължава в атмосферата. Тези два процеса протичат по различни механизми и ще бъдат разгледани самостоятелно.

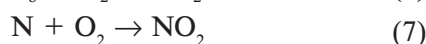
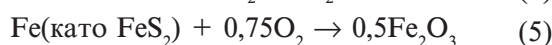
3.1. Генериране на SO_3 в горивните инсталации на ТЕЦ МИ

Във всеки ТЕЦ има различен брой горивни инсталации, чиято схема е показана на фиг. 2.



Фиг. 2. Принципна схема на горивна инсталация в комплекса Марица Изток

От компонентите на въглищата, в реакциите на горене участват С, Н, Fe, N и S — като FeS₂ и като органична сяра S_b. При изгаряне на въглищата с въздух, взети в стехиометрично съотношение, което се получава при разходен коефициент на въздуха $\alpha_a = 1$, протичат реакциите:

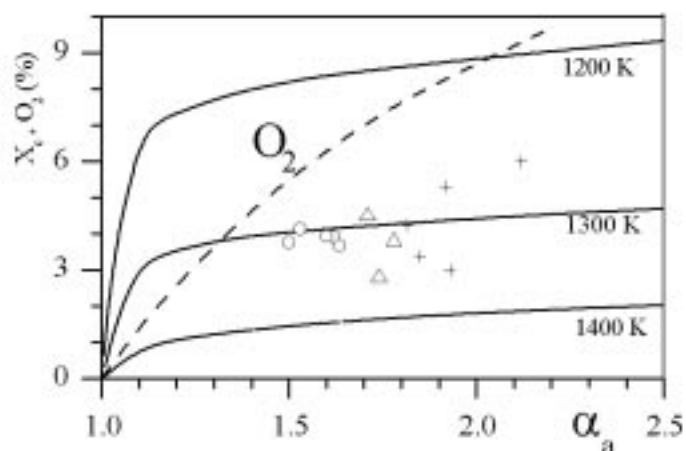


Част от кислорода се изразходва и за окисление на SO₂ до SO₃ по реакция (1).

В практиката на ТЕЦ изгарянето става при разход на въздух по-висок от теоретично необходимия — $\alpha_a > 1$, в резултат на което излишъкът на O₂ в димните газове се поддържа по технологично зададения минимум 6 %. При това положение, димните газове съдържат: CO₂, азотни оксиди, серни оксиди, водни пари и компонентите на въздуха — N₂ и O₂. Въглищата се подават за изгаряне с висока влажност — около 50%, в резултат на което продуктите на горенето са наситени и с водни пари.

Образуването на SO₃ в димните газове по реакция (1) зависи от параметрите на процеса в горивната инсталация — температурата, α_a , наличието на катализатор, състава на димните газове и др. Като най-вероятен се приема хетерогенно-каталитичният механизъм на окисление предвид условията в горивната инсталация [7, 8]. Ролята на катализатор изпълняват преминаващите в газовия поток фино диспергирани пепелни частици, които преди вентилатора се отделят в сухи електрофилтри (фиг. 2). Основните компоненти на летящата пепел, която съставлява над 90 % от общото количество пепели, са Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, коксували частици и стъклофаза. Всички те са катализатори за реакция (1). От тях най-ефективен катализатор е Fe₂O₃ [12], чието съдържание в пепелта от ТЕЦ МИ е високо и варира от 12 до 16 % [9,10].

В горивните инсталации са налице термодинамични, кинетични и хидродинамични условия за окисляване на част от получавания при горенето SO₂ до SO₃ и образуване на H₂SO₄. Термодинамични разчети за равновесните степени на превръщане на SO₂ в SO₃ в димните газове на ТЕЦ МИ в зависимост от температурата и разходния коефициент на въздуха са проведени от нас [11] и са представени в графичен вид на фиг. 3.



Фиг. 3. Изчислени данни за съдържание на SO_3 (плътни линии) и O_2 (в пунктир) в димните газове. Експериментални данни [16, 17]: (o) — преди въздухоподгревателите ; (+) и (Δ) — след вентилатора.

Липсват данни за системен контрол на съдържанието на SO_3 в димните газове на горивните инсталации в ТЕЦ МИ. Наличните експериментални данни от няколко епизодично проведени определения⁴⁾ са крайно недостатъчни и противоречиви. На фиг. 3 са представени резултатите само от източници⁴⁾, като тези означени с (o) са преди подгревателите, а с (Δ) и с (+) — след вентилатора. Вижда се, че те са разположени около равновесната крива за $T = 1300 \text{ K}$, при вариране на разхода на въздуха α_a от 1.5 до 2. Степените на превръщане, X_s , на SO_2 в SO_3 , варират между 2 и 6 об.%. Тези резултати за съдържанието на SO_3 в димните газове на ТЕЦ МИ са близки до най-често срещаните в литературата за ТЕЦ на твърдо гориво в други страни [6].

