

Б.М. Каганович, Е.В. Кучменко, Е.В. Моложникова

Термодинамическое моделирование антропогенного влияния на химический состав осадков

Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

Рассматривается новый подход к изучению процессов конденсации в загрязненной атмосфере, основанный на применении термодинамических моделей. Термодинамические модели экстремальных промежуточных состояний позволяют анализировать состояния системы при ее релаксации к конечному равновесию. Капли дождя в модели представлены в виде разбавленного раствора сильных электролитов на основе статистической теории Дебая–Хюккеля.

Рассматриваются используемые в модели способы описания поверхностных эффектов. Результаты математического моделирования сопоставляются со статистическим анализом данных наблюдений за составом осадков в различных пунктах Восточной Сибири. Приведены теоретические и экспериментальные оценки зависимости ионного состава капель в атмосфере от концентрации газообразных загрязнителей и состава ядер конденсации (ЯК).

Атмосфера представляет собой открытую, гетерогенную систему, обменивающуюся веществом и энергией с неравновесным окружением.

Среди специалистов широко распространено мнение, что термодинамика принципиально неприменима в химии атмосферы. Действительно, традиционные методы поиска конечных равновесий не позволяют определять результаты

атмосферных процессов, поскольку при низких температурах химические реакции протекают чрезвычайно медленно.

Практически равными нулю в состоянии конечного равновесия оказываются концентрации основных загрязнителей атмосферы. Из табл. 1 видно, что реально наблюдаемые опасные содержания этих веществ в воздухе соответствуют промежуточным частичным равновесиям.

Таблица 1

Равновесные и экстремальные концентрации в атмосфере некоторых загрязнителей
($T = 298$, $P = 1000$ гПа)

Вещество		Энергия Гиббса, Дж/моль	Состояние, моль/кг		
Название	Формула		начальное	равновесное	экстремальное
Азот	N ₂	-57072	26,79	26,79	–
Кислород	O ₂	-61110	7,19	7,18	–
Водяной пар	H ₂ O	-298051	1,04	1,05	1,05
Углекислый газ	CO ₂	-457182	1,20·10 ⁻²	1,79·10 ⁻²	1,79·10 ⁻²
Метан	CH ₄	-130107	5,83·10 ⁻³	0,00	–
Угарный газ	CO	-169407	7,00·10 ⁻⁶	0,00	–
Водород	H ₂	-38905	1,92·10 ⁻⁵	0,00	–
Озон	O ₃	70613	1,39·10 ⁻⁶	0,00	–
Оксид серы	SO ₂	-370743	6,42·10 ⁻⁷	0,00	7,00·10 ⁻⁷
Серная кислота	H ₂ SO ₄	-821886	0,00	7,00·10 ⁻⁷	7,00·10 ⁻⁷
Азотная кислота	HNO ₃	-213410	5,01·10 ⁻⁸	5,73·10 ⁻⁸	1,38·10 ⁻¹
Оксиды азота	NO	28487	5,90·10 ⁻¹²	6,17·10 ⁻¹⁵	6,55·10 ⁻²
	NO ₂	-37345	4,19·10 ⁻⁹	4,27·10 ⁻⁹	1,18·10 ⁻¹
Хлор	Cl ₂	-66450	0,00	6,44·10 ⁻⁷	–
Хлороводород	HCl	-147978	1,17·10 ⁻⁸	3,02·10 ⁻⁷	1,59·10 ⁻⁶
Трихлорэтан	C ₂ H ₃ Cl ₃	-240257	3,43·10 ⁻⁷	0,00	5,30·10 ⁻⁷
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	CH ₃ COONO ₂	-220359	0,00	0,00	3,98·10 ⁻³
Углеводороды	C ₂ H ₄	-12922	1,70·10 ⁻⁹	0,00	–
	C ₃ H ₆	-59130	1,84·10 ⁻⁹	0,00	–
Бенз[а]пирен	C ₂₀ H ₁₂	245377	0,00	0,00	4,65·10 ⁻⁴

Термодинамические модели атмосферы

Математическая формулировка задачи поиска промежуточных равновесий, удовлетворяющих определенным условиям, представляет одну из модификаций общей модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС) [1, 2].

