

Министерство образования Российской Федерации

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (РГГМУ)

Кафедра Экспериментальной Физики
Атмосферы

«Допущена к защите»
Зав. каф. ЭФА
доктор физ.-мат. наук.
проф.

А. Д. Кузнецов

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

Исследование процесса кристаллизации капель раствора

Выполнила: Евгения Александровна Павленко
Гр. М-523

Руководитель: доцент, канд. физ.-мат. наук
Владимир Владимирович Чукин

Санкт-Петербург 2007

Содержание

	Стр.
Введение	3
1 Растворение атмосферных газов	6
1.1 Химический состав атмосферы	6
1.2 Растворимость газов в воде	11
1.2.1 рН капель	14
2 Атмосферный аэрозоль	16
2.1 Источники образования аэрозоля	16
2.2 Классификация аэрозольных частиц в атмосфере	18
3 Кристаллизация капель растворов	25
3.1 Гомогенная и гетерогенная кристаллизация	25
3.2 Зависимость температуры плавления от активности воды	28
3.3 Зависимость температуры спонтанной кристаллизации от активности воды	32
3.4 Скорость кристаллизации капель растворов	37
4 Результаты численного моделирования процесса кристаллизации капель растворов	45
Заключение	52
Список используемых источников	54
Приложения А	55
Приложение Б	58

Введение

Облака представляют собой системы взвешенных в атмосфере облачных элементов – водных капель и/или ледяных кристаллов различимых глазом.. Основная же часть облачных капель имеет размеры от 1 до 10 мкм. Облака являются результатом сложных и разнообразных физических процессов, происходящих в атмосфере.

Большую роль в облакообразовании играют аэрозольные частицы, которые всегда присутствуют в атмосфере. Это мельчайшие частицы солей и кислот, твердые частицы солей, пыли, дымов, почвы, споры растений и др. Размеры их колеблются от 0,001 до 10 мкм в радиусе. Концентрация аэрозолей очень изменчива и зависит как от погодных условий, так и от территории.

В процессе облакообразования частицы аэрозолей служат ядрами, на которые конденсируется водяной пар при пересыщении (состояние, при котором относительная влажность превышает 100%) с последующим образованием облачных капель и кристаллов. Но ядрами конденсации являются не все аэрозоли, а только «подходящие». Это твердые частички солей или жидкие капельки солей и кислот, а также, возможно, нерастворимые, но смачивающиеся твердые частицы. Размер ядер конденсации составляет от 0,01 до 1 мкм. На таких ядрах возможна конденсация при малом пересыщении (относительная влажность 100,1 - 100,5 %), их достаточно много в атмосфере, т.к. они свободно плавают в ней. Такие аэрозоли называют активными ядрами конденсации. На образование капель расходуется только около 5 - 10 % ядер конденсации от их общего числа.

Зародышевые капли и кристаллы имеют размеры около 0,01 - 2 мкм в радиусе. Основным процессом укрупнения облачных элементов до размеров осадков является коагуляция.

В облаках смешанного типа присутствие одновременно и жидких капель, и кристалликов льда при температурах ниже точки замерзания имеет существенное значение для процесса осадкообразования. Дело в том, что возникшие зародышевые капли размером от 0,1 до 1 - 2 мкм и капли облаков от 2 до 50 мкм очень устойчивы к замерзанию и могут оставаться жидкими до температур $-30 - -40$ °С, если только на них не действуют ледяные ядра (ядра замерзания), которые способствуют замерзанию переохлажденных капель.

Ледяное ядро или ядро замерзания – это обобщающее условное название. Не ясен до конца физический механизм замораживания ядрами переохлажденных капель. Однако если такое ядро осядет на поверхность переохлажденной капли или проникнет внутрь, то это способствует ее замораживанию, которое может наступить с температуры $-3 - -5$ °С. Ледяными ядрами могут быть уже замерзшие мельчайшие капли и подходящие твердые аэрозоли. Однако ледяных ядер почти всегда недостаточно в атмосфере. Если количество ядер конденсации составляет около 100 в одном см³, то ледяных ядер всего одно на 1 м³. Поэтому в облаках до температур -30 °С и даже ниже, основная масса капель, как правило, остается жидкой. Только при переходе через -40 °С все капли самопроизвольно или с помощью ледяных ядер замерзают.

Целью дипломного проекта является исследование процесса кристаллизации капель растворов.

Актуальность работы определяется существующим интересом к особенностям изменения современного климата окружающей среды, в частности изменение глобального поля облачности.

В процессе работы над дипломным проектом необходимо решить следующие задачи:

1) теоретические основы процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизаций капель растворов.

2) построить математическую модель кристаллизации капель растворов на основе современных экспериментальных данных.

3) провести численное математическое моделирование процессов кристаллизации облачных капель.

В первой главе рассмотрены основные газовые составляющие атмосферы и малые примеси. Уделено внимание процессу растворимости газов в облачных каплях.

Во второй главе рассматриваются источники образования аэрозоля. Представлена классификация аэрозольных частиц по размерам.

В третьей главе показали, процесс гомогенной и гетерогенной кристаллизации с учетом наличия растворенных веществ в облачных каплях.

В четвертой главе представлены результаты численного моделирования процесса кристаллизации облачных капель.

Дипломная работа состоит из 78 страниц, введения, четырех глав, заключения, 11 рисунков, 5 таблиц, списка 8 используемых источников, 2 приложений.

1 Растворение атмосферных газов в каплях

1.1 Химический состав атмосферы

Тонкая воздушная оболочка у поверхности Земли выполняет много функций и обладает многими важными свойствами. Основные компоненты воздуха у поверхности Земли и их процентное содержание приведены в таблице 1.1 [1]

Таблица 1.1 Основные составляющие воздуха в атмосфере [1]

Компонент	Содержание, %
Азот	78.08
Кислород	20.95
Аргон	0.934
Углекислый газ	0.033

Попадая в атмосферу, многие загрязнения подвергаются химическим или фотохимическим превращениям с участием компонентов воздуха. Конечные продукты химических превращений удаляются из атмосферы с осадками или выпадают на поверхность Земли с аэрозолями. Попадая на поверхность биологических объектов, строительных конструкций и других предметов, загрязнения и продукты их превращения интенсифицируют физико-химические процессы разрушения органических веществ, металлов и неорганических материалов. Ущерб, наносимый живой природе атмосферными загрязнениями и продуктам производственной деятельности человека, трудно оценить, но гибель лесов, загрязнение водных бассейнов, распространение аллергических заболеваний, нарушение биологического равновесия в экосистемах не в последнюю очередь связаны с высокими концентрациями агрессивных примесей в атмосфере.

Виды соединений серы

К наиболее важным соединениям серы, находящимся в атмосфере, относятся двуокись серы [оксид серы (IV)], окисульфид (сероокись

углерода), сероуглерод, сероводород и диметилсульфид. Последние четыре соединения вследствие сильного окислительного действия атмосферы легко превращаются в двуокись серы или в серную кислоту (сульфаты). Под влиянием деятельности человека более всего изменяется содержание двуокиси серы. В сильно загрязненных районах уровень двуокиси серы может в 1000 и даже в десятки тысяч раз превысить естественную границу значений на суше и в океане. Концентрация других соединений серы, обычно образующихся из естественных источников, более или менее одинакова вблизи поверхности земли. Среди соединений серы, находящихся в твердом и жидком состоянии, принимаются в расчет только серная кислота и сульфаты (сульфат и гидросульфат аммония), а также морская соль.

Источники соединений серы

Существуют три основных источника естественной эмиссии серы.

- 1) Процессы разрушения биосферы. С помощью анаэробных (действующих без участия кислорода) микроорганизмов происходят различные процессы разрушения органических веществ. Благодаря этому содержащаяся в них сера образует газообразные соединения. Вместе с тем определенные анаэробные бактерии извлекают из сульфатов, растворенных в естественных водах, кислород, в результате чего образуются сернистые газообразные соединения. Из указанных веществ сначала в атмосфере был обнаружен сероводород, а затем с развитием измерительных приборов и способов отбора проб воздуха удалось выделить ряд органических газообразных соединений серы. Наиболее

важными источниками этих газов являются болота, зоны приливов и отливов у береговой линии морей, устья рек и некоторые почвы, содержащие большое количество органических веществ. Поверхность моря также может содержать значительные количества сероводорода. В его возникновении принимают участие морские водоросли. Можно предположить, что выделение серы биологическим путем не превышает 30-40 млн. т. в год, что составляет около 1/3 всего выделяемого количества серы.

2) Вулканическая деятельность. При извержении вулкана в атмосферу наряду с большим количеством двуокиси серы попадают сероводород, сульфаты и элементарная сера. Эти соединения поступают главным образом в нижний слой - тропосферу, а при отдельных, большой силы извержениях наблюдается увеличение концентрации соединений серы и в более высоких слоях - в стратосфере. С извержением вулканов в атмосферу ежегодно в среднем попадает около 2 млн. т. серосодержащих соединений. Для тропосферы это количество незначительно по сравнению с биологическими выделениями, для стратосферы же извержения вулканов являются самым важным источником появления серы.

3) Поверхность океанов. После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается морская соль, содержащая наряду с ионами натрия и хлора соединения серы - сульфаты. Вместе с частицами морской соли ежегодно в атмосферу попадает 50-200 млн. т серы, что гораздо больше, чем эмиссия серы биологическим путем. В то же время частицы соли из-за своих больших размеров быстро выпадают из

атмосферы и, таким образом, только ничтожная часть серы попадает в более верхние слои или распыляется над сушей. Следует также учесть, что из сульфатов морского происхождения не может образоваться серная кислота, поэтому с точки зрения образования кислотных дождей они не имеют существенного значения. Их влияние сказывается лишь на регулировании образования облаков и осадков. В результате деятельности человека в атмосферу попадают значительные количества соединений серы, главным образом в виде ее двуокиси. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов. Содержание серы (несколько процентов) в угле достаточно велико (особенно в буром угле). В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть серы остается в золе в твердом состоянии. Содержание серы в неочищенной нефти также достаточно велико в зависимости от места происхождения (0, 1-2%). При сгорании нефтяных продуктов сернистого газа образуется значительно меньше, чем при сгорании угля. Источниками образования двуокиси серы могут быть также отдельные отрасли промышленности, главным образом металлургическая, а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти. На транспорте загрязнение соединениями серы относительно незначительно, там, в первую очередь необходимо считаться с оксидами азота.

Виды соединений азота

В состав атмосферы входит ряд азотсодержащих микровеществ, но в кислотной седиментации участвуют только два из них: окись и двуокись азота, которые в результате протекающих в атмосфере реакций образуют

азотистую кислоту. Окись азота под действием окислителей (например, озона) или различных свободных радикалов преобразуется в двуокись азота:

(окись азота + радикал пероксида водорода --- двуокись азота + радикал гидроксила);

(окись азота + озон --- двуокись азота + молекулярный кислород).

Кислотную среду в атмосфере создает также азотная кислота, образующаяся из оксидов азота. Если находящаяся в воздухе азотная кислота нейтрализуется, то образуется азотнокислая соль, которая обычно присутствует в атмосфере в виде аэрозолей. Это относится также к солям аммония, которые получаются в результате взаимодействий аммиака с какой-либо кислотой.

Источники соединений азота

Эти источники могут быть как естественными, так и антропогенными. Рассмотрим наиболее важные естественные источники. Почвенная эмиссия оксидов азота. В процессе деятельности живущих в почве денитрифицирующих бактерий из нитратов высвобождаются оксиды азота. Согласно современным данным ежегодно во всем мире образуется 8 млн. т. оксидов азота. Грозовые разряды. Во время электрических разрядов в атмосфере из-за очень высокой температуры и перехода в плазменное состояние молекулярные азот и кислород в воздухе соединяются в оксиды азота. Среди антропогенных источников образования оксидов азота на первом месте стоит горение ископаемого топлива (уголь, нефть, газ и т. д.). Во время горения в результате возникновения высокой температуры находящиеся в

воздухе азот и кислород соединяются. Количество оксида азота NO, который образуется при горении, зависит от температуры горения. Выявлено, что чем меньше температура горения, тем меньше возникает оксида азота, к тому же количество NO зависит от времени нахождения топлива в зоне горения и от избытка воздуха. В зону горения (с перфорированной подстилкой) направляют поток несгораемого вещества, связывающего серу. Всасываемый снизу с большой скоростью воздух измельчает и перемешивает вещество, находящееся в объеме горения. С помощью этого процесса можно не только уменьшить выброс двуокиси серы, но и снизить количество образующегося оксида азота NO, так как при этом снижается температура горения. Сокращения выброса двуокиси серы можно также достичь очисткой конечных газов от серы. Наиболее распространенный метод - мокрый процесс, когда конечные газы барботируют через раствор известняка, в результате чего образуются сульфит или сульфат кальция. Таким способом удаляется большая часть серы. Этот способ еще не получил широкого распространения.

