

Моделирование динамики газовых примесей и аэрозолей в атмосферных дисперсных системах

А. Е. Алюян

Модели динамики многокомпонентных газовых примесей и аэрозолей в атмосферных дисперсных системах

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, состоящие из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Особые свойства дисперсных систем обусловлены малым размером частиц и наличием большой межфазной поверхности.

Определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, происходящие на поверхности, а не внутри фазы.

В качестве основного классификационного признака можно выделить размер частиц дисперсной фазы:

- Грубодисперсные (> 10 мкм)
- Среднедисперсные (0,1-10 мкм)
- Высокодисперсные (1-100 нм)
- Наноразмерные (1-10 нм)

Классификация дисперсных систем по размеру частиц является важнейшим количественным показателем, определяющим их качественные особенности. По мере изменения размеров частиц изменяются все основные свойства дисперсных систем: реакционная, адсорбционная способность; оптические, каталитические свойства и т. д.

Дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких частиц, распределенных в газовой фазе, называют *аэрозолями*.

Атмосфера земли представляет собой гигантскую коллоидную систему со всеми характерными для них особенностями, определяемыми главным образом наличием развитой межфазной поверхности и высоким значением удельной свободной энергии.

С точки зрения формирования химического состава среды обитания человека аэрозоли интересны тем, что в их составе обнаружены многие токсичные примеси: соединения тяжелых металлов, канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, полихлорированные соединения различных классов – бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Наибольшие количества многих из этих токсикантов содержатся в самых мелких фракциях аэрозолей, способных проникать глубоко в дыхательные пути и, далее, в кровеносную систему.

Динамика многокомпонентных газовых примесей и аэрозолей в атмосфере

- в городском масштабе
- в региональном масштабе
- в облачной системе
- при лесных и торфяных пожарах
- сульфатные аэрозоли в тропосфере и стратосфере (слой Юнге);
- полярные стратосферные облака различных типов
- учёт гетерогенных процессов

Схема комплексной модели



Размер ячейки: $(60 \times 60 \times 30 \times 100 \times 30) = 3.24 \times 10^8$

Структура модели

- уравнения динамики атмосферных процессов
- система нелинейных дифференциальных уравнений фотохимической трансформации
- модель гомогенной бинарной и тернарной нуклеации
- система квазилинейных кинетических уравнений конденсации
- система нелинейных интегро-дифференциальных уравнений коагуляции
- система нелинейных дифференциальных уравнений газо- и жидкофазных химических процессов с учетом процессов массообмена на интерфейсе «газ-частица»

Photochemistry

The chemical mechanism used in this work is an improved version of that described in Aloyan et al. (1987) and Aloyan et al. (1995). Additional species and chemical reactions were included into the mechanism from the Carbon-Bond Mechanism (CBM-IV) (Gery et al., 1989). The reaction rate constants were taken also from (Anderson 1976; Atkinson and Lloyd, 1984). This approach allows us to describe the intermediate species in more detail, while the computational burden increases only slightly. In total, the resulting hybrid model includes a total of 44 chemical species and 204 chemical reactions. The total list of chemical species is:

O(¹D), O(³P), O₃, OH, HO₂, H, NO₃, NO, NO₂, SO₂, H₂CO, HCO, H₂O₂, CO, CH₄, HNO₂, HNO₃, SO₃, SO₂^{*}, N₂O₅, CH₃, CH₃O₂, CH₃O, CH₃OH, CO₂, CH₃O₂NO₂, HCOOH, HOCH₂O, HOCH₂O₂, CH₃OOH, HO₂NO₂, CH₃ONO₂, ISOP, XO₂, ALD₂, C₂O₃, PAN, TOL, TO₂, PAR, OLE, ROR, XO₂N, ETH.

General Equation for Gas-Aerosol Dynamics

The system of equations for the pollution transport and transformation
(Aloyan, 2000; Aloyan et al., 2002)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} = F_i^{gas} - P_i^{nucl} - P_i^{cond} + P_i^{phot} + P_i^{aqu} + \frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j}, \quad (j = \overline{1,3})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} + (u_j - \delta_{j3} w_g) \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} = F_k^{aer} + P_k^{nucl} + P_k^{cond} + P_k^{coag} + \frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j}, \quad (j = \overline{1,3})$$

C_i ($i = 1, \dots, N$) and ϕ_k ($k = 1, \dots, M$) are the concentrations of gaseous species and aerosols, respectively; N and M are the numbers of gaseous components and aerosol fractions, respectively.

Binary Nucleation ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$)

[*Vehkamaki et al., 2002*]

The nucleation rate J depends on mass concentration of acid in vapor phase (C), relative humidity (Rh), and temperature (T). For a binary cluster of n_w molecules of a species w and n_a molecules of species a , with mole fractions x_{iv} ($i = w, a$). The free energy of liquid new particle formation in the binary mixture has the form

$$W = \Delta G = n_w \Delta \mu_w + n_a \Delta \mu_a + A \sigma$$

where ΔG is the change in Gibbs free energy, A is the surface area, σ is the surface tension, $\Delta \mu_i = \mu_{il}(T, P_v, x_{il}) - \mu_{iv}(T, P_i, x_{iv})$, where μ_{il} and μ_{iv} are the chemical potentials in the liquid and vapor phases, respectively.

The radius of the critical cluster is determined from the Kelvin equation

$$r^* = \frac{2\sigma(x^*)v_i(x^*)}{kT \ln\left(\frac{\rho_i^{free}}{\rho_{i,s}^{free}(x^*)}\right)}$$

The work required for a critical nucleation is

$$w^* = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\sigma(x^*)$$

The nucleation rate is finally expressed as

$$J = z\rho(1,2) \exp\left[-\frac{w^* - w(1,2)}{kT}\right]$$

where $\rho(1,2)$ and $w(1,2)$ are the number concentration and formation energy of sulfuric acid dehydrate, respectively, and z is the kinetic coefficient of Zeldovich.

Ternary Nucleation ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$)

[Napari et al., 2002]

Let a cluster consist of n_1 molecules of water, n_2 molecules of sulfuric acid, and n_3 molecules of ammonia. The formation energy of the cluster ΔG in the ternary vapor can be represented as

$$\Delta G = -kT \sum_{i=1}^3 n_i \ln \left(\frac{P_i}{P_{s,i}} \right) + 4\pi\sigma r^2$$

The radius of the cluster and formation energy are determined from the Kelvin equation

$$r^* = \frac{2\sigma v_i}{kT \ln \left(\frac{p_i}{p_{s,i}} \right)}$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma$$

Давление насыщенных паров над каплей при наличии заряда у частиц

$$P_S(r, T) = P_S(T) \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{(fe)^2}{8\pi r^4} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \right\}$$

e – заряд электрона (4.8×10^{-10} ед. СГСЕ);

f – число элементарных зарядов в капле;

ϵ – диэлектрическая проницаемость капли (для воды $\epsilon = 81$);

ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды (для воздуха $\epsilon_0 = 1$);

$$q = \frac{A_p N_a}{\rho_p} \quad \text{– объём молекулы жидкости}$$

A_p – молекулярная масса конденсирующегося вещества;

r – радиус капли;

σ – поверхностное натяжение.

Condensation and Coagulation

The kinetic equation for the change of aerosol particle-mass distribution (*Aloyan et al., 1993; Aloyan et al., 1997*)

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g} v_g \phi = J(g, t) + \frac{1}{2} \int_0^g \tilde{K}(g, g_1) \phi_{g-g_1} \phi_{g_1} dg_1 - \phi_g \int_0^\infty \tilde{K}(g, g_1) \phi_{g_1} dg_1$$

where g is the particle mass, J is the nucleation rate, K is the coagulation kernel, v_g is the rate of condensation.

$$v_g = \frac{\alpha \pi d^2 n v_T g^{2/3}}{4(1 + 3dg^{1/3} / 8l_1)} \left(1 - \exp \left\{ \frac{\lambda \theta}{kT} \right\} \left[\frac{g_*^{1/3}}{g^{1/3}} - 1 \right] \right)$$

Coagulation Model

The coagulation equation has the form [Golubev and Piskunov, 1999; Aloyan and Piskunov, 2005]

$$\frac{\partial C(g, \alpha, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g \int_0^\alpha K(g-s, \alpha-\beta; s, \beta) C(g-s, \alpha-\beta) C(s, \beta) ds d\beta - C(g, \alpha, t) \int_0^\infty \int_0^\infty K(g, \alpha; s, \beta) C(s, \beta) ds d\beta$$

where g is the total mass of particles, α is the mass of pollutant, K is the coagulation coefficient, $C(g, \alpha, t)$ is the total concentration of particles.

$$K(g, \alpha, s, \beta) \equiv K[g, \overline{\alpha(g, t)}; s, \overline{\beta(s, t)}] \equiv k(g, s, t)$$

Main integral characteristics of the particle-size distribution

$$n(g, t) = \int_0^g C(g, \alpha, t) d\alpha$$

$$m(g, t) = \int_0^g \alpha C(g, \alpha, t) d\alpha$$

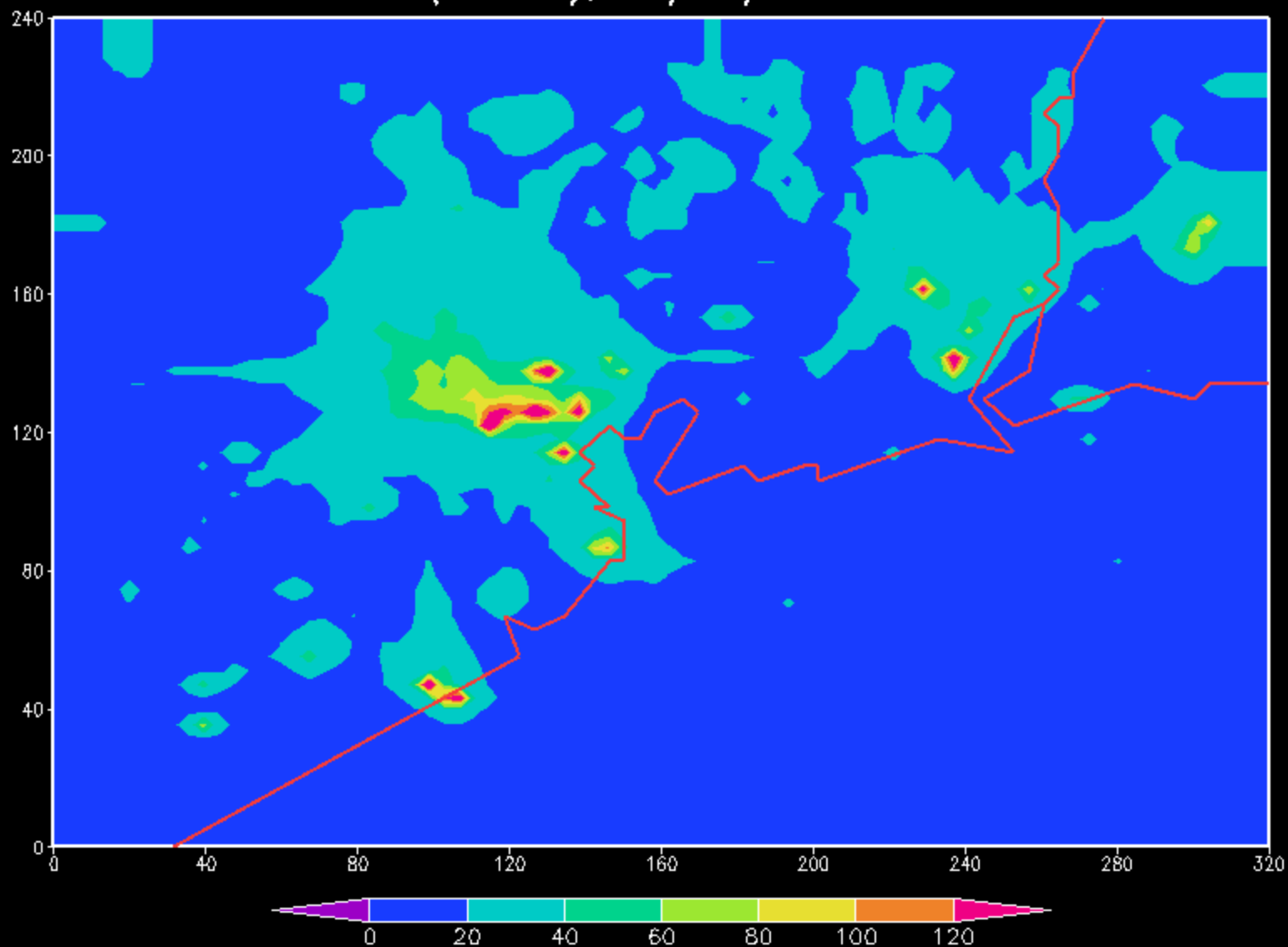
$$C(g, \alpha, t) = c(g, t) \delta(g - \alpha) + c_c(g, \alpha, t)$$

$$\frac{\partial n(g, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s) n(g-s) n(s) ds - n(g) \int_0^{\infty} K(g, s) n(s) ds$$