При охлаждане на димните газове в зоната след вентилатора до изхвърлянето им през комина в атмосферата, SO_3 се превръща частично в аерозол от сярна киселина,



При наличие на базисни замърсители и соли във въздуха — NH_3 , CaO , NaCl и др., те взаимодействат с киселините до получаване на вторични замърсители под формата на микродисперсни частици от сулфати, сулфити и нитрати [6,12] по дадената като пример реакция (9):



При определени метеорологични условия мъглата от сярна киселина и вторично образуваните соли могат да попаднат в приземния атмосферен слой и да причиняват обгазяване и сериозно увреждане на ОС и здравето на хората. Поради това, в световната практика не се допуска концентрацията на SO_3 в димните газове от ТЕЦ на твърдо гориво да е по-висока от 5 ppmv [13], което прави $5 \text{ cm}^3 \text{ SO}_3$ на 1 m^3 димни газове. При по-високи концентрации става наложително отстраняването на голяма част от образуваната SO_3 още в горивната инсталация по двата основни метода:

(а) под формата на H_2SO_4 в мокри електрофилтри или

(б) чрез добавяне в инсталацията на алкални добавки (NH_3 , CaO , MgO и др.) за свързване на SO_3 в други химични съединения.

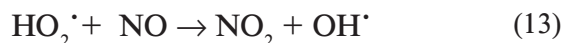
Съгласно експерименталните данни, дадени на фиг. 3, в ТЕЦ МИ димните газове се изпускат в атмосферата със съдържание на около 170–220 ppmv SO_3 , без да се подлагат на пречистване. В това е и сериозната опасност за обгазяване и вредни последици за района на Стара Загора от образуваната в горивните камери SO_3 поради фактът, че мъглата от сярна киселина с размер на частиците под $0,5\text{-}1 \mu\text{m}$ при вдишване е много по-опасна за здравето на хората, отколкото директното въздействие на SO_2 и NO_x във въздуха.

3.2. Вторични процеси, протичащи в атмосферата с газовите емисии от ТЕЦ

При слънчево греене и високи нива на замърсяване на въздуха със SO_2 , неговото окисление до SO_3 продължава и в атмосферата. Това става чрез фотохимични и химични реакции. Известно е, че основна роля за формиране на окислителни на SO_2 в атмосферата имат NO и NO_2 [12,14,15]. Попаднал в атмосферата, NO се окислява до NO_2 по реакции от радикалов тип по два възможни механизма. При първия от тях протичат сложни химични реакции с участие на атмосферен кислород и летливи органични съединения (Volatile Organic Compounds – VOC)



Вторият механизъм е свързан с участие на продукти от фотолизата на водните пари:



В атмосферата на Стара Загора е констатирано ниско съдържание на летливи органични съединения, от порядъка на 4-5 ppmv.⁵⁾ Поради това, най-вероятно е окислението на NO до NO₂ да протича преимуществено по втория окислителен механизъм.

Процесите на окисление на NO до NO₂ протичат в атмосферата интензивно. Това се потвърждава от мониторинговите данни^{5,6)}, според които делът на NO₂ в общото съдържание на азотни оксиди в димните газове на изхода от комините на ТЕЦ МИ е нисък, 4-5 об. %, докато във въздуха на град Стара Загора той нараства до 35-40 об. %.

Веднъж попаднал в атмосферния въздух, NO₂ претърпява фотохимично разлагане под действие на слънчевото UV лъчение:



Кислородният атом и UV лъчението са главните фактори за образуване на активни окислителни SO₂ до SO₃ в атмосферата, каквито са органични радикали, HO[·] (хидроксил), HO₂[·] (хидропероксил), O₃ и H₂O₂:



Скоростта, с която SO₂ се превръща в атмосферни условия до SO₃ и с последваща хидратация до мъгла от сярна киселина, е висока и най-често е в границите от 5 до 10 об.% за 1 час [12, 16]. Това придава изключително важно значение на вторичните процеси в атмосферата за тежките последици от обгазяването на район Стара Загора. За съжаление, нашето проучване показва, че тези взаимодействия, протичащи в подходящи атмосферни условия и последствията от тях не се познават и не се контролират от оторизираните държавни органи.

3.3. Образуване на фотохимичен и киселинен смог в района на град Стара Загора

Протичането на посочените процеси при изгаряне на източномаришки въглища в горивните инсталации и впоследствие в атмосферата, може да доведе до формиране на фотохимичен и/или на киселинен смог.

А. При ниска влажност на атмосферния въздух серният триоксид и азотните оксиди се намират под формата на пари на азотната и сярната киселини, или след кондензация и реакции с базисните компоненти в ат-