В рамках излагаемого научного направления до настоящего времени рассматривалось несколько взаимосвязанных задач термодинамики атмосферы: оценка влияния первичных загрязнителей на концентрации вторичных, процессы конденсации и формирования осадков и другие [1].

Практическая значимость задачи поиска равновесной концентрации водяного пара определяется тем, что без ее решения нельзя выяснять условия образования в атмосфере туманов и смогов, происхождения кислотных дождей [3, 4]. Многие вредные вещества образуются именно в водных растворах – на поверхности аэрозолей, в капельках дождя, дымки и тумана [5, 6]. В настоящее время в лаборатории термодинамики ИСЭМ СО РАН разрабатываются следующие постепенно усложняющиеся модели: 1) конденсации водяного пара над плоской поверхностью жидкой фазы; 2) образования шарообразных капель с учетом сил поверхностного натяжения (α); 3) образования капель, обладающих электрическим зарядом и испытывающих поверхностное натяжение и 4) растворения в электрически заряженных и подверженных действию α каплях вредных веществ.

Первая простейшая модель представляет собой традиционный блок конечного равновесия (МЭПС) [1].

Найти

$$\min \left[G = \sum_{j \in J_g} \left(G_j^0 + RT \ln \frac{x_j}{\delta} \right) x_j + \sum_{j \in J_c} G_j^0 x_j \right] \quad (1)$$

при условиях

$$Ax = b, \quad (2)$$

$$x_j \geq 0, \quad (3)$$

где G и G_j^0 – энергия системы Гиббса и стандартная энергия Гиббса моля j -го компонента соответственно; J_g и J_c – множества индексов компонентов газообразной и конденсированной фаз; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; x – вектор количеств молей компонентов реакционной смеси; δ – суммарное количество молей в газовой фазе; A – $m \times n$ – матрица содержания элементов в компонентах системы; m – число материальных балансов; b – вектор количеств молей элементов.

Для усложнения модели надо дать описания составляющих энергии Гиббса, определяемых поверхностным натяжением и электрическими зарядами капель. Соответственно необходимо, во-первых, рассмотреть условия равновесия капли и окружающего ее пара:

$$\min \left[\Delta G_{dr} = \alpha 4\pi r^2 - \left(\frac{4}{3} \pi r^3 / V_c \right) (G_g - G_c) \right], \quad (4)$$

где ΔG_{dr} – изменение энергии Гиббса конденсирующейся воды при росте капли; r – радиус капли; V_c – молярный объем конденсированной фазы; $G_g - G_c$ – мольные энергии Гиббса соответственно газообразной и конденсированной фаз.

Во-вторых, для оценки влияния электрического заряда каплю необходимо ввести еще одну составляющую мольной энергии Гиббса G_e .

С учетом действия заряда (q) [7] условия равновесия капли и окружающего ее пара примут вид

$$G_{gr} - G_c = \frac{2\alpha V_c}{r} - \frac{q^2 V_c}{32\pi^2 r^4}. \quad (5)$$

Тогда модель конденсации водяного пара в атмосфере на электрически заряженных каплях имеет следующий вид.

Найти

$$\min \left[\sum_{j \in J_g} \left(G_j^0 + RT \ln \frac{x_j}{\sigma} \right) x_j + \left[G_{\text{H}_2\text{O}(e)}^0 + \frac{3\alpha V_c}{r(G_{gr})} + \frac{3q^2 V_c}{32\pi^2 r^3} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{a\varepsilon} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times x_{\text{H}_2\text{O}(e)} + \sum_{j \in J_c} G_j^0 x_j \right] \quad (6)$$

при условиях

$$Ax = b; \quad (7)$$

$$G_{gr} - G_c^0 = \frac{2\alpha V_c}{r} - \frac{q^2 V_c}{32\pi^2 r^4}, \quad (8)$$

$$G_{gr} = G_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{\sigma}, \quad (9)$$

$$x_j \geq 0, \quad 0 \leq r \leq \left(\frac{3}{4\pi} \frac{x_{\text{H}_2\text{O}(e)} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(e)}} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}(e)}$ – молярная масса и плотность конденсированной воды; ε – диэлектрическая проницаемость; a – радиус иона.