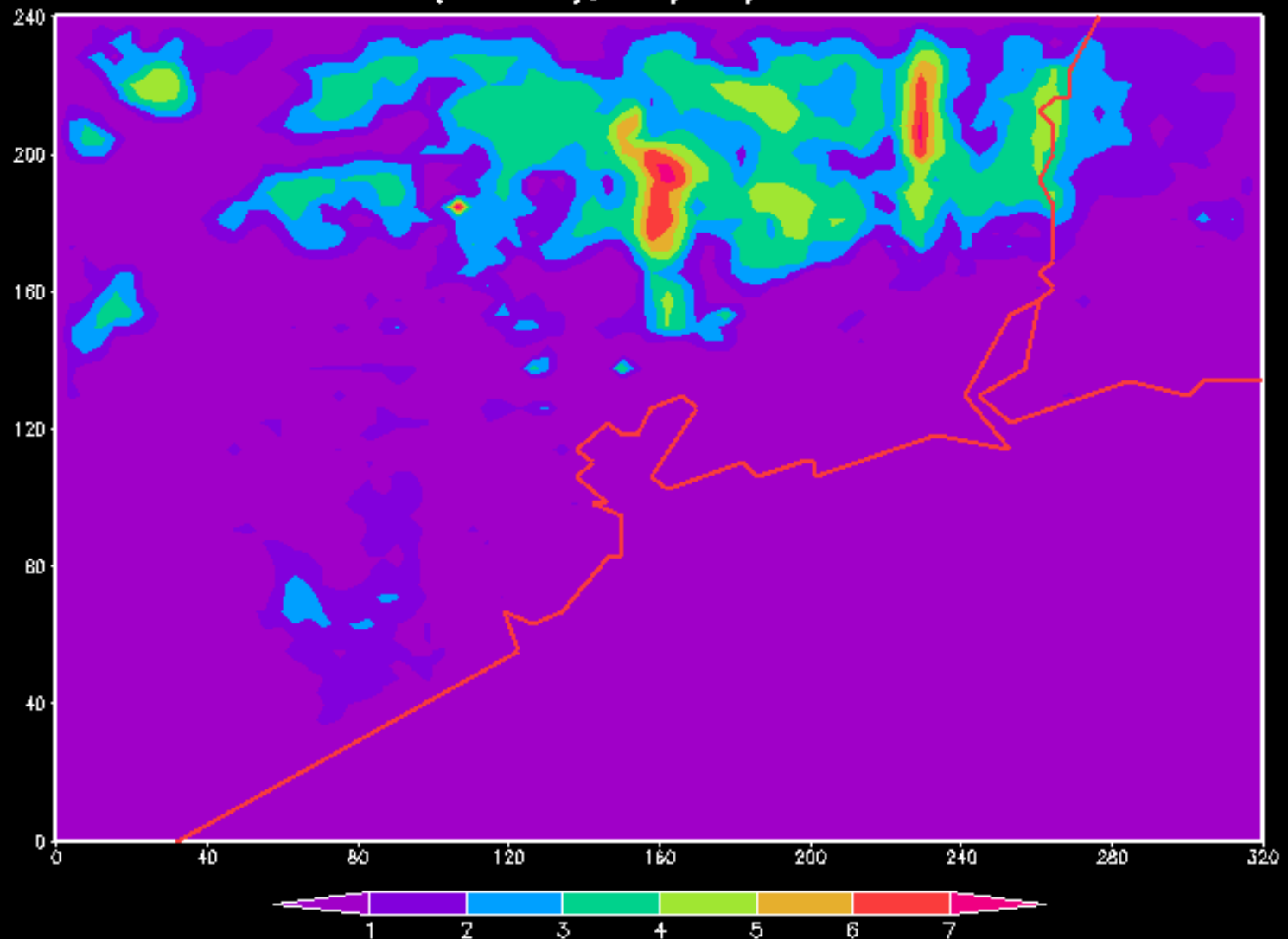
$$\frac{\partial m(g, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s) n(g-s) m(s) ds - m(g) \int_0^{\infty} K(g, s) n(s) ds$$

$$\frac{\partial c(g, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s) n(g-s) m(s) ds - c(g) \int_0^{\infty} K(g, s) n(s) ds$$

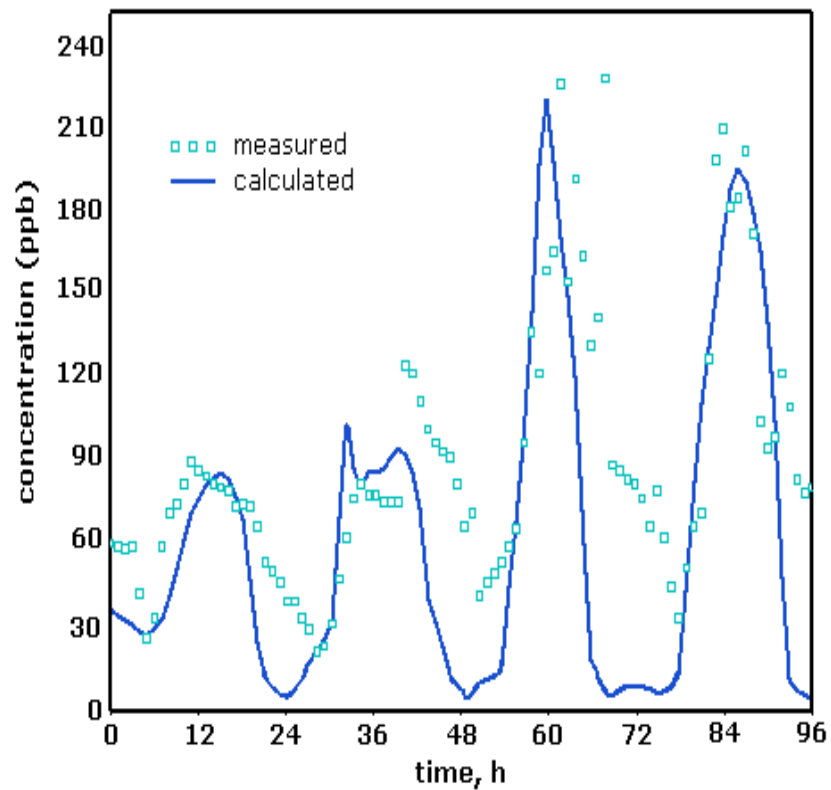
NO2 (HGBPA), 09/08/1993 12:00



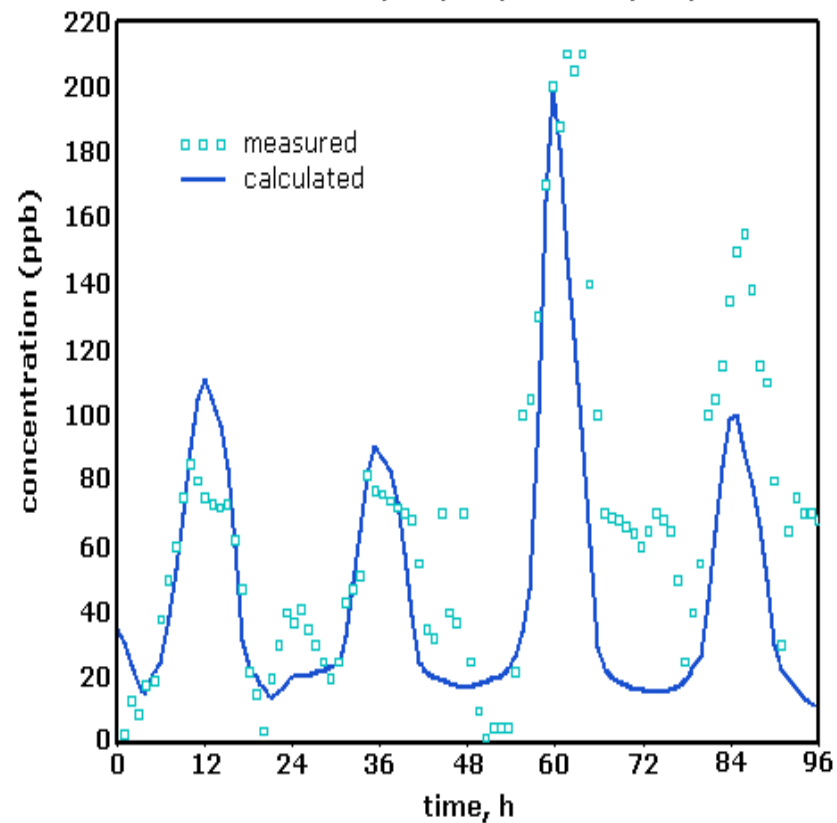
ISOP (HGBPA), 09/08/1993 12:00

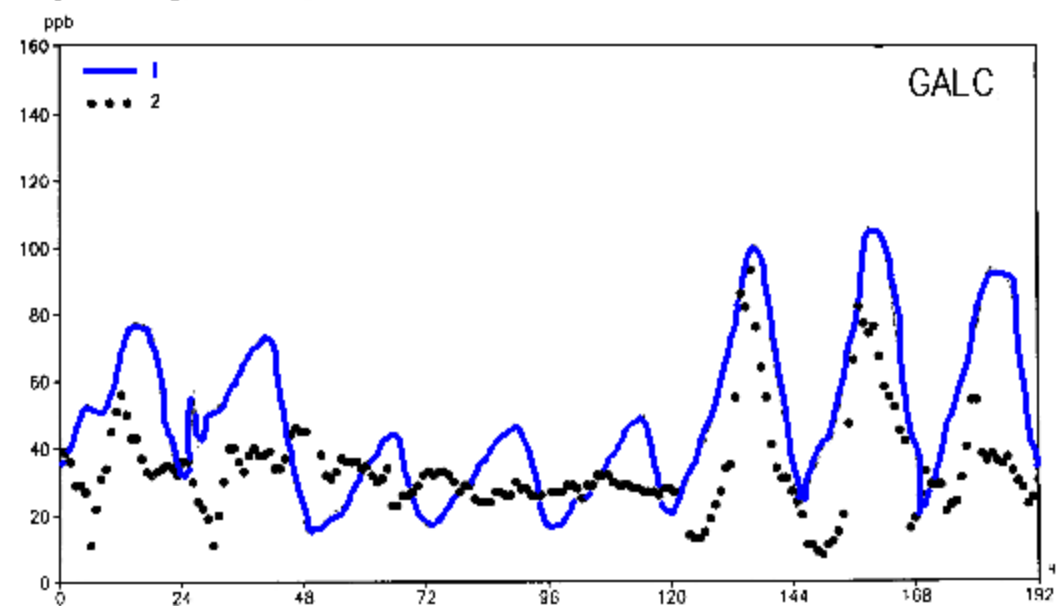
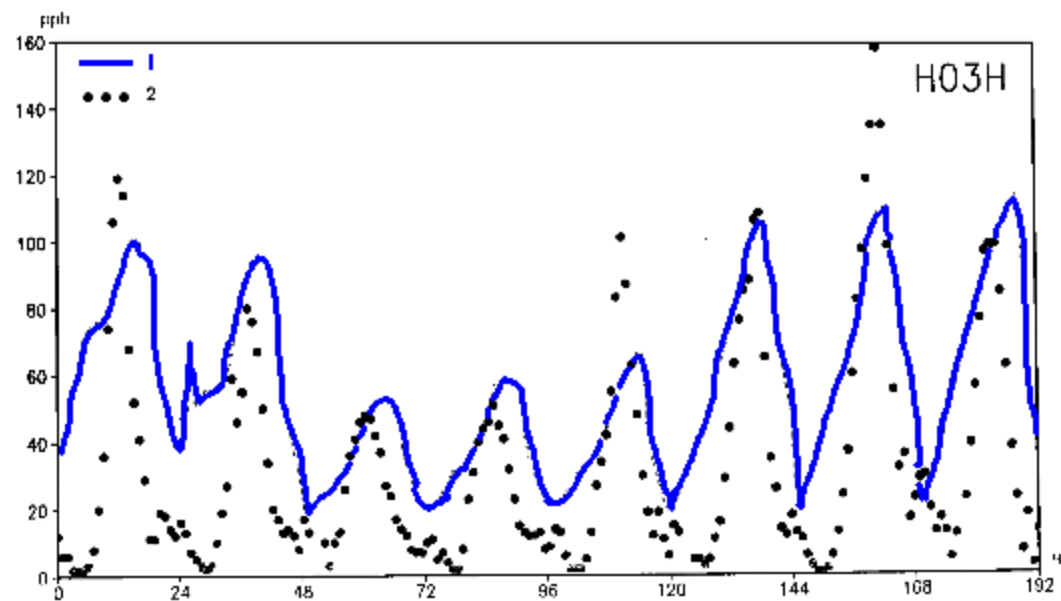


