

АЭРОЗОЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ДАЛЬНИЕ РАССТОЯНИЯ

Петелин А.Л.¹, Орёлкина Д.И.², Новикова Е.А.³

¹Петелин Александр Львович – доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра физической химии;

²Орёлкина Дарья Ивановна – кандидат технических наук, инженер I
категории,

отдел планирования, координации и анализа научной деятельности;

³Новикова Елена Александровна – кандидат физико-математических
наук, доцент, кафедра физической химии;

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

Национальный исследовательский технологический университет,
г. Москва

Аннотация: изучен вопрос переноса газообразных выбросов мелкими частицами пыли – природного или техногенного происхождения, - которые находятся в воздушной среде, приведены расчеты полного времени оседания углеродных аэрозольных частиц, имеющих различные размеры, максимального радиуса их рассеяния и действительного радиуса рассеяния при n -кратном изменении направления ветра на протяжении полного времени переноса.

Ключевые слова: техногенная пыль, аэрозольный перенос, закон Стокса, скорость седиментации, радиус рассеяния аэрозольных частиц.

Природная составляющая аэрозолей в воздухе существует всегда, ее количество (концентрация) зависит от географического положения региона (рельеф, состав и структура поверхности суши, наличие вулканической активности и т.д.), от климата и погодных условий [1].

Техногенная пыль попадает в воздух в городах, местах скопления населения. Индивидуальными локальными источниками выноса большого количества пыли, и создания аэрозольных скоплений являются промышленные предприятия [2]. Аэрозоли, образующиеся из пылевых выбросов предприятий, поступают в атмосферу вместе с газовыми выбросами этих же предприятий [3]. Поэтому они являются основной массой пылевых частиц, отвечающих за аэрозольный перенос токсичных газовых компонентов. Концентрация пыли и выбрасываемых газов в общем потоке летучих выбросов много больше, чем в окружающей среде [4]. Частицы пыли быстро насыщаются газовыми веществами и далее распространяются в нижних слоях атмосферы.

Рассмотрим аэрозольный перенос газовых выбросов предприятий выбросами пыли этих же предприятий, считая, что доля переноса газовых веществ «своими» же пылевыми выбросами много больше, чем природными аэрозольными частицами атмосферного фона.

Основные показатели аэрозольного переноса - это три основных параметра: количества переносимых веществ, их компонентный (вещественный) состав и дальность переноса. Для того чтобы получить количественные оценки этих параметров представим примерную поэтапную модель самого процесса.

Происходит одновременное поступление в атмосферу пыли и газа, имеющих собственные (исходные) компонентные составы, составы твердой и газовой составляющих. Будем считать, что источник выбросов (само предприятие) стационарен, т.е. компонентные составы пыли и газа и мощности выбросов (количества выброшенных веществ в единицу времени) на выходе с предприятия не меняются. Параллельно с выносом веществ в атмосферу происходит насыщение мелкой пылевой фракции газовыми веществами выбросов. Можно предположить, что насыщение происходит посредством адсорбции газовых молекул на поверхности пылевых частиц. Имеется в виду и внешняя поверхность частиц и внутренняя их поверхность – частицы промышленной пыли обычно имеют большое количество микропор (количество микропор зависит от технологических условий, в которых эти частицы образуются), а, следовательно, большую общую эффективную поверхность и большую адсорбционную емкость. Предположим, что интервал времени выноса частиц в атмосферу на расстояния, соответствующие размерам внутренней промышленной зоны (т.е. близкие к размерам самого предприятия), сопоставим с длительностью адсорбционного процесса до состояния полного насыщения пылевых частиц газовыми составляющими. Это означает, что в атмосферу поступают уже насыщенные компонентами выбрасываемых в воздух газовых веществ аэрозольные частицы. Эти частицы и осуществляют дальнейший аэрозольный перенос.

Для основных крупномасштабных стационарных источников выбросов (топливная энергетика, металлургия, химическая промышленность...) наибольшее количество поступающей в воздух газовой фазы состоит из трех веществ – CO, SO₂ и NO_x (NO + NO₂ + NO₃) [5]. Эти три составляющие являются токсичными и представляют значительную биологическую угрозу. Их распространение подлежит экологическому анализу.