Атмосферный аммиак

Аммиак, имеющий в водном растворе щелочную реакцию, играет значительную роль в регулировании кислотных дождей, так как он может нейтрализовать атмосферные кислотные соединения с помощью следующих реакций:

(аммиак+ серная кислота - гидросульфат аммония);

(аммиак+ гидросульфат аммония = сульфат аммония);

(аммиак+ азотная кислота - нитрат аммония).

Таким образом, эти химические реакции ведут к образованию сульфата и нитрата аммония.

Удаление загрязняющих веществ из атмосферы

Заключительным этапом в круговороте загрязняющих веществ является седиментация, которая может происходить двумя путями: а) вымывание осадков или влажная седиментация; б) выпадение осадков или сухая седиментация. Совокупность этих процессов является кислотной седиментацией.

Вымывание происходит во время образования облаков и осадков. Одним из условий образования облаков является перенасыщенность. Это означает, что воздух содержит больше водяного пара, чем он может принять при заданной температуре, сохраняя равновесие. При понижении температуры способность воздуха накапливать воду в виде пара уменьшается. Тогда начинается конденсация водяного пара, которая происходит до тех пор, пока не прекратится перенасыщенность. Однако при обычных атмосферных условиях водяной пар способен конденсироваться только при относительной влажности 400-500. Относительная влажность в атмосфере лишь в редких случаях может превысить 100,5. При такой перенасыщенности капельки облаков могут возникать только на частицах аэрозоля? так называемых конденсационных ядрах. Этими ядрами часто являются хорошо растворимые в воде соединения серы и азота. После начала образования капель элементы облака продолжают поглощать аэрозольные частицы и молекулы газа. Поэтому воду облака или его кристаллы можно рассматривать как раствор

атмосферных элементов. Элементы облака не могут безгранично увеличиваться. Возникающая под действием гравитации седиментация, которая растет с увеличением размера капель, рано или поздно приводит к выпадению капель облаков с высоты нескольких сотен или тысяч метров. Во время выпадения эти капли промывают слой атмосферы между облаками и поверхностью земли. В это время поглощаются новые молекулы газа, и новые аэрозольные частицы захватываются падающей каплей. Таким образом, достигающая поверхности земли вода вопреки всеобщему мнению никоим образом не является дистиллированной водой. Более того, во многих случаях растворенные в воде осадков вещества могут служить важным и иногда даже единственным источником восстановления запасов этих веществ в различных сферах.

1.2 Растворимость газов в воде

Растворимость газов в воде зависит от ряда факторов: природы газов и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов). Наибольшее влияние на растворимость газов в воде оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при температуре 18 °С и давлении 1013 Па. Растворяется 0.017 л. азота, 748,8 л. аммиака или 427,8 л. хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в воде обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость

растворимости газов от давления выражается законом Генри – Дальтона: «Растворимость газа в воде прямо пропорциональна его давлению над жидкостью» и определяется формулой:

$$(1.1)$$

где, C – концентрация раствора газа в воде;

k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются. Растворимость газов в воде существенно зависит от температуры, количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.2)$$

где, X – мольная доля газа в растворе;

λ – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе.

Как правило, при растворении газа в воде выделяется теплота ($\lambda < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается. Растворимость газов в воде сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в воде выражается формулой Сеченова:

$$\frac{X_0}{X} = kC \quad (1.3)$$

где, X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и в растворе электролита с концентрацией.

Растворимость озона в воде

В соответствии с законом Генри концентрация озона в воде возрастает с увеличением концентрации озона в газовой фазе, подмешиваемой в воду. Кроме того, чем выше температура воды, тем ниже концентрация озона в воде.

В таблице 1.2 представлены данные о растворимости озона в воде, из которой видно, что растворимость озона в воде выше, чем кислорода, но ниже, чем хлора, в 12 раз. Если рассматривать 100 % озона, то его предельная концентрация в воде составляет 570 мг/л при температуре воды 20 °С.

В таблице 1.3 приведены данные по растворимости газов в воде в мл растворенного вещества на 100 г. H_2O при различных температурах и при парциальном давлении, равном нормальному атмосферному давлению.

Таблица 1.2 - Зависимость концентрации озона, растворенного в дистиллированной воде, от концентрации озона в газе и температуры воды

Концентрация озона в газовой смеси	Растворимость озона в воде, мг/л			
	5 °С	10 °С	15 °С	20 °С
1,5 %	11,09	9,75	8,4	6,43
2 %	14,79	13,0	11,19	8,57
3 %	22,18	19,5	16,79	12,86

1.2.1 Ph каплеь

Интересующие нас газы – двуокись серы, двуокись азота и газообразная азотная кислота – хорошо растворимы в воде, окись же азота в воде растворяется слабо. Скорость растворения зависит от полной поверхности капельной фазы, температуры, физико-химических свойств газа, Ph жидкости в капле.

Значение Ph осадков будет равно:

$$Ph(t) = -\lg(N_{H^+}).$$

Известно, что нормальное значение Ph дождевой воды составляет примерно 5.6.

Выводы по первой главе

Рассмотрены основные газовые составляющие атмосферы и малые примеси.

Описаны источники загрязнения веществ атмосферы.

Удаление загрязняющих веществ из атмосферы.

Представлены данные о растворимости газов в воде и показано, что наибольшей растворимостью среди атмосферных газов обладают следующие вещества углекислый газ и двуокись серы.

Наличие газовых примесей влияет на химический состав капель.

Таблица 1.3 Растворимость газов в воде

Вещество	Растворимость*, мл/100г					
	0	20	40	60	80	
Ar	5,2 ⁰	3,4 ²⁰	2,5 ⁴⁰	2,1 ⁶⁰	1,8 ⁸⁰	-
CH ₄	5,6 ⁰	3,3 ²⁰	2,4 ⁴⁰	2,0 ⁶⁰	1,8 ⁸⁰	-
CO	3,5 ⁰	2,3 ²⁰	1,8 ⁴⁰	1,5 ⁶⁰	1,4 ⁸⁰	-
CO ₂	171 ⁰	88 ²⁰	53 ⁴⁰	36 ⁶⁰	-	-
Cl ₂	461 ⁰	230 ²⁰	144 ⁴⁰	102 ⁶⁰	68 ⁸⁰	-
H ₂	2,2 ⁰	1,8 ²⁰	1,6 ⁴⁰	1,6 ⁶⁰	-	-
HBr	61200 ⁰	54800 ²⁰	53400 ²⁵	47400 ⁵⁰	-	-
HCl	50700 ⁰	44200 ²⁰	38600 ⁴⁰	33900 ⁶⁰	-	-
HI	41000 ¹⁰	-	-	-	-	-
H ₂ S	467 ⁰	258 ²⁰	166 ⁴⁰	119 ⁶⁰	92 ⁸⁰	-
N ₂	2,4 ⁰	1,5 ²⁰	1,2 ⁴⁰	1,0 ⁶⁰	1,0 ⁸⁰	-
NH ₃	115163 ⁰	74301 ²⁰	35660 ⁵⁰	26208 ⁸⁰	-	-
NO	7,4 ⁰	4,7 ²⁰	3,5 ⁴⁰	3,0 ⁶⁰	2,7 ⁸⁰	-
N ₂ O	130 ⁰	105 ⁵	88 ¹⁰	74 ¹⁵	63 ²⁰	54 ²⁵
Ne	1,2 ⁰	1,2 ²⁵	1,0 ⁷⁴	-	-	-
O ₂	4,9 ⁰	3,1 ²⁰	2,3 ⁴⁰	2,0 ⁶⁰	1,8 ⁸⁰	-
O ₃	51 ⁰	29 ²⁰	15 ⁴⁰	8 ⁶⁰	-	-
SO ₂	79790 ⁰	56650 ¹⁰	39370 ²⁰	18770 ⁴⁰	-	-
Xe	24 ⁰	10 ²⁵	8 ⁵⁰	7 ⁸⁰	-	-
* Температура (в °С) указана верхним индексом при значении растворимости.						

2 Атмосферный аэрозоль

2.1 Источники образования аэрозоля

Аэрозоли представляют собой частицы вещества (твердые и жидкие) во взвешенном состоянии в газовой (воздушной) среде. Они распространены в приземном слое, тропосфере и стратосфере. Время жизни их различно: от нескольких часов до многих лет. В тропосфере различают три типа распределения частиц: фоновое, океаническое и континентальное. Частицы могут попасть в атмосферу в «готовом» виде, но значительная их часть образуется в результате химических реакций между газообразными, жидкими и твердыми веществами, включая пары воды.

В зависимости от размеров частиц различают три класса аэрозольных систем: высоко-, средне- и грубодисперсные. Системы частиц размером более 0,001 мкм и менее 0,1 мкм относятся к высокодисперсным, они могут находиться в атмосфере месяцами и даже годами (1 микрометр – 10^{-6} м). Глаз человека обычно воспринимает частицы размером более 1,0 мкм, относящиеся к грубодисперсным. Продолжительность нахождения таких частиц в воздухе исчисляется минутами и даже секундами. Между высокодисперсными и грубодисперсными находятся среднедисперсные системы, с размером от 0,1 до 1,0 мкм, такие частицы способны часами висеть в воздухе. Основной вклад в массовую концентрацию атмосферных аэрозолей вносят грубодисперсные и среднедисперсные системы.

Помимо размеров частиц очень важным параметром аэрозольных систем является концентрация, т.е. число частиц в единице объема (см^3 или м^3). В

среднем над океаном и в горах на высоте 1000-2000 м счетная концентрация составляет 1000. в сельской местности – 10000 см⁻³, а в больших городах до 10⁵ см⁻³.

Большое количество аэрозолей образуется в результате естественных природных процессов. В среднем почвы и растительный мир дают свыше 40%, водная поверхность 10-20% всех атмосферных аэрозолей. Промышленные предприятия вносят 20%, а транспорт до 10% аэрозолей. По самым осторожным оценкам количество частиц ежегодно попадающих в воздушный бассейн Земли в результате деятельности человека достигает около 1 млрд. т в год, что составляет 10% от всей массы загрязняющих веществ. Химический состав частиц различен, это диоксид кремния – песок, токсичные металлы, пестициды, углеводороды и др. Максимальный антропогенный вклад приходится на сульфаты. Основной источник антропогенных аэрозолей – процесс горения. Энергетика и транспорт дают 2/3 общего количества антропогенных аэрозолей. Среди прочих источников аэрозолей – металлургические предприятия, производство строительных материалов, химические производства. Аэрозоли способны изменять климат Земли. Высокодисперсные частицы промышленных выбросов являются ядрами конденсации в городах, это способствует повышению интенсивности осадков на 5-10% по сравнению с сельской местностью. Аэрозоли, осаждаясь в альвеолах легких, способны вызвать тяжелое заболевание у людей – пневмокониозы. Аэрозоли могут нести на себе радиоактивность, вирусы, микробы, грибки, вызвать смоги и кислые дожди, то есть создавать угрозу для жизни человека.

Для количественной характеристики запыленности воздуха в настоящее время используется преимущественно весовой метод (гравиметрия). Кроме того, существует счетный метод. Весовые показатели определяют массу пыли в единице объема воздуха. Это прямые методы измерения запыленности. Существует также группа косвенных методов измерения запыленности. Под косвенными методами понимают методы как с выделением пыли из воздуха, основанные на определении ее массы путем использования различных физических явлений (интенсивности излучения, электрического поля, оптической плотности и т.д.).

Наиболее распространенными является гравиметрический метод определения весовой концентрации пыли. Через аналитический фильтр просасывается определенный объем запыленного воздуха. Массу всей витающей пыли без разделения на фракции рассчитывают по привесу фильтра. Метод применяется для определения разовых и среднесуточных концентраций пыли в воздухе населенных пунктов и санитарно-защитных зон в диапазоне $0.04 - 10 \text{ мг/м}^3$.

2.2 Классификация аэрозольных частиц в атмосфере

В земной атмосфере постоянно находится громадное количество частиц, в связи с чем её можно рассматривать как аэрозоль, т.е. как систему с газообразной средой и твёрдой или жидкой дисперсной фазой. В таком значении А. Шмаусс и А. Виганд применили это понятие к атмосфере, определяя её как коллоид (аэрозоль). Роль аэрозольных частиц в атмосфере чрезвычайно велика, так как помимо участия в ряде важных метеорологических процессов они оказывают существенное влияние на

климат. Это проявляется в непосредственном влиянии аэрозолей на перенос коротковолновой и длинноволновой радиации за счёт её поглощения и рассеяния, а также их участия в процессах образования облаков, которые в свою очередь обуславливают изменение радиационного режима атмосферы.