Hourly Average Ozone Concentration (ppb)
Station SPTC, 09/06/93 - 09/09/93

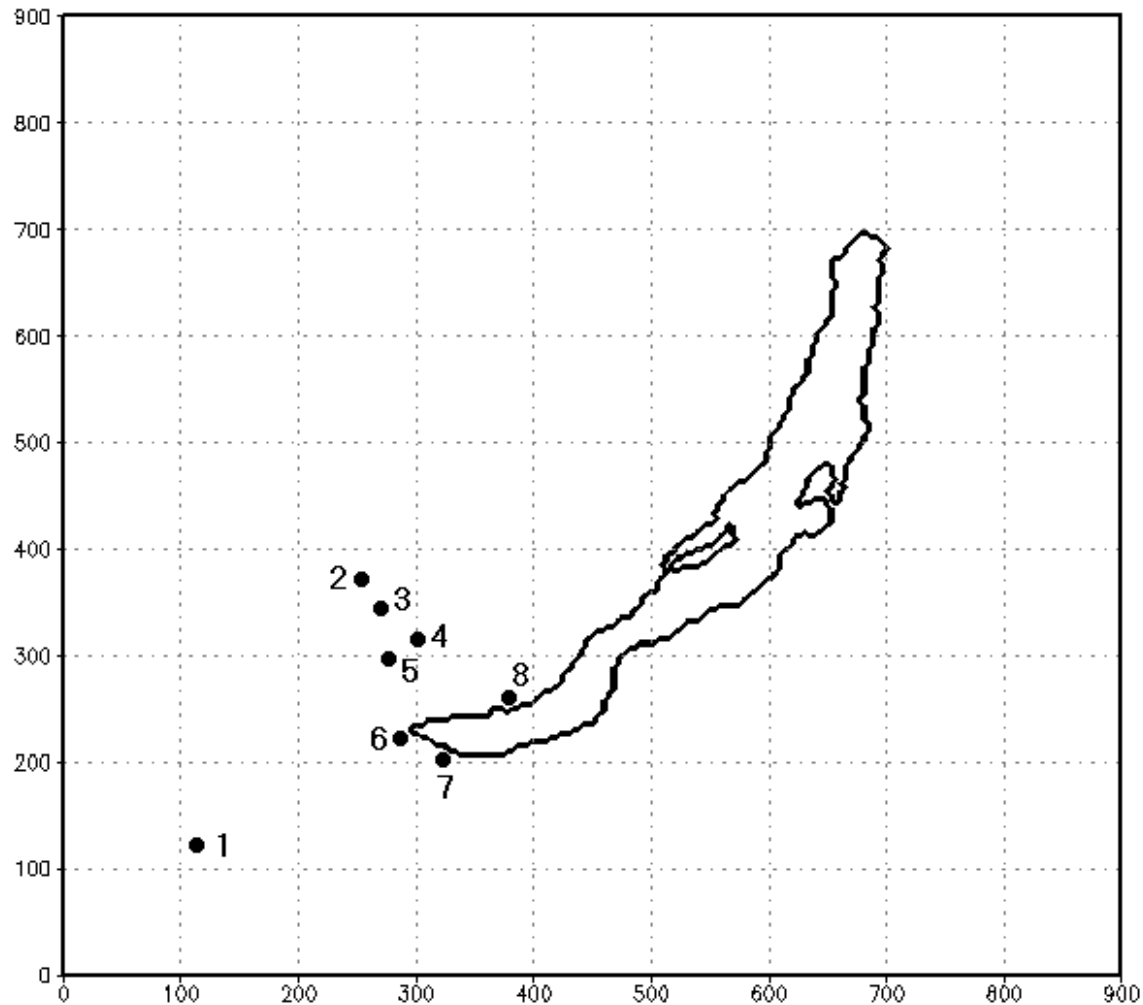


Hourly Average Ozone Concentration (ppb)
Station SBRC, 09/06/93 - 09/09/93

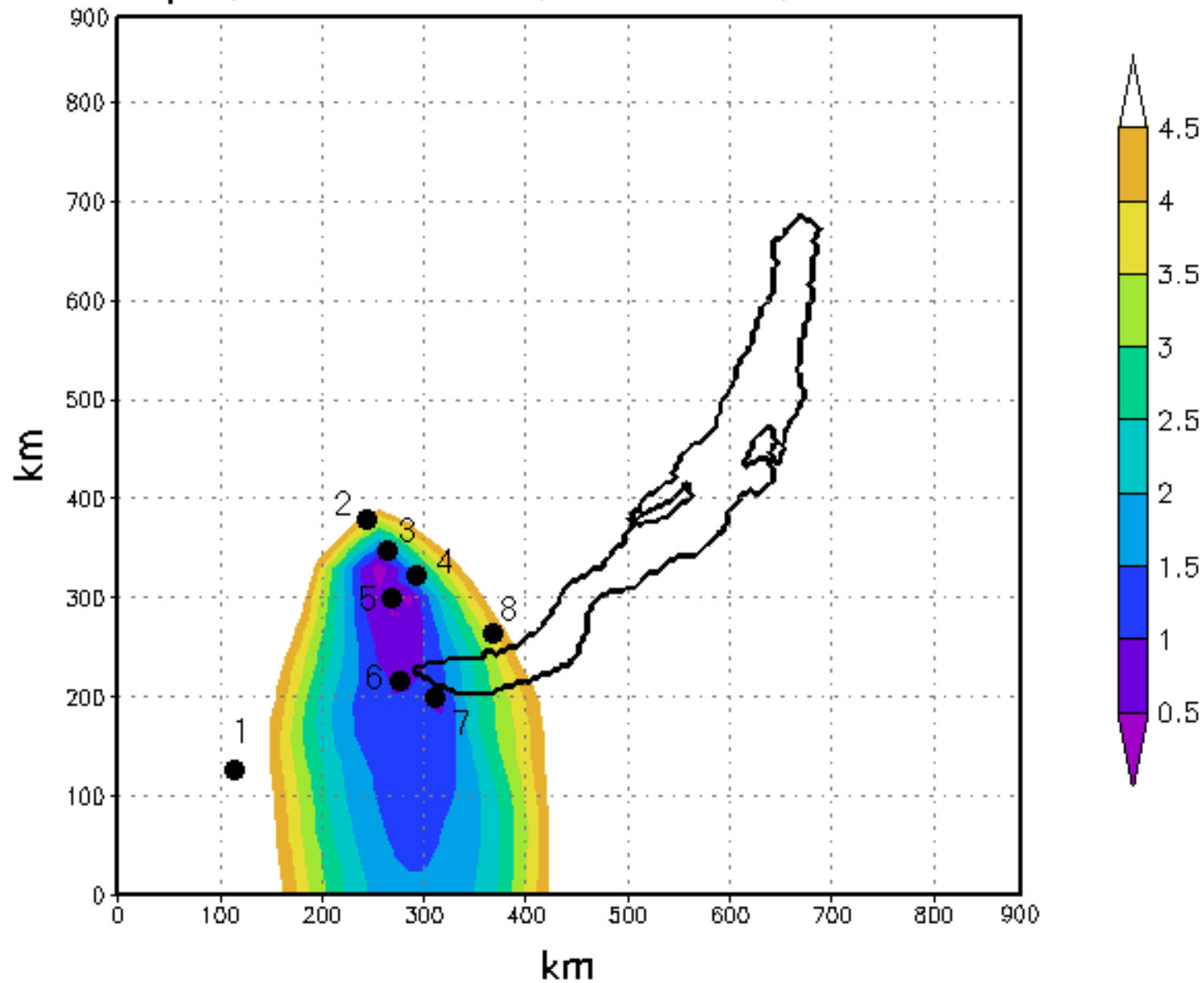




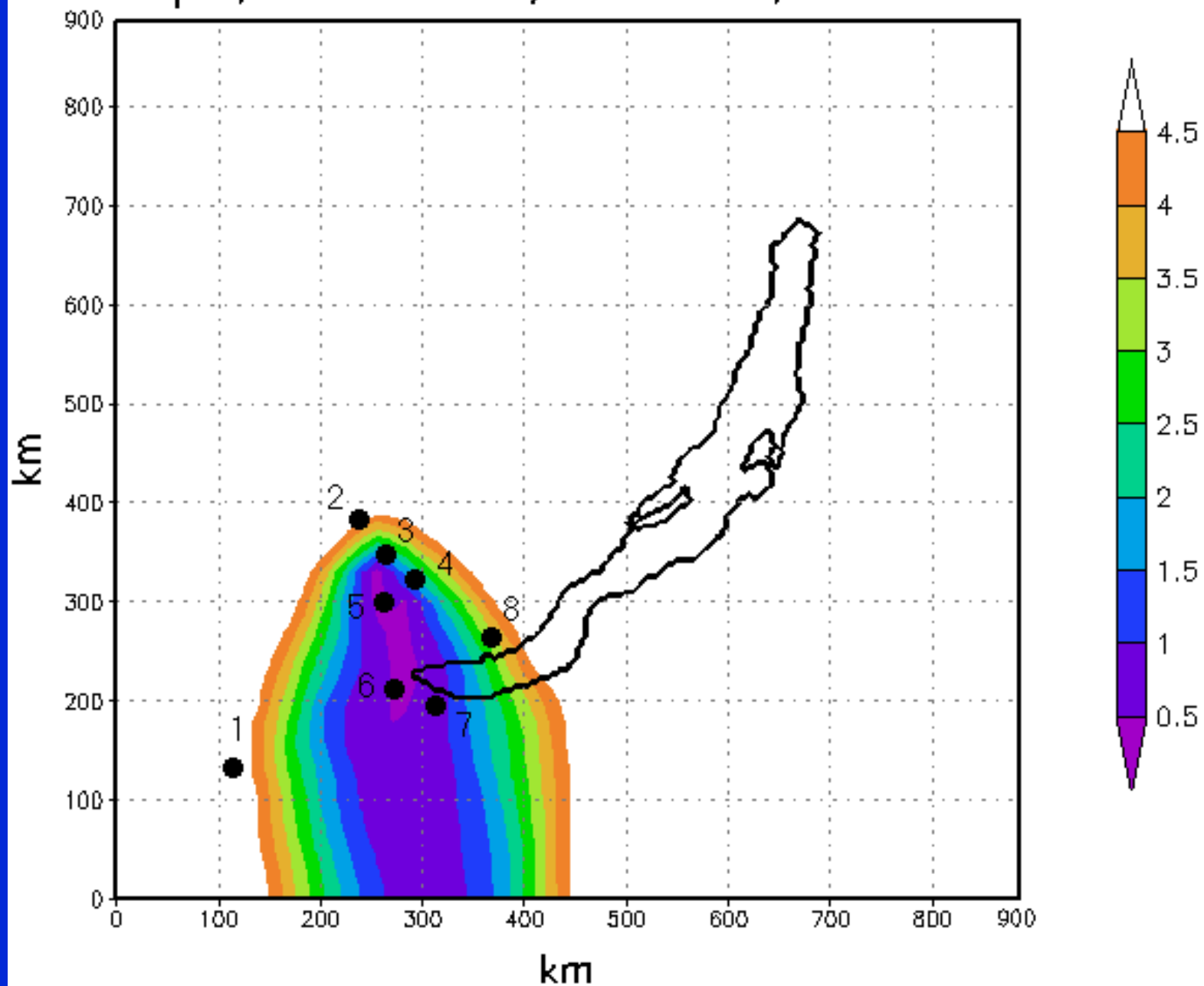
Baikal Region (Modeling Domain)