Вместе с тем, CO достаточно быстро переходит в CO₂, который является не токсичным, а изолирующим газом с точки зрения биологического действия [6]. Углекислый газ представляет собой опасность другого рода, он действует косвенно, экранируя теплоизлучение поверхности Земли. Этот сложный вопрос остается вне предмета нашего рассмотрения,

который касается непосредственно действующих на организмы токсичных газовых веществ. Эти веществ – оксиды серы и азота.

Насыщенные газовыми веществами (SO_2 и NO_2) аэрозольные частицы, выброшенные во внешнюю среду в результате технологических процессов предприятия, распространяются в атмосфере. При этом происходит два параллельных процесса:

- физический процесс – механическое перемещение аэрозольных частиц в воздушном пространстве;
- химический процесс – взаимодействие содержащихся в частицах газовых веществ с веществами окружающей среды (содержащимися в воздухе).

Физический процесс

Движение аэрозольных частиц происходит под действием нескольких сил. Перемещение в горизонтальной плоскости (параллельно земной поверхности) в различных радиальных направлениях от источника с увеличением расстояния от него происходит под действием перемещения воздушных масс, связанных с господствующими ветрами. Будем называть это воздействие ветровым усилием (причинами возникновения ветров могут быть различные силы, но нас интересует собственно сила ветра, перемещающая аэрозольные частицы). Скорость ветрового перемещения равна скорости ветра, направление также совпадает с направлением ветра. Поэтому для учета расстояния, на которое перемещаются частицы в горизонтальной плоскости необходимо использовать розу ветров региона расположения источника выбросов [7, 8].

Кроме того частицы испытывают воздействие силы тяжести, в результате чего постепенно оседают, приближаются к земной поверхности.

Существуют еще коротко-периодические воздействия знакопеременных сил, связанных с конвекционными потоками, вызванными перепадами температур и давлений на разных высотах, движением воздушных фронтов и другими причинами. Эти силы вызывают перемещения частиц как вверх, так и вниз по отношению к исходной высоте появления их в атмосфере. Если считать, что вероятности подъемов и спусков частиц при конвекции имеют примерно одинаковые значения, то эти движения можно представить, как осцилляции траекторий частиц вблизи среднего положения, определяемого ветровым усилием и силой тяжести. Но само среднее положение при этом не изменяется вследствие наличия конвективных потоков. Таким образом, для определения средней дальности аэрозольного переноса достаточно учесть только два фактора: ветровое усилие и силу тяжести.

Следует сделать оговорку: допущения, используемые в предлагаемом подходе, не позволят производить точные количественные расчеты зоны рассеяния аэрозольных частиц, переносящих газовые продукты выброса предприятий. Однако они достаточны для оценки максимальных и средних

расстояний доставки токсичных промышленных выбросов при аэрозольном переносе.

Итак, учет физического процесса при аэрозольном переносе позволяет определить дальность переноса. Скорость оседания (седиментации) взвешенных частиц в воздухе зависит от размера частиц, их массы (плотности), вязкости воздуха и определяется законом Стокса [9]. Согласно закону Стокса, который хорошо выполняется в диапазоне $\rho D^2 = 0,1-100$ мкм²·г/см³, где ρ — плотность и D — средний аэродинамический размер частиц, скорость седиментации V определяется из уравнения:

$$V = \left(\frac{g\rho D^2}{18\mu} \right) \quad (1)$$

где g — ускорение свободного падения, μ — динамическая вязкость воздуха ($\mu = 20 \cdot 10^{-6}$ Па·с).

При $\rho D^2 < 0,1$ мкм²·г/см³ частицы ведут себя в атмосфере подобно «невесомому» газу.

Для определения скорости и времени оседания аэрозольных частиц необходимы следующие исходные данные: средний размер частиц, плотность вещества, из которого они состоят, а также высота, с которой происходит оседание, т.е. высота выброса частиц (и газовых веществ) в атмосферу.

В качестве одного из примеров следует рассмотреть распространение углеродных аэрозольных частиц. Пыль частиц технического углерода составляет значительную часть аэрозольных выбросов для большинства промышленных технологий. Для определения дальности переноса газовых выбросов, адсорбирующихся на углеродных частицах, используем известные характеристики углерода, как вещества, которое может находиться в различных структурных состояниях. В частности, плотность углерода имеет диапазон значений от 2 г/см³ (графит) до 0,5 г/см³ (древесный уголь, частицы сажи) [10]. Возьмем для оценочных расчетов промежуточную величину - $\rho_{\text{ч}} \approx 1,2$ г/см³.

