

Е.В. Кучменко, А.В. Кейко, Е.В. Моложникова

Термодинамическое моделирование жидкофазного аэрозоля в атмосфере

Институт систем энергетики СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.

Для описания формирования жидкофазного аэрозоля в загрязненной атмосфере использовалась термодинамическая модель экстремальных промежуточных состояний. Зародышевые капли в модели представлены в виде разбавленного раствора сильных электролитов, описание которого основано на статистической теории Дебая–Хюккеля. На первом этапе рассчитывались количество и состав жидкой фазы при введении различных вредных примесей, а также при изменении температуры и давления (без учета поверхностного натяжения). Затем исследовались поглощающие способности капель разного радиуса и равновесные концентрации ионов в них. Даются оценки влияния начальных концентраций окислов серы и азота на увеличение общего количества раствора, имитирующего жидкофазный аэрозоль.

Как известно, антропогенное воздействие ведет к изменению состава, количества и размеров ядер конденсации (ЯК), что оказывает влияние на повторяемость и микрофизические характеристики дымок, туманов и осадков в городах. Обводнение ЯК в атмосфере начинается уже при относительной влажности около 30%, а формирование дымки – при 80% [1].

Описание сложных процессов в атмосфере, включающих фазовые переходы и химические взаимодействия, для которых могут быть детально не изучены механизмы реакций, выполняется с помощью термодинамических моделей. Безусловным преимуществом такого подхода является, практически, полное отсутствие ограничений на список веществ, принимаемых в рассмотрение. В отличие от методов химической кинетики, традиционно используемых при моделировании превращений веществ в загрязненной атмосфере, при термодинамической постановке не требуется информации о конкретном механизме реакций, их скоростях и промежуточных продуктах.

В [2] описана термодинамическая модель экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), которая позволяет исследовать не только состояние конечного равновесия системы, но и ряд промежуточных (неполных) равновесий, в которые попадает система при релаксации к состоянию конечного равновесия:

найти \max

$$F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{j \in J^{\text{ext}}} c_j x_j / \sum_{j \in J^0} g_j y_j \quad (1)$$

при условиях

$$\sum_{j=1}^l m_j y_j = 1, \quad (2)$$

$$A\mathbf{x} = \mathbf{b}(\mathbf{y}), \quad (3)$$

$$A\mathbf{y} = \mathbf{b}(\mathbf{y}), \quad (4)$$

$$\alpha_k \sum_{j \in J_k} y_j \leq \mathbf{y}_k \leq \beta_k \sum_{j \in J_k} y_j, \quad k \in K, \quad (5)$$

$$D_t(\mathbf{y}) = \{x: G(x^{\text{eq}}) \leq G(x) \leq G(\mathbf{y}); G(x') \geq G(x'')\}, \quad (6)$$

$$G(\mathbf{x}) = \sum_{j \in J} G_j x_j, \quad (7)$$

$$G_j = f_j(\mathbf{x}), \quad (8)$$

$$x_j \geq 0, \quad y_j \geq 0, \quad (9)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)^T$ – вектор количества молей компонентов реакционной смеси; $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_l)^T$ – вектор количества молей исходных реагентов, $\mathbf{y} \subset \mathbf{x}$; J^{ext} – множество компонентов, экстремальную концентрацию смеси которых нужно определить; c_j – коэффициент, ранжирующий вредность (или другое свойство) j -го компонента вектора x , $c \geq 0$; J^0 – множество исходных компонентов, которые воздействуют на загрязнение атмосферы; g_j – коэффициент, ранжирующий влияние j -го компонента на процессы в атмосфере, $g_j \geq 0$; \mathbf{m} – мольная масса; \mathbf{A} – $m \times n$ -матрица содержаний элементов в компонентах системы; α и β – коэффициенты; k – индекс неравенства (равенства); K – множество исходных реагентов, на количества которых накладываются ограничения; J_k – множество исходных реагентов, учитываемых в k -м ограничении; $D_t(\mathbf{y})$ – множество (область) термодинамической доступности из исходного состояния; G и G_j – свободная энергия Гиббса соответственно системы и моля ее j -го компонента; x^{eq} – точка глобального (конечного) равновесия системы; \mathbf{x}' и \mathbf{x}'' – точки, расположенные на термодинамически допустимых траекториях в пространстве составов, причем \mathbf{x}' по ходу движения системы располагается раньше, чем \mathbf{x}'' ; J – множество компонентов, принимаемых в расчет. Вычисление

мольной свободной энергии $G(\mathbf{x})$ осуществляется по-разному для следующих фаз: газа, чистых конденсированных веществ, идеального раствора, реального раствора, поверхностного газа, мелкодисперсной фазы [2].