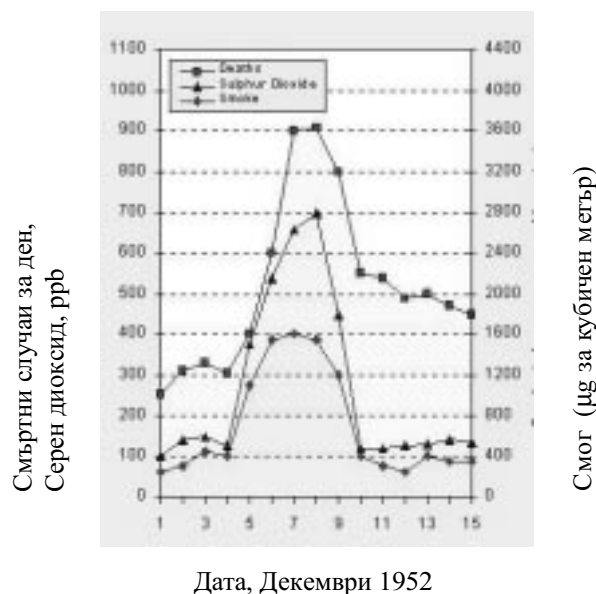
мосферата — като сулфатни и нитратни частици. Поради значително по-високата концентрация на серните оксиди, преобладаващо е формирането на сярнокиселинна мъгла. Аерозолните течни частици, фините пепелни частици и сулфатните частици са с размери най-често между 0,1 и 1 μm и придават понижена локална прозрачност на въздуха в ниските слоеве на атмосферата,⁶⁾ явление, известно като *фотохимичен смог*.

През последните години във въздуха над град Стара Загора и района системно се установяват⁵⁾ повишени концентрации на SO_2 , като средно-дневните концентрации (СДК) периодично достигат стойности между 200 и 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Това е резултат на пренос и натрупване на замърсители от ТЕЦ МИ в атмосферния въздух и едновременно е индикатор за протичането на вторични процеси в атмосферата с тяхно участие. В резултат на това често се наблюдава образуването на фотохимичен смог [17]. Предпоставка за образуването на смог е също така наличието на подходящи метеорологични условия — тихо и безоблачно време, при което емитираните замърсители се разсейват бавно.

Компонентите на фотохимичния смог при вдишване попадат директно в организма на хората и представляват реална опасност за тяхното здраве, тъй като предизвикват различни тежки остри и хронически заболявания.

Б. При висока влажност на въздуха и обилни валежи, протичането на фотохимичните реакции в ниските слоеве на атмосферата е затруднено. При смесването на димните газове, обаче, с охладения приземен въздух, количеството на съдържащата се в тях сярнокиселинна мъгла се увеличава като резултат от допълнителна кондензация. При повишено съдържание на водни пари в димните газове, се образува и мъгла от водни капчици, в които се разтваря значителна част от SO_2 . Течнофазното окисление на SO_2 от разтворения озон, който е с най-висока концентрация от окислителите в системата, протича с по-висока скорост, отколкото във въздуха [14]. Възможно е и протичане на каталитично окисление на SO_2 под действие на активни центрове на кондензация по повърхността на праховите частички във формираната мъгла.

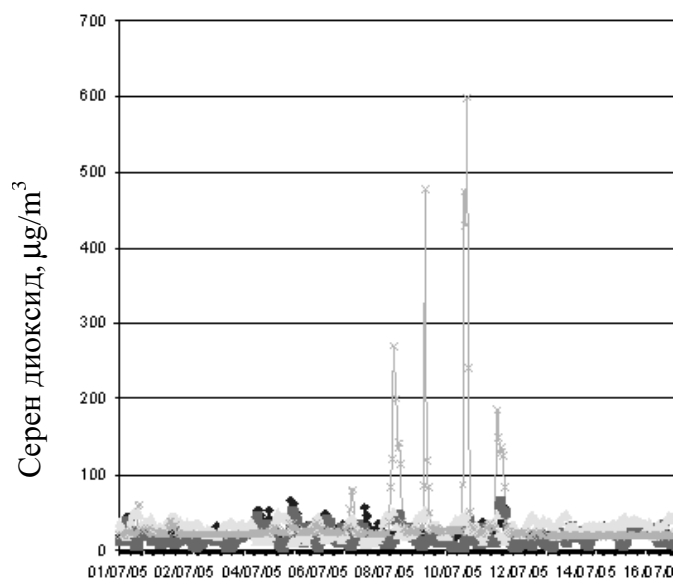
При съчетаване на тези атмосферни условия с тихо и безветрено време, изпусканите от комините димни газове са с висока плътност и се спускат ниско над земята. При така описаните условия, на нивото на човешкото дишане пада тежък непрозрачен киселинен облак, който представлява непосредствена опасност за човешкия живот. Това е т. н. *киселинен смог*, наблюдаван многократно и в други страни, но най-известен е в литературата като *Лондонски смог от 1952 г.*⁹⁾ Както се вижда от фиг. 4, в продължение на около една седмица непосредствените жертви на смога са около 4000 души, а поражения са установени върху два пъти по-голям брой.



Фиг. 4. Данни за обгазяването на град Лондон, 5–10 дек. 1952 г.

Две тежки обгазявания от този тип бяха наблюдавани в района на град Стара Загора през лятото на 2005 г., по време на обилни и продължителни валежи и много високи нива на замърсяване на въздуха. Тези обгазявания се характеризират също с образуване и спускане ниско над земята на непрозрачен киселинен облак.⁵⁾ Неговото отрицателно въздействие върху населението се проявява чрез неприятната миризма, дразнене и сълзене на очите, затруднено дишане, главоболие, световъртеж, забавени реакции, намалена видимост и др. Средночасови данни за концентрациите на SO_2 , NO_x и O_3 във въздуха при едно от обгазяванията, на 7-12 юли 2005 г., са представени на фиг. 5.