Определим диапазон размеров частиц углерода, которые подчиняются закону Стокса с учетом выбранной величины плотности. Получим, что он составляет $0,23 \text{ мкм} < D < 23 \text{ мкм}$. Учтем, что на всех производствах существует пылеочистка, которая позволяет ограничивать поступление в атмосферу пылевых частиц с размерами, большими нескольких мкм [1]. Тогда интервал размеров для частиц углеродного аэрозольного переноса составит $0,23 \text{ мкм} < D < 3,00 \text{ мкм}$. Выберем несколько значения внутри этого интервала для того, чтобы оценить влияние размера на радиус рассеяния аэрозольных частиц. Например, выберем размеры для средних углеродных частиц:

$$D_1 = 3,0 \text{ мкм}, D_2 = 2,0 \text{ мкм}, D_3 = 1,5 \text{ мкм}, D_4 = 1,0 \text{ мкм}, D_5 = 0,7 \text{ мкм}$$

Используем высоту газовых и пылевых выбросов, соответствующую средней высоте труб предприятий и цехов, что составляет примерно 100 м [11]. Определяя скорость оседания частиц из закона Стокса и зная высоту, с которой происходит оседание, можно рассчитать полное время нахождения частиц в воздушной среде. Если известна скорость ветра, то можно оценить радиус рассеяния, считая, что после того, как частица упала на поверхность земли, ее перемещение под действием ветра закончилось. Для оценки примем, что средняя скорость ветра составляет 2 м/с [12]. Однако, необходимо еще одно уточнение – когда в течение всего времени оседания аэрозольных частиц ветер дует в одном направлении, радиус рассеяния будет максимальным (R_{max}). Но за время переноса аэрозольных частиц направление ветра может меняться, причем несколько (n) раз. При этом общий путь частицы (при постоянной скорости ветра) останется равным R_{max} , а расстояние от точки выброса, т.е. действительный радиус рассеяния (\bar{R}) становится меньше. Определение \bar{R} можно осуществить с помощью модели Броуновского движения [13], считая, что каждое изменение направления ветра происходит случайно и все направления равновероятны. Аэрозольные частицы двигаются вначале по одному направлению, затем направление скачком меняется. Таких изменений на всей дистанции может быть n . Можно показать, что действительный радиус рассеяния аэрозольных частиц \bar{R} в этом случае можно оценить по формуле

$$\bar{R} = R_{max} \sqrt{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Результаты оценочного расчета полного времени оседания t углеродных аэрозольных частиц, имеющих средние размеры $D_1 = 3,0$ мкм, $D_2 = 2,0$ мкм, $D_3 = 1,5$ мкм, $D_4 = 1,0$ мкм, $D_5 = 0,7$ мкм, максимального радиуса их рассеяния R_{max} и действительного радиуса рассеяния \bar{R} при n – кратном изменении направления ветра на протяжении полного времени переноса t (скорость ветра 2 м/с), приведены в таблице. Определение кратности изменения направления ветра проводилось из предположения, что ветер меняет свое направление один раз в течение 3-6 суток (не чаще, чем раз в двое суток).

Таблица 1. Результаты оценочного расчета полного времени оседания t углеродных аэрозольных частиц

D , МК М	t , СУТ	R_{max} , КМ	\bar{R} , КМ							
			$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=7$	$n=10$	$n=13$	$n=15$
3,0	3,5	600	420							

2,0	8,7	1500		860	750					
1,5	15,6	2700			1350	1200				
1,0	35	6000				2680	2270	1900		
0,7	69	12000						3800	3300	3100