Спектр размеров аэрозольных частиц довольно широкий и изменяется в диапазоне от 10^{-3} до 10^2 мкм (по радиусу). Их нижний предел определяется размерами молекулярных комплексов, а верхний обуславливается гравитационным оседанием частиц в поле силы тяжести и их усиленным расходом на процессы связанные с $r < 0,1$ мкм существенно влияет на электрические характеристики атмосферы. Частицы с $0,1 < r < 1,0$ мкм оказывает наибольшее влияние на рассеяние и поглощение коротковолновой и инфракрасной радиации, формирование облаков и осадков, химический состав атмосферы. При этом область размеров $0,1 < r < 1,0$ мкм оказывает наибольшее влияние на баланс коротковолновой энергии, видимость и мутность атмосферы.

Наряду с широким спектром размером аэрозольных частиц значительным изменениям подвержена их счётная концентрация, диапазон которой может охватывать 9 порядков величины, от 10^{-3} до 10^6 частиц в 1 см^3 воздуха в зависимости от локальных и метеорологических условий.

Единого принципа классификации аэрозольных частиц в атмосфере не существует и всё многообразие их может быть систематизировано по группам при этом за основу классификации обычно принимают некоторое определенное физико – химическое свойство или характерный признак аэрозолей. Так, в частности Х. Юнге подразделяет аэрозольные частицы в зависимости и роли, которую они выполняют в метеорологических процессах,

на три большие группы: частицы Айткена ($r \leq 0,1$ мкм), большие частицы ($0,1 < r < 1,0$ мкм), гигантские частицы ($r > 1,0$ мкм).

Преобладающую фракцию в счётной концентрации атмосферных аэрозолей составляют ядра Айткена, в то время как массовая концентрация определяется крупными и гигантскими частицами (80 %).

Аэрозоли могут быть разделены также по способам их возникновения, на конденсационные и дисперсные. Конденсационные аэрозоли образуются при объемной конденсации пересыщенных паров веществ или охлаждении газообразных продуктов горения и последующей агрегации молекул. Дисперсионные аэрозоли возникают при диспергировании твердой и жидкой фаз вещества, например при дроблении горных пород и минералов и их распылении, выветривании почвы, разбрызгивании капель морской воды. Образование аэрозолей возможно также в результате совместного действия этих процессов, например при взрывоподобном разрушении твердых пород выделяющимися газами при вулканических извержениях.

Важным источником аэрозольных частиц в атмосфере являются процессы химического взаимодействия веществ, находящихся в газовой фазе, в частности взаимодействия основных газов, составляющих воздух, таких как азот, кислород, а также водяного пара с некоторыми газами, например сернистым ангидридом, хлором, аммиаком, озоном и др. Примером может служить образование капелек серной кислоты при окислении SO_2 в SO_3 и последующим взаимодействием его с парами воды, образование сульфата аммония при взаимодействии серной кислоты и аммиака.

В числе различных источников газов в атмосфере следует называть извержения вулканов, лесные пожары, биологические процессы,

производственную деятельность человека, связанную со сжиганием топлива и использованием различных видов транспорта.

В настоящее время считается, что основными газами, играющими наиболее значительную роль в образовании частиц в атмосфере, являются SO_2 , H_2S и NH_3 . Время существования этих газов в тропосфере сравнительно невелика и изменяется от 2-х недель до нескольких дней, а в сильно загрязненных районах до 2-х и мене часов. Исследования под руководством Г. Геоги, показали, что двуокись серы образуется преимущественно в загрязненных районах и распространяется на большие расстояния в горизонтальном направлении. Фоновая концентрация двуокиси серы в атмосфере составляет 1-2 мкг/м³.

Данные о концентрации сероводорода в атмосфере довольно неопределенные, очевидно, из-за трудности его прямых измерений. Однако считается, что H_2S образуется в результате распада органических веществ и вулканической деятельности.

Преимущественно биологическими процессами аммиака в воздухе, концентрация которого в чистых морских условиях составляет 3-5 мкг/м³, а в свободной атмосфере около 1 мкг/м³. Основными возможными механизмами трансформации газов и последующего образования частиц является фотохимическое окисление SO_2 в присутствии NO_2 , катодическое окисление SO_2 в присутствии тяжелых металлов, выполняющих роль катализаторов, и реакция между SO_2 и NH_3 , приводящая к образованию частиц сульфата

аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, обнаруживаемых повсеместно в глобальном масштабе.

Последняя реакция наиболее эффективна в присутствии капель воды.

В настоящее время большое значение придается фотохимическому преобразованию газов в аэрозоли и возникновению фотохимического смога. Важные исследования в этом направлении приводятся в США, что связано широким распространением здесь вредных веществ от автотранспорта и высоким климатическим потенциалом загрязнения воздуха, характерным для ряда крупных городов. Существенную роль в смогообразовании играет трансформация соединений азота, а также переход газообразных соединений в аэрозольные частицы. В частности двуокиси серы в сульфаты. Особое внимание уделяется соединению пероксиацетилнитрат, образуемому в результате реакции между углеводородами, озоном и окислам азота под воздействия смога на растительность.

Следует заметить, что мелкодисперсная фракция аэрозолей, являющаяся продуктом газовых реакций. Может возникать не только в промышленных районах. Интенсивное образование аэрозолей в виде голубой дымке над хвойными лесами в присутствии озона отмечалось Ф. Уентом. Согласно его оценке, биосферой ежегодно выделяется в атмосферу около 10^8 т слабых окислительных углеводов. Интенсивное образование аэрозолей в результате фотохимических процессов было обнаружено также В. Н. Капустиным и Ю. С. Любовцевой. Проводя оптическое исследование аэрозолей в чистых природных условиях они установили, что под воздействием солнечной радиации в дневное время из выделяемого растительностью газообразного органического вещества образуется голубая аэрозольная дымка, которая прослеживалась по изменению коэффициента

рассеяния света. Процесс образования дымки зависит от относительной влажности воздуха.

Аэрозоли можно классифицировать также по происхождению и разделить их на две больших группы. Первая из них включает естественные аэрозоли, возникающие в процессе вулканической деятельности, сгорания метеорного вещества в атмосфере, в результате пыльных и песчаных бурь и гигантских облаков пыли, перемещающихся на большие расстояния, лесных пожаров, разбрызгивания морской воды, за счет деятельности растительного и животного мира. Ко второй группе относятся антропогенные аэрозоли, обусловленные промышленной и хозяйственной деятельностью человека.

Поступление аэрозолей от искусственных источников составляет 5–45 % , и значительное влияние на массу аэрозольного вещества в атмосфере оказывают источники естественного происхождения.

За основу классификации, помимо перечисленных, могут быть взяты другие признаки аэрозолей, в частности их фазовое состояние, электрический заряд и радиоактивность, биологическое воздействие на организм и токсичность, закономерности распределения в атмосфере. Свойства аэрозольных частиц на разных высотах атмосферного слоя существенно отличается. Следует различать тропосферные и стратосферные аэрозоли. Основная масса аэрозольных частиц сосредоточена в тропосфере, где средняя продолжительность их жизни составляет около 10 дней, и значительно меньшее количество их находится в стратосфере. Однако, поскольку вертикальные движения в стратосфере развиты слабо и в ней отсутствуют процессы осадкообразования, продолжительность жизни частиц стратосферного аэрозоля колеблется от нескольких месяцев до нескольких

лет. Значительная часть стратосферных частиц сосредоточена в слое толщиной в несколько километров, середина которого находится на высоте 18 – 20 км. Исследования химического состава частиц этого слоя, начатые в 60-х годах Х. Юнге, а затем продолженные другими исследователями, показал, что большие частицы состоят в основном из капель серной кислоты, соединений сульфата и персульфата аммония, образующихся в результате реакции сернистого газа, поступающего в стратосферу из нижних слоев атмосферы, с соединениями азота. Гигантские частицы имеют космическое происхождение, но их счетная концентрация на 1-2 порядка меньше числа больших частиц, а суммарная масса составляет менее 10 % массы больших частиц. Содержание сульфатных частиц в стратосфере подвержено значительным колебаниям, связаны с вулканической деятельностью и воздухообменом между стратосферой и тропосферой.

Химический состав аэрозольных частиц в тропосфере более изменчив и подвержен влиянию их локальных источников. Выполненные исследования показали, что мелкодисперсная фракция аэрозолей состоит в основном из сульфата аммония, в то время как крупные и гигантские частицы представляют собой солевые компоненты.

Химический состав атмосферных аэрозолей является одним из основных свойств, которое влияет на многие процессы, происходящие в атмосфере. Для проведения химического анализа аэрозольных проб в большинстве случаев необходимо отделить дисперсную фазу аэрозоля от газовой среды, что осуществляет обычно посредством методов седиментационного и инерционного осаждения, фильтрации.

После отделения аэрозоля от газа используются различные методы их химического анализа, наиболее применяемыми из которых являются методы классической химии, спектрального анализа, инфракрасной спектроскопии и масс-спектропии, атомной абсорбции, нейтронной активации, электронной микроскопии.

Наиболее простым и распространенным является отбор проб аэрозолей из определенного объема воздуха на фильтры методом фильтрации. При этом химический состав собранных аэрозолей определяется обычно одним из двух методов: а) методом «одной частицы», или «пятна», основанным на реакции окрашивания подложки фильтра или при ударе частицы об его поверхность; б) посредством объемного метода, при котором происходит экстрагирование растворимого вещества в растворитель, например в дистиллированную воду, и последующего определения ионного состава растворимых веществ в аэрозолях.

Выводы по второй главе

Указаны основные источники образования атмосферного аэрозоля. Показано, что основными источниками являются: поверхность суши и морей, извержения вулканов, деятельность человека (транспорт, промышленность), лесные пожары.

На аэрозольных частичках могут возникать капли, т. е. они являются ядрами конденсации.

Представлена классификация частиц аэрозоля по размерам.

Существует два класса аэрозолей растворимые и нерастворимые, с различной способностью растворяться в воде.

Аэрозоли могут являться ядрами конденсации.

3 Кристаллизация капель растворов

3.1 Гомогенная и гетерогенная кристаллизация

Если облако проникает до слоев атмосферы, находящейся выше нулевой изотермы, то становится вероятным появление ледяных кристаллов. К образованию льда могут привести переходы двух типов: замерзание жидких капель и прямой переход пара в твердую фазу (сублимация). Оба этих перехода представляют собой процессы льдообразования, и в принципе возможно как гомогенное, так и гетерогенное зарождение твердой фазы.

Гомогенное льдообразование, так же как и зарождение жидкой фазы, описывается двумя уравнениями, одно из которых описывает размер устойчивого зародыша, а другое – вероятность появления зародыша благодаря случайной перегруппировки молекул. Оба уравнения зависят от свободной энергии поверхности раздела кристалл – жидкость, аналогичной поверхностному натяжению в уравнении, описывающем появления зародыша жидкости. До недавнего времени теория образования зародышей льда была неполной, потому что значения свободной энергии поверхности раздела не были точно известны. Это вносило неопределенность в расчеты критических условий замерзания. Анализируя некоторые данные о температуре замерзания капель чистой воды, Кунц и Мейсон пришли к выводу, что свободная энергия поверхности раздела лед – жидкость должна быть приблизительно равна 20 мДж/м^2 . Подстановка этого значения в уравнения позволяет сделать следующий вывод: капли радиусом меньше

5 мкм должны самопроизвольно замерзать при температуре около $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, что согласуется с большинством наблюдений. Получается также, что далее

крупные капли должны замерзать при немного более высоких температурах; это тоже согласуется с наблюдениями. Впоследствии Хоббс и Кетчам измерили поверхностную энергию, получив значение 33 ± 3 мДж/м² при 0°C. Это значение согласуется со значением, найденным Кунцем и Мейсоном, поскольку можно ожидать, что свободная энергия несколько увеличивается с повышением температуры.

Теория предсказывает, что гомогенная сублимация должна происходить только при крайне высоких пересыщениях; так при температуре на несколько градусов ниже 0 °C требуется более чем 20-кратное пересыщение относительно льда, причем критическое значение пересыщения увеличивается с понижением температуры. Согласно Флетчеру, эксперименты по гомогенной сублимации показывают, порог льдообразования составляет около -60 °C при восьмикратном пересыщении относительно воды. Теоретическое и экспериментальное исследование этого фазового перехода осложняется тем, что при таких крайних условиях возможна гомогенная конденсация, сопровождаемая замерзанием капель, и это можно принять за гомогенную сублимацию. Несмотря на возникающую неопределенность, ясно, что гомогенная сублимация не может происходить в атмосфере, поскольку столь большие пересыщения никогда не наблюдаются.