Както се вижда, концентрацията на SO_2 достига $600 \mu g/m^3$ при фоново ниво от $20-25 \mu g/m^3$, на NO_2 и NO съответно 10 и $15 \mu g/m^3$, а на O_3 $50-60 \mu g/m^3$. Подобно е и второто обгазяване през м. август 2005 г. Това, което не е известно поради липса на измервания, е съдържанието на сярна и азотна киселина в обгазения район. Има всички основания да се предполага, че количеството на сярната киселина е било високо и съизмеримо с това при Лондонския смог. В резултат на направените измервания там е установено наличието на около 800 тона сярна киселина под формата на аерозол на територия 800 km^2 . Според данните, представени на фиг. 3, количеството на емитирания серен триоксид от трите ТЕЦ-а в атмосферата за денонощие е около 100 тона. Ако приемем, че атмосферата е устойчива и разсей-



Фиг. 5. Съдържание на SO_2 (—), NO_x и O_3 във въздуха на град Стара Загора, 7 – 12 юли, 2005 (средночасови анализи за времето на обгазяване)

ването е незначително, което е предпоставка за натрупването му в определен район, само за няколко дни количеството на попадналия там серен триоксид е достатъчно да обгази региона от централите до град Стара Загора и при това без да се отчитат фотохимичните процеси на образуване на серен триоксид в светлата част на денонощието.

Изложеното дава основание да се заключи, че двете обгазявания на Стара Загора през лятото на 2005 г. по характеристики представляват киселинен смог, породен от емисиите на ТЕЦ на енергийния комплекс МИ в съчетание с подходящи метеорологични условия. Този смог е аналогичен на сдобилия се с лоша слава Лондонски смог от 1952 г. Поради отсъствие на контрол за съдържанието на киселини в старозагорския регион, не може да се направи директно съпоставяне между двата феномена. Но високите стойности на първично образувани киселини в димните газове на ТЕЦ дават основание да се приеме, че обгазяването на Стара Загора по вредно въздействие е съпоставимо с това в Лондон през 1952 г. В продължение на около една седмица киселинният облак се е придвижвал от комините на ТЕЦ МИ към град Стара Загора със скорост 2–3 км/час, обгазявал е града и района за по 2–3 часа на ден в следобедните часове. По-кратките дневни периоди, в които са се достигали пиковите стойности на замърсяване на

въздуха, са станали причина вредните последствия за населението на града и района не са толкова големи и да не се стигне до катастрофа, аналогична на тази в Лондон през 1952 г.

4. Възможности за решаване на проблема с обгазяването на област Стара Загора

Понастоящем е в ход изграждането на сярочистващи инсталации (СОИ) по варов метод за намаляване с до 95 % (по проект) на емитирания от централите серен диоксид, чието пускане в експлоатация се очаква да стане през 2009 г. До тогава, при превишаване на емисионните норми ПДК във въздуха, се предвижда адекватно редуциране на производственото им натоварване. Но дори след изграждане на СОИ, проблемът със замърсения въздух и обгазяването на областта няма да бъде напълно решен. Високото съдържание на серен триоксид, формиран още в горивните камери на ТЕЦ при изгаряне на източномаришки въглища, и незадоволителната степен на очистването му в СОИ по варовия метод — не надвишаващо 50 %⁷⁾ [6], остават потенциална опасност за обгазяване и недопустимо замърсяване на атмосферния въздух. Преодоляването на тази опасност е свързано с прилагане на допълнителни технологични мерки в ТЕЦ от комплекса за ограничаване получаването му още в процеса на изгаряне и отделянето му в значителна степен от димните газове още в горивната инсталация, каквито методи се практикуват в света.

Изложената информация, анализ и оценка за източниците, причините, характеристиката и същността на процесите, свързани с обгазяването на област Стара Загора и приетите досега мерки, дават основание да се предложат и допълнителни такива за опазване чистотата на атмосферния въздух и цялостно решаване на този сериозен екологичен и социален проблем.

Те могат да се групират в две основни направления: а) анализ и оценка на цялата налична информация за техническите и екологични показатели от експлоатацията на централите от енергийния комплекс МИ през последните 5-10 години, провеждане на необходими допълнителни проучвания и предлагане на ефективни технологични мерки за тяхното подобряване; б) анализ и оценка на цялата налична информация от мониторинга на качеството на атмосферния въздух в Старозагорския район през последните години, провеждане на допълнителни мониторингови измервания в други части на областта и предлагане на допълнителни мерки за контрол и управление на качеството на въздуха.