Анализ результатов численного моделирования

Интерпретация результатов термодинамического моделирования требует глубокого знания как используемого метода, так и особенностей изучаемого процесса. Как уже отмечалось [2], рассматриваемый подход позволяет в целом верно воспроизводить изменение концентрации раствора зародышевых капель в зависимости от их радиуса и относительной влажности воздуха, определяющей количество жидкой фазы в системе.

На следующем этапе был выполнен анализ влияния химического состава ядер конденсации на состав осадков и проведена попытка сопоставить полученные результаты с данными наблюдений на юге Восточной Сибири.

Для того чтобы иметь возможность сопоставить экспериментальные и расчетные данные, была проведена первичная статистическая обработка результатов химического анализа, проведенного в лаборатории гидрохимии Лимнологического института СО РАН. Рассматривались только данные за 1999 г. (три пункта – Иркутск, Монды и Листвянка). На рис. 1 приведены усредненные за год данные наблюдений (состав осадков, катионы) и усредненные по природным зонам средние многолетние характеристики [6]. Очевидно, что в нашем регионе по сравнению со средними зональными гораздо меньше катионов натрия, но заметно больше Ca и NH_4^+ . Относительно анионов аналогичный анализ показал, что по сравнению с литературными данными в Иркутске и Листвянке существенно возрастает количество SO_4^{2-} . Заметный прирост сульфата аммония, очевидно, связан с функционированием антропогенных источников аэрозолей в регионе.

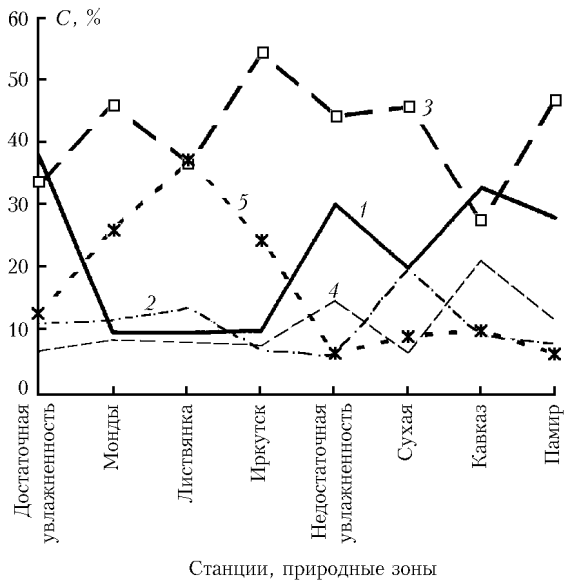


Рис. 1. Состав осадков в различных природных зонах бывшего СССР: 1 – Na; 2 – K; 3 – Ca; 4 – Mg; 5 – NH₄

По-видимому, как показатель антропогенного воздействия можно рассматривать и тот факт, что в Иркутске в зимнее время почти в 3 раза возрастает концентрация сульфат- и гидрокарбонат-ионов в осадках (по сравнению с летними месяцами), а также ионов Ca, Na и др. В Мондах тоже в зимнее время существенно увеличиваются концентрации всех анионов и кальция. Но, возможно, здесь большее значение имеют усиливающие зимой скорость ветра и перенос почвенных аэрозолей из соседней Монголии.

Для дней с осадками 1999 г. был проведен анализ обратных траекторий с помощью траекторной модели и информации, представленной в Интернете (<http://www.arl.noaa.gov>). Было выделено 7 различных типов траекторий для воздушных масс на высоте 3000 и 5000 м. Значимых коэффициентов корреляции между типом траектории и составом осадков получено не было. Однако при осреднении составов по типам траекторий получена весьма характерная картина: в Иркутске наблюдается максимальная концентрация ионов Ca²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻ при северо-западном типе траекторий, т.е. когда формирование осадков происходит над промышленными районами Иркутской области и Красноярского края. Когда осадки приходят с юга и юго-запада, содержание ионов в них минимально. На ст. Монды наибольшее содержание основных ионов отмечается в осадках, принесенных с юго-запада – из Монголии и Казахстана, поскольку, как известно, запыленность воздушных масс и естественная минерализация осадков возрастают с севера на юг.