С другой стороны, в естественных облаках жидкие капли наблюдались при температурах, близких к -40 °C, поэтому можно полагать, что гомогенное замерзание встречается в атмосфере хотя бы в некоторых облаках. Тот факт, что в естественных облаках капли не всегда замерзают, противоречит здравому смыслу, говорящему, что вода замерзает, когда температура падает ниже 0 °C. Однако следует иметь в виду, что наш опыт

основывается на наблюдении больших масс воды, в которых появления единственного зародыша льда в каком угодно месте достаточно для того, чтобы вызвать замерзание всей массы воды. Облако же является необычной системой, в которой масса воды распределяется по большому числу очень мелких капель. И для того чтобы облако полностью оледенело, в каждой капле должно произойти образование зародышей льда.

Ледяные кристаллы начинают обычно появляться в облаке, когда температура падает ниже примерно -15 °С. Это значит, что происходит гетерогенное льдообразование. Вода в контакте с большинством веществ будет замерзать при температурах выше -38 °С [2], и пар будет сублимироваться на большинстве веществ при пересыщениях и переохлаждениях более низких, чем требуется для гомогенного льдообразования. Таким образом, зарождению льда в переохлажденной воде и пересыщенной среде способствует присутствие инородных поверхностей или взвешенных частиц.

Лед зарождается наиболее легко на поверхностях, имеющих структуру кристаллической решетки, геометрически подобную структуре льда. Веществом, наиболее близким ко льду по структуре кристаллической решетки, насколько это известно, является йодистое серебро (AgI). В теории и эксперименте по гетерогенному льдообразованию сталкиваются с проблемой определения того, какой из процессов – сублимация или образование капель и их замерзание – протекает в заданных условиях. Различить эти процессы можно в том особом случае, когда частицы нерастворимы, а упругость пара в среде выше насыщающей упругости над льдом, но ниже насыщающей упругости над водой. В этих условиях при

достаточно низких температурах может произойти нуклеация, то есть образование зародышей льда. Естественно, что при этом она обеспечивается прямой сублимацией, поскольку при недосыщении над водой на нерастворимых частицах конденсация невозможна. Вообще говоря, конденсация более вероятна при малых переохлаждениях и больших пересыщениях, тогда как сублимация – при больших переохлаждениях и малых пересыщениях. В связи с отсутствием ясности часто говорят просто о явлении льдообразования, а не о более частых явлениях – льдообразовании путем замерзания или льдообразованием путем сублимации. Таким же образом об атмосферных частицах, служащих центрами зарождения льда, можно с уверенностью говорить как о ледяных ядрах, не конкретизируя, являются ли они ядрами замерзания или ядрами сублимации.

3.2 Зависимость температуры плавления льда от активности воды

Давление насыщения водяного пара над поверхность раствора зависит от температуры и содержания растворенных веществ в воде и определяется формулой:

$$E_{i\dot{a}}(T, r, q, r_p) = E_{i\dot{a}}(\dot{O}) * \dot{a}\dot{o}\dot{d} \left(\frac{2 \cdot \sigma_{i\dot{a}} \cdot \dot{o}_{i_2\dot{i}}}{\rho_{\dot{a}} \cdot k \cdot \dot{O} \cdot r} \right) \times a_w, \quad (3.1)$$

где $E_{пв}(T, r, q, r_p)$ – давление насыщения над поверхностью заряженной капли раствора воды, Па;

$E_{пв}(T)$ – давление насыщения над плоскостью чистой воды, Па;

$\sigma_{\text{пв}}$ – поверхностная энергия на границе пар-вода, Дж/м²;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса молекулы воды, равная $2,99152 \cdot 10^{-26}$ кг;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, равная 1000 кг/м³;

k – постоянная Больцмана, равная $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

r – радиус капли, м;

r_p – радиус частицы соли в капле, м.

Активностью воды является количественной мерой растворенных веществ в воде и определяется формулой:

$$a_w = \frac{1}{1 + \frac{i \cdot \rho_p \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_p \cdot \rho_a} \times \frac{r_p^3}{r^3 - r_p^3}}, \quad (3.2)$$

Давление насыщения водяного пара над поверхностью раствора и поверхностью льда равны между собой при температуре плавления. Для чистой воды, когда активность воды $a_w=1$, равна 273.16К (0.01С). При увеличении содержания растворенных веществ в воде ($a_w<1$) давление насыщения над поверхностью раствора уменьшается, следовательно, равенство давлений над раствором и льдом наблюдается при более низких температурах, что видно из рисунка 3.1 и данных Приложения А.

Так, например, давление насыщения надо льдом и раствором оказываются равны между собой при более низких температурах (при $a_w=1$, $T_{\text{пл}}=273$ К; $a_w=0,9$, $T_{\text{пл}}=263$ К; $a_w=0,8$, $T_{\text{пл}}=250$ К).

Зависимость температуры плавления льда может быть аппроксимирована формулой:

$$T_{\text{IE}} = 273,16 + 103,6 \cdot \ln(a_w) + 15,613 \cdot \ln^2(a_w) + 540118 \cdot \ln^3(a_w). \quad (3.3)$$

В таблице 3.2 и на рисунке 3.2 представлены значения температуры плавления от активности воды.

Таблица 3.2 – Зависимость температуры плавления льда от активности воды

Тпл, К	a_w
273,16	1
262,35	0,9
250,21	0,8
235,73	0,7
217,09	0,6
190,82	0,5
149,70	0,4

Из представленных данных видно, что наличие в воде растворенных веществ приводит к существенному понижению температуры плавления.

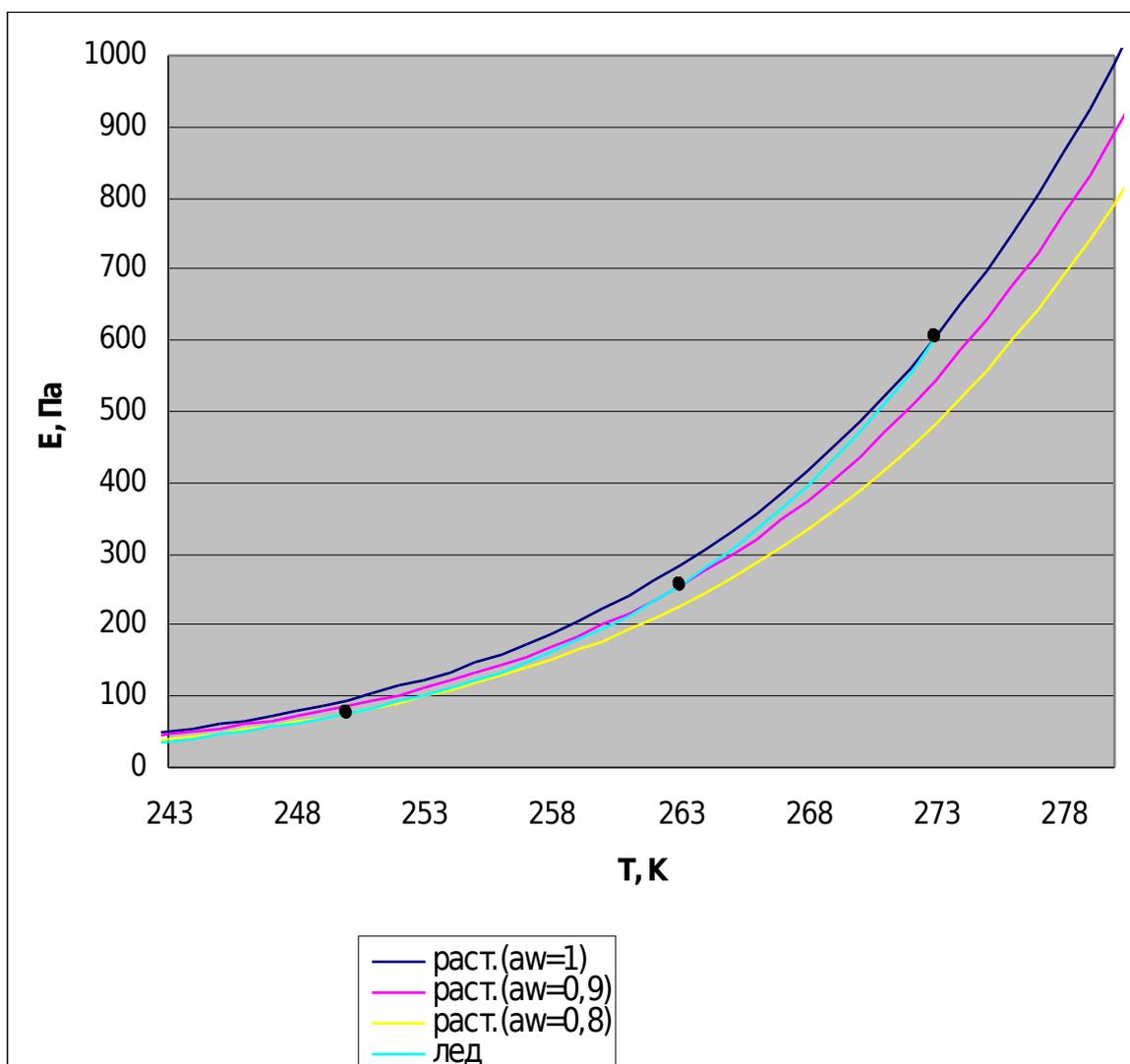


Рисунок 3.1 - Зависимость растворенных веществ на температуру плавления

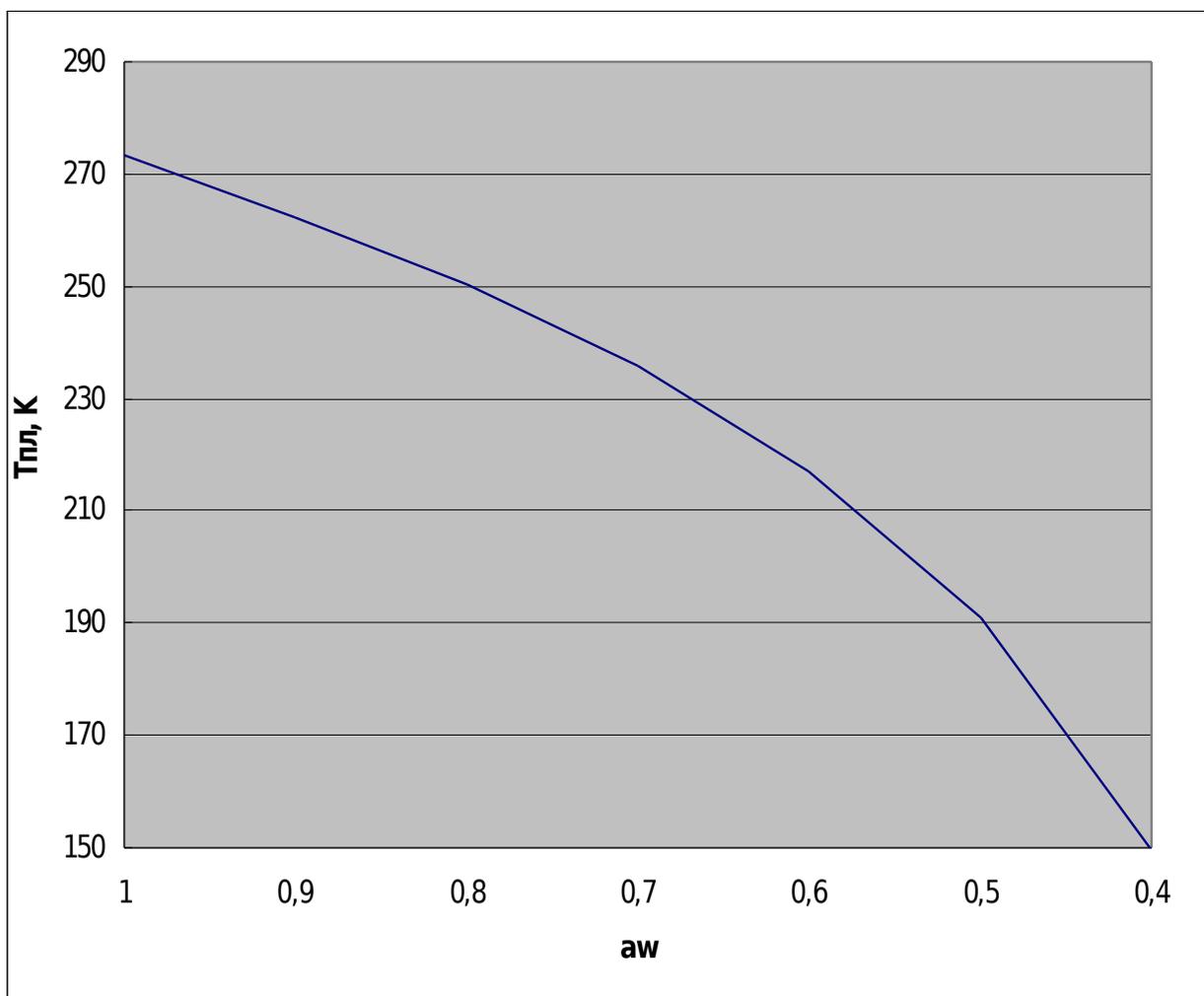


Рисунок 3.2 - Зависимость температуры плавления льда от активности воды.

