

03;12

О некоторых закономерностях оседания и аккумуляции на местности промышленного аэрозоля

© А.И. Григорьев, Т.И. Сидорова

Ярославский государственный университет,
150000 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 9 сентября 1996 г.)

Проведено измерение содержания в почве и золе растений в окрестности промышленного узла таких типичных экологически небезопасных химических элементов, как Pb, Ni, Cu, Sr, Zn. Поскольку основным источником этих элементов является дымный аэрозоль промышленного происхождения, то измерялась зависимость концентрации указанных элементов от расстояния до наиболее интенсивных постоянно действующих выбросов на расстоянии ~ 10 km. Показано, что закономерности изменения концентрации различных химических элементов в почве с расстоянием от источника выброса в атмосферу определяется условиями их гравитационного осаждения с учетом электрического взаимодействия аэрозоля с приземным электрическим полем, а в золе растений — аккумуляцией высокодисперсного заряженного аэрозоля на поверхности поляризующихся в приземном электрическом поле листьев растений.

Дымовой аэрозоль промышленного происхождения, содержащий тяжелые металлы и их токсические химические соединения, является одним из основных источников загрязнения почвы, воды и воздуха как урбанизированных районов, так и весьма удаленных от промышленных центров горных и морских территорий [1–3]. В этой связи представляется актуальным исследование физических закономерностей оседания аэрозоля промышленного происхождения на почву и его аккумуляции в приземном слое.

1. При плановых экологических исследованиях концентрации различных химических элементов в почве и растениях измерялись на расстоянии ~ 10 km от промышленного узла вдоль направления преобладающих ветров. Измерение микроэлементного состава почвы и золы растений проводились с помощью спектрографа — ДФС-13 методом стационарного эмиссионного спектрального анализа путем испарения из канала угольного электрода.

В ходе проведенных исследований выяснилось, что определяющая доля в загрязнении почв приходится на 28 химических элементов, из которых наиболее высокими показателями характеризуются свинец, цинк, мышьяк, медь и ртуть. Их содержание в почве превышало характерные для данной местности средние значения в десятки раз. А из 37 определяемых в растениях элементов было выявлено 17. Из них 10 с концентрацией, превышающей нормальные значения обобщенных данных для многих видов растений. Содержание в растениях бария, марганца, молибдена, стронция характеризуются значениями, превышающими обобщенные данные в 3–6 раз. Медь, марганец, молибден, стронций и цинк — наиболее распространенные вещества и присутствуют во всех пробах. Результаты измерений концентраций (в а.у) Pb, Ni, Cu, Zn и Sr для почв (кривые 2) и золы растений (кривые 1) приведены на рисунке *a–e* в зависимости от расстояния.

2. Из рисунка видно, что изменение концентрации всех упомянутых химических элементов в почве (кривые 2) имеет качественно сходный вид: по мере удаления от выброса в атмосферу дымного аэрозоля концентрация всех анализируемых элементов в почве увеличивается, достигает максимума на расстоянии около 1–2 km от начала маршрута, а затем быстро снижается до примерно постоянного уровня. Однако в представленных зависимостях бросается в глаза несовпадение положений максимумов концентрации различных элементов. Этот результат является, вообще говоря, неожиданным, так как опосредованно через закономерности оседания аэрозоля на почву указывает на различие в физико-химических свойствах частиц дыма одинакового происхождения. Некоторые физические механизмы, способные привести к подобному эффекту, обсуждались в [4,5].