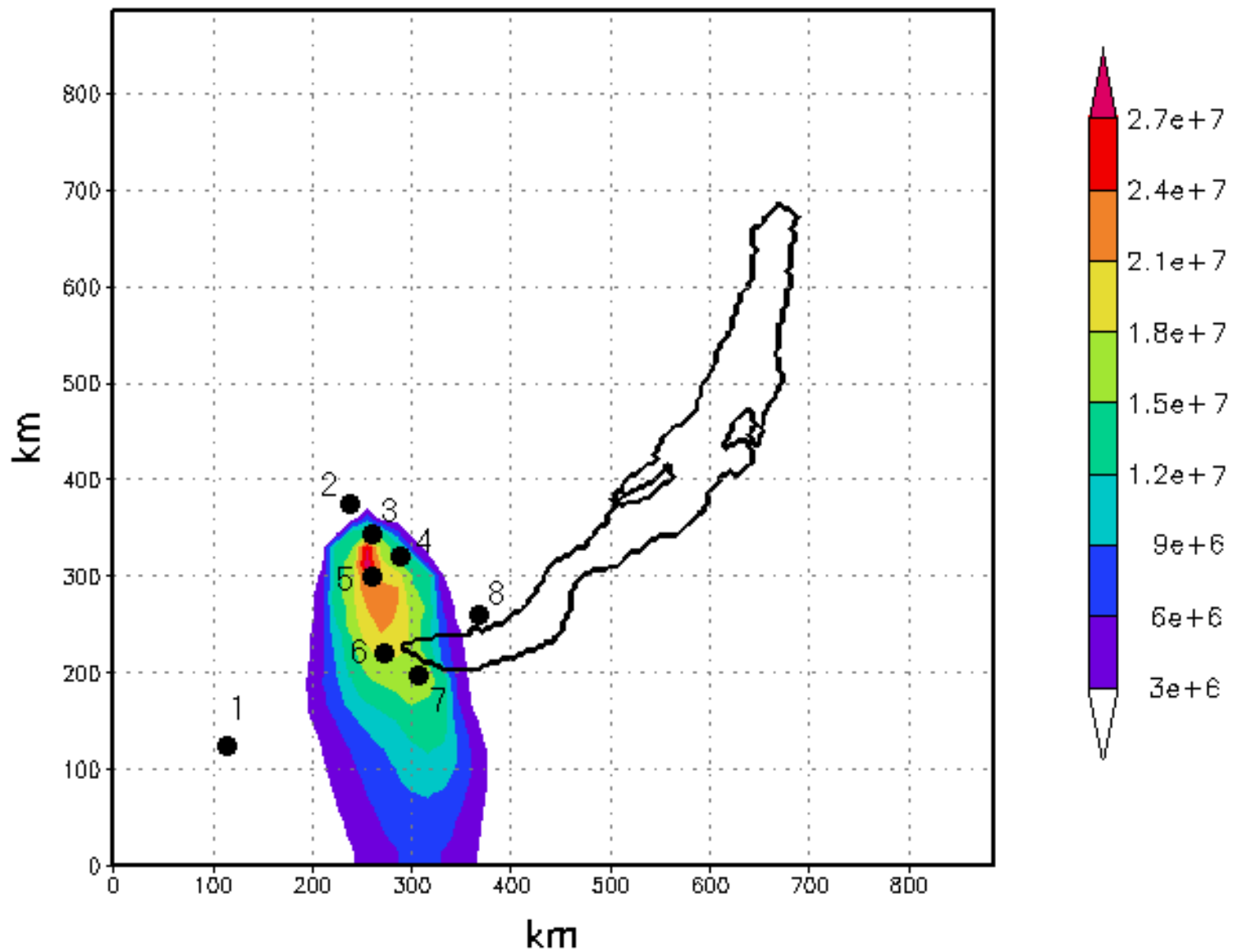
pH, $r=0.226\text{cm}$, $z=300\text{m}$, $T=30\text{h}$



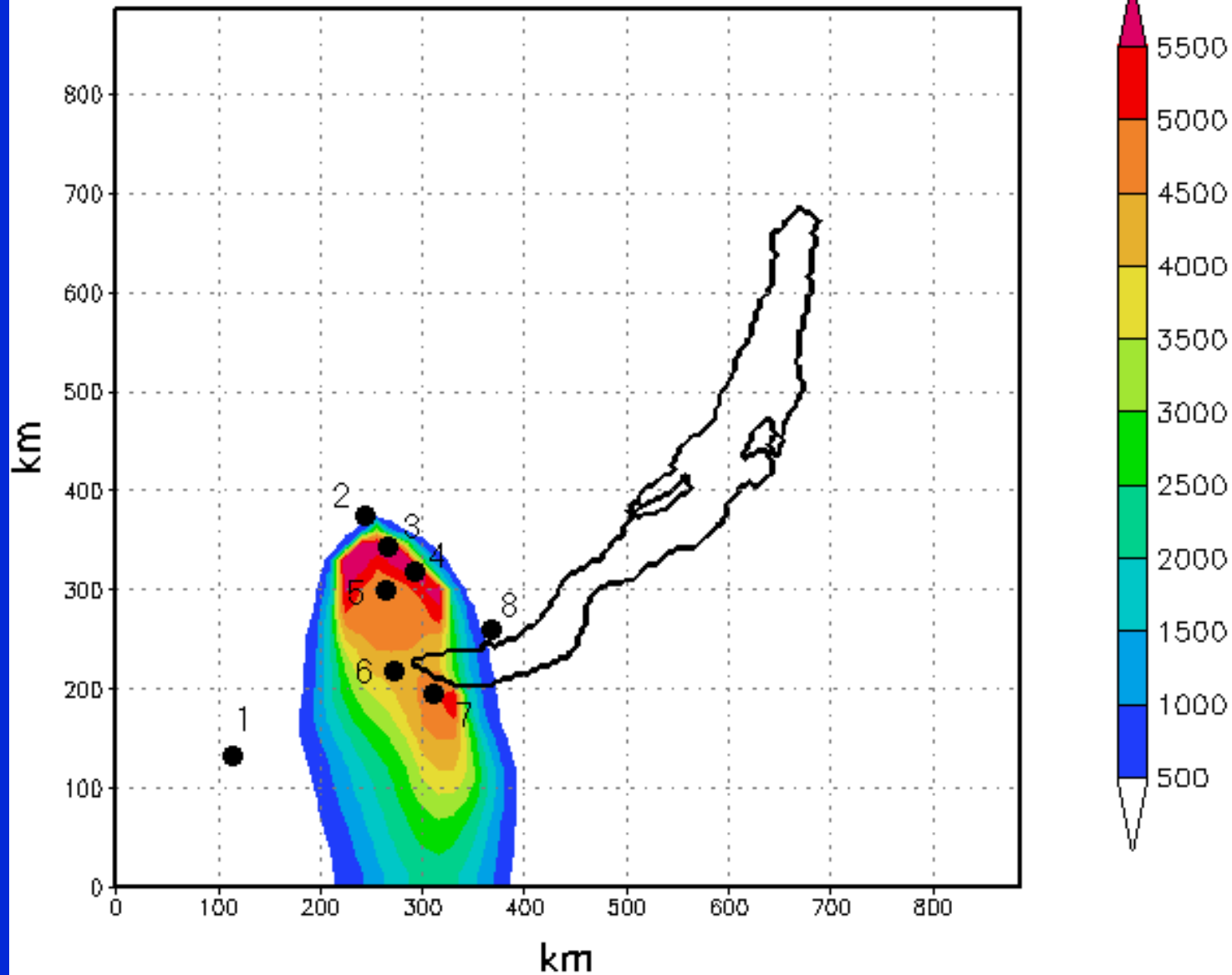
pH, $r=1.3\text{mcm}$, $z=300\text{m}$, $T=30\text{h}$



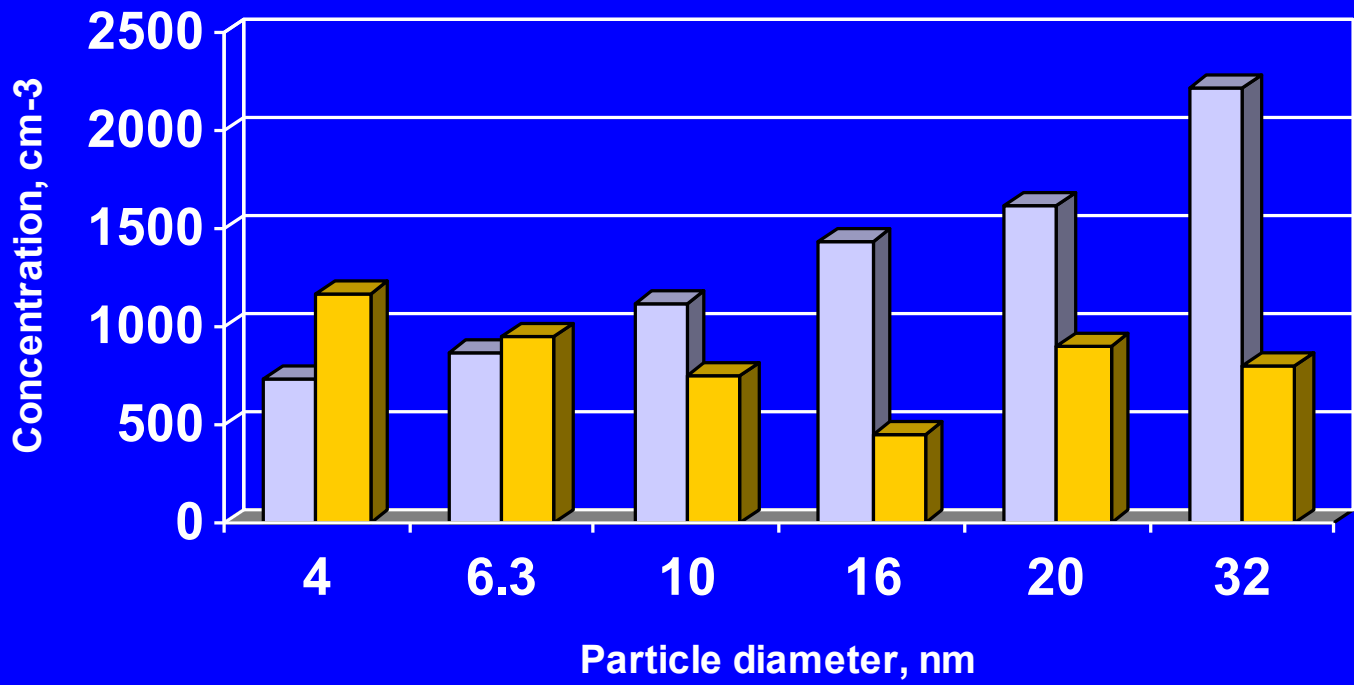
Aerosol conc., $r=0.226\mu\text{m}$, $z=300\text{m}$, $T=30\text{h}$