3.3 Зависимость температуры спонтанной кристаллизации от

активности воды

При температуре спонтанной кристаллизации наблюдается практически мгновенное замерзание капель с радиусами более 1 мкм.

В результате проведенных исследований в последние годы, получены, экспериментальные данные о температуре спонтанной гомогенной кристаллизации растворов эти данные представлены в таблице 3.3 и на рисунке 3.3.

Для аппроксимации экспериментальных данных была использована аналогичная формуле (3.3):

$$T_{\text{сд}}^{(\text{ан})} = 273,16 + 103,6 \cdot \ln(a_w - 0,305) + 15,613 \cdot \ln^2(a_w - 0,305) + 540118 \cdot \ln^3(a_w - 0,305). \quad (3.4)$$

Результаты расчета формулы (3.4), также представлены на рисунке(3.3).

Таблица 3.3 - Зависимость температуры плавления и температуры спонтанной кристаллизации от активности воды

a_w	Тпл, К	Ткр(гом), К	Ткр(гет), К
1	273,2	234,9	244,5
0,95	267,9	226,2	237,0
0,9	262,4	216,0	228,6
0,85	256,5	203,9	218,8
0,8	250,2	189,2	207,3
0,75	243,4	170,8	193,3
0,7	235,7	147,0	176,0
0,65	227,1	115,4	153,8
0,6	217,1	71,5	124,6
0,55	205,2	7,8	84,4
0,5	190,8	-90,9	26,9

0,45	172,8	-258,4	-60,5
0,4	149,7	-590,0	-204,8

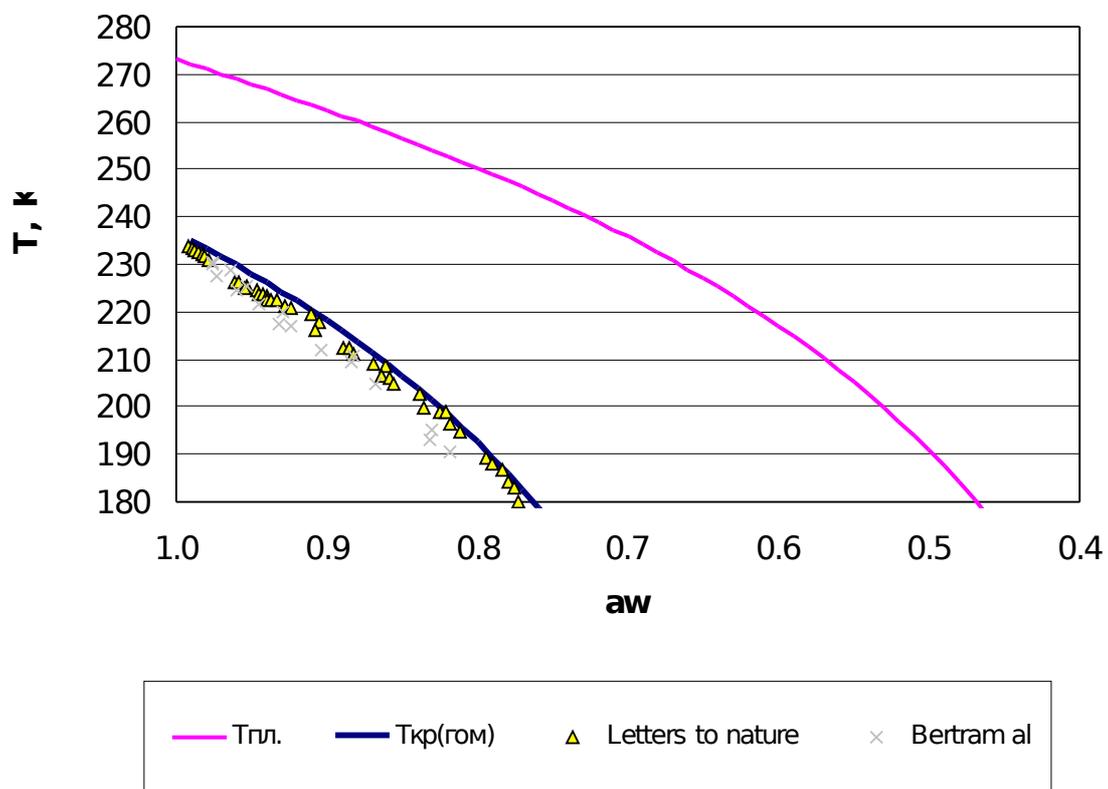


Рисунок 3.3 - Зависимость температуры гомогенной кристаллизации от активности воды

Из анализа рисунка 3.3, видно, что аппроксимация с достаточной точностью описывает экспериментальные данные.

Результаты опытов по определению температуры гетерогенной кристаллизации в зависимости от активности воды представлены на рисунке 3.4.

Для аппроксимации экспериментальных данных была использована формула:

$$T_{\hat{e}\hat{d}}^{(\hat{a}\hat{a}\hat{o})} = 273,16 + 103,6 \cdot \ln(a_w - 0,242) + 15,613 \cdot \ln^2(a_w - 0,242) + 540118 \cdot \ln^3(a_w - 0,242). \quad (3.5)$$

Результаты расчета формулы (3.5) представлены на рисунке 3.4 и в таблице 3.3.

Из анализа рисунка 3.4 видно, что аппроксимирующая зависимость может описывать данные экспериментальных исследований с достаточной для практики точностью, но с большей погрешностью по сравнению с данными экспериментов по гомогенной кристаллизации.

Поводя итог выше сказанному, можно отметить, что температура спонтанной гетерогенной кристаллизации выше температуры гомогенной кристаллизации на 10 К для чистой воды, а при увеличении содержания растворенных веществ, различия между указанными температурами увеличивается, рисунок (3.5). Например, при $a_w = 1$, $T_{\hat{e}\hat{d}}^{\hat{a}\hat{i}} = 235, \hat{E}$, $T_{\hat{e}\hat{d}}^{(\hat{a}\hat{a}\hat{o})} = 245, \hat{E}$, а при $a_w = 0,8$ $T_{\hat{e}\hat{d}}^{(\hat{a}\hat{i})} = 189, K$, $T_{\hat{e}\hat{d}}^{(\hat{a}\hat{a}\hat{o})} = 207, \hat{E}$, т. е. 18 К.

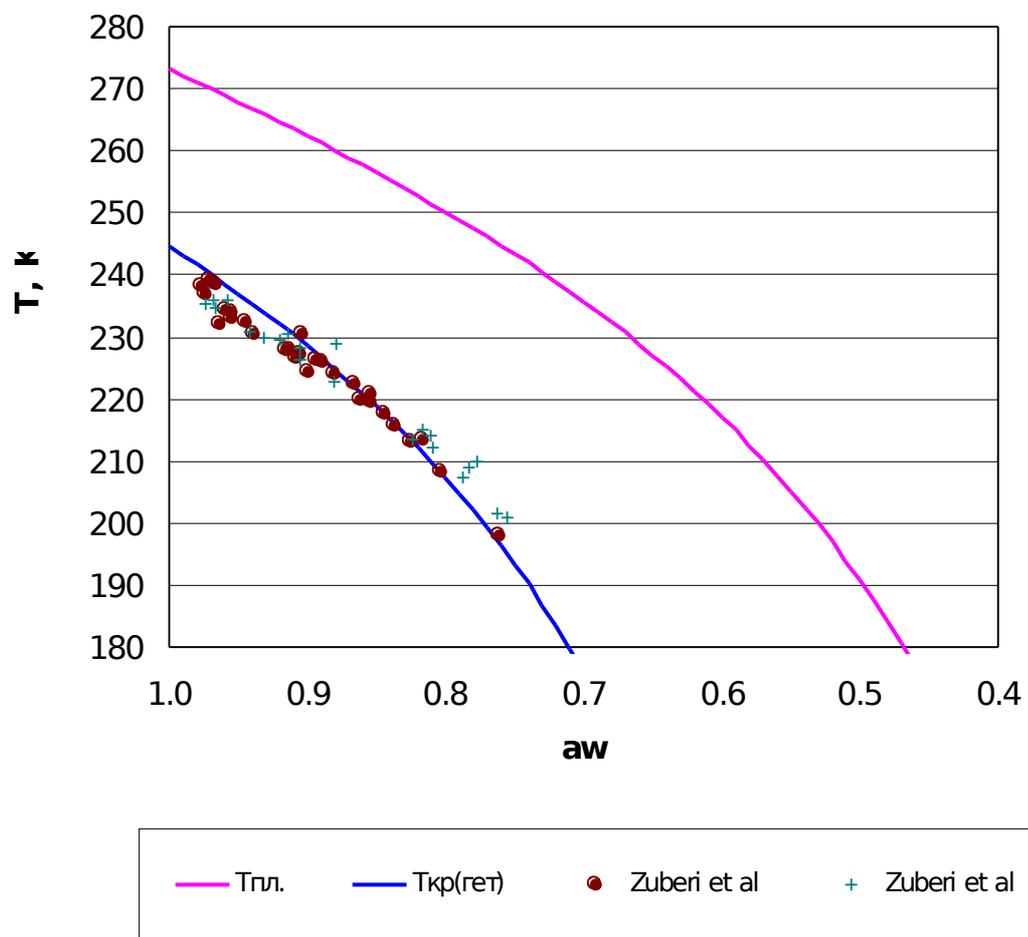


Рисунок 3.4 - Зависимость температуры гетерогенной кристаллизации от активности воды

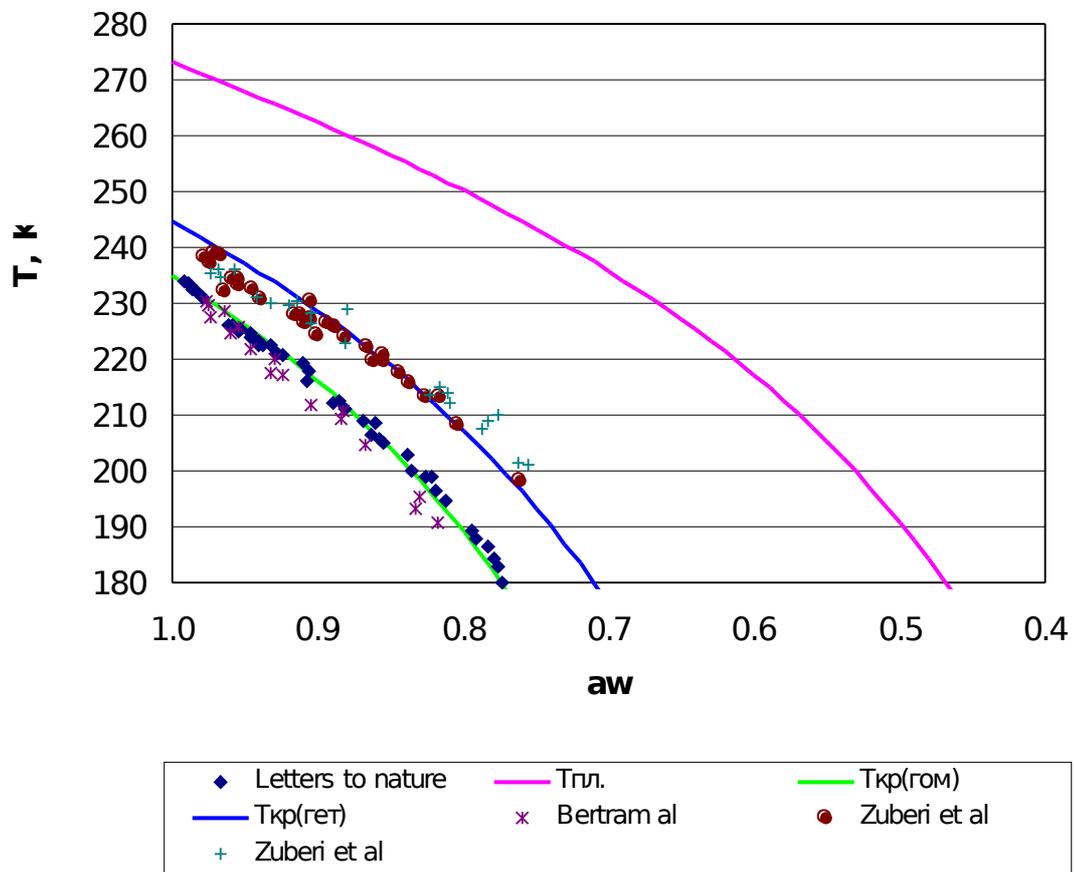


Рисунок 3.5 - Зависимость температуры плавления, гомогенной и гетерогенной кристаллизаций от активности воды

3.4 Скорость кристаллизации капель раствора

Скорость кристаллизации – это количество кристаллов льда образующихся в единице объема переохлажденной воды за единицу времени.

