

*А.А. Цыцюра, Б.П. Шипунов, А.А. Поляков*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ АТМОСФЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ЦЕНТРА К САМООЧИЩЕНИЮ**

Промышленные центры России характеризуются высокой концентрацией производства и большой плотностью населения на малой территории. При этом атмосфера таких городов претерпевает значительные изменения по сравнению с атмосферой сельской местности в течение суток и по сезонам. Не является исключением по состоянию атмосферы и Барнаул.

В городе сосредоточены многочисленные предприятия химической, деревообрабатывающей, топливной и других видов промышленности, что приводит к загрязнению окружающей среды. Особенно сильно страдает атмосферный воздух в связи с тем, что большинство выбрасываемых в атмосферу примесей находится в газообразном состоянии или в виде твердых частиц с малым собственным размером и имеет как органическую, так и неорганическую природу. Основными неорганическими загрязнителями атмосферного воздуха города являются: оксиды серы, азота, углерода, пыль, сажа, а также соединения тяжелых металлов. К основным органическим загрязнителям можно отнести фенол, формальдегид, бенз(а)пирен, антрацен и т.д. Средние концентрации этих веществ в воздухе города превышают допустимые нормы приблизительно в 1,5-2 раза. Многие вещества-загрязнители, находящиеся в атмосферном воздухе, с осадками выпадают на поверхность земли, попадая таким образом в пищевую цепочку и оказывая вредное воздействие на человека, на животный и растительный мир.

Выбросы веществ-токсикантов в воздух города в течение года составляют более 200 тыс. тонн, что приводит к частому превышению предельно допустимых концентраций (ПДК) в его атмосфере по следующим компонентам: аэрозолю, оксидам углерода,

азота и серы, фенолу, сероуглероду, формальдегиду и бенз(а)пирену.

Учитывая, что вероятность самоочищения атмосферы Барнаула при помощи естественного проветривания остается невысокой ( $P = 80\%$ ) для скорости ветра  $v \leq 2,0$  м/с, приходится надеяться лишь на ее способность к самоочищению посредством выпадения осадков [1, с. 139-144].

Самоочищение атмосферы от примесей может происходить двумя путями [2, с. 463-465; 3, с. 827-832]: оседание частиц примесей под действием силы тяжести и вымывание осадками в виде дождя и снега. В свою очередь, вымывание примесей может происходить по двум механизмам, что зависит от агрегатного состояния, в котором примеси находятся в атмосфере. Первый механизм – адсорбционно-абсорбционный, который имеет место при вымывании жидких и газообразных примесей, а второй механизм – коагуляционный, который наблюдается при вымывании твердых частиц аэрозоля.

Нами исследован процесс самоочищения атмосферы Барнаула от аэрозолей, газов и паров в различные периоды года. При этом исследовалась способность к самоочищению через оседание аэрозолей, конденсацию паров воды и вымывание загрязнений из атмосферы осадками в виде дождя и снега. Была изучена динамика вымывания загрязнителей из атмосферы различными типами осадков (дождь, снег).

Для установления конкретных взаимосвязей между состоянием атмосферы и ее способностью к самоочищению был проведен комплексный эксперимент. Результаты измерений показаны на рисунках 1-5 и в таблице.

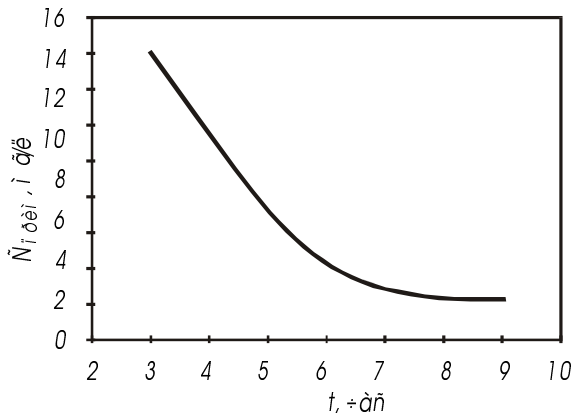


Рис. 1. Изменение количества вредных примесей в снеговых осадках в зависимости от их продолжительности