Aerosol conc., $r=1.3\mu\text{m}$, $z=300\text{m}$, $T=30\text{h}$

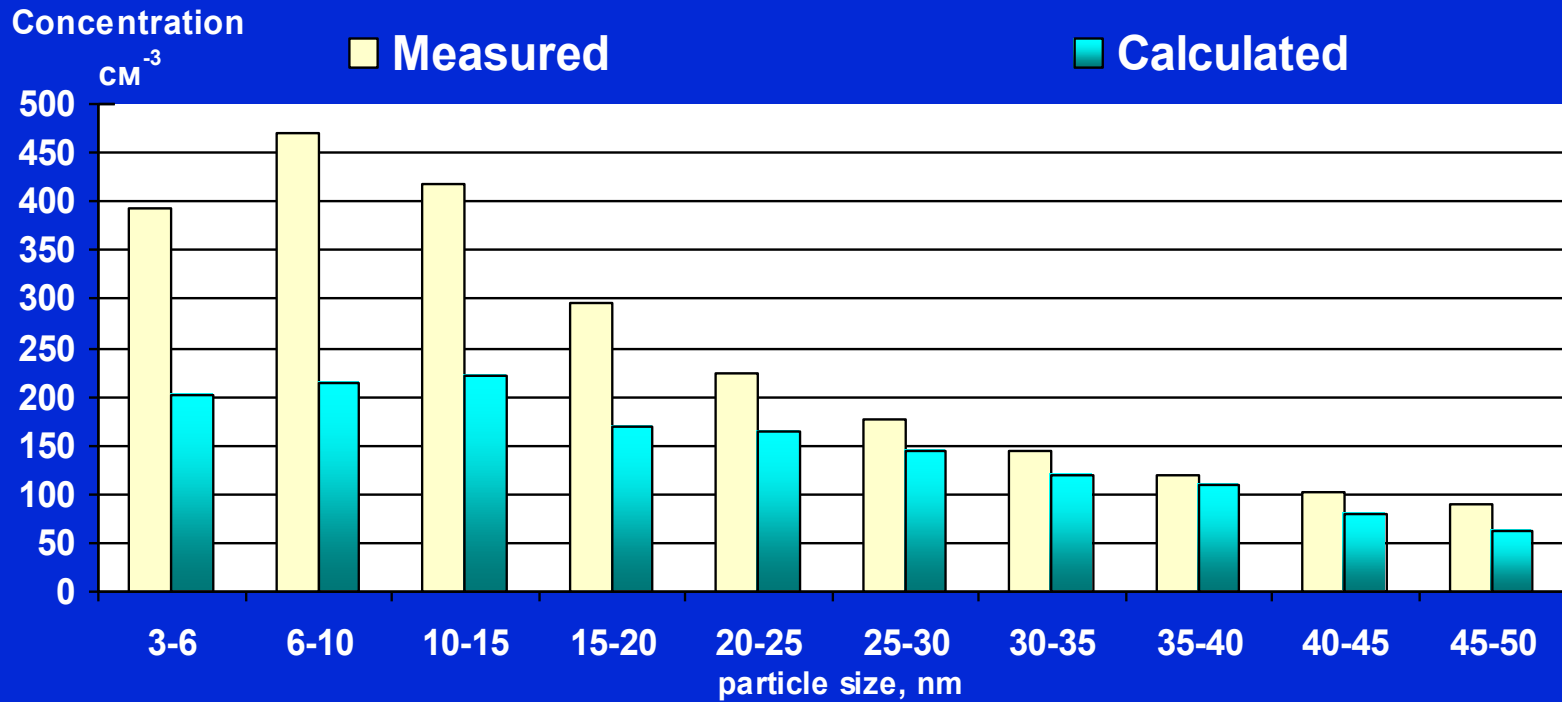


Irkutsk

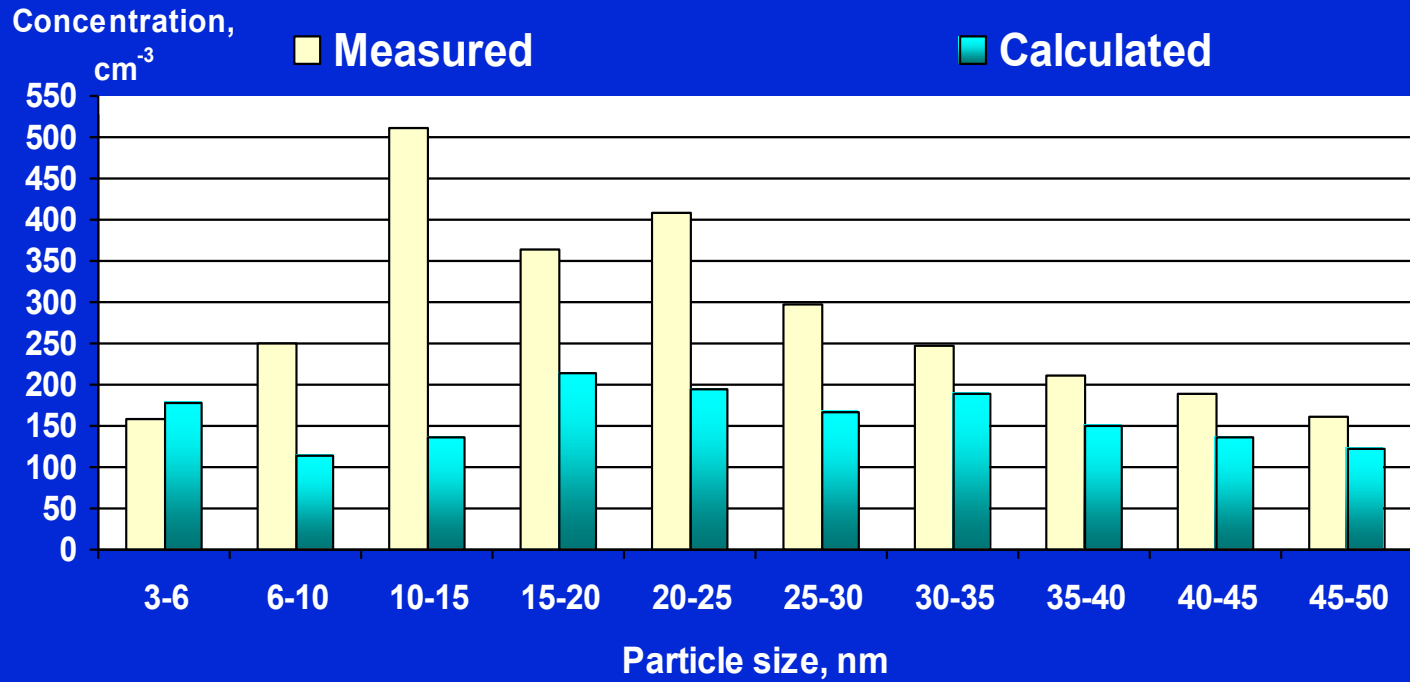


■ Measured ■ Calculated

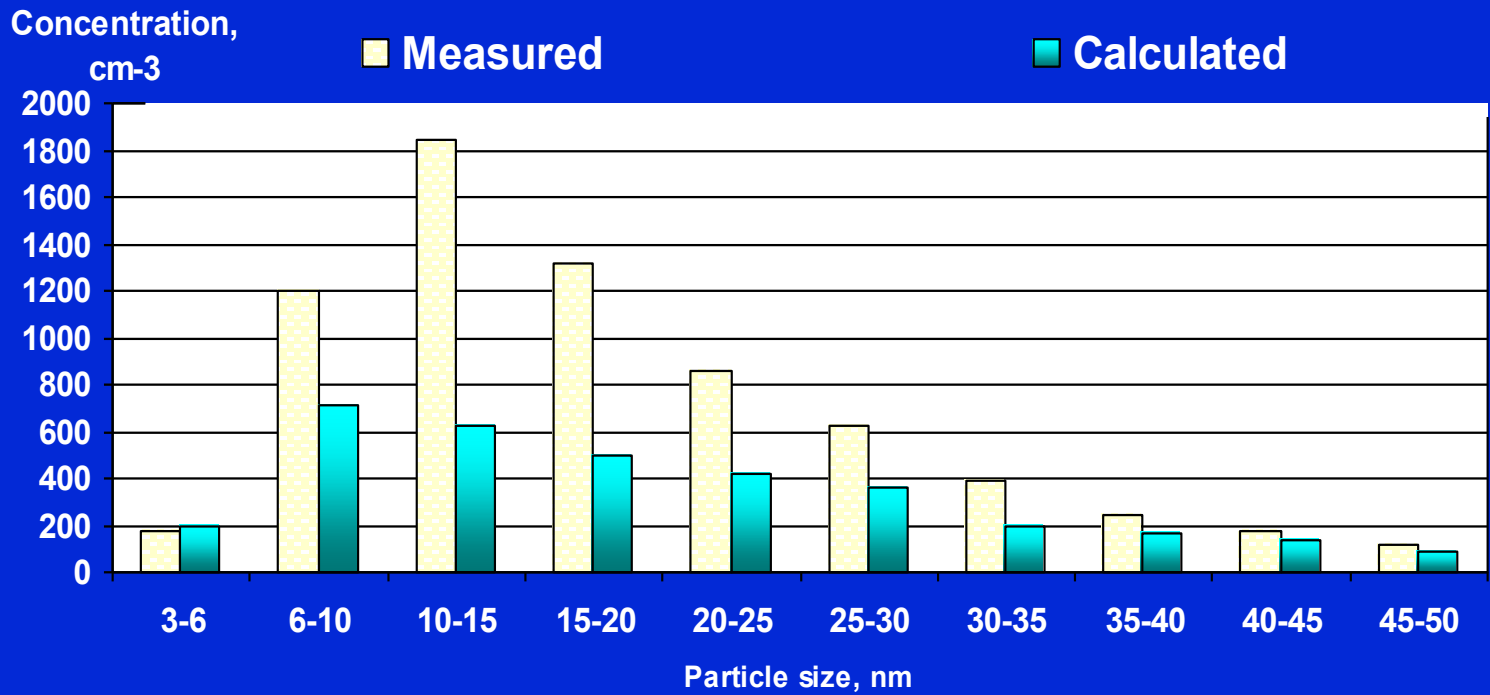
(a) Listvyanka, 26.08.2003, t = 12 h



(b) Listvyanka, 26.08.2003, t = 15 h



(c) Listvyanka, 26.08.2003, t = 24 h



Gas- and Aqueous-Phase Chemistry Model

$$\frac{d[C_g^i]}{dt} = w_{gen,g}^i - w_{loss,g}^i - \left([C_g^i] k_i - [C_{aq}^i] \frac{k_i}{k_H^i k_b T} \right) L$$

$$\frac{d[C_{aq}^i]}{dt} = w_{gen,aq}^i - w_{loss,aq}^i - \left([C_g^i] k_i - [C_{aq}^i] \frac{k_i}{k_H^i k_b T} \right) \frac{1}{N_A}$$

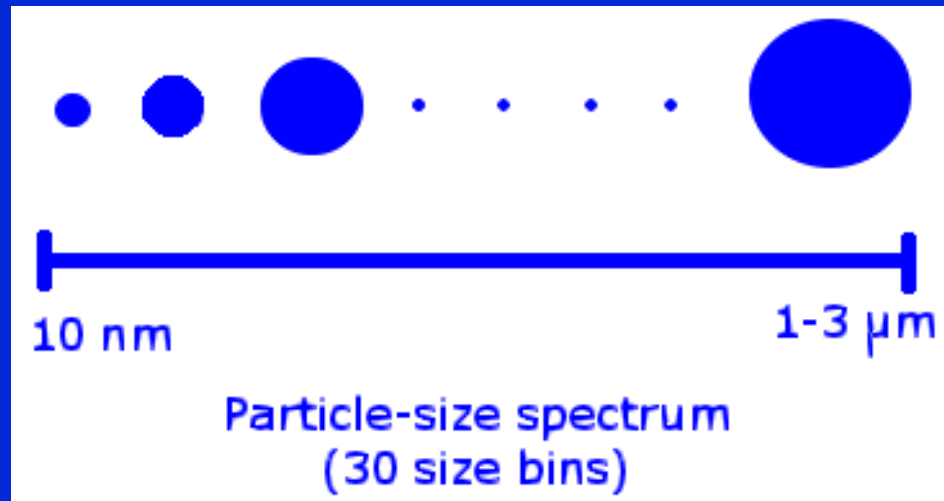
$$k_i = \left[\frac{r^2}{3D_g} + \frac{4r}{3c_i \alpha_i} \right]^{-1} \quad \text{is the coefficient of mass-exchange processes}$$

k_b is the Boltzmann constant, D_g is the diffusion coefficient,
 α_i is the accommodation coefficient, c_i is the mean thermal velocity.

$$K_{H(T)}^i = K_{H(298)}^i \exp\left(-\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right] \right) \quad \text{is Henry's constant,}$$

$\Delta_r H_{298}^\circ$ is the thermal effect of gas component dissolution at $T = 298 \text{ K}$

Ion Composition of Aerosol Particles



HO_2 , H_2O_2 , O_2 , OH^- , HSO_3^- , H^+ , SO_4^{2-} , O_2^- , SO_3^{2-} , SO_3^- , HSO_5^- , N_2O_5 ,
 NO_3^- , NO_3 , O_3 , SO_2 , HO_2^- , HSO_4^- , SO_5^- , SO_4 , SO_5^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_2 , NO ,
 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{FeOHSO}_3\text{H}^+$, FeSO_4^+ , NO_2^- , HNO_2 , CO_2 ,
 H_2CO_3 , HCO_3^- , H_2SO_4^- .

	Measured (mcg/ m ³)	Calculated (mcg/m ³)
Sulfates in atmospheric sulfate particles (ASP)	4.57	3.8
Nitrate ions in ASP	0.12	0.15
Ammonium ions in ASP	0.24	0.08
Acidity of ASP	0.0032	0.0030
SO ₂ (gas-phase)	0.34	0.28
HNO ₃ in ASP (gas-phase)	1.0	0.3 – 16

Irkutsk (July, 2003), t = 13 h

ions	calculated (mcg/m ³)	measured (mcg/ m ³)
H ⁺	0.0024	0.0081
NH ₄ ⁺	0.7	0.93
NO ₃ ⁻	0.65	0.47
HSO ₄ ⁻	2.66	4.33
SO ₄ ²⁻	0.62	

Concentration of gas-phase species and ion composition of aerosol particles in central Irkutsk (t = 13 h, z = 50 m)

t = 13 h	OH	HO ₂	H ₂ O ₂	O ₃	SO ₂	H ₂ SO ₄	NO	NO ₂	NO ₃	HNO ₂	HNO ₃
Gas-phase (cm ⁻³)	4,18E6	4,20E6	1,10E9	1,50E11	7,10E9	9,40E9	1,80E11	5,60E10	1,50E6	4,30E9	5,60E10
Aqueous-phase (mole/l), r=0.1 mcm	3,2E-12	5,3E-10	9,4E-6	6,7E-11♣	3,4E-8	2,3E-3	1,7E-11	2,8E-11	2,2E-14	4,5E-9	4,4E-4
Aqueous-phase (mole/l), r=2.06 mcm	2,3E-11	1,3E-9	9,0E-3	8,2E-11	3,2E-8	1,8E-4	1,5E-11	3,6E-11	3,2E-14	1,5E-8	1,1E-3

Давление насыщенных паров над каплей при наличии заряда у частиц

$$P_S(r, T) = P_S(T) \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{(fe)^2}{8\pi r^4} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right] \right\}$$

e – заряд электрона (4.8×10^{-10} ед. СГСЕ);

f – число элементарных зарядов в капле;

ε – диэлектрическая проницаемость капли (для воды $\varepsilon = 81$);

ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды (для воздуха $\varepsilon_0 = 1$).