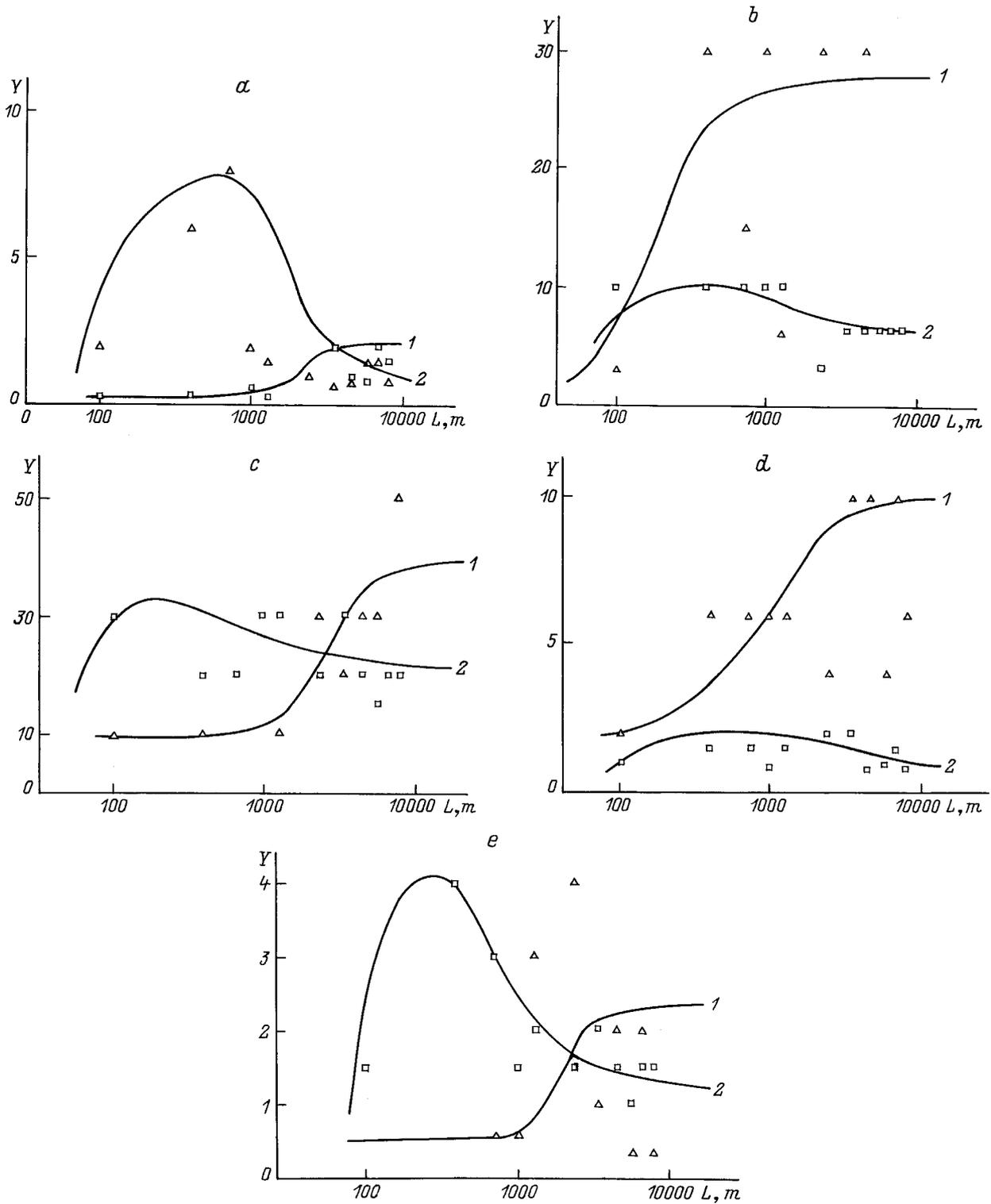
Для удобства сравнения между собой зависимостей процентного содержания в почве различных химических элементов от расстояния результаты измерений можно аппроксимировать (с использованием метода наименьших квадратов) аналитическим выражением

$$Y = \alpha X \exp(-\beta X). \quad (1)$$

Результаты такой обработки, т. е. значения коэффициентов α и β для Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Co, Zr, Pb представлены в таблице. В последней графе приведены значения коэффициентов корреляции между соответствующей аналитической зависимостью и результатами измерений. Как видно, во всех случаях величины коэффициента корреляции близки к единице.

Отметим, что положение максимума X_m на кривой (1) определяется параметром β : $X_m = 1/\beta$. Этот же параметр определяет и кривизну кривой (скорость убывания в обе стороны от максимума), которая увеличивается с увеличением β .

Из данных, приведенных в таблице, несложно видеть, что по положениям максимумов кривых различные



Зависимости относительных концентраций в золе растений (1) и почве (2) от расстояния до места выброса в атмосферу. *a* — Pb, *b* — Zn, *c* — Sr, *d* — Cu, *e* — Ni.

элементы естественно разбиваются на две группы. В одну группу попадают Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, а в другую — Co, Zr, Pb. Положения максимумов для элементов первой группы можно считать совпадающими в пределах погрешности измерений и соответствующими

расстоянию от места выброса аэрозоля в атмосферу, равному примерно 2km. Максимум же концентрации в почве Co приходится на расстояние, примерно вдвое меньше. Заметно выделяются и положения максимумов концентрации в почве свинца и циркония. Эти данные

Значения констант в зависимости (1), которой аппроксимируются данные натуральных измерений, найденные методом наименьших квадратов

Химические элементы	α , а.е. · м ⁻¹	$\beta \cdot 10^4$, м ⁻¹	Коэффициент корреляции
Cu	31	4.7	0.91
Sr	589	4.8	0.89
Zn	204	5.1	0.87
Ni	51	5.1	0.90
Ba	1085	5.2	0.92
Zr	422	5.5	0.83
Pb	65	6.1	0.86
Co	187	8.6	0.97

непосредственно указывают, что различные элементы, поступающие в атмосферу в составе дыма, представлены в нем негомогенным образом.