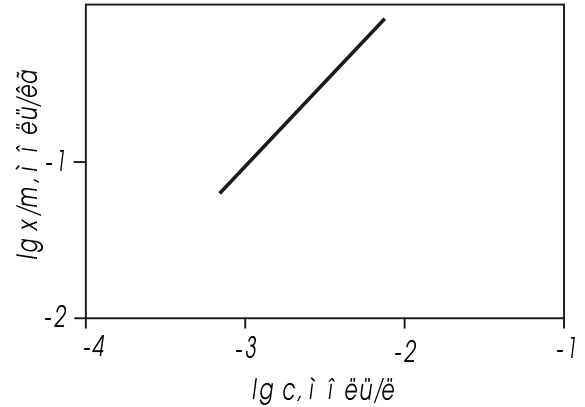


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных к изотерме адсорбции Фрейндлиха

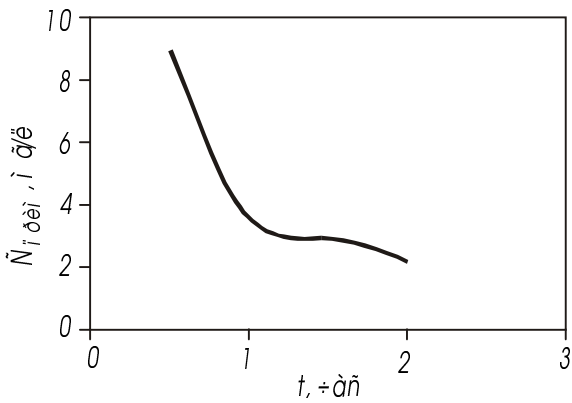


Рис. 2. Изменение количества вредных примесей в дождевых осадках в зависимости от их продолжительности

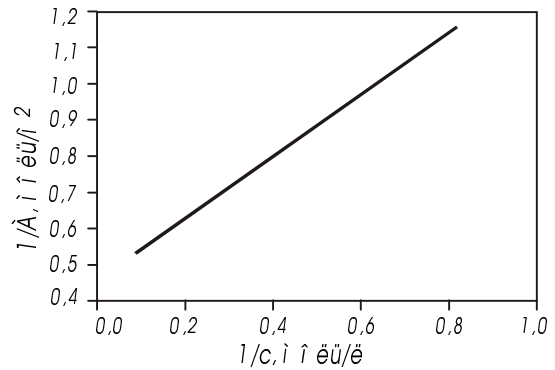


Рис. 5. Аппроксимация экспериментальных данных к изотерме адсорбции Ленгмюра

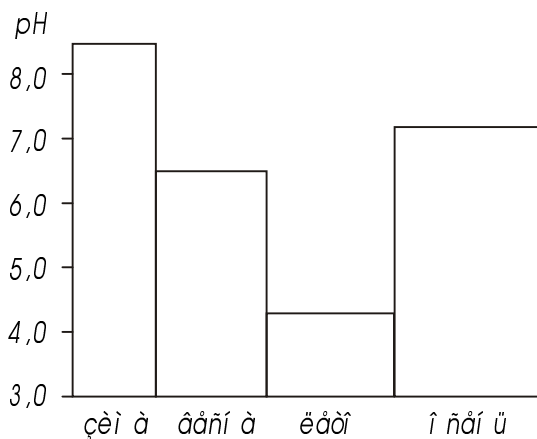


Рис. 3. Изменение pH в различные периоды года

Зависимость концентрации загрязнителей в дождевых осадках от высоты отбора проб

Высота м	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ мг/мм ос	$C_{\text{NO}_3^-}$ мг/мм ос	pH	$C_{\text{ТВ}}$ г/мм ос
0,5	$5,8 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,3$	$7,17 \pm 0,02$	$0,029 \pm 0,004$
5	$5,9 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,4$	$6,14 \pm 0,03$	$0,025 \pm 0,003$
10	$7,0 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,5$	$6,92 \pm 0,01$	$0,025 \pm 0,002$