Если к частице с критическим радиусом присоединится хотя бы одна молекула, то размер частицы станет больше критического и начнется рост такой частицы. Для определения числа таких частиц, появляющихся таким путем за единицу времени, необходимо найти произведение числа соударений на $N_B(r_{кр})$. Таким образом, скорость гомогенной кристаллизации чистой воды будет определяться формулой :

$$J_{ВЛ} = J_0 \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{ВЛ}^{max}}{k \cdot T}\right], \quad (3.6)$$

где $J_{ВЛ}$ – скорость гомогенной кристаллизации, $м^{-3} \cdot с^{-1}$;
 J_0 – постоянная, равная 10^{30} , $м^{-3} \cdot с^{-1}$;
 k – постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 T – температура, К;
 $\Delta G_{ВЛ}$ – энергия, затрачиваемая для образования кристалла льда в воде, Дж.

Энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда в воде, определяется формулой:

$$\Delta G_{\dot{a}\ddot{e}}^{max} = \frac{16\pi \cdot \sigma_{\dot{a}\ddot{e}}^3 \cdot m_{\dot{a}}^2}{3L_{\dot{a}\ddot{e}}^2 \cdot \ln^2\left(\frac{T_{\ddot{e}}}{\dot{O}}\right) \cdot \rho_{\ddot{e}}^2}, \quad (3.7)$$

где $\sigma_{\hat{a}\hat{e}}$ – поверхностная энергия на границе вода – лед, Дж/м²;
 $m_{\hat{a}}$ – масса молекулы воды, кг;
 $L_{\hat{a}\hat{e}}$ – скрытая теплота кристаллизации, Дж;
 $\rho_{\hat{e}}$ – плотность льда, кг/м³.

Скорость гомогенной кристаллизации рассчитывается по формуле:

$$J_{\hat{e}\hat{o}}^{(\hat{a}\hat{i})} = J_o \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\hat{a}\hat{e}}^{\max}}{\hat{E} \cdot \hat{O}'}\right], \quad (3.8)$$

где \hat{O}' – коэффициент, К

Для расчета коэффициента \hat{O}' используется формула:

$$T' = 273,16 + 103,6 \ln(1 - a_w + a_w^*) + 15,613 \ln^2(1 - a_w + a_w^*) + 54,118 \ln^3(1 - a_w + a_w^*), \quad (3.9)$$

где a_w^* – зависимость активности воды от температуры
 Активность воды определяется формулой [3]:

$$a_w^* = \exp\left(\frac{210368 + 131,438 \cdot T - \frac{3323730}{T} - 41729,1 \cdot \ln(T)}{8,31441 \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

Зависимость скорости гомогенной кристаллизации от температуры и активности воды представлены на рисунке 3.6, на основе численных данных, представленных в таблице 3.4.

Из таблицы 3.4 рисунка 3.6 видно, как активность воды влияет на скорость гомогенной кристаллизации. Когда активность воды a_w равна 1, мы видим что скорость кристаллизации $J_{вл} = 10^{16} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ наблюдается при температуре $T=235 \text{ К}$. При увеличении содержания растворенных веществ в воде ($a_w=0,9$; $a_w=0,8$), кристаллизация капли происходит при более низких температурах, следовательно, скорость кристаллизации становится значительно ниже.

Таблица 3.4 – Скорость гомогенной кристаллизации капель растворов

Т, К	Jвл, м-3*с-1		
	a _w =1	a _w =0,9	a _w =0,8
273	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
272	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
271	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
270	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
269	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
268	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
267	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
266	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
265	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
264	7,36E-278	0,00E+00	0,00E+00
263	2,69E-220	0,00E+00	0,00E+00
262	1,21E-177	0,00E+00	0,00E+00
261	3,82E-145	0,00E+00	0,00E+00
260	8,35E-120	0,00E+00	0,00E+00
259	1,17E-99	0,00E+00	0,00E+00
258	2,27E-83	0,00E+00	0,00E+00
257	5,21E-70	0,00E+00	0,00E+00
256	6,51E-59	0,00E+00	0,00E+00
255	1,36E-49	0,00E+00	0,00E+00
254	1,10E-41	0,00E+00	0,00E+00
253	6,41E-35	0,00E+00	0,00E+00
252	4,39E-29	2,52E-272	0,00E+00
251	5,17E-24	1,45E-223	0,00E+00
250	1,40E-19	6,46E-186	0,00E+00
249	1,12E-15	3,16E-156	0,00E+00
248	3,14E-12	2,17E-132	0,00E+00
247	3,66E-09	5,89E-113	0,00E+00
246	2,00E-06	6,76E-97	0,00E+00
245	5,71E-04	1,81E-83	0,00E+00
244	9,27E-02	4,02E-72	0,00E+00
243	9,22E+00	1,90E-62	0,00E+00
242	5,96E+02	3,98E-54	0,00E+00
241	2,65E+04	6,45E-47	0,00E+00
240	8,43E+05	1,25E-40	0,00E+00
239	2,00E+07	4,15E-35	0,00E+00
238	3,64E+08	3,09E-30	2,42E-284
237	5,26E+09	6,51E-26	4,43E-241
236	6,16E+10	4,66E-22	2,00E-206
235	5,98E+11	1,32E-18	3,20E-178
234	4,90E+12	1,68E-15	5,96E-155
233	3,45E+13	1,06E-12	1,61E-135
232	2,11E+14	3,66E-10	4,06E-119
231	1,14E+15	7,41E-08	3,82E-105
230	5,49E+15	9,38E-06	3,89E-93
229	2,38E+16	7,84E-04	9,69E-83
228	9,41E+16	4,53E-02	1,12E-73
227	3,40E+17	1,89E+00	1,01E-65
226	1,14E+18	5,86E+01	1,05E-58
225	3,53E+18	1,40E+03	1,77E-52
224	1,02E+19	2,63E+04	6,25E-47
223	2,78E+19	4,00E+05	5,81E-42
222	7,15E+19	5,01E+06	1,71E-37
221	1,74E+20	5,26E+07	1,84E-33
220	4,04E+20	4,72E+08	8,24E-30

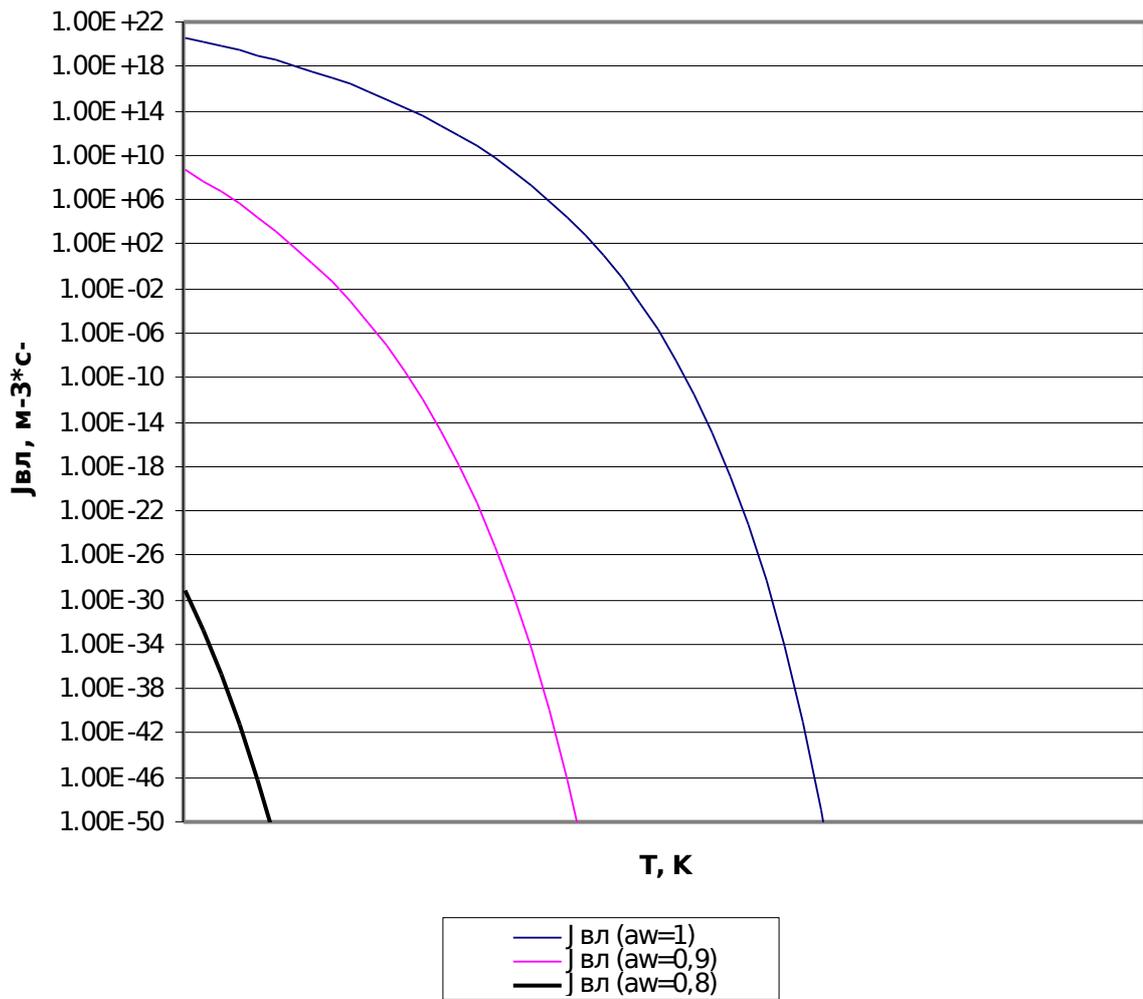


Рисунок 3.6 - Зависимость скорости гомогенной кристаллизации от температуры

Поскольку в воде присутствуют растворенные вещества, то процесс кристаллизации начинается при более низких температурах.

Для расчета скорости гетерогенной кристаллизации можно воспользоваться формулой, аналогичной формуле 3.8 для расчета скорости гомогенной кристаллизации

$$J_{\dot{\epsilon}\dot{\delta}}^{(\ddot{a}\ddot{a}\ddot{\delta})} = J_0 \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{\dot{A}\dot{E}}^{\max}}{k \cdot T''}\right], \quad (3.11)$$

где $J_{\dot{\epsilon}\dot{\delta}}^{(\ddot{a}\ddot{a}\ddot{\delta})}$ скорость гетерогенной кристаллизации, $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$;
 T'' коэффициент, К

Для расчета коэффициента, являющегося аналогом температуры, можно использовать формулу:

$$T'' = T_0 + \frac{T_{\dot{\epsilon}\dot{\delta}}^{(\ddot{a}\ddot{a}\ddot{\delta})} - \dot{\Delta}_0}{\dot{\Delta}_{\dot{\epsilon}\dot{\delta}}^{(\ddot{a}\ddot{a}\ddot{\delta})} - \dot{\Delta}_0} \cdot (\dot{\Delta} - \dot{\Delta}_0), \quad (3.12)$$

Зависимость скорости гетерогенной кристаллизации от температуры представлена на рисунке 3.7 и в таблице 3.5.

Из таблицы 3.5 рисунка 3.7 видно, как активность воды влияет на скорость гетерогенной кристаллизации. Когда активность воды a_w равна 1, мы видим, что скорость кристаллизации $J_{\text{вл}} = 10^{16} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается при температуре $T=245 \text{ К}$. При увеличении содержания растворенных веществ в воде ($a_w=0,9$; $a_w=0,8$), кристаллизация капли происходит при более низких температурах, следовательно, скорость кристаллизации становится

значительно ниже. При этом скорость гетерогенной кристаллизации выше по сравнению со скоростью гомогенной кристаллизацией в 100 тысяч раз.