Отметим, что сам факт появления при сжигании горючих веществ сложного химического состава в дымном аэрозоле частиц с различными физико-химическими свойствами не вызывает удивления, так как химический состав конкретной частицы определяется всей ее историей: местом зарождения в факеле горения, химическим составом и температурой окружающих паров и продуктов сгорания. Примем в качестве исходной идеализации, что формирование частицы дыма происходит вследствие конденсации паров на ядре в соответствии с уравнением Максвелла, согласно которому поток конденсирующегося пара некоего вещества на частицу пропорционален разности парциального давления пара этого вещества в окружающей среде и у поверхности частицы, где их можно считать насыщенными [6]. Если же принять во внимание, что давление насыщенного пара экспоненциально изменяется с температурой, то несложно видеть, что частицы дыма, находящиеся в центре пламени и на его периферии, будут окружены газообразными продуктами сгорания с температурой, различающейся на несколько сотен градусов. В такой ситуации потоки массы конденсирующихся паров на частицы в двух рассматриваемых ситуациях будут различаться как по интенсивности, так и по химическому составу. В итоге разброс в физико-химических характеристиках вещества различных частиц дыма может быть весьма широким.

Дальнейшая эволюция дымового аэрозоля, образующегося при горении, связана с его зарядкой вследствие термоэмиссионных процессов и взаимодействием с электронами и ионами в слабоионизованной плазме, которую представляет собой пламя [7]. Но эта исходная зарядка дымовых частиц вряд ли играет существенную роль в их дальнейшей судьбе. Прежде чем попасть в атмосферу, дымный аэрозоль проходит через плазму коронного разряда в электрофильтре, задерживающем значительную часть частиц и сообщаящий прошедшим сквозь него частицам дыма электрические заряды. Причем в электрофильтре задерживаются в основном частицы дыма с

удельным сопротивлением, изменяющимся в диапазоне от 10^4 до $10^{10} \Omega \cdot \text{см}$ [8]. Частицы же дыма с хорошей электропроводностью, у которых удельное сопротивление меньше $10^4 \Omega \cdot \text{см}$, быстро перезаряжаются на осадительном электроде электрофильтра, отталкиваются от него, снова попадают в газовый поток и выносятся им в атмосферу. Вещества, интересующие нас в проводимом исследовании, имеют удельную электропроводность, большую $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$ и, следовательно, поступают в атмосферу в виде заряженных частиц. Тем не менее окислы свинца и кобальта имеют на три-четыре порядка большую электропроводность по сравнению с окислами Ba, Sr, Zn, Ni и Cu, что и приведет в конечном итоге к тому, что частицы дыма, состоящие преимущественно из PbO и CoO, будут иметь при выходе в атмосферу заряды, большие, чем частицы дыма, состоящие в основном из окислов Ba, Zn, Sr, Ni и Cu.

3. Но рассмотрим закономерности оседания на почву заряженной зарядом q сферической аэрозольной частицы радиуса r с массой m . Предположим, что заряд и масса частицы за время наблюдения остаются неизменными. Тогда уравнение движения такой частицы в воздушном потоке со скоростью \mathbf{U} в окрестности частицы, увлекающей частицу, можно записать в виде [6]

$$m \frac{d\mathbf{V}}{dt} = 6\pi\mu r(\mathbf{U} - \mathbf{V}) - mg\mathbf{n}_z + qE\mathbf{n}_z, \quad (2)$$

где \mathbf{V} — скорость центра тяжести частицы, \mathbf{E} — напряженность электрического поля, g — ускорение свободного падения ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_z$), \mathbf{n}_z — орт вертикальной оси ($\mathbf{g} \parallel -\mathbf{n}_z$), μ — динамическая вязкость воздуха.