В общем случае пересыщение можно представить в виде:

$$\ln S = \frac{q}{kT} \left[\frac{2\sigma}{r_*} - \frac{(fe)^2}{8\pi r_*^4} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right]$$



$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{u} \hat{u} = -\frac{\partial p'}{\partial x} + l \hat{v}' - l_1 \hat{w}' + \frac{\partial \tau_{1j}}{\partial x_j},$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{u} \hat{v} = -\frac{\partial p'}{\partial y} - l \hat{u}' + \frac{\partial \tau_{2j}}{\partial x_j},$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{u} \hat{w} = -\frac{\partial p'}{\partial z} + \lambda_1 \hat{\vartheta}' - \lambda_2 p' + l_1 \hat{u}' + \frac{\partial \tau_{3j}}{\partial x_j},$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial t} + \text{div } \mathbf{u} \hat{\vartheta}' + \hat{w} S = \frac{\Theta}{T} \frac{\partial H_j}{\partial x_j} + \frac{L_w \Phi \rho}{c_p} \frac{\Theta}{T},$$

$$\frac{\partial \hat{q}'}{\partial t} + \text{div } \mathbf{u} \hat{q}' = -\rho \Phi + \frac{\partial P_j}{\partial x_j},$$

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}}{\partial z} = 0,$$

$$\hat{\phi} = \rho \phi, \quad \phi = (u, v, w', \vartheta', q'), \quad \text{div } \mathbf{u} \hat{\phi} = \frac{\partial u \hat{\phi}}{\partial x} + \frac{\partial v \hat{\phi}}{\partial y} + \frac{\partial w \hat{\phi}}{\partial z}, \quad \lambda_1 = \frac{g}{\Theta}, \quad \lambda_2 = \frac{c_{va}}{c_{pa}} \frac{g}{\overline{TR}_B}$$

$$\Phi = i \frac{c_p}{L_w} (\gamma_{ba} - \gamma) w, \quad i = \begin{cases} 1, & q \geq q_H \\ 0, & q < 0 \end{cases}$$

Система уравнений (1)–(6) решается в области

$$D_t = D \times [0, \bar{t}], \quad D = \{(x, y, z): x \in [-X, X], y \in [-Y, Y], z \in [0, H]\} \quad (8)$$

при следующих граничных и начальных условиях

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \quad \text{при } t = 0 \quad (9)$$

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \quad \text{при } z = H \quad (10)$$

$$h \frac{\partial \hat{u}}{\partial z} = a_u \hat{u}, \quad h \frac{\partial \hat{v}}{\partial z} = a_v \hat{v}, \quad h \frac{\partial \hat{q}}{\partial z} = a_q (\hat{q} - \hat{q}_0), \quad h \frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial z} = a_\vartheta (\hat{\vartheta} - \hat{\vartheta}_0) + i \alpha_T \quad \text{при } z = h \quad (11)$$

$$w = 0, \quad \text{при } z = 0. \quad (12)$$

где h – высота приземного слоя, α_T – дополнительный тепловой поток, обусловленный лесными пожарами [1].

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial x} + l\hat{v}' - l_1\hat{w}',$$

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial y} - l\hat{u}',$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial z} + \lambda_1\hat{\vartheta}' - \lambda_2 p' + l_1\hat{u},$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial t} + S\hat{w}' = 0,$$

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}}{\partial z} = 0,$$

$$-a_1 \frac{\partial^2 p'}{\partial x^2} - a_2 \frac{\partial^2 p'}{\partial y^2} - a_3 \frac{\partial^2 p'}{\partial z^2} - a_4 \frac{\partial^2 p'}{\partial y \partial z} + a_5 \frac{\partial p'}{\partial x} - a_6 \frac{\partial p'}{\partial y} - a_7 \frac{\partial p'}{\partial z} = F,$$

$$F = \left(a_w a_T \tau l^2 - \frac{1}{\tau} \right) \frac{\partial f_u}{\partial x} + \left(l - a_u a_w a_T \tau^2 l^3 \right) \frac{\partial f_u}{\partial y} - a_w a_T l \frac{\partial f_u}{\partial z} - a_w a_T \tau l^2 \frac{\partial f_v}{\partial z} +$$

$$+ \left(a_u a_w a_T \tau^2 l^3 - l \right) \frac{\partial f_v}{\partial x} - \left(\frac{1}{\tau} + a_u a_w a_T \tau^3 l^4 \right) \frac{\partial f_v}{\partial y} + a_w a_T l \frac{\partial f_w^{\%}}{\partial x} - a_w a_T \tau l^2 \frac{\partial f_w^{\%}}{\partial y} - \frac{a_w a_T}{a_u \tau} \frac{\partial f_w^{\%}}{\partial z}$$

Общая масса лесных горючих материалов (ЛГМ), включая подстилку, достигает в наиболее продуктивном лесу 250-300 т/га (в сухом состоянии), но на долю легко сгорающих фракций приходится обычно не более 15 – 25%.

$$I_{\text{тепл}} = 40 \text{ КВт/м}^2$$

	Зап. Сибирь	Сев. Центр. Сибирь	Канада
ЛГМ поверхность	3.2 кг/м ²	1.9 кг/м ²	1- 8.8 кг/м ²
Крона	0.5 кг/м ²	-	1.8- 2.5 кг/м ²

Общий выход аэрозольных частиц M_a можно оценить по формуле

$$M_a = S M_c E_f$$

где M_c – загрузка ЛГМ, E_f – коэффициент выхода (~ 0.0015),

S – площадь пожара.

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} + (u_j - \delta_{j3} w_g) \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} = F_k^{aer} + P_k^{cond} + P_k^{coag} + \frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_j}, \quad (j = \overline{1,3})$$

$$\varphi_i = \begin{cases} \varphi_i^0, & \text{при } t = 0 \\ \varphi_i^b, & \text{при } z = H \end{cases}$$

$$\varphi_i|_{\Gamma} = \varphi_i^b, \quad \text{если } u_n < 0,$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0, \quad \text{если } u_n \geq 0,$$

$$v \frac{\partial \phi_k}{\partial z} = \frac{\phi_k - \phi_{k,surf}}{r_a + r_b + r_c} + i\alpha_{ist},$$

$$\frac{\partial n(g,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s,s)n(g-s)n(s)ds - n(g) \int_0^\infty K(g,s)n(s)ds$$

$$\frac{\partial m(g,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s,s)n(g-s)m(s)ds - m(g) \int_0^\infty K(g,s)n(s)ds$$

$$\frac{\partial n(g)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g} (v(g)n(g)) = 0$$

$$\frac{\partial m(g)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g} (v(g)m(g)) = 0$$

Горение торфа

Вещества в газовой фазе

CO₂, O₃, OH, HO₂, H₂O₂, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₂, HNO₃, HNO₄, O¹D, O³P, CO, HCO, CH₃O, CH₂O, CH₃O₂, CH₃OOH, HCOOH, CH₃OH, CH₂OH, CH₄, CH₃, H, SO₂, H₂SO₄, HSO₃, SO₃, NH₃; продукты горения IAP, HCN, CN, CH₃CN, CH₂CN, C₂H₆, C₂H₄, ETO₂, ALD, EHP, MO₂, MCO₃, ACTA, EO₂, EO₂P, O₂NOCH₂CH₂OO, C₃H₆, PO₂, HAC, RCHO, ROH, PP, MGLY, RCO₃, PPN, PPN1, PRPN, C₁₀H₁₆, PIO₂, MEK, INO₂, PIN₂, PINT, PIP, MVK, MACR, ISN₂, ISNP, ISNR, VRO₂, MVN₂, MAO₃, MRO₂, MAN₂, ISN₁, INPN, GLYC, PMN, RCOOH, MAOP, MRP, GCO₃, GPAN, GP, RP, ISOP, RIO₂, RIO₁, IALD, RIP, IAO₂, GLYX, фенол, ADDB, POXY, DIAL, NITR, R₄N₂, R₄N₁, бензол, H₂O.

Вещества в конденсированной фазе

IAP, PINT, PIP, ISN₂, ISNP, GPAN, IALD, RIP.

Решаются 104 дифференциальных уравнения совместно с 8 уравнениями для конденсированной фазы с учетом спектра размеров частиц.

Уравнение переноса органических веществ из газовой в конденсированную фазу и обратно

газовая фаза

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = W_{i,\text{source}} - W_{i,\text{sink}} - k_{t(i)} LM_i \left(\sum_{i=1}^n \phi_{i,\text{cond}} + q \right) \phi_i + k_{t(i)} N_a f_i \left(\sum_{i=1}^n \phi_{i,\text{cond}} + q \right) / K_i M_i$$

конденсированная фаза

$$\frac{\partial \phi_{i,\text{cond}}}{\partial t} = k_{t(i)} LM_i \left(\sum_{i=1}^n \phi_i + q \right) \frac{\phi_i}{N_a} - k_{t(i)} L f_i \left(\sum_{i=1}^n \phi_{i,\text{cond}} + q \right) K_i$$

ϕ_i – концентрация органического компонента в газовой фазе, $k_{t(i)}$ – коэф. сопр., $D_{g(i)}$ – молекулярная диффузия, α_i – коэф. аккомодации, L – объемная доля частиц аэрозоля, q – массовая концентрация аммиачно-сульфатных частиц, f_i – мольная доля компонента i в органической аэрозольной фазе, $K_i = RT/M_i P_i$ – термодинамический коэф. распределения между газовой и конденсированной фазами, P_i – равновесное давление над поверхностью частиц аэрозоля.

Эмиссии

По известным значениям удельной скорости горения сухой массы в лесу W (т/га ч), поток различных веществ (P) можно вычислить по формуле [Yokelson et al., 2006]:

$$\Psi_p = \frac{EF_p W N_a}{M_p \cdot 36000}$$

где EF_p – эмиссионный фактор (г/кг) вещества p [Akagi et al., 2010],

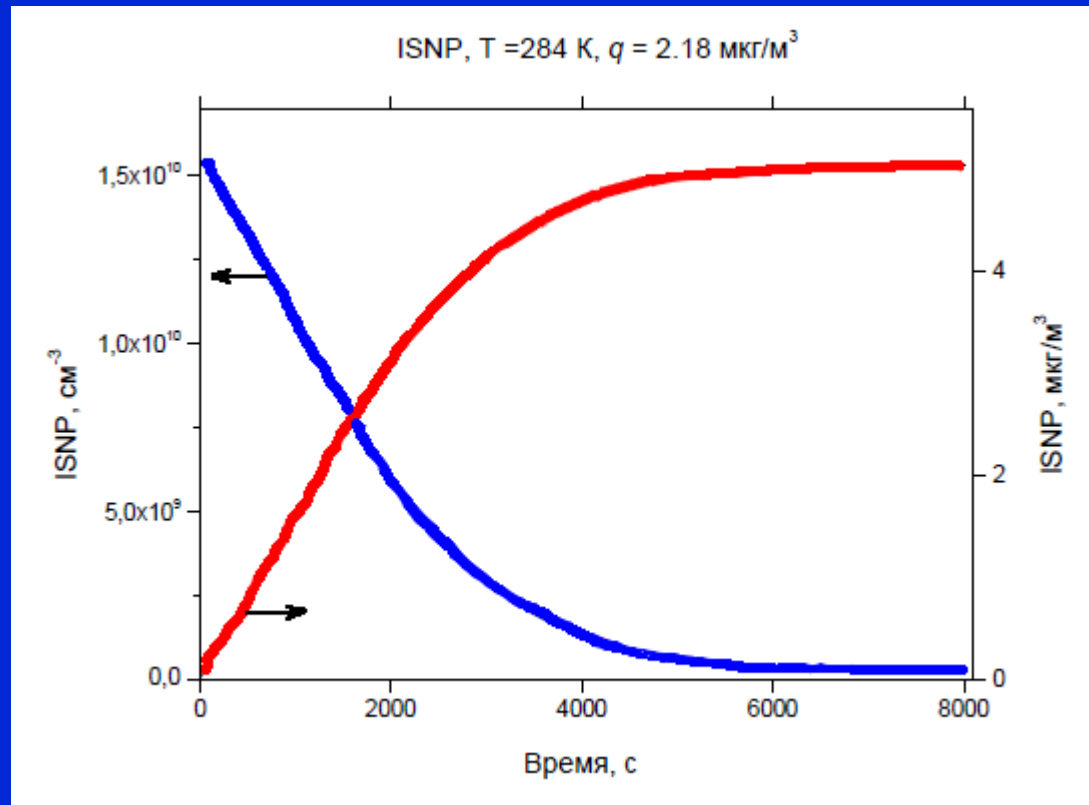
N_a – число Авогадро, M_p – молекулярный вес вещества p .