На основе полученных оценочных данных можно сделать несколько заключений относительно физического процесса, происходящего во время 2-го этапа аэрозольного переноса газовых выбросов. Во-первых, совершенно естественные качественные результаты – чем меньше средний размер аэрозольных частиц и чем реже меняется направление ветра, тем больше радиус рассеяния. Во-вторых, мелкая фракция - $1,5 \div 0,7$ мкм даже при частой смене направлений ветра может выноситься на расстояния $\bar{R} = 2000 \div 4000$ км. При этом аэрозольные частицы вместе с летучими выбросами предприятий попадают либо в другие географические регионы государства, чье производство является источником выбросов, либо пересекают границы других государств (трансграничный перенос) и оказываются там, где их, безусловно, не ждали. В-третьих, при наличии постоянных сезонных ветров (например, пассатов, муссонов и др.) и скоростей ветра превышающих 5 м/с фракция с размерами ≤ 1 мкм может переноситься на дальности, сопоставимые с расстояниями между соседними географическими структурными элементами – вынос выбросов с суши на острова, перенос с одного континента на другой и т.д. В-четвертых, аэрозольный перенос с частицами, имеющими размеры меньшие, чем рассмотренная группа пылевых частиц, может осуществляться практически на любые расстояния в пределах нижнего приповерхностного слоя атмосферы. Аэрозольные частицы, насыщенные веществами промышленных выбросов, могут оказаться в любой точке земной поверхности в результате стихийных перемещений под действием случайных направлений ветров. Это возможно вследствие того, что скорость их седиментации мала настолько, что они оказываются в почти полностью взвешенном состоянии в воздушной среде.

Существенными являются химические процессы с газовыми веществами, адсорбированными пылевыми частицами, при аэрозольном переносе.

Химический процесс

Между оксидами серы и азота, участвующими в аэрозольном переносе, и компонентами атмосферного воздуха могут происходить различные химические процессы. Вместе с тем, результатами всех этих процессов всегда является образование кислот – серной и азотной [14]. Суммарно эти процессы можно себе представить, как поглощение атмосферной воды аэрозольными частицами и растворение газов – SO_2 и NO_x – в воде:



Скорости образования кислот определяются экспериментально по полученным временам жизни избыточных SO_2 и NO_x в атмосфере – 50 часов и 7 часов [5] соответственно. Времена жизни исходных газовых веществ, адсорбированных частицами аэрозолей, малы в сравнении со временами аэрозольного переноса для частиц всех выбранных размеров, кроме $D_1 = 3,0$ мкм. Так как радиус рассеивания частиц такого размера наименьший среди всех остальных, то при анализе характера аэрозольного переноса на дальние расстояния вклад частиц такого размера можно не учитывать. Для всего остального диапазона размеров аэрозольных частиц можно считать, что в течение всего основного времени переноса пылевые частицы содержат в себе не исходные газовые вещества, а кислоты, образовавшиеся при взаимодействии газов с атмосферной влагой.

Для определения количества кислот, переносимого аэрозольными частицами, будем считать, что эти частицы имеют микропористую структуру. Кислоты, образовавшиеся из газовых оксидов серы и азота, полностью заполняют весь объем пор пылевых частиц, удерживаясь в каналах пор поверхностными (капиллярными) силами. Относительный суммарный объем пор частиц углерода η можно определить по отличию плотности этих частиц от плотности чистого графита. Расчет η проводился по формуле

$$\eta = 1 - \frac{\rho_{\text{ч}}}{\rho_{\text{сп}}} \quad (3),$$

где $\rho_{\text{ч}}$ – плотность углеродных частиц, $\rho_{\text{сп}}$ – плотность графита.

Подставив в формулу имеющиеся значения плотностей, получим, что объем пор для частиц углерода с выбранной нами плотностью составляет 40% от общего объема частиц. Т.к. плотности кислот известны ($\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,83$ г/см³, $\rho_{\text{HNO}_3} = 1,5$ г/см³), то можно определить средние плотности пылевых частиц при аэрозольном переносе кислот. Они будут составлять 1,8 г/см³ для частиц, содержащих азотную кислоту и 1,93 г/см³ для частиц, содержащих серную кислоту. Изменение плотности свидетельствует, что радиусы рассеяния аэрозольных частиц также должны быть скорректированы, они будут отличаться от данных, приведенных в таблице. Учесть эти отличия легко, введя коэффициенты уменьшения дальностей переноса, пропорциональные отношениям плотностей частиц, содержащих кислоты, к плотности собственно углеродных частиц. В случае переноса азотной кислоты этот коэффициент будет равен 0,67, в случае переноса серной кислоты – 0,63. Поправки принципиально не изменяют заключений, сделанных в результате анализа физической стороны процесса аэрозольного переноса.