В първото направление конкретните мероприятия могат да се формулират по следния начин: 1. Събиране, анализ и оценка на технологичната информация за горивния процес, паропроизводството и третиране на дим-

ните газове, както и за показателите на димните газове от ТЕЦ МИ през последните години; 2. Провеждане на допълнително обследване на технологичния режим и параметри за работа на инсталациите в ТЕЦ МИ, в това число и на работещите СОИ и набиране на нови данни относно съдържанието в димните газове на серен триоксид, пари на сяряната киселина, сяронокиселинна мъгла и др.; 3) Разработване и реализиране на предложение за създаване на система за непрекъснат контрол в реално време за наличието и количеството на серен триоксид, пари на сяряната киселина, сяронокиселинна мъгла и други важни и неотчитани до този момент параметри на газа по технологичните линии: горивна камера-парогенератор-въздухоподгреватели-филтри-вентилатор-комин; 4. Оптимизиране на горивния режим и технологичните параметри в останалите възли в инсталациите на ТЕЦ за постигане на компромисно решение по отношение на ефективността на изгаряне на въглищата и намаляване на степента на окисление на SO_2 до SO_3 и образуване на H_2SO_4 ; 5. При незадоволителни показатели по т. 3. разработване на предложение и реализиране на технологично решение (нов възел) за отделяне на по-голямата част от образуващия се при горенето серен триоксид и сярна киселина.

По второто направление конкретните мероприятия могат да се определят, както следва: 1. Анализ и оценка на цялата информация от мониторинга на качеството на атмосферния въздух в Стара Загора и региона; 2. Провеждане на допълнителни мониторингови измервания в други части на областта и по-специално в триъгълника, образуван от трите ТЕЦ МИ и полосата до град Стара Загора; 3. Разработване на предложение за включване на допълнителни измервателни пунктове на територията на областта на места с по-голяма потенциална възможност за замърсяване на въздуха и обгазяване; 4. Проектиране и изграждане на автоматизирана система за непрекъснат контрол в реално време на метеорологичните условия и качествените показатели на атмосферния въздух с включване определяне на количеството на серния триоксид, пари на сярна киселина, СКМ и други важни, но неотчитани досега замърсители на атмосферния въздух; 5. Разработване и привеждане в действие на цялостна автоматизирана система за управление на качеството на въздуха в областта;

Решаването на екологичните проблеми на областта е свързано, също така, с технологията, по която ще работят строящите се СОИ. Тя е нециклична, с използване на млян варовик по мокър способ. Техничко-икономическите проучвания у нас, както и в други страни [6], показват, че тя има предимства и поради това е най-широко прилагана в световната практика. Но от екологична гледна точка, тя има съществени недостатъци, които се изразяват в следното:

- уловеният газов отпадък (серен диоксид) се трансформира в друг твърд отпадък — гипс, който се депонира изцяло на територията на областта, с произтичащите от това нови екологични проблеми;
- безвъзвратно се губи полезен компонент — сярата, която би могла да е вторичен продукт (като елементна сяра, течен SO_2 , H_2SO_4 , сулфатни/сулфитни соли и др.);
- добиват се и се изразходват огромни количества природна суровина — висококачествен варовик, с което не се гарантира рационално и комплексно оползотворяване на природните ресурси и др.

От такава гледна точка, бъдещ интерес представлява проучване на възможностите за трансформиране на изграждащите се у нас СОИ в по-ефективни в технико-икономическо и екологично отношение такива, работещи по мокър цикличен (регенеративен) варовиков метод.

5. Място на проблема за замърсяване на въздуха от газовите емисии на енергийния комплекс МИ в обучението по химия и опазване на ОС в средните училища

Разглежданият проблем има предимството, че обхваща информация по цял кръг въпроси. Той е свързан не само с традиционно присъстващите в учебното съдържание по химия теми като *Оксиди на сярата*, *Получаване на сярна киселина*, *Кинетика* и *Катализа на химичните реакции*, *Топлинни ефекти при химичните процеси*, а също и с особено актуалната за съвременното ни тема *Опазване на околната среда*.

Темите *Оксиди на сярата* и *Получаване на сярна киселина* се изучаваха в 7. клас. *Химична кинетика*, *Катализ*, *Топлинни ефекти при химичните реакции* (в частност проблема за горивата) се изучават в 10. клас в общообразователните и профилирани паралелки, а отделни теми по *Опазване на околната среда* има в програмите за профилираните паралелки на 10. клас и на 12. клас.

В новата учебна програма по химия и опазване на околната среда за 8. клас¹⁰⁾ тема 3 — *Химични елементи от VI А група* предвижда изучаването на серни оксиди и получаване на сярна киселина. Учебниците за 8. клас по новата учебна програма предстои да бъдат написани. Ето защо, адресираме предложенията си не само към учителите, а и към авторите на новите учебници.

Програмно изискване е при обучението да се акцентира „*върху веществата ... замърсители на околната среда и възможностите за обезвреждането им*“. Обогащването на съдържанието и обема на понятията, свързани с “... *опазване на природната среда; ... обогатяването на мотивационната сфера на ученика чрез учебното знание за веществата*” са също

изисквания, дефинирани в целите на обучението по Химия и опазване на околната среда. В резултат на изучаването на тема 3. *Химични елементи от VI A група*, от учениците се очаква да характеризират SO_2 и SO_3 като киселинни оксиди, да посочват източниците на киселинни дъждове и да описват влиянието им върху живата и неживата природа.