Перепишем (2) в более удобном для дальнейших рассуждений виде, вводя характерное время релаксации скорости аэрозольной частицы $\tau = m/6\pi\mu r$ [6]

$$\tau \frac{d\mathbf{V}}{dt} + \mathbf{V} = \mathbf{U}_0,$$

$$\mathbf{U}_0 = \mathbf{U} + \tau \left(\frac{q}{m} E - g \right) \mathbf{n}_z. \quad (2a)$$

В силу независимости движений вдоль вертикальной и горизонтальной осей несложно найти, что скорость оседания частицы на почву (скорость движения вдоль вертикальной оси) в любой момент времени имеет вид

$$V_z = \tau \left(\frac{q}{m} E - g \right) + \left[V_{0z} - \tau \left(\frac{q}{m} E - g \right) \right] \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где V_{0z} — вертикальная компонента скорости аэрозольной частицы, с которой она попадает с воздушным потоком в свободную атмосферу, имеющая смысл начальной скорости в уравнении (2a).

Из (3) видно, что при $t \gg \tau$ вторым слагаемым, пропорциональным экспоненте, можно пренебречь, и скорость оседания частицы становится стационарной (в пренебрежении слабой зависимостью $E = E(z)$). Величина стационарной скорости оседания определяется соотношением между силой тяжести, действующей на

частицу, и силой ее взаимодействия с электрическим полем (которое в негрозовую погоду направлено к земле [9,10]). Легко видеть, что, когда $qE = mg$, стационарная скорость оседания частицы обращается в нуль. Из элементарных оценок следует, что такое подвешивание частиц в атмосфере происходит, например, при $r \approx 0.25 \mu\text{m}$ и $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $q \sim 100e$ (где e — заряд электрона), $E \approx 1 \text{ V/cm}$ [10]. Принятая при оценке величина заряда частицы соответствует условиям естественной зарядки в плазме коронного разряда для частицы дыма заданного размера [11]. Здесь уместно задаться вопросом, что будет происходить с частицей при изменении ее заряда и размера по сравнению с вышеприведенными. Для ответа на такой вопрос необходимо учесть условия зарядки частиц. Если частица приобретает заряд в поле коронного разряда, то, согласно [11], она получает заряд порядка максимального при ударной зарядке потоком ионов

$$q_* = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} E_* r^2,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость частицы, E_* — напряженность внешнего электрического поля в ее окрестности.

Для проводимого исследования важно, что с изменением размера частицы ее заряд изменяется $\sim r^2$, тогда как масса частицы при этом изменяется $\sim r^3$. В итоге получим, что с увеличением размера частицы роль взаимодействия электрического заряда с приземным электрическим полем на скорость оседания частицы будет быстро уменьшаться. И уже при $r > 3 \mu\text{m}$ такое взаимодействие будет пренебрежимо малым по сравнению с влиянием силы тяжести.

Если же частицы дыма, будучи хорошо проводящими, приобретают свой заряд при перезарядке на осадительном электроде, то в этом случае заряд частицы определится соотношением $q \approx \varphi \cdot r$, где φ — потенциал осадительного электрода. В этом случае влияние изменения размера частицы и взаимодействия ее заряда с электрическим полем на закономерности ее оседания на почву в качественном отношении будет таким же, как и в вышерассмотренной ситуации зарядки частицы в плазме коронного разряда, нужно только учесть, что заряд частицы, приобретаемый таким образом, будет иметь знак, противоположный знаку заряда частицы, заряженной в коронном разряде. Влияние заряда на закономерности оседания частицы дыма на почву будет малым уже при $r > 1 \mu\text{m}$, так как увеличение заряда частицы с увеличением ее размера будет более слабым $q \sim r$.

Для истолкования данных измерений можно высказать два предположения: частицы дыма, состоящие преимущественно из окислов Pb, Zr, Co, быстрее оседают по сравнению с другими, потому что 1) имеют большие размеры; 2) их заряд противоположен по знаку заряду частиц, состоящих из других окислов.

4. Интересна найденная закономерность зависимости процентного содержания анализируемых элементов в золе растений от расстояния. Из рисунка (кривые 1) видно, что концентрации анализируемых элементов по мере удаления от места выброса аэрозоля в атмосферу постепенно увеличиваются и выходят на стационарное значение на расстояниях, превышающих положения максимумов на кривых, характеризующих содержания тех же элементов в почве. Причем, как видно из рисунка, содержание анализируемых элементов в золе растений существенно более высоко, чем в почве. Это указывает на аккумуляционную роль растительности по отношению к аэрозолю, выпадающему из атмосферы. Очевидно, что накопление частиц аэрозоля на растительности связано с ее весьма большой поверхностью на единицу массы по сравнению с почвой. Остается лишь разобраться в физических механизмах, лежащих в основе способности растений собирать из атмосферы выпадающий аэрозоль.