Полученные на основе анализа химического процесса, происходящего в аэрозольных частицах, данные дают возможность оценить максимальную

емкость (мощность) аэрозольного переноса, т.е. максимальное количество кислот, распространяющихся в атмосфере вместе с потоком пылевых частиц во внешней зоне влияния предприятия – источника выбросов [15]. Расчет показывает, что 1 грамм угольной пыли (заданной нами плотности) может переносить максимально 0,6 г серной кислоты или 0,5 г азотной кислоты. Посмотрим, какие количественные характеристики относительно аэрозольного переноса для конкретного работающего предприятия можно получить с использованием результатов оценочных расчетов. Новолипецкий металлургический комбинат (ОАО НЛМК) является одним из крупнейших металлургических центров в европейской части России. Годовой выброс пыли с этого предприятия близок к 20 000 т и мало меняется в течение ряда последних лет [6]. Такое количество пыли за год выносит в воздушное пространство областей, отстоящих от предприятия на расстоянии 500 – 12000 (и более) км до 12 000 т серной кислоты (или до 10 000 т азотной кислоты). (При этом мы полагаем, что все пылевые частицы имеют сопоставимые с углеродными пылевыми частицами значения плотностей и пористости).

При аэрозольном переносе кислот на дальние расстояния потоки аэрозольных частиц проходят через разные атмосферные зоны, имеющие различные значения температуры и влажности. Вероятность того, что на своем пути скопления аэрозольных частиц попадут в области формирования дождевых осадков не просто велика, а равна 100%. Образование зародышей водяных капель из паров происходит на пылевых частицах как на центрах конденсации. Пылевые частицы промышленных выбросов (вместе с кислотами, которые они в себе содержат) попадая в области с повышенной влажностью, стимулируют образование водных капель, что приводит к выпадению дождей. Вода таких дождей будет содержать в себе кислоты, образовавшиеся из первичных выбросов промышленного предприятия – источника, расположенного, возможно, за тысячи километров от зоны дождей, и перенесенные в результате случайного сочетания погодных условий.

Итак, аэрозольный перенос на конечной стадии может приводить к образованию кислотных дождей в географических регионах, удаленных от предприятий – источников на расстояниях, превышающих несколько тысяч километров.

Список литературы

1. *Ивлев Л.С.* Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Издательство ЛГУ, 1982. 368 с.
2. *Фелленберг Г.* Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. М.: Мир, 1997.

3. *Филов В.А.* Вредные вещества в окружающей среде. Элементы I–IV групп периодической системы и их неорганические соединения. СПб.: НПО «Профессионал», 2005. 462 с.
4. *Тарасов В.В., Тихонова И.О., Кручинина Н.Е.* Мониторинг атмосферного воздуха: учеб. Пособие. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. 128 с.
5. *Исидоров В.А.* Экологическая химия: Учебное пособие для вузов. СПб: Химиздат, 2001. 304 с.
6. *Вишнякова К.В., Петелин А.Л., Юсфин Ю.С.* Модель распространения в атмосфере газовых выбросов металлургических предприятий. Известия вузов. Черная металлургия. № 8, 2010. С. 63–65.
7. *Orelkina O.A., Petelin A.L. and Polulyach L.A.* Distribution of Secondary Gas Emissions around Steel Plants, Steel in Translation. Vol. 45. № 11, 2015. Pp. 811-814.
8. *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 вузов. Черная металлургия. № 9, 2013. С. 3–8.
9. *Galperin M.V.*, 1989. Adsorption-kinetic nonlinear washout model of sulphur and nitrogen compounds from the atmosphere.-In: Air Pollution Modelling and Its Application VII. N.Y. & London, Plenum Press, Pp. 475-484.
10. Физические величины: Справочник/А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братовский и др. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.; Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
11. *Vishnyakova K.V., Petelin A.L., Yusphin Yu.S.* Diffusion Spreading of the Emitted Metallurgical Gas. Defect and Diffusion Forum. Vol. 309–310, 2011, Pp. 239-242.
12. Научно-прикладной справочник «Климат России». [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://aisori.meteo.ru/CIsprR/> (дата обращения: 15.09.2015).
13. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Краткий курс физической химии. М. «Металлургия», 1979. ОНД. 386 с.
14. *Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розенштейн В.Б.* Химия радикалов NO и NO₂ в земной атмосфере // Успехи химии, 1990. Т. 59. С. 1061-1626.
15. *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.