Потоки: CO₂, CO, CH₂O, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, NO, NO₂, NH₃, HCN, CH₃CN, CH₃O₂, АСТА, RCHO, APIN, MVK, GLYC, H₂O, SO₂, H₂, HCOOH, CH₃OH, C₃H₆, ibutane, nbutane.

Изменение концентраций $ISNP_{gas}$ и $ISNP_{aer}$ во времени

$$ISNP_{gas} = 1.55 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$$

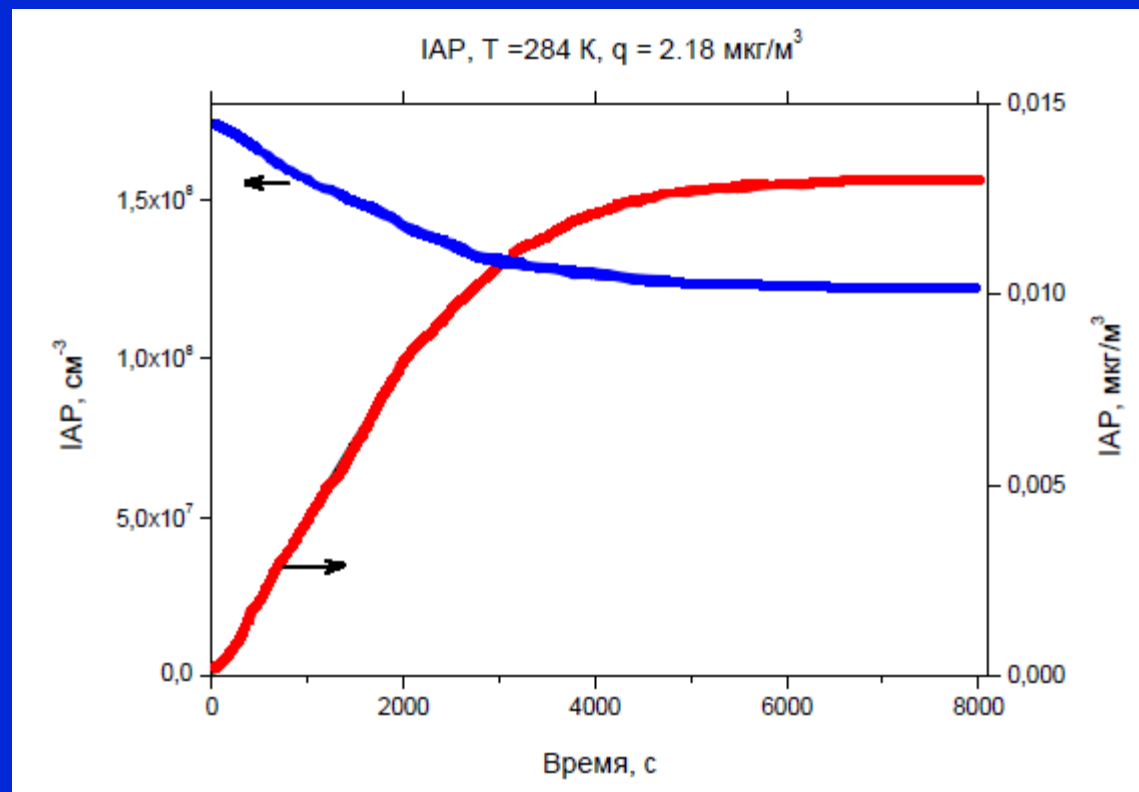
$$ISNP_{aer} = 0 \text{ мкг/м}^3$$

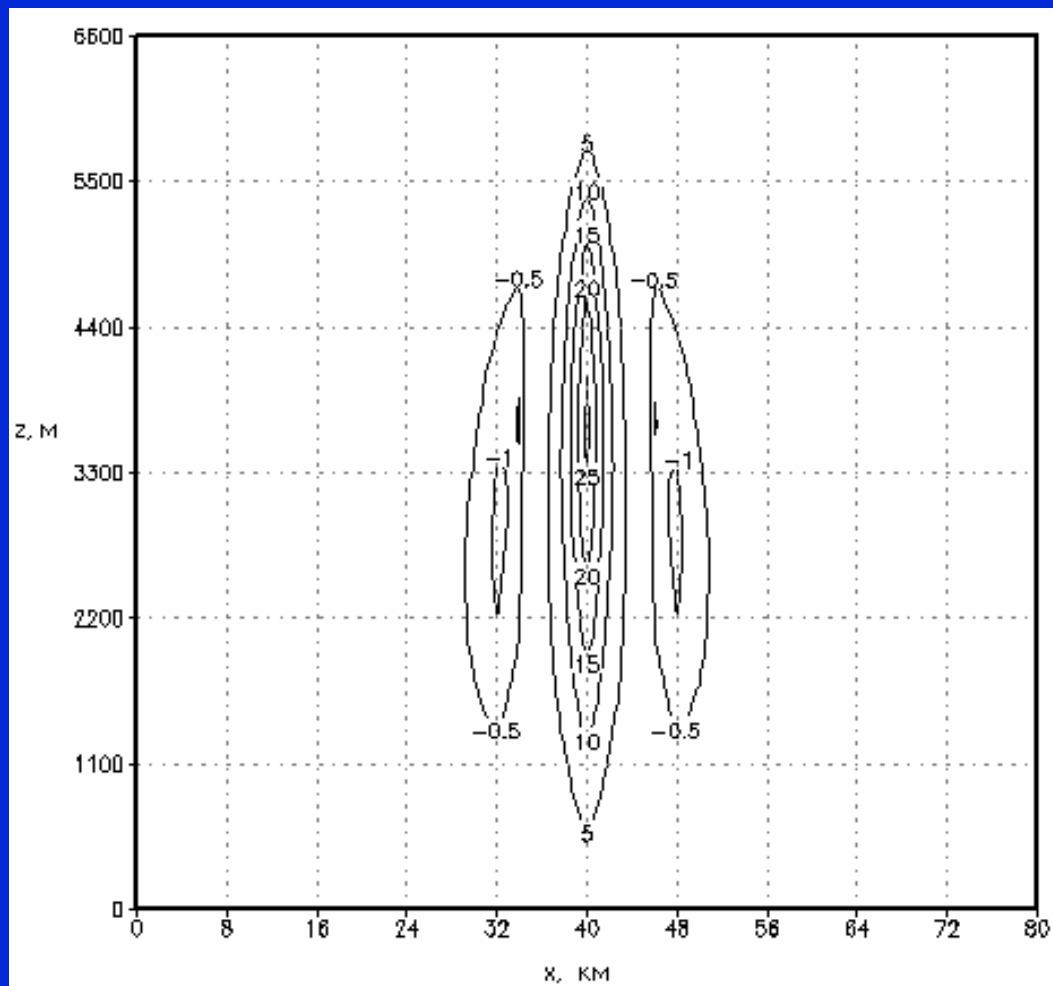


Изменение концентраций IAP_{gas} и IAP_{aer} во времени

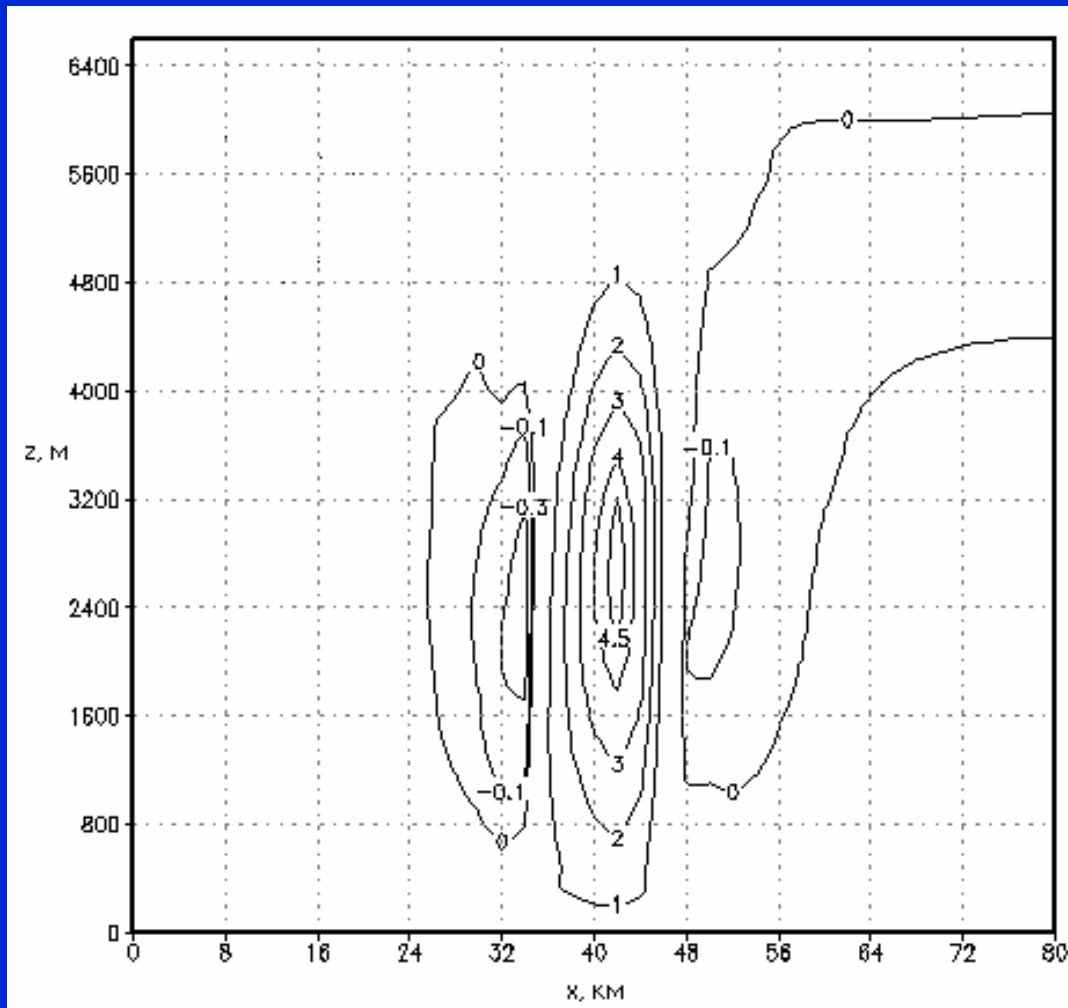
$$IAP_{gas} = 1.747 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$$