Как известно, капли воды в атмосфере никогда не представляют собой чистое вещество, так как обводнение твердых частиц ЯК требует гораздо меньших затрат энергии, чем формирование зародышей чистой жидкой воды. Поэтому в качестве следующего шага в исходный состав для термодинамического описания этих процессов были включены разбавленные растворы электролитов. Реализованная версия МЭПС в настоящее время позволяет моделировать растворы сильных электролитов на основе статистической теории Дебая–Хюккеля. Энергию Гиббса одного моля j -го компонента раствора можно представить в виде

$$G_j = G_j^0 + RT \ln \frac{x_j}{\sigma_s} + RT \ln \gamma_j, \quad (10)$$

где σ_s – общее число молей растворителя и растворенных веществ; γ_j – рациональный (отнесенный к мольной доле) коэффициент активности j -го компонента; G_j^0 – стандартная энергия Гиббса j -го компонента; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Значения γ_j находятся из следующих уравнений:

$$\lg \gamma_{\pm j} = - \frac{\phi |Z_{1j} Z_{2j}| I(x_e)^{0,5}}{1 + I(x_e)^{0,5}} + \Psi(x_e), \quad (11)$$

$$\phi = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon^{1,5} T^{1,5}), \quad (12)$$

$$I \approx \frac{27,778}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \sum_{j \in J_{\pm}} (Z_{1j}^2 \nu_{1j} + Z_{2j}^2 \nu_{2j}), \quad (13)$$

где $\Psi = 0,1 |Z_{1j} Z_{2j}|$; $\gamma_{\pm j}^{\nu_j} = \gamma_{+j}^{\nu_{1j}} \gamma_{-j}^{\nu_{2j}}$, $\nu_j = \nu_{1j} + \nu_{2j}$, ν_{1j} и ν_{2j} – стехиометрические коэффициенты катиона и аниона в реакции диссоциации j -го электролита; ϕ и Ψ – коэффициенты; Z_{1j} и Z_{2j} – заряды соответственно катиона и аниона, на которые диссоциирует j -й электролит; I – ионная сила раствора; x_e – вектор количеств молей электролитов; ϵ – диэлектрическая проницаемость воды; J_{\pm} – множество пар ионов в растворе.

С помощью такого подхода оценивались влияние изменения состава газовой фазы на ионный состав зародышевых капель и давление насыщения водяного пара над каплями разного состава (табл. 1).

Для получения количественных оценок влияния загрязнения атмосферы на процессы конденсации с помощью равновесной модели растворов были сделаны следующие предположения, общепринятые в микрофизике облаков:

- гетерогенная система, включающая газообразную и жидкую фазу, находится в равновесии;
- жидкая фаза представляет собой ненасыщенный раствор электролитов, содержащий сульфаты, нитраты, хлориды и гидрокарбонаты.

Кроме того, на первом этапе предполагалось, что рассматривается плоская бесконечная поверхность жидкой фазы (система гетерогенная, но пространственно однородная).

Таблица 1

Пример расчета жидкой фазы в атмосфере ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$)

Вещество	G_j , Дж/моль	y , моль/кг	x^{eq} , моль/кг
<i>Газовая фаза</i>			
HNO ₃	-213410	$5,11 \cdot 10^{-8}$	$7,22 \cdot 10^{-12}$
O ₃	70613,5	$1,42 \cdot 10^{-6}$	0,0
O ₂	-61110	7,18	7,16
NO ₂	-37345,4	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-11}$
NO	28486,8	$6,06 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-10}$
N ₂ O ₅	-92682	$2,91 \cdot 10^{-10}$	0,0
CO	-169407	$7,11 \cdot 10^{-6}$	0,0
H ₂	-38904,9	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,0
N ₂	-57071,6	26,7	26,7
H ₂ O	-298051	1,03	1,04
CH ₄	-130107	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-17}$
CO ₂	-457182	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₄	-12921,6	$1,74 \cdot 10^{-9}$	0,0
C ₃ H ₆	-59130,2	$1,87 \cdot 10^{-9}$	0,0
SO ₂	-370743	$6,55 \cdot 10^{-7}$	$4,64 \cdot 10^{-12}$
CH ₃ Cl	-151824	$3,50 \cdot 10^{-7}$	0,0
HCl	-147978	0,0	$2,05 \cdot 10^{-8}$
<i>Раствор</i>			
L:H ₂ O	-306714	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$
H ⁺ NO ₃ ⁻	-243873	$3,50 \cdot 10^{-14}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
H ⁺ HCO ₃ ⁻	-713359	$3,50 \cdot 10^{-14}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$
2H ⁺ SO ₄ ²⁻	-1800384	$3,50 \cdot 10^{-14}$	$6,55 \cdot 10^{-7}$
H ⁺ Cl ⁻	-177537	$3,50 \cdot 10^{-14}$	$3,30 \cdot 10^{-7}$