В учебната програма за задължителна подготовка за 10. клас¹¹⁾ е записано, че след изучаване на тема 2. *Топлинен ефект при химичните реакции* се очаква учениците да свързват използваните горива със замърсяването на околната среда. А в програмата за профилираните паралелки на 10. клас¹¹⁾ има специална тема 11. *Опазване на околната среда*. След изучаването ѝ учениците трябва „да познават глобалните проблеми, възникнали поради замърсяване на ОС, да познават методи за пречистване на отделените газове ...да могат да изследват проблеми, свързани с опазване на околната среда, като използват литературни данни”.

Тема 16 в учебната програма за 12. клас¹¹⁾ е *Анализ на състоянието на околната среда*. Очаква се, след изучаването и, учениците да могат самостоятелно да оформят и да интерпретират резултатите от мониторинг на атмосферата, получени чрез химичен анализ, и да предлагат решение на екологичен проблем. Настоящата разработка е една възможност да бъде подпомогнат учителя при решаване на тези изисквания. Учениците може да се запознаят с проблема за замърсяване на въздуха от газовите емисии на енергийния комплекс „Марица Изток“ в хода на уроците по Химия и опазване на околната среда — самостоятелно или в процеса на обучение, чрез специално организирана от учителя познавателна дейност.

Самостоятелното запознаване на учениците с най-съществените факти по проблема може да се осъществи чрез включване на подходяща, адаптирана за равнището на съответния клас информация: а) в учебниците, под формата на *цялостен текст* за самостоятелно проучване, например в рубриката „В помощ на ученика“; б) в учебниците, под формата на *текстове или задачи* (в т.ч. и експериментални), свързани с отделни факти в рубриката „Допълнения, въпроси и задачи“ към съответните теми, напр. *Оксиди на сярата, Сярна киселина*; в) в учебниците, в текста на съответния урок или в допълненията към него, под формата на илюстративен материал. Например: таблица 1. Емисии на серни оксиди от ТЕЦ МИ 1, 2 и 3, също така и фиг. 1. Разположение на източниците за замърсяване и измервателните пунктове; г) под формата на естетично разработени дидактически средства — табла, графики, диаграми, видеозаписи и пр., за допълнително онагледяване или за поставяне на проблем в хода на урока. Например, в мащабно увеличен размер, освен съдържанието на таблица 1, за целите на обучението в 10. и 12. класове, може да се използват представените в тази статия

фиг. 2. Принципна схема на горивна инсталация в комплекса МИ, фиг. 3. Изчислени данни за съдържание на серен триоксид и кислород в димните газове и фиг. 5. Съдържание на SO_3 , NO_x и O_3 във въздуха на град Стара Загора.

Съвременната техника позволява да бъдат заснети на видеофилм горивните инсталации на ТЕЦ МИ, в които се генерира SO_3 . На тази основа може да се провокира обсъждане (в по-горните класове) за термодинамичните, кинетични и хидродинамични условия за окисляване на SO_2 до SO_3 , както и на вторичните процеси, протичащи с газовите емисии от ТЕЦ МИ в атмосферата.

Големи са възможностите за включване на информацията за замърсяване на въздуха от ТЕЦ МИ в специално организирани от учителя разнообразни традиционни и нетрадиционни форми на съчетана класна и извънкласна дейност. Предложенията ни са в следните насоки:

- Учителят може да запознае учениците в *рамките на учебния час*, при изучаване на съответните теми във всеки от класовете, с кратка информация за проблема, чието окончателно решаване е въпрос на бъдещето, (за 8. клас в уроците **Оксиди на сярата** и **Получаване на сярна киселина**, за 10. клас в уроците за **Кинетика**, **Катализа**, **Топлинен ефект при химичните реакции**, **Опазване на околната среда**, за 12. клас при изучаване на темата **Анализ на състоянието на околната среда**). Актуалната, изискваща съучастие за разрешаване на проблемите, атрактивно поднесена информация винаги представлява интерес за учениците и може да послужи като мотив и начало на бъдеща осмислена самостоятелна познавателна дейност;

- Информацията от тази статия може да се ползва от учителя като тематика за разнообразна и целенасочена *кръжочна* дейност на учениците от 8. клас. Учителят трябва да предложи програма, в която да предвиди часове за теоретично запознаване с проблема и време за експериментална и друга практическа дейност. Примерните теми в Програмата може да са:

1. Източници на замърсяване на атмосферния въздух в района на град Стара Загора
2. Замърсяване на атмосферния въздух в района на ТЕЦ МИ 1, 2 и 3 със серни оксиди
3. Генериране на SO_3 в горивните инсталации на ТЕЦ МИ
4. Вторични процеси, протичащи в атмосферата с газовите емисии от ТЕЦ
5. Образуване на фотохимичен и киселинен смог в района на град Стара Загора
6. Възможности за решаване на проблема с обгазяването на област Стара Загора.