$$IAP_{aer} = 0 \text{ мкг/м}^3$$

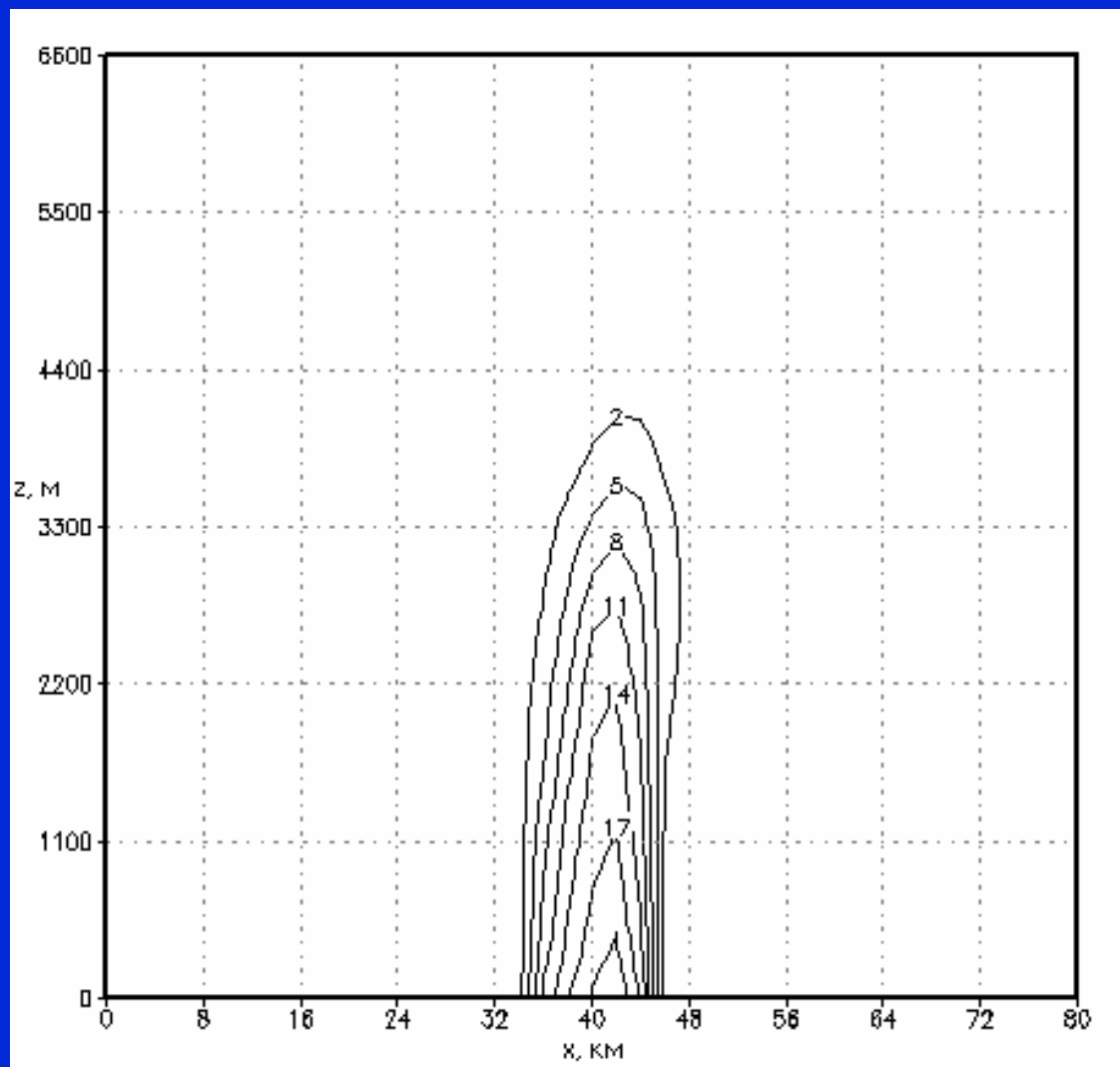




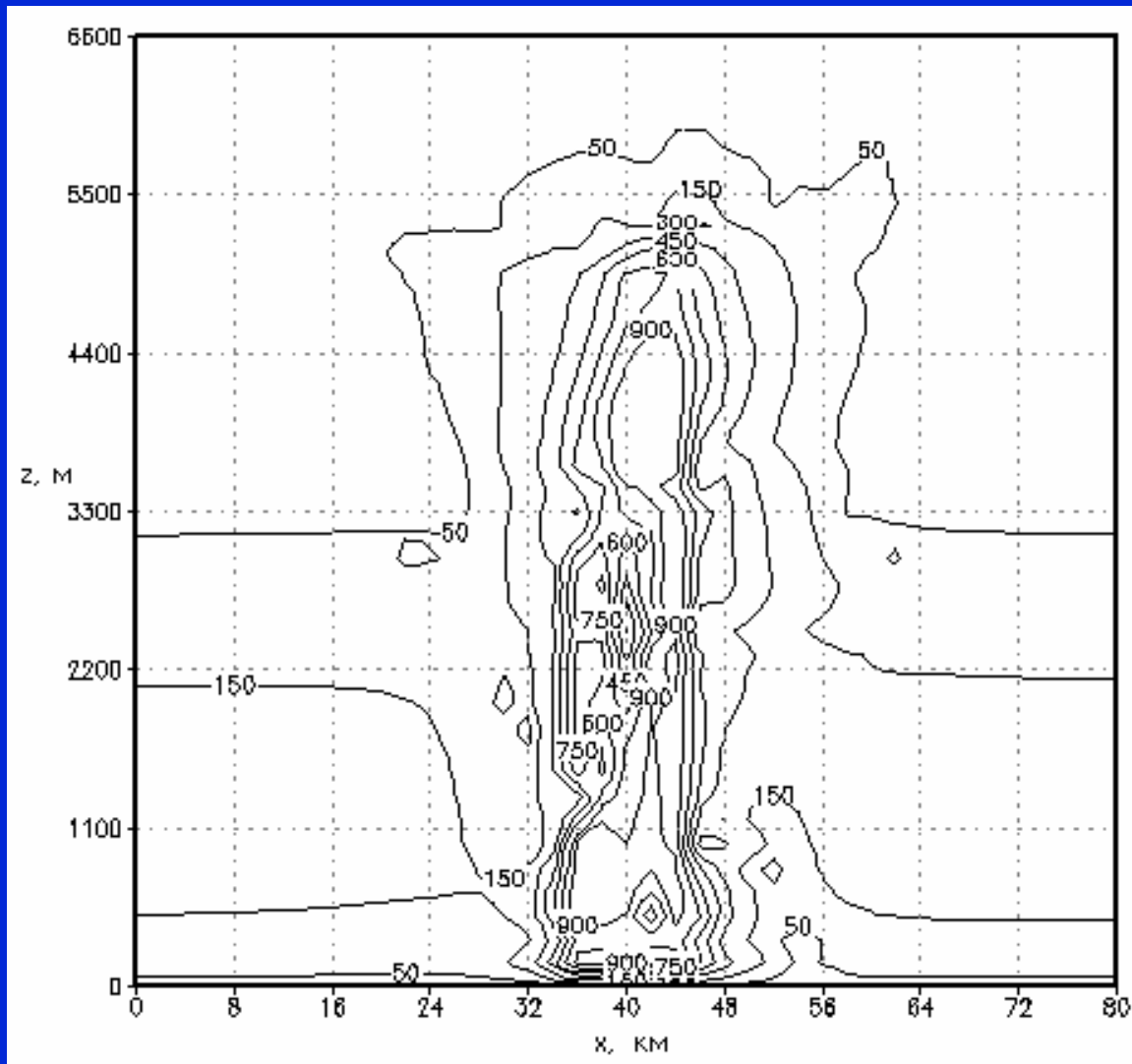
Поле вертикальной скорости w в плоскости (x, z) (при отсутствии фонового потока) через 30 минут после пожара



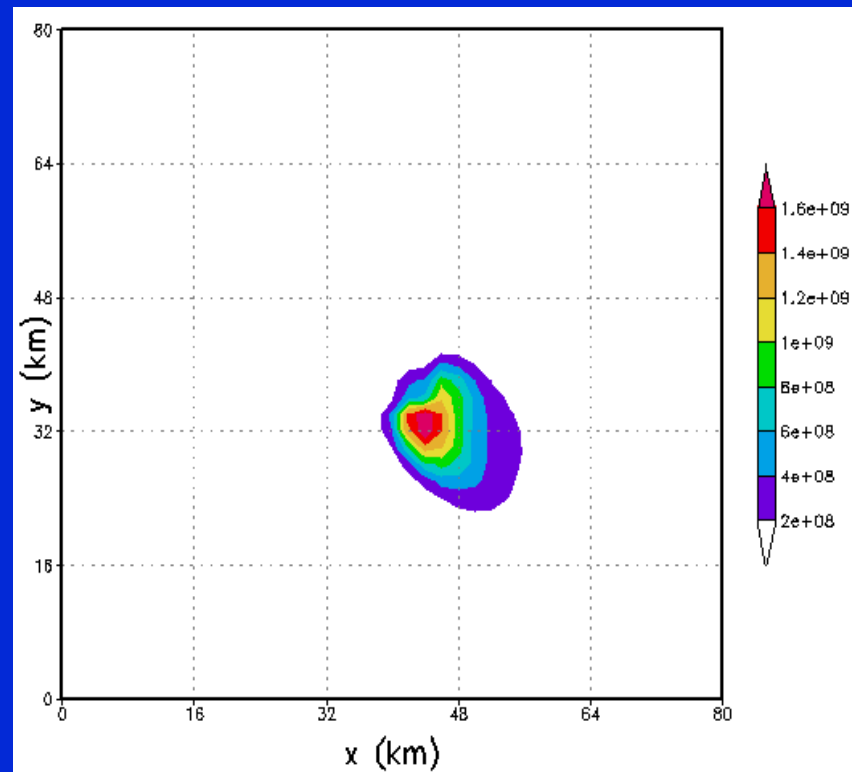
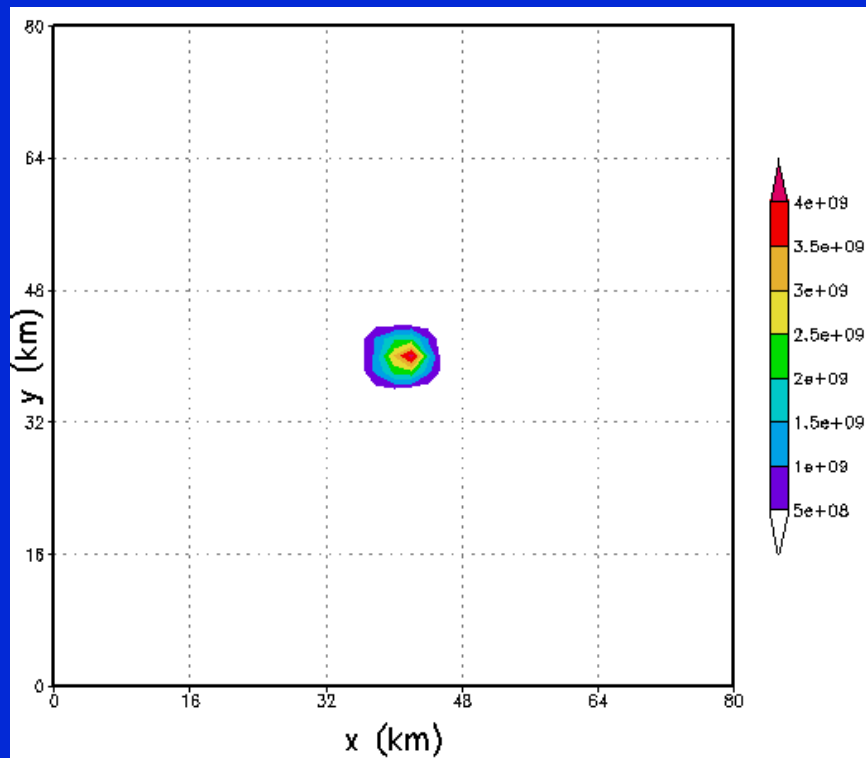
Поле отклонений потенциальной температуры от фонового значения в плоскости (x, z) при отсутствии фонового потока через 30 минут после пожара



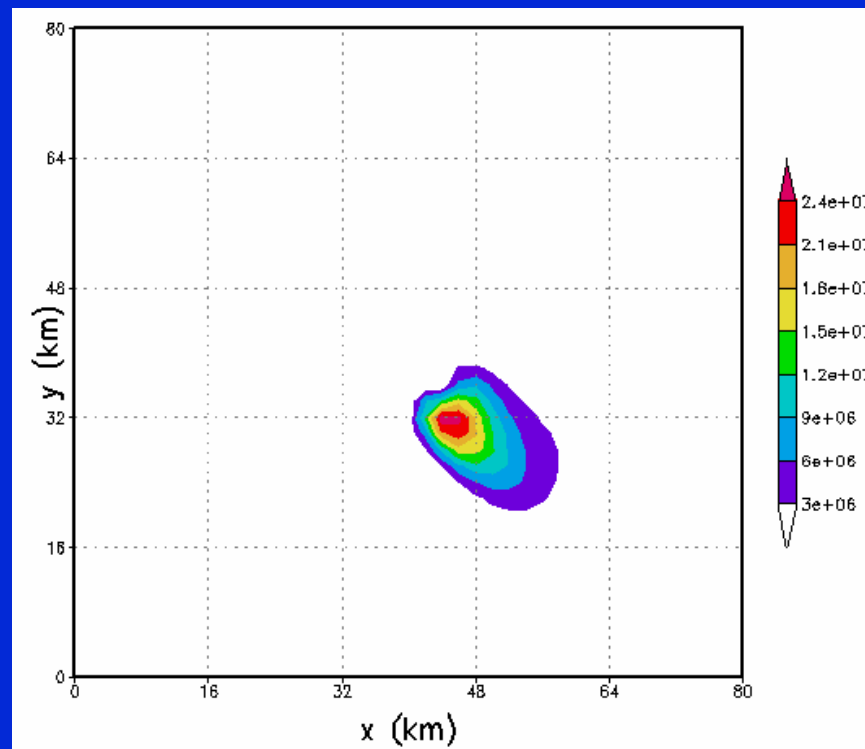