При влажности воздуха 100% капли тумана (облака) уже являются очень разбавленными растворами [3]. Так, в нашем примере при исходном содержании SO₂ в атмосфере порядка 1 ПДК в равновесии был получен 0,001 моляльный раствор H₂SO₄, т.е. влияние раствора на давление насыщения практически отсутствовало. Однако известно, что обводнение ЯК в атмосфере происходит при относительной влажности около 80% и менее. Зародышевые капли и капли дымки, образующиеся при влажности менее 100%, представляют собой раствор, концентрация которого составляет 10–20% и более. Таким образом, использование термодинамической модели позволяет исследовать влияние состава зародышевой капли на процессы в некоей ее окрестности.

Была проведена серия расчетов, в которых при постоянных параметрах ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1,0 \text{ атм}$ и влажность около 30%) в исходном списке менялось содержание оксидов серы приблизительно от 0,2 до 20 ПДК ($с 1,19 \cdot 10^{-7}$ до $1,19 \cdot 10^{-5}$ моль/кг). Исследовалось состояние конечного равновесия. При этом равновесная концентрация H₂SO₄ в растворе практически не менялась и составляла около 8%, но общее количество раствора в системе увеличилось на два

порядка. Следовательно, загрязнение атмосферы оксидами серы будет способствовать увеличению образования жидкой фазы в виде капель дымки, дождя и тумана и уменьшению SO_2 в газовой фазе. Этот вывод согласуется с известными данными измерений и служит качественным обоснованием корректности модели [4].

Равновесный состав раствора, имитирующего капли дымки или тумана, в основном соответствует данным измерений и вычислений других авторов (табл. 2) [3].

Таблица 2

Сопоставление расчетного (равновесного) состава раствора с опубликованными данными наблюдений состава осадков

	NO_3^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
	мг/л				%			
1	2,65	0,4	6,5	1,3	24,4	4,0	60,1	11,6
2	1,7	1,5	7,4	2,4	13,1	11,5	56,9	18,5
3	0,5	3,0	3,0	2,0	5,9	35,3	35,3	23,5
4	1,8	7,7	10,5	2,5	8	34,2	46,7	11,1
5	1,8	2,4	4,1	1,3	19,1	25,1	42,8	13,1

Примечания: 1 – результаты расчетов, 2 – Прибалтика, Ленинградская обл., 3 – Красноярский край, 4 – промышленные районы США, 5 – осредненные данные [3].

Результаты последующих расчетов показали, что на концентрацию раствора в состоянии равновесия влияет количество газообразных загрязнителей, заданное в исходной системе, а также количество жидкой воды в системе, которое определяется относительной влажностью воздуха (рис. 1). Здесь кривые

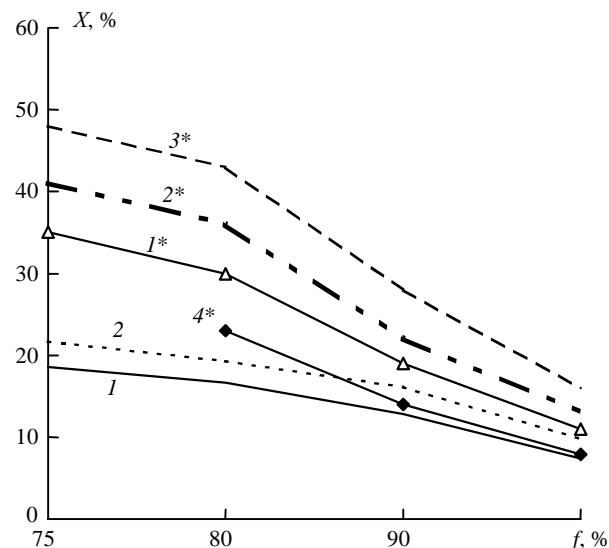


Рис. 1. Изменение концентрации растворов при увеличении относительной влажности ($T = 25^\circ\text{C}$) (1, 2 – результаты расчетов, 1*–4* – литературные данные [3])

1 и 2 – результаты термодинамического моделирования при различных начальных составах (0,5 ПДК NO_2 и 5 ПДК NO_2 в газовой фазе), кривые 1*, 2*, 3*, 4* получены с помощью эмпирической формулы

$$X^{-1} = 0,01(1 - \Phi M_w / M \ln f), \quad (14)$$

где X – концентрация раствора, %; Φ – практический осмотический коэффициент сложного ионного раствора, определяемый эмпирически; M и M_w – молярная масса компонентов раствора (средняя) и воды; f – относительная влажность воздуха. Кривые 1*–4* отличаются значениями M , т.е. соотношением компонентов раствора.