Качественный ход кривых 1 на рисунке и приведенные выше соображения о некоторых закономерностях выпадения металлосодержащего аэрозоля из атмосферы указывают на то обстоятельство, что на растительности аккумулируется весьма мелкий аэрозоль. В самом деле, содержание металлов в золе растений в области, где происходит выпадение наиболее грубодисперсного аэрозоля (в непосредственной близости от места выброса дымного аэрозоля в атмосферу), частицы которого легко смываются с поверхности листьев дождем, мал. На больших же расстояниях от источника дыма, где во взвешенном состоянии остается лишь мелкодисперсная фракция ($r < 1 \mu\text{m}$) аэрозоля, частицы которого, выпадая на растительность, могут удерживаться на листьях уже силами молекулярного сцепления, концентрация всех металлов в золе растений увеличивается.

Способность же растений аккумулировать высокодисперсный заряженный аэрозоль может быть связана с усилением приземного электрического поля в окрестности вершин листьев и травинок вследствие поляризации в приземном слое атмосферы. Это на первый взгляд экзотическое обстоятельство достаточно хорошо подтверждено наблюдениями и измерениями [12,13]. Так, согласно данным натурных измерений [12], при усилении напряженности приземного электрического поля примерно на порядок по сравнению с полем ясной погоды (до 10 V/cm) в предгрозовую погоду в окрестности вершин листьев зажигается слабый коронный разряд, но в силу большого количества листьев суммарный ток в облако достигает величины $\approx 3 \text{ A}$. В ясную погоду напряженность приземного электрического поля $\sim 1 \text{ V/cm}$ [10]. Но в окрестности вершин листьев и травинок напряженность электрического поля усиливается многократно и будет оказывать заметное ориентирующее влияние на траектории движения выпадающих положительно заряженных высокодисперсных частиц аэрозоля (отметим, что в ясную погоду вектор напряженности приземного электрического поля направлен от поверхности земли,

которая несет отрицательный заряд). То же обстоятельство, что на больших расстояниях от места выброса в атмосферу оставшаяся во взвешенном состоянии высокодисперсная фракция аэрозоля имеет положительный заряд, связано с эффектом "старения" аэрозоля [1]. Этот эффект проявляется в том, что заряды отдельных частиц дымного аэрозоля независимо от их предыстории не остаются неизменными. В атмосфере между ионосферой и землей все время течет слабый ионный ток. Поэтому заряды частиц дыма с течением времени меняются и по величине, и по знаку вследствие диффузионной зарядки. Это явление и называется "старением" аэрозоля. Характерное время "старения" — порядка нескольких часов [1]. В рассматриваемой ситуации это означает, что отрицательно заряженные частицы дыма в конце концов приобретут положительные заряды.

Отметим в заключение, что сам эффект аккумуляции растительностью заряженного аэрозоля не только известен, но используется при электрогидродинамическом распыливании инсектицидов [14], теория и практика которого подробно разработаны [15].

Список литературы

- [1] Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1969. 428 с.
- [2] Аргучинцев В.К., Куснер Ю.С., Макухин В.Л. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1–9.
- [3] Migon C., Gentili B. // J. Atm. Chem. 1993. Vol. 16. P. 277–284.
- [4] Сидорова Т.И., Григорьев А.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 24. Вып. 4. С. 34–38.
- [5] Сидорова Т.И., Григорьев А.И. // Электрон. обраб. материалов. 1993. № 5. С. 44–46.
- [6] Райст П. Аэрозоли. М.: Мир, 1987. 280 с.
- [7] Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // Химия плазмы. № 11. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 130–170.
- [8] Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
- [9] Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1969. 456 с.
- [10] Френкель Я.И. Теория явлений атмосферного электричества. Л.; М.: Гостехтеориздат, 1949. 156 с.
- [11] Емец Е.П., Кащеев В.А., Полуэктов П.П. и др. Препринт ЦНИИ атоминформ. № 2(136). 1991. 31 с.
- [12] Шонланд Б. Полет молнии. М.: Гидрометеоздат, 1970. 160 с.
- [13] Kamra A.K., Ahire D.V. // J. Climate Appl. Met. 1983. Vol. 22. N 3. P. 509–511.
- [14] Cooper S.O., Law S.E. // IEEE Trans. Ind. Appl. 1987. Vol. IA-23. N 2. P. 217–223.
- [15] Шевченко С.И., Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Научное приборостроение. 1991. Т. 1. № 4. С. 3–21.