При термодинамическом моделировании процессов конденсации аэрозоли были представлены в системе в виде твердых солей металлов, а также солей аммония. Рассматривалась гетерогенная, но пространственно однородная система – размеры частиц аэрозолей и капель не принимались во внимание (табл. 2).

Как и следовало ожидать, введение катионов металлов мало повлияло на термодинамические свойства раствора капель. Концентрации ионов в растворе оказались практически пропорциональны их количеству в твердой фазе. Однако некоторое влияние на концентрацию рас-

створа и количество жидкой фазы оказывает растворимость соединений. Конкуренция между катионами невелика и не зависит от температуры.

Таблица 2

Пример моделирования состава атмосферы (T = 298 К, P = 1 атм)

Вещество, формула	Энергия Гиббса G ₀ , Дж/моль	Состояние, моль/кг	
		начальное	равновесное
<i>Газовая фаза</i>			
N ₂	-57071,6	26,7	26,7
O ₂	-61110	7,15	7,15
CO ₂	-457182	1,19·10 ⁻²	1,19·10 ⁻²
H ₂ O	-298051	1,22	1,06
O ₃	70613,5	1,42·10 ⁻⁶	0,0
NO ₂	-37345,4	4,26·10 ⁻⁷	3,40·10 ⁻¹¹
NO	28486,8	6,04·10 ⁻¹²	0,0
HNO ₃	-213410	5,09·10 ⁻⁸	1,81·10 ⁻¹¹
CH ₃ Cl	-151824	3,50·10 ⁻⁷	0,0
SO ₂	-370743	3,49·10 ⁻⁷	2,48·10 ⁻¹¹
<i>Твердая фаза (аэрозоль)</i>			
C:CaSO ₄	-1466387	3,49·10 ⁻⁷	2,48·10 ⁻¹¹
C:Na ₂ CO ₃	-1169418	3,49·10 ⁻⁷	2,48·10 ⁻¹¹
<i>Раствор капель (осадки)</i>			
H ₂ O _(c)	-306714	3,49·10 ⁻⁴	0,165
H ⁺ NO ₃ ⁻	-243873	3,49·10 ⁻¹⁴	1,96·10 ⁻⁷
Ca ²⁺ 2NO ₃ ⁻	-1027536	3,49·10 ⁻¹⁴	6,35·10 ⁻⁸
Na ⁺ NO ₃ ⁻	-508125	3,49·10 ⁻¹⁴	1,54·10 ⁻⁷
H ⁺ HCO ₃ ⁻	-713359	3,49·10 ⁻¹⁴	8,47·10 ⁻⁷
Ca ²⁺ 2HCO ₃ ⁻	-1966506	3,49·10 ⁻¹⁴	8,94·10 ⁻⁹
Na ⁺ HCO ₃ ⁻	-977610	3,49·10 ⁻¹⁴	3,53·10 ⁻⁸
H ₂ ⁺ SO ₄ ²⁻	-900192	3,49·10 ⁻¹⁴	2,68·10 ⁻⁷
Ca ²⁺ SO ₄ ²⁻	-1439981	3,49·10 ⁻¹⁴	2,33·10 ⁻⁷
Na ²⁺ SO ₄ ²⁻	-1428694	3,49·10 ⁻¹⁴	1,96·10 ⁻⁷
H ⁺ Cl ⁻	-177537	3,49·10 ⁻¹⁴	1,46·10 ⁻⁷
Ca ²⁺ Cl ₂ ⁻	-894863	3,49·10 ⁻¹⁴	4,32·10 ⁻⁸
Na ⁺ Cl ⁻	-441788	3,49·10 ⁻¹⁴	1,16·10 ⁻⁷
M, кг		0,0286	0,0286
G, Дж		-68335,8	-68336,6

Метод термодинамического моделирования позволяет проследить влияние температуры на состав капель (рис. 2). Очевидно, наиболее сложная зависимость концентраций от температуры характерна для гидрокарбонатов. Как известно, карбонатное равновесие между находящимися в растворе гидрокарбонатом кальция, растворенной углекислотой и углекислотой атмосферы в значительной степени определяется температурой [7]. Для равновесного состояния атмосферы характерно также увеличение относительного количества гидрокарбо-

натов в растворе капель при увеличении влажности воздуха и водности осадков.