Следующим шагом в моделировании жидкофазных процессов в загрязненной атмосфере можно считать описание сил поверхностного натяжения, т.е. переход от рассмотрения процессов над плоской поверхностью чистой воды к анализу образования капель с конечным радиусом r . Как известно, давление насыщения над каплей возрастает по сравнению с давлением над плоской поверхностью жидкости, причем изменение химического потенциала в зависимости от радиуса капли определяется силой поверхностного натяжения данного вещества (σ):

$$\Delta G = 2\sigma v / r, \quad (15)$$

где v – модульный объем воды; r – радиус капли.

Серия контрольных расчетов для чистой воды позволяет говорить о хорошем ($\pm 0,015$ г/кг) согласовании результатов с известным уравнением Кельвина:

$$P_r = P_\infty \exp(2\sigma v / rRT). \quad (16)$$

Зависимость концентрации раствора от радиуса капли представлена на рис. 2. Очевидно, что влияние

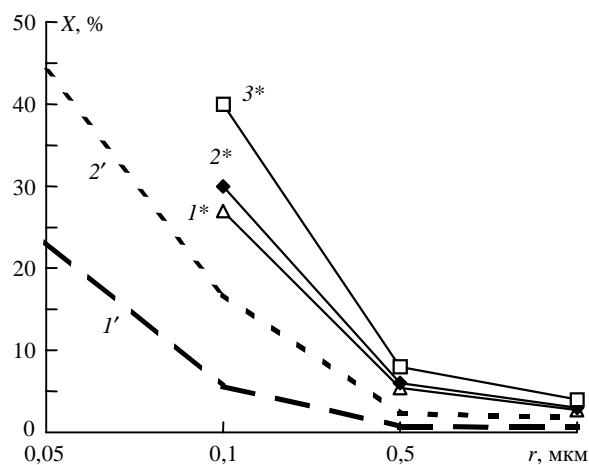


Рис. 2. Концентрация раствора (X) в каплях различных радиусов: кривые 1*, 2*, 3* – литературные данные [3]; 1' и 2' – результаты расчетов

состава зародыша преобладает при $r > 0,5$ мкм, а для высокодисперсных частиц начинает преобладать влияние радиуса. Следует пояснить, что кривые 1*, 2*, 3* – результаты расчетов по формуле

$$X^{-1} = 9,1 \cdot 10^4 \frac{\Phi M_w}{M} r \quad (17)$$

при варьировании состава раствора; 1' и 2' – термодинамические расчеты для различных начальных составов (0,5 ПДК NO_2 и 5 ПДК NO_2 в газовой фазе).

Следует еще раз подчеркнуть, что термодинамическое моделирование, в отличие от других методов, позволяет менять в широких пределах состав газообразных загрязнителей и компонентов раствора электролитов. Таким образом, становится осуществимым исследование влияния начальной концентрации газообразных загрязнителей на состав раствора, а также поглощающие способности капель разного радиуса. Следовательно, термодинамическое моделирование позволяет имитировать механизмы перераспределения загрязняющих веществ между фазами и получать реальные оценки влияния таких метеоусловий, как влажность воздуха, наличие капель дымки и тумана на состав и концентрацию вторичных загрязнителей.

E.V. Kuchmenko, A.V. Keiko, E.V. Molozhnikova. **Thermodynamic modeling of the atmospheric liquid-phase aerosol.**

The NO_x thermodynamic model of extreme intermediate states is used to describe formation of liquid-phase aerosol in the polluted atmosphere. Fog droplets in the model are represented by a diluted electrolyte solution, using Debye-Hueckel statistical theory. At the first stage the amount and composition of liquid phase were calculated disregarding surface tension and with variation of the amount of harmful admixtures, temperature, and pressure. Then equilibrium ion concentrations and the absorbability of droplets of different radius were studied. The influence of SO_2 and NO_x initial concentrations on the total amount of the solution simulating liquid-phase aerosol under the atmospheric conditions is estimated.

1. Зуев В.Е., Ивлев Л.С., Кондратьев К.Я. Новые результаты исследований атмосферного аэрозоля // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1973. Т. 9. № 4. С. 371–385.
2. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995. 233 с.
3. Лактионов Л.Г. Равновесная гетерогенная конденсация. Л.: Гидрометеониздат, 1988. 160 с.
4. Морачевский В.Г., Головина Е.Г., Цветкова А.В. Роль атмосферных загрязнений в образовании туманов города и формировании нижней границы облаков // Параметризация некоторых видов непреднамеренного и направленного воздействия на атмосферу. Л.: Изд-во ЛГМИ, 1984. С. 35–43.