Таблица 3.5 - Скорость гетерогенной кристаллизации капель растворов

Т, К	Jвл", м-3*с-1		
	a _w =1	a _w =0,9	a _w =0,8
273	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
272	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
271	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
270	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
269	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
268	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
267	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
266	4,09E-260	2,47E-284	6,95E-288
265	1,54E-193	3,47E-212	6,41E-215
264	1,49E-147	2,38E-162	1,61E-164
263	1,83E-114	1,72E-126	2,97E-128
262	7,30E-90	7,84E-100	2,71E-101
261	4,44E-71	1,78E-79	1,05E-80
260	2,06E-56	1,40E-63	1,24E-64
259	9,66E-45	6,21E-51	7,67E-52
258	2,65E-35	1,05E-40	1,69E-41
257	1,46E-27	2,57E-32	5,16E-33
256	3,90E-21	2,37E-25	5,72E-26
255	9,70E-16	1,67E-19	4,68E-20
254	3,62E-11	1,50E-14	4,80E-15
253	2,94E-07	2,59E-10	9,24E-11
252	6,86E-04	1,16E-06	4,54E-07
251	5,74E-01	1,70E-03	7,25E-04
250	2,05E+02	9,92E-01	4,54E-01
249	3,57E+04	2,67E+02	1,30E+02
248	3,41E+06	3,73E+04	1,92E+04
247	1,95E+08	2,99E+06	1,62E+06
246	7,19E+09	1,49E+08	8,45E+07
245	1,82E+11	4,94E+09	2,91E+09
244	3,31E+12	1,15E+11	7,02E+10
243	4,55E+13	1,96E+12	1,24E+12
242	4,87E+14	2,56E+13	1,66E+13
241	4,19E+15	2,64E+14	1,76E+14
240	2,98E+16	2,22E+15	1,51E+15
239	1,79E+17	1,54E+16	1,08E+16
238	9,22E+17	9,14E+16	6,51E+16
237	4,16E+18	4,68E+17	3,39E+17
236	1,67E+19	2,10E+18	1,55E+18
235	5,98E+19	8,41E+18	6,30E+18
234	1,95E+20	3,03E+19	2,30E+19
233	5,83E+20	9,92E+19	7,65E+19
232	1,61E+21	2,98E+20	2,33E+20
231	4,14E+21	8,30E+20	6,56E+20
230	9,99E+21	2,15E+21	1,72E+21
229	2,27E+22	5,24E+21	4,23E+21
228	4,88E+22	1,20E+22	9,80E+21
227	1,00E+23	2,62E+22	2,15E+22
226	1,96E+23	5,42E+22	4,49E+22
225	3,68E+23	1,07E+23	8,97E+22
224	6,66E+23	2,04E+23	1,72E+23
223	1,16E+24	3,73E+23	3,16E+23
222	1,96E+24	6,60E+23	5,62E+23

221	3,22E+24	1,13E+24	9,67E+23
220	5,14E+24	1,87E+24	1,61E+24

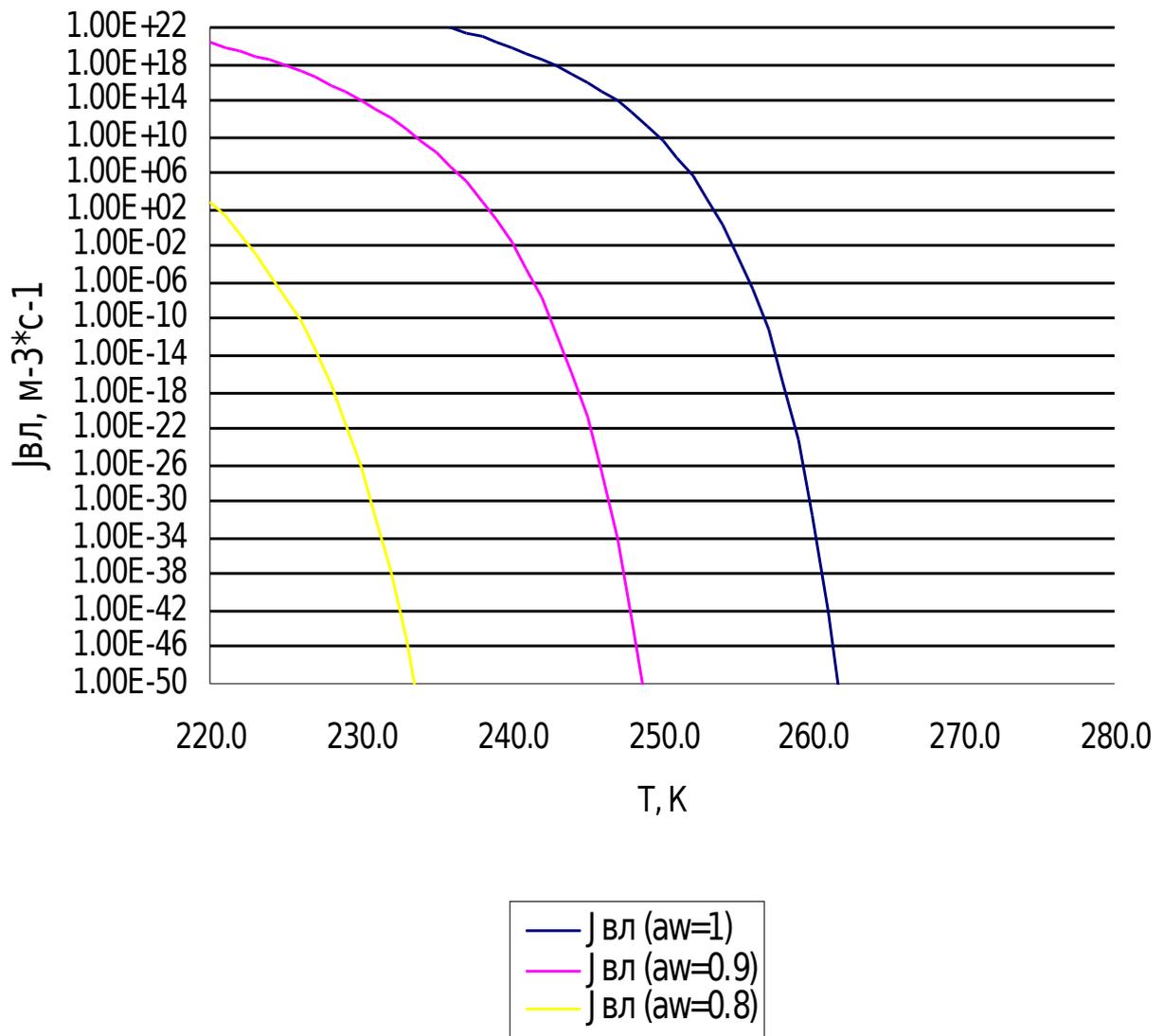


Рисунок 3.7 - Зависимость скорости гетерогенной кристаллизации от температуры

Выводы по третьей главе

Показали, что существует два механизма кристаллизации в переохлажденной воде гомогенная и гетерогенная кристаллизации.

Установлена зависимость температуры плавления льда от активности воды (наличие растворенных веществ).

На основе экспериментальных данных получены зависимости температур спонтанной гомогенной и гетерогенной кристаллизаций от активности воды.

На основании данных предложена формула для скорости гомогенной кристаллизации водных растворов. Также предложена формула для расчета скорости гетерогенной кристаллизации водных растворов.

4 Результаты численного моделирования процесса кристаллизации капель растворов

Для исследования процесса кристаллизации была разработана численная модель, рассчитывающая следующие параметры скорости гомогенной и гетерогенной кристаллизаций, концентрации капель раствора и кристаллов льда.

Изменение концентрации капель раствора с течением времени описывается формулой:

$$\frac{dN_{\hat{a}}}{d\tau} = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot J_{\hat{a}\ddot{e}} \cdot N_{\hat{a}}, \quad (4.1)$$

где $N_{\hat{a}}$ – концентрация капель раствора, м^{-3} ;
–
 τ – время, с;
–
 r – радиус капли, м.

Изменение концентрации кристаллов льда с течением времени рассчитывается по формуле:

$$\frac{dN_{\ddot{e}}}{d\tau} = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot J_{\hat{a}\ddot{e}} \cdot N_{\hat{a}}, \quad (4.2)$$

где $N_{\ddot{e}}$ – концентрация кристаллов льда, м^{-3} .

—
Для анализа процесса кристаллизации облаков удобно использовать такое понятие, как доля замерзших капель, которая рассчитывается по формуле:

$$W = \frac{N_{\ddot{e}}}{N_{\dot{a}} + N_{\ddot{e}}}, \quad (4.3)$$

где W — доля замерзших капель.

—
На рисунке 4.1 показана зависимость доли замерзших капель от температур при гомогенной и гетерогенной кристаллизации облачных капель.

Из рисунка 4.1, видно, что в случае гомогенной кристаллизации одинаковое количество капель раствора и кристаллов льда наблюдается при $T=240$ К (при $a_w=1$), а в случае с гетерогенной кристаллизацией при $T=248,4$ К (при $a_w=1$).

Таким образом, видно, что гомогенная кристаллизация будет проходить при температуре ниже на 8 К гетерогенной кристаллизации.

Результаты численного моделирования представлены в приложении.

Для вычисления роли растворимых веществ при гомогенной кристаллизации были проведены расчеты при $a_w=1$; $a_w=0,95$; $a_w=0,9$.

Результаты представленные на рисунке 4.2 показали, что при увеличении растворимых веществ при одной и той же температуре, доля замерзших капель уменьшается. Температура интенсивной кристаллизации при $a_w=1$, $T=240$ К; $a_w=0,95$, $T=232,1$ К; $a_w=0,9$, $T=223$ К.

Для исследования процесса гетерогенной кристаллизации было проведено моделирование влияния активности воды на долю замерзших капель.

Результаты представленные на рисунке 4.3. из которого видно, что, так же как и в гомогенной кристаллизации приводит к понижению температуры интенсивной кристаллизации и уменьшению доли замерзших капель. Так, например, при $a_w=1$, $T=248,4$ К; $a_w=0,95$, $T=240,6$ К; $a_w=0,9$, $T=232,1$ К.

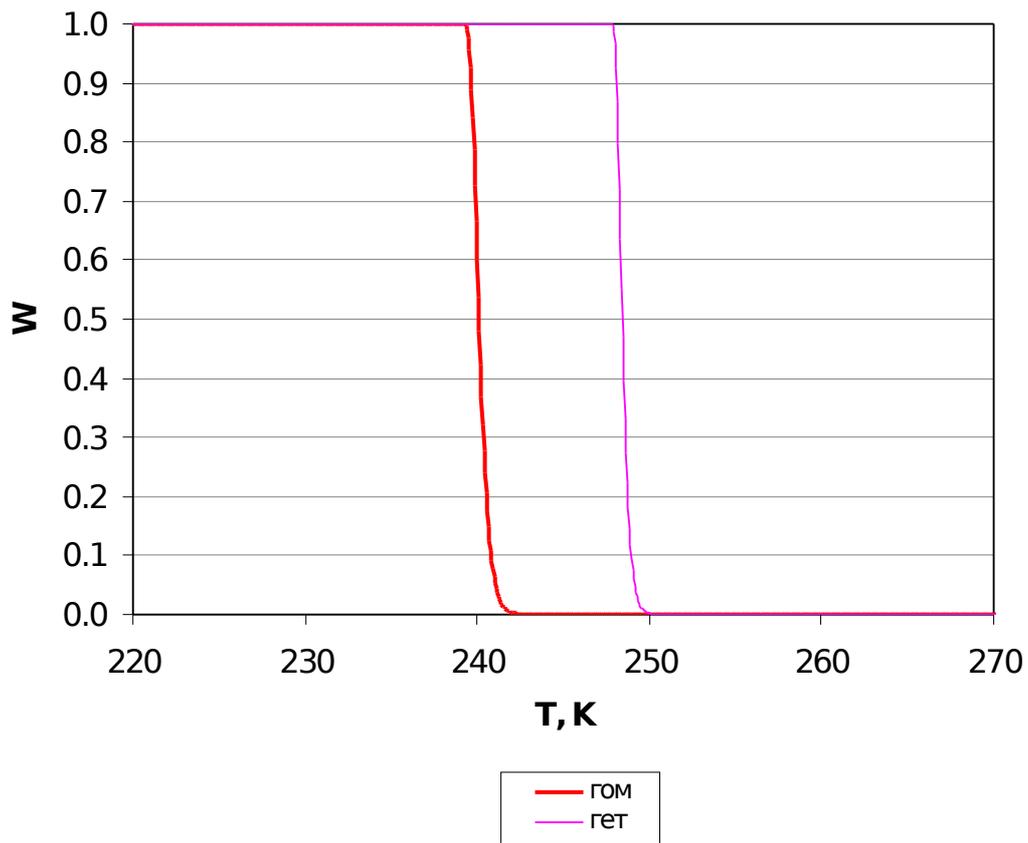


Рисунок 4.1 - Зависимость доли замерзших капель от температур при гомогенной и гетерогенной кристаллизации облачных капель ($a_w=1$)