Таблица 3

Химический состав осадков (анионы)
по экспериментальным и расчетным данным, %

Станция, сезон	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Эксперимент				
Монды, лето	24,11	31,66	20,19	24,04
Монды, зима	42,74	22,55	17,09	17,62
Иркутск, лето	31,62	43,59	15,67	9,12
Иркутск, зима	29,38	41,15	20,44	9,02
Расчет				
	29,10	43,96	18,30	8,64

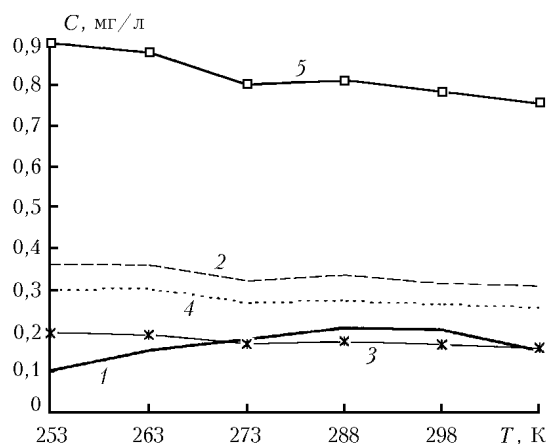


Рис. 2. Влияние температуры на равновесный состав раствора: 1 – $\text{H}(\text{HCO}_3)$; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – NH_4Cl ; 4 – CaCl ; 5 – CaSO_4

Следует отметить, что данные, представленные в табл. 2 в качестве примера, характеризуют «загрязненную» атмосферу, так как содержание оксида серы в ней превышает 0,6 ПДК, а концентрация аэрозоля составляет почти 2 ПДК для неорганической пыли. При этом соотношение анионов модели оказалось очень близким к тому, что наблюдается в Иркутске зимой (табл. 3).

Термодинамическое моделирование в отличие от других методов позволяет менять в широких пределах состав газообразных загрязнителей и твердых частиц, а также компонентов раствора электролитов. Таким образом, возникает возможность оценивать зависимость между концентрацией различных загрязнителей и составом капель дождя, дымки или тумана. Кроме того, становится осуществимым исследование влияния радиуса и состава зародышевых капель и ядер конденсации на интенсивность их обводнения.

При усовершенствовании рассматриваемых моделей предполагается исследование явлений на поверхности жидких и твердых аэрозолей, а также учет силы тяжести и более точный учет свойств реальных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 01-02-16643.

B.M. Kaganovich, E.V. Kuchmenko, E.V. Molozhnikova. Thermodynamic modeling of anthropogenic impact on chemical composition of precipitations.

A new approach to studying the condensation processes in the polluted atmosphere using thermodynamic models is developed in ESI SB RAS. The thermodynamic models of extreme intermediate states (MEIS) allow an analysis of the states of the system relaxing toward the final equilibrium. Rain droplets are represented in the model by a diluted electrolyte solution, using Debye-Hueckel statistical theory.

The ways to describe surface effects in the model are treated in the paper. The results of mathematical modeling are compared with the observed data on precipitation composition in different areas of Eastern Siberia. The theoretical and experimental estimations of the relationship between ionic composition of droplets, concentrations of gaseous pollutants and composition of condensation nuclei are presented.

1. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы: анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. Новосибирск: Наука, 2001. 335 с.
2. Кучменко Е.В., Кейко А.В., Моложникова Е.В. Термодинамическое моделирование жидкофазного аэрозоля в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 6–7. С. 637–640.
3. 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. 45–60.
4. Лактионов Л.Г. Равновесная гетерогенная конденсация. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 160 с.
5. Довгалок Ю.А., Ивлев Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1998. 322 с.
6. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 325 с.
7. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1989. 504 с.