В рамките на кръжока учениците може да се запознаят с методиката на вземане на проба от въздуха и по-нататъшното му изследване за наличие на серни оксиди и сулфатни частици. Една от целите може да е свързана с усвояване на методика за системно водене на „изследователски дневник“, за обобщаване, за представяне във вид на таблици и графики и за анализ на данните. Учителят може да насочи учениците към подготовката на комплекти за самостоятелно изследване, към изработването на дидактически средства — фотоматериали, таблици, графики, в които да представят резултатите от изследването си.

- Цялостно и по-задълбочено обхващане на проблема е възможно *при съчетаване на урочната и извънкласна* самостоятелна дейност на учениците в профилираните паралелки на 10. и в 12. клас. Например, една от възможностите е да се използва т.нар. *Проектен метод*. За целта учителят трябва да подбере и да подготви материали, на основата на настоящата статия, с които да провокира интереса на учениците. Това може да бъдат видеозаписи или заснети съобщения от медиите и пресата за фотохимичния и киселинен смог в района на град Стара Загора. В хода на обсъждането им добре е учителят да сподели, че проблемът със замърсяване на въздуха със серни оксиди в региона все още е в етап на проучване и изисква усилията на екипи изследователи, за да бъде решен. По този начин може естествено да бъде формулирана като примерна тема на проект за проучване от учениците „Може ли да бъде чист въздухът, който дишаме?“. Разработен съвместно с учениците план за „проучвателна“ дейност ще подпомогне формирането на групи от „изследователи“. Учениците, в зависимост от насочеността на интересите си, сами могат да изберат аспекта на проучване на проблема и да формират изследователски екипи. Екипът от „химици“, трябва да установи и да докаже експериментално, че причина за киселинния смог са SO_3 и H_2SO_4 . „Теоретиците“ могат да изследват кой е източникът на вредните емисии и могат ли да се контролират химичните процеси, отговорни за генерирането им. Бъдещите „инженери-технолози“ трябва да се запознаят с използваните в ТЕЦ МИ и по възможност с използваните в световната практика горивни инсталации и да открият възможности за подобряване на технологичния процес. В изследователския процес могат да участват активно и екипи от „еколози“, „здравни работници“, „журналисти“, „фоторепортери“ и пр. Основната задача на учителя е, освен да организира, да бъде компетентен консултант, да осигури подходяща материална база и главно литература. За целта може да ползва и част от помещената в края на настоящата работа литература.

6. Заключение

В ТЕЦ на енергийния комплекс Марица Изток не се провежда системен контрол за съдържанието на SO_3 в димните газове, а оскъдните налични данни са епизодични и противоречиви. При понижаване на температурата на димните газове под точката на оросяване и достигане на критична степен на пресищане става възможна кондензацията на парите на H_2SO_4 в обема на газа с формиране на сярокиселинна мъгла. Такава може да се образува и благодарение на химични и фотохимични процеси на окисление в атмосферата от емитираните в значителни количества първични замърсители. С това е свързана основната екологичната опасност за атмосферата в района на Стара Загора с пряко отражение върху здравето на хората и околната среда. Наложително е въвеждане на непрекъснат контрол на концентрацията на SO_3 в изпусканите димни газове и мониторинг за киселинни аерозоли в атмосферния въздух. Мониторинг на сега следените замърсители — SO_2 , NO_x и прахови частици е необходим поради перманентния характер на вредното им въздействие, но последствията от тях не са така директни, каквито могат да бъдат от киселинен смог.

Представените данни и материали по проблемите за замърсяване на атмосферния въздух с газови емисии от енергийния комплекс Марица Изток могат да се използват успешно в обучението по химия и опазване на околната среда в средното училище. Те са необходим материал при разработването на различни класни и извънкласни дейности на учителите по химия и авторите на учебници и учебни помагала за средния курс на обучение. Включването на конкретни данни и разискванията по актуални теми на опазването на околната среда е съществен елемент от формирането на екологична култура в подрастващото поколение.

БЕЛЕЖКИ

1. Наредба № 9 на МОСВ от 3 май 1999 г. за Норми за серен диоксид, азотен диоксид, фини прахови частици и олово в атмосферния въздух, *ДВ*, бр. 46/1999 г., доп. *ДВ*, бр. 86/2005 г.
2. Council Directive 2001/80/EC on the Limitation of Certain Pollutants into the Air from Large Combustion Plants. *Official Journal of the European Communities* http://europa.eu.int/eurex/pri/en/oj/dat/2001/l_309/l_30920011127en00010021.pdf
3. Програма за прилагане на Директива 2001/80/EC на Министерството на околната среда и водите
4. (a) Measurements Results of SO_3 Concentration in Boiler 10 Flue Gas of Maritsa East 2 TPP, TOTEMA Company, July – August 2002; (b) *Инициални данни, Д.С. Дисертация, 2006*; (c) Initial Performance Test, Particulate and Gas Emissions in Maritsa East 3 TPP, Table 3.12, TECHENERGO Company and E.ON Engineering Company, November 2002.
5. РИОСВ Стара Загора, 6000 Стара Загора, ул. Стара планина № 2, РВ 143, <http://www.stz.riew.e-gov.bg/>
6. Доклад за ОВОС относно Проект за разширение на ТЕЦ Марица Изток 2 и изграждане на СОИ, МОСВ, Март 2004 г.