Отбиралось по 3 параллельные пробы в каждом случае

*Методика отбора дождевых проб*

Для отбора проб (как снеговых, так и дождевых) выбиралось открытое место, и пробоотборник ставился на расстоянии 100 м и более от источников загрязнения (транспорт, промышленность и т.д.). Пробоотборник представляет собой деревянную рамку, обтянутую полиэтиленом, площадью 1x1 м<sup>2</sup>. Она укрепляется на высоте не ниже 1 м от поверхности земли во избежание попадания приземной пыли в пробу. Посередине рамки делается отверстие, под которое подставляется посуда, куда стекают осадки. В каждой точке устанавливается по 3 таких пробоотборника, на расстоянии 3 м друг от друга, и, таким образом, получается 3 параллельных пробы. Пробы хранят и транспортируют в тех колбах, в которые они были собраны. Если объем пробы оказался меньше 10 мл, ее выливают, так как такого объема недостаточно для проведения анализа [4, с. 333-334].

*Методика отбора снеговых проб*

Помимо открытой поляны, при отборе проб должны быть соблюдены следующие условия: 1) место пробоотбора не должно топтаться людьми, животными, т.е. снег не должен быть спрессован искусственно; 2) по возможности выбирается место, окруженное домами или деревьями, чтобы снег падал плавно. Это необходимо для того, чтобы более точно знать толщину снежного покрова; 3) при отборе необходимо точно измерить толщину и площадь взятой пробы. В пробу должны входить либо один слой, соответствующий одному снегопаду (единичная проба), либо несколько слоев, объединенных за некоторый промежуток времени (суммарная проба), за исключением ледяной корки около земли; 4) в каждой точке отбирается не менее трех параллельных проб; 5) если осадки выпадают с небольшим перерывом (менее 1 часа) и при неизменной облачности, их отбирают в один сосуд. При перерыве более часа осадки собирают как отдельные пробы; 6) пробы объемом менее 50 мл уничтожаются, так как этого недостаточно для проведения анализа.

*Методика определения твердой фазы в осадках*

Снеговые осадки перед началом анализов растапливались под лампой накаливания на воронке Бюхнера, на которую кладется вырезанный по ее диаметру и взвешенный на аналитических весах бумажный фильтр «синяя лента» для того, чтобы отделить

жидкую фазу от твердой. Жидкая фаза стекает в колбу Бунзена, к которой присоединен водоструйный насос, а твердая фаза остается на фильтре. По окончании процесса фильтрования фильтр выдерживается в сушильном шкафу при температуре 80-90 °С и вновь взвешивается. По разнице масс фильтра до и после фильтрования определяется масса твердой фазы, которая затем пересчитывается на объем осадков. Оставшаяся жидкая фаза используется для определения в ней содержания нитратов, сульфатов, а также рН. Методики их определения приведены в [5, с. 76, 95]. При этом анализ на каждый компонент проводился по 3 раза; исходя из полученных результатов, высчитывалось среднее значение и проводилась статистическая обработка результатов.

*Обсуждение результатов*

Как видно из полученных данных, содержание веществ-загрязнителей в атмосферных осадках практически не изменяется в зависимости от высоты отбора проб и уменьшается с увеличением количества выпавших осадков (рис. 1, 2).

Установлено [3], что наиболее высокая способность к самоочищению у атмосферы наблюдается в летний период года, когда дождем в течение 30 минут из атмосферы может вымываться до 90% частиц аэрозоля и 50-80% кислотных оксидов, а рН осадков может опускаться до 3,0 (рис. 3).

При понижении температуры (осенне-зимний периоды) интенсивность адсорбционных и коагуляционных процессов снижается, а рН осадков в это время поднимается до 8,5 (рис. 3). При этом резко изменяется дисперсный и химический составы аэрозоля. В нем начинают преобладать гидрофобные частицы сажи, сродство которых к воздуху гораздо выше. В результате атмосфера становится более загрязненной по многим компонентам. При неблагоприятных метеорологических условиях в атмосфере промышленных городов начинает образовываться аэрозоль сложного химического состава – смог [6, с. 55, 158].