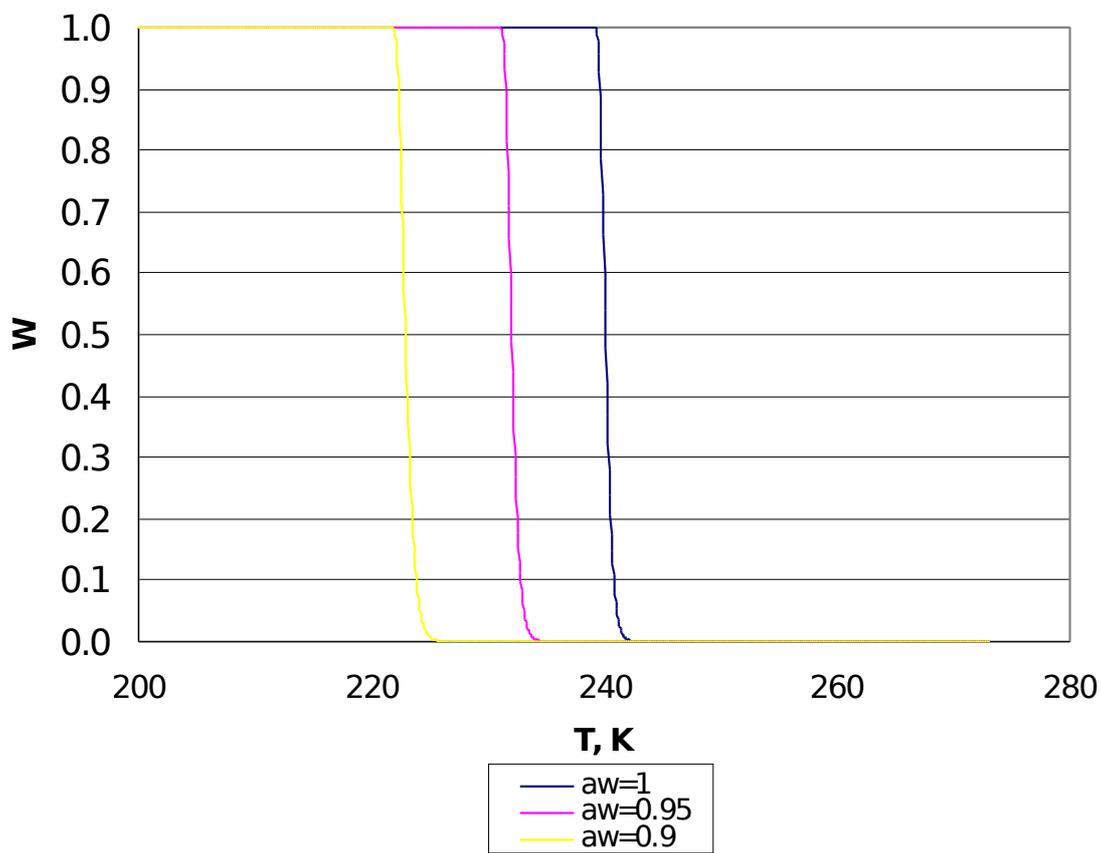


Рисунок 4.2 - Зависимость доли замерзших капель от температуры
гомогенной кристаллизации водного раствора

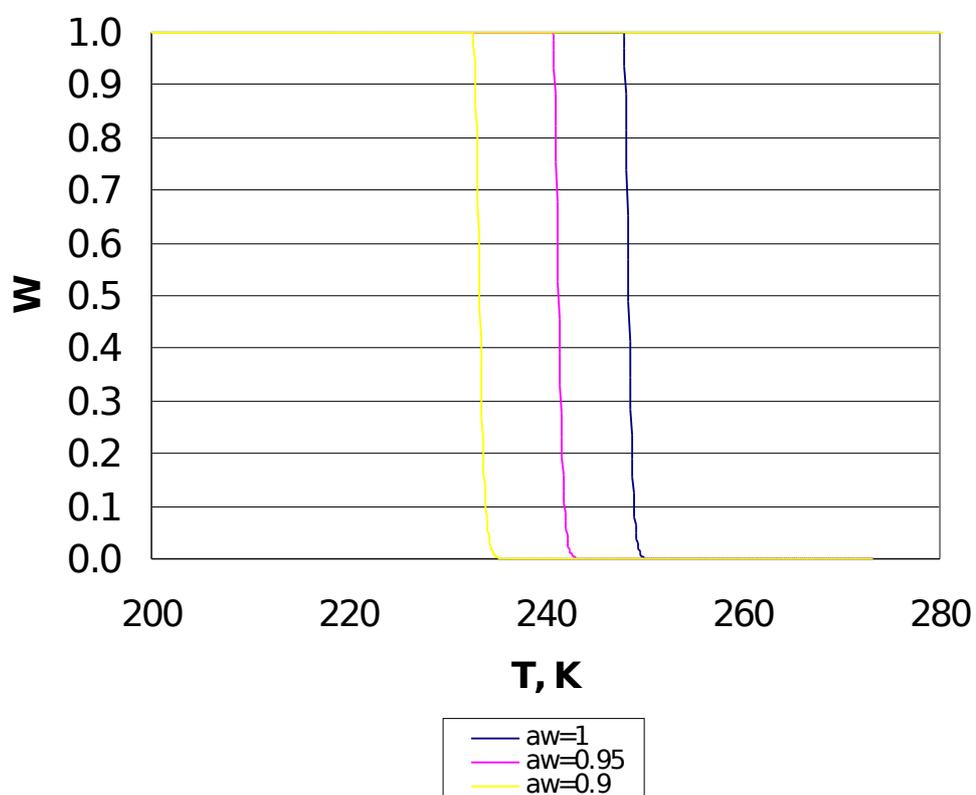


Рисунок 4.3 - Зависимость доли замерзших капель от температуры гетерогенной кристаллизации водного раствора

Выводы по четвертой главе

Установлено, что наличие растворенных веществ существенно влияет на процесс кристаллизации капель раствора.

С увеличением количества растворенных веществ в воде, скорость кристаллизации существенно уменьшается. Из представленных результатов исследований гомогенной и гетерогенной кристаллизаций, видно, что процесс гетерогенной кристаллизации происходит при более высоких температурах, чем гомогенная кристаллизация.

Заключение

В процессе работы над дипломным проектом получены следующие результаты:

- проведен анализ химического состава атмосферы и его влияния на химический состав капли.
- анализ источников образования атмосферного аэрозоля и приведена классификация частиц по размерам.
- получена формула для расчета температуры плавления льда в зависимости от активности воды.
- проанализированы экспериментальные данные по зависимости температур спонтанной гомогенной и гетерогенной кристаллизаций от активности воды.
- получены аппроксимированы уравнениями для расчета температур гомогенной и гетерогенной кристаллизаций.
- впервые получены формулы для расчета гомогенной и гетерогенной кристаллизаций учитывающие влияние растворимых веществ в капле.
- на основании полученных формул произведено численное моделирование процесса кристаллизации капель растворов.
- показано, что наличие растворенных веществ в воде существенно понижает температуру интенсивной кристаллизации.

Подводя итог выше сказанному, можно утверждать, что увеличение концентрации растворенных аэрозолей приводит к изменению фазового состава облаков, в частности к уменьшению концентрации кристаллов льда.

Это в значительной степени влияет на оптические свойства облаков и как следствие на перенос электромагнитного излучения в атмосфере.

Указанные особенности имеют определенное влияние на изменение климата на Земле.

В качестве дальнейших исследований, можно указать на необходимость экспериментальных исследований процессов кристаллизации капель с помощью облачных камер.

Список используемой литературы

1. Мак-Ивен М., Филипс Л. Химия атмосферы. – М.: Мир, 1978. 375 с.
2. Шейпак А.А. Основы механики жидкости и газа., Из-во: МГИУ, 2006, – 266 с.
3. Израэль Ю.А. и др. Кислотные дожди. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 269 с.
4. Петренчук О.П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. – Л.: Гидрометеоиздат, 1979.– 264 с,
5. Селезнева Е.С. Атмосферные аэрозоли. – Л.: Гидрометеоиздат, 1966. – 174 с.
6. Lohmann U., Karcher B. A parameterization of cirrus cloud formation; Heterogeneous freezing. – 2003. –Vd. 108. – P. AAC 2–1 – AAC 2–15.
7. Koop T., Luo B., Tsias A., Peter T. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions // Nature. – 2000. – P. 611 – 614.

8. Роджерс Р.Р. Краткий курс физики облаков. Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 231 с.
9. <http://planet.elcat.kg/?cont=wclim&id=9>

Приложение А

Таблица А.1 - Зависимость давления насыщения водяного пара над поверхностью чистой воды

Т, К	Ераст., Па			Ел, Па
	aw =1	aw=0,9	aw=0,8	
323	12291	11062	9833	-
322	11690	10521	9352	-
321	11115	10004	8892	-
320	10565	9508	8452	-
319	10038	9034	8030	-
318	9534	8581	7627	-

317	9052	8147	7242	-
316	8592	7732	6873	-
315	8151	7336	6521	-
314	7731	6958	6185	-
313	7329	6596	5863	-
312	6946	6251	5557	-
311	6580	5922	5264	-
310	6231	5608	4985	-
309	5898	5308	4718	-
308	5581	5023	4465	-
307	5279	4751	4223	-
306	4991	4492	3992	-
305	4716	4245	3773	-
304	4455	4010	3564	-
303	4207	3786	3366	-
302	3971	3574	3177	-
301	3747	3372	2997	-
300	3533	3180	2827	-
299	3331	2998	2664	-
298	3138	2824	2511	-
297	2956	2660	2364	-
296	2782	2504	2226	-
295	2618	2356	2094	-
294	2462	2216	1970	-
293	2315	2083	1852	-
292	2175	1958	1740	-
291	2043	1838	1634	-
290	1918	1726	1534	-

Продолжение табл.А.1

Т, К	Ераст., Па			Ел, Па
	aw =1	aw=0,9	aw=0,8	
289	1799	1619	1439	-
288	1687	1519	1350	-
287	1582	1423	1265	-
286	1482	1334	1185	-
285	1387	1249	1110	-

284	1298	1169	1039	-
283	1215	1093	972	-
282	1135	1022	908	-
281	1061	955	849	-
280	991	892	793	-
279	925	832	740	-
278	863	776	690	-
277	804	724	643	-
276	749	674	600	-
275	698	628	558	-
274	650	585	520	-
273	604	544	483	603
272	562	505	449	555
271	522	470	417	511
270	484	436	388	470
269	449	405	360	432
268	417	375	333	396
267	386	348	309	364
266	358	322	286	333
265	331	298	265	306
264	306	276	245	280
263	283	255	226	256
262	261	235	209	234
261	241	217	193	214
260	222	200	178	195
259	205	185	164	178
258	189	170	151	163
257	174	156	139	148
256	160	144	128	135
255	147	132	118	123
254	135	121	108	112
253	124	111	99	101
253	124	111	99	101
252	113	102	91	92
251	104	94	83	83

Продолжение табл А.1

T, K	Ераст., Па			Ел, Па
	aw =1	aw=0,9	aw=0,8	
250	95	86	76	76
249	87	78	70	68
248	80	72	64	62
247	73	65	58	56
246	66	60	53	51
245	60	54	48	46
244	55	50	44	41
243	50	45	40	37
242	46	41	36	33
241	41	37	33	30
240	38	34	30	27
239	34	31	27	24
238	31	28	25	22
237	28	25	22	19
236	25	23	20	17
235	23	20	18	16
234	21	18	16	14
233	19	17	15	12
232	17	15	13	11
231	15	13	12	10
230	13	12	11	9
229	12	11	10	8
228	11	10	9	7
227	10	9	8	6
226	9	8	7	5
225	8	7	6	5
224	7	6	6	4
223	6	6	5	4