7. <http://www.babcockpower.com/pdf/t-178.pdf>
8. <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session4/27/greatsmog52.htm>
9. <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session4/27/greatsmog52.htm>
10. Министерство на образованието и науката. Учебни програми V част. За V, VI, VII и VIII клас. Културнообразователна област: Природни науки и екология. ГРПИ, София, 2004.
11. Министерство на образованието и науката. Учебни програми IV част. За IX, X XI и XII клас. Културнообразователна област: Природни науки и екология. ГРПИ, София, 2003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лалев, Т. (ред.). *Човекът и околната среда*. Научно-изследователски институт по образование „Тодор Самодумов”, София, 1979.
2. **Boyanova, L.** Environmental Education by Learning Chemistry. *Chemistry*, **13**, 187-198 (2004) [In Bulgarian].
3. **Sokolova, A., A. Lenchev, T. Jakova.** On the Problem of the Ecological Knowledge in the New Educational Subject of the High School “Chemistry and Environmental Protection”. *Chemistry*, **10**, 227-237 (2001) [In Bulgarian].
4. **Gergova, E., A. Angelacheva.** A Proper Curriculum for Environmental Education. *Chemistry*, **12**, 133-141 (2003) [In Bulgarian].
5. **Lenchev, A., A. Sokolova, J. Ninov.** The Problem of Ashes in Modern Material Study and Ecology: Placing the Problem in Chemistry and Environment Preservation Teaching. *Chemistry*, **10**, 389-408 (2001) [In Bulgarian].
6. **Buckley, W., A. Altshuler.** Acid Must Causes Problems for FGD Systems. *Power Engineering*, **106**, 132-136 (2002).
7. **Боресков, Г.К.** *Катализ в производстве серной кислоты*. Госхимиздат, Москва, 1964.
8. **Боресков, Г.К., Т. Соколова.** Кинетика контактного окисления сернистого газа на окиси железа. *ЖФХ*, **18**, 87-101 (1944).
9. **Vassilev, S.V., C.G. Vassileva.** Geochemistry of Coals, Coal Ashes and Combustion Wastes from Coal-fired Power Stations. *Fuel Processing Technology*, **51**, 19-45 (1997).
10. **Шумкова, А.** Високоградиентна магнитна сепарация на пепели от ТЕЦ. *Дисертация*, ХТМУ, София, 2006.
11. **Lenchev, A., J. Ninov, I. Grancharov.** Atmospheric Air Pollution by the Gas Emissions of Coal-fired Thermal Power Plants. I. SO₃ Formation by Combustion of Maritsa East Lignite Coal. *Bulg. Chemistry & Industry*, **77**, 14-18 (2006).
12. **Manahan, S.E.** *Environmental Chemistry*. 7th Edition, CRC Press, New York, 2000.
13. **Fernando, R.** *SO₃ Issues for Coal-fired Plants*. IEA Clean Coal Center, London, 2003.
14. **Tinsley, I.G.** *Chemical Concepts in Pollutant Behavior*. Willey & Sons, New York, 2004.
15. **Heintz, A., G. Reinhardt.** *Chemie und Umwelt*. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1991.
16. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. In 26 Volumes. 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1978-1984.
17. **Георгиев, Г.** Облак от комините на ТЕЦ МИ. *Минно дело и геология* **6**, 8-15 (2006).

THE PROBLEM OF AIR POLLUTION WITH GAS EMISSIONS FROM THERMAL POWER PLANTS COMBUSTING MARITSA EAST COAL AND ITS ROLE IN THE EDUCATION IN CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL SAFETY

Abstract. The current status of atmospheric air pollution in Stara Zagora region has been analyzed and various ways for its inclusion in different stages of the school education in chemistry and environmental safety have been proposed. The levels and sources of pollution with nitric oxides, sulfur oxides and dust are localized based on the available monitoring data. The amount of SO_3 in the flue gases and in the air is not followed. This oxide forms fine acidic mist with the atmospheric moisture and therefore must be regarded as the most dangerous pollutant in the region. It is an ingredient of the acidic and/or photochemical smog causing the direct injures and environmental damages. It is shown that the combustion chambers of the Maritsa East Power Complex emit in the atmosphere about 100 tons of SO_3 daily and how this amount can rise many times at “appropriate” condition in the atmospheric air due to secondary oxidation of SO_2 . The available data for two registered ambient air pollutions of SZ city are discussed. It is shown how the presented data and analyses can be used by the school education in chemistry to form ecological culture among the students in the school.

✉ **Dr. Jordan Ninov,**
Department of Applied Inorganic Chemistry,
University of Sofia,
1 James Bourchier Blvd.,
1164 Sofia, BULGARIA
E-Mail: jninov@chem.uni-sofia.bg

✉ **Ms. Antoaneta Sokolova,**
Zh. K. “Sv. Troitsa” 381/1/16
1309 Sofia, BULGARIA