Полученные в ходе работы результаты еще раз доказывают, что вымывание газообразных и аэрозольных компонентов из атмосферы происходит по тем двум механизмам, о которых упоминалось ранее. Этот вывод вытекает из зависимости содержания веществ-загрязнителей от количества выпавших осадков. При этом для снеговых осадков данные удовлетворительно подчиняются изотерме адсорбции Фрейндлиха [7, с. 332-337], приведенной в линейный вид

$$\lg x/m = \lg K + 1/n \lg C, \quad (1)$$

где  $x$  – количество адсорбата, моль;  $m$  – масса адсорбента, кг;  $K$  и  $1/n$  – константы;  $C$  – концентрация адсорбата, моль/л. Графики, построенные в координатах  $\lg x/m - \lg C$  (рис. 4), подчиняются линейной зависимости. А в случае дождевых осадков графики имеют вид прямых в лэнгмюровских координатах (рис. 5), которые получаются при приведении уравнения Ленгмюра в линейную форму

$$1/A = 1/A_{пр} + 1/A \text{ пр } K/C, \quad (2)$$

где  $A$  и  $A_{пр}$  – соответственно равновесное и максимально возможное количество адсорбированного вещества, моль/м;  $K$  – константа равновесия адсорбции;  $C$  – концентрация адсорбированного вещества, моль/л. Данные по каждой изотерме адсорбции рассчитывались по МНК.

Таким образом, видно, что имеют место два типа адсорбции. Это можно объяснить тем, что снег и дождь выпадают при разных температурных режимах. При снегопаде имеет место физическая адсорбция на твердом адсорбенте (снежинки) неполярных и малополярных соединений и газов, а в дождь происходит химическая мономолекулярная адсорбция примесей на каплях, которая является более избирательной, чем физическая. Полученные данные показывают, что первые порции дождя наиболее обога-

щены примесями; рН этих порций колеблется в пределах 6-6,5, в то время как последующие порции уже содержат допустимое или близкое к таковому количество примесей, и значение рН уже приближается к нейтральному значению. Следовательно, можно заключить, что при продолжительности дождя, равной 2 часа, и при общем количестве осадков 575 мм 80-90% примесей вымывается за 1,5 часа, а снежные осадки уносят такой же процент примесей за 3 часа.

В ходе эксперимента практически не наблюдалось зависимости содержания веществ-загрязнителей в осадках от высоты, с которой производился отбор проб. Это подтверждают данные о том, что примеси сосредоточены на высоте, превышающей 100 м [6, 8]. Согласно [8, с. 86, 213] это происходит потому, что на высоте 0-100 м примеси удаляются за счет естественного проветривания, на подстилающую поверхность они поступают при помощи атмосферных осадков.

Таким образом, способность атмосферы промышленного центра к самоочищению определяется метеоусловиями и характером загрязнения. Наименее выражена она в холодный период года (осень, зима, начало весны), когда интенсивность поверхностных явлений уменьшается, а загрязнения концентрируются в аэрозольно-газовом состоянии [6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглая Э.Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. Л., 1986.
2. Цыцура А.А. Основные закономерности гетерокоагуляции пыли капельным потоком // ЖПХ. 1990. №2.
3. Цыцура А.А. Оседание частиц в газовом потоке // ЖПХ. 1991. №4.
4. Руководство по контролю загрязнения атмосферы / РД 52.04.186-89. М., 1991.
5. Вода питьевая. Методы анализа. М., 1984.
6. Кондратьев К.Я. Аэрозоль и климат. Л., 1991.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л., 1984.
8. Журавлев В.П., Цыцура А.А., Буянов А.Д. Комплексное обеспыливание промышленных предприятий. Алма-Ата, 1994.