

Г.И. Горчаков, Е.Г. Семутникова

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ВОДНО-РАСТВОРИМОГО АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ

Получено уравнение кинетики водно-растворимого аэрозоля для функции распределения частиц по размерам с учетом процессов превращения газ-частица, включая процесс конденсации водяного пара. Показано, что при стационарных условиях в атмосфере могут формироваться благодаря процессам превращения газ-частица обратнотепенные распределения частиц по размерам. Анализ изменчивости микрофизических параметров приземного аэрозоля позволил установить ведущий механизм роста частиц влажной атмосферной дымки.

Эффективность исследования атмосферного аэрозоля оптическими методами [1, 2] позволила выявить влияние процессов внутриатмосферной трансформации [3] на изменчивость его микрофизических характеристик [1]. Однако для интерпретации наблюдаемых закономерностей необходимо было разработать основы кинетики (динамики) водно-растворимого атмосферного аэрозоля или влажных атмосферных дымок. Важным шагом на пути к построению кинетики жидкокапельного аэрозоля было детальное изучение зависимостей от относительной влажности воздуха [4, 5] оптических и микрофизических характеристик аэрозоля.

Изменения во времени и пространстве микро-структуры аэрозоля с определенными свойствами (размер частиц, фазовое состояние, химический состав) описываются уравнения для концентрации $C = C(x, y, z, t)$, где x, y, z – декартовы координаты и t – время [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{tr} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{mix} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{rem} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{cg} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{gpc}, \quad (1)$$

слагаемые в правой части которого характеризуют процессы переноса (tr) [6], перемешивания (mix) [7] и удаления (rem) частиц из атмосферы, а также внутриатмосферную трансформацию аэрозоля, а именно коагуляцию (cg) [8] и процессы превращения газ-частица (gpc). При решении частных задач кинетики (или динамики) дисперсных сред и в том числе атмосферного аэрозоля в правой части (1) ограничиваются отдельными слагаемыми или группами двух-трех слагаемых [7, 8]. Пример детального анализа и решения трехмерной нестационарной задачи можно найти в работе А.Е. Алояна с соавторами [9].

При выводе уравнения кинетики дисперсных сред с непрерывной функцией распределения, в отличие от дискретных дисперсных систем и газов, необходимо иметь в виду, что концентрация частиц аэрозоля с заданными размерами (a и v – радиус и объем частицы) $C = C(a) = \Delta N(a) = g(a) \Delta a = n(v) \Delta v$ определяется произведением функции распределения частиц по разме-

рам $g(a)$ или по объемам частиц $n(v)$ на ширину диапазона размеров частиц Δa (или соответственно объемов Δv), которая может изменяться наряду с $g(a)$ в процессе трансформации аэрозоля. Поэтому в общем случае вместе с уравнением (1) необходимо решать уравнение для функции $\psi(a)$, которая пропорциональна ширине интервала $\Delta a(a) = m\psi(a)$, где m – коэффициент пропорциональности.

Если функция $\psi(a)$ не зависит от времени, то

$$\frac{d[\psi(a) g(a)]}{dt} = \psi(a) \left[\frac{\partial g(a)}{\partial t} + \nabla \mathbf{u} g(a) \right],$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, y, z, t)$ – скорость воздушного потока. В этом случае уравнение кинетики аэрозоля для функции распределения $g(a)$ с учетом процессов переноса, перемешивания, удаления частиц на подстилающую поверхность [3], коагуляции и процессов превращения газ-частица имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(a)}{\partial t} + \nabla \mathbf{u} g(a) = & \nabla D \nabla g(a) - \nabla \mathbf{w}_{dep} g(a) + B(a) + \\ & + \frac{1}{2} \int_0^a K(a', a'') g(a') g(a'') da' - \int_0^\infty K(a, a') g(a) g(a') da' + \\ & + \left[\frac{\partial g(a)}{\partial t} \right]_{gpc}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $B(a) = B(a, x, y, z, t)$ – мощность источников частиц аэрозоля (в (2) в отличие от (1) учитывается не только перенос частиц через границу, но и появление новых частиц в объеме, в том числе за счет процесса нуклеации). Скорость изменения $g(a)$ за счет процессов превращения газ-частица определяется соотношением

$$\left[\frac{\partial g(a)}{\partial t} \right]_{gpc} = - \frac{1}{\psi(a)} \frac{d[\psi(a) g(a)]}{da} \frac{da}{dt}.$$

Очевидно, что $a'' = ((a)^3 - (a')^3)^{1/3}$. Здесь D – коэффициент диффузии; \mathbf{w}_{dep} – скорость осаждения частиц и K – так называемая константа коагуляции [3].

В монорезервуарных моделях (например, модели однослойной атмосферы) часто используется соотношение типа

$$\left[\frac{\partial g(a)}{\partial t} \right]_{dep} = -k(a) g(a),$$

где функция $k(a)$ определяет скорость удаления частиц из резервуара.

В частных случаях скорости изменения объема и радиуса частицы, обусловленные процессами превращения газ-частица [3, 10], представимы в следующем виде (без учета эффекта Кельвина [3, 11]):

$$\frac{dv}{dt} = A_\beta a^\beta \text{ и } \frac{da}{dt} = A_\beta^* a^\alpha, \quad (3)$$

где $\alpha = \beta - 2$, параметр β не зависит от размера частицы в широком диапазоне его изменения, а величины A_β и A_β^* зависят от молекулярных параметров [3].

Следует отметить, что в случаях $\beta = 1$ и $\beta = 2$ при увеличении размеров частиц уменьшается относительная ширина распределения частиц по размерам.

Законы роста (3) применимы в условиях сухой атмосферы (относительная влажность воздуха $r = 0$), т.е. для $a_{dry}(t)$ и $v_{dry}(t)$. При малых числах Кнудсена (отношение длины свободного пробега молекул к радиусу частицы) $\beta = 1$, и поэтому скорость роста размера частицы уменьшается при его увеличении, а при больших числах Кнудсена ($\beta = 2$) она не зависит от размера частицы. Для случая гетерогенной конденсации целесообразно использовать более общее выражение для закона роста частиц [11], применимое как при малых, так и больших числах Кнудсена.

В условиях влажной атмосферы скорость роста объема частицы, состоящей из растворимых в воде веществ, за счет накопления вещества сухой основы увеличивается благодаря тому, что объем капли раствора существенно больше объема сухой частицы. При этом следует учитывать, что в соответствии с условиями термодинамического равновесия одновременно с конденсирующимся веществом сухой основы на частицу осаждаются и соответствующее количество водяного пара.

Поэтому закон роста для радиуса частицы (капли) в условиях влажной атмосферы запишем в следующем виде:

$$da_{wet}/(dt) = \zeta_v(r) A_\beta^* a_{wet}^\alpha, \quad (4)$$

где $\zeta_v(r)$ – зависимость объема частицы от относительной влажности воздуха. Исследование [12] зависимостей от относительной влажности воздуха компонент матрицы рассеяния света [13] показало, что в широком диапазоне изменения r , примерно от 0,3 до 0,95, можно пользоваться обратностепенными эмпирическими функциями пересыщения $1 - r$ [14]:

$$\zeta_v(r) = (1 - r)^{-\lambda_v} = \zeta_a^3 = (1 - r)^{-3\lambda_a}. \quad (5)$$

Отметим, что значение $\beta = 3$ ($\alpha = 1$) соответствует росту частиц, обусловленному химическими реакциями внутри капли (частицы аэрозоля).

Рассмотрим стационарную задачу роста частиц для субмикронного диапазона размеров, когда можно считать, что $k(a) = \text{const} = k$. Без учета процессов коагуляции, переноса и перемешивания для монорезервуарной модели имеем уравнение

$$\frac{1}{\psi(a)} \frac{d[\psi(a) g(a)]}{da} \frac{da}{dt} = -kg(a).$$

Очевидно, что при $\beta = 2$ радиус частицы $a(t)$ является линейной функцией времени и, следовательно, ширина элементарного интервала Δa остается неизменной, что приводит к существенному упрощению кинетического уравнения.

Можно сказать, что в случае объемного роста частиц ($\beta = 3$), когда в атмосферу при $r = r_0$ поступают сухие частицы радиусом a_0^* , превращающиеся сразу в капли радиусом $a_0(r_0) = \zeta_a(r_0)a_0^*$ (модель с непрерывным источником), стационарная функция распределения оказывается обратностепенной (модель кинетически равновесной дымки):

$$g(a) = g_0(a/a_0)^{-(1 + k/\zeta_0 A_\beta^*)}. \quad (6)$$

Обратностепенные распределения для атмосферного аэрозоля наблюдались давно [15] и ранее интерпретировались как следствие процесса коагуляционной трансформации аэрозоля. Распределение (6) указывает на то, что при формировании влажных атмосферных дымок существенную роль играет процесс роста частиц за счет химических реакций, протекающих внутри частиц водно-растворимого субмикронного аэрозоля. Необходимо подчеркнуть, что форма стационарного распределения определяется отношением параметров, характеризующих скорость удаления частиц из атмосферы и скорость роста размеров частиц. Для определения абсолютных скоростей роста и удаления частиц из атмосферы необходима дополнительная информация.

L , км	a^* , мкм	N , см ⁻³	v	$V \cdot 10^{12}$	$V_{dry} \cdot 10^{12}$
5	0,079	8800	0,7	165	48
10	0,061	9100	0,7	80	33
20	0,048	10200	0,7	44	23

Однопараметрическая микрофизическая модель приземного аэрозоля [1], основанная на обобщении статистических закономерностей изменчивости матрицы рассеяния света [1] и определении параметров микроструктуры и оптических констант аэрозоля как функции входного параметра модели (коэффициента рассеяния или метеорологической дальности видимости L), позволяет уточнить особенности формирования типичных влажных атмосферных дымок. В таблице для трех значений L приведены соответствующие значения фактора заполнения V (объем аэ-

розоля на единицу объема воздуха), фактора заполнения для сухой основы аэрозоля V_{dry} и условных средних значений относительной влажности воздуха r , а также параметров микроструктуры a^* , N и v аппроксимирующего логнормального распределения

$$g(a, L) = \frac{N(L)}{\sqrt{2\pi} v(L)a} \exp \left\{ -\frac{\ln^2 \frac{a}{a^*(L)}}{2v^2(L)} \right\}. \quad (7)$$

Отметим, что в диапазоне изменений L от 2 до 50 км параметр конденсационной активности аэрозоля согласно данным таблицы $\chi_v \cong 0,58$. В диапазоне изменения L от 20 до 5 км форма распределения остается неизменной, а интегральная концентрация частиц уменьшается примерно на 10%.

Поскольку в приземном слое атмосферы периоды времени с повышенными значениями относительной влажности воздуха ($r \geq 0,6$), как правило, ограничены, можно предположить, что до этого периода в приземном или пограничном слое атмосферы при $r \leq 0,4 \div 0,5$ формируется мелкодисперсная дымка, микроструктура которой удовлетворительно аппроксимируется логнормальным распределением с параметрами $v \cong 0,7$ и медианным радиусом $a^* \leq 0,03 \div 0,04$ мкм. Далее при увеличении относительной влажности воздуха частицы дымки растут так, что отношение $a(r)/a_0(r_0)$ не зависит от начального размера частицы. Наряду с ростом a^* и V при увеличении r происходит накопление массы сухой основы частиц, что проявляется, в частности, в увеличении фактора заполнения $V_{dry}(r \geq 0,4)$.

Для оценки зависимости $V_{dry}(r)$ в диапазоне изменения r от 0,45 до 0,95 можно воспользоваться эмпирическим соотношением, полученным по данным нашей работы [1] (частично приведены в таблице):

$$V_{dry}(r) = V_0 \exp(3,25 r). \quad (8)$$

Таким образом, микрофизическая модель [1] также свидетельствует о том, что для влажной дымки при повышенных значениях относительной влажности определяющим является механизм объемного роста частиц, т.е. роста за счет химических реакций, протекающих внутри жидкокапельной частицы. Очевидно, что процессы конденсации водяного пара и аккумуляции растворимого вещества сухой основы частиц взаимно усиливают друг друга. В этих условиях уже нельзя говорить о равновесном размере частиц при фиксированном значении $r = r_0$ и равновеснорастворимой дымке [14]. Реальные атмосферные дымки в общем случае являются кинетически неравновесными, т.е. нестационарными.

Если при относительной влажности воздуха r_0 частица имеет объем $v_0(r)$, то при быстром увеличении r от r_0 до r_1 ее объем возрастает до $v_1(r_1)$ за счет увеличения параметра ζ_v от $\zeta_v(r_0)$ до $\zeta_v(r_1)$ (модель с импульсным источником). Далее при фиксирован-

ном значении $r = r_1$ и $A_3 = \text{const}$ объем частицы растет по закону

$$\frac{v(t)}{v_1} = \exp [A_3 \zeta_v(r_1)t]. \quad (9)$$

Период удвоения объема частицы

$$\tau_2 = \ln 2 / A_3 \zeta_v(r_1) \quad (10)$$

определяется константой скорости роста A_3 . Условные средние значения $a^*(r)$, $V(r)$ и $V_{dry}(r)$ или согласно [1] $a^*(L)$, $V(L)$ и $V_{dry}(L)$ определяются средним временем жизни влажной дымки \overline{T} .

Среднее время жизни влажной дымки в приземном слое атмосферы можно оценить, если предположить, что \overline{T} не зависит от r или L и что уменьшение средней концентрации N (см. таблицу) с ростом r определяется процессом коагуляции частиц. Это изменение можно оценить из соотношения

$$\frac{\Delta N}{N} = -\overline{K} N \overline{T}, \quad (11)$$

где \overline{K} – эффективная константа коагуляции [3].

Принимая значение $\overline{K} = 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ [16], получим $\overline{T} \cong 10^4 \text{ с}$. Отсюда следует, что по порядку величины $A_3 = 1 \text{ ч}^{-1}$ и $\tau_2 = 10^4 \text{ с}$.

Атмосферный аэрозоль далеко не всегда можно считать однородным или однокомпонентным. Так, например, для промышленных регионов часто используется модель трехкомпонентного аэрозоля, включая водно-растворимую, полевую и сажевую компоненты аэрозоля. Очевидно, что в случае многокомпонентного аэрозоля вместо кинетического уравнения (2) приходится рассматривать систему кинетических уравнений.

Благодаря межкомпонентной коагуляции формируется несколько фракций смешанного аэрозоля. Это означает, что вышеуказанные уравнения взаимосвязаны и их нельзя рассматривать независимо друг от друга. Все смешанные фракции будут в той или иной степени водно-растворимые, и поэтому проблема кинетики водно-растворимого аэрозоля является ключевой в случае земной атмосферы. Конечно, законы роста частиц для каждой из смешанных фракций будут заметно различаться.

Основные результаты работы

1. Выведено уравнение кинетики водно-растворимого аэрозоля для функции распределения частиц по размерам.

2. Показано, что благодаря процессам превращения газ-частица в атмосфере при стационарных условиях могут формироваться обратностепенные распределения частиц по размерам.

3. Анализ трансформации микрофизических параметров приземного аэрозоля показал, что определяющим процессом превращения газ-частица в кинетике влажной дымки является процесс объемного роста частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 96-05-66170.

1. Горчаков Г.И., Емиленко А.С., Свириденков М.А. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1981. Т. 17. № 3. С. 319–322.
2. Веретенников В.В., Кабанов М.В., Панченко М.В. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1986. Т. 22. № 10. С. 1042–1049.
3. Friedlander S.K. Smoke, dust and haze. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1977. 317 p.
4. Горчаков Г.И., Емиленко А.С., Сидоров В.Н. // Комплексный советско-американский эксперимент по исследованию фоновозного аэрозоля. Л.: Гидрометеоздат, 1986. С. 53–61.
5. Панченко М.В., Тумаков А.Г. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 7. С. 886–894.
6. Марчук Г.И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 320 с.

7. Берлянд М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 448 с.
8. Смолюховский М. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов // Коагуляция коллоидов. М.: ОНТИ, 1936. С. 7–39.
9. Aloyun A.E., Lushnikov A.A., Makarenko S.V., Marchuk G.I., Zagainov V.A. // Russ. J. Numer. Anal. Math. Modelling. 1993. V. 8. N 1. P. 17–30.
10. Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. New York: John Wiley, 1986. 670 p.
11. Сайнфилд Д.Х., Бассет М. // Гетерогенная химия атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. С. 20–32.
12. Горчаков Г.И., Сидоров В.Н., Свириденков М.А. О конденсационной активности фоновозного аэрозоля // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1982. Т. 18. № 9. С. 997–1001.
13. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: ИЛ, 1961. 536 с.
14. Hanel G. // Advances in Geophys. 1976. V. 19. P. 73–188.
15. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 423 с.
16. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с.

Институт физики атмосферы РАН,
Москва

Поступила в редакцию
4 февраля 1998 г.

G.I. Gorchakov, E.G. Semoutnikova. Atmospheric Watersoluble Aerosol Kinetics.

The equation of the watersoluble aerosol kinetics for the size distribution function is received taking into consideration gas-particle conversion processes and water vapor condensation process. It is shown that the inverse power size distributions can arise in a steady state atmosphere. Variability of the surface layer aerosol parameters is considered. The main growth mechanism of the atmospheric haze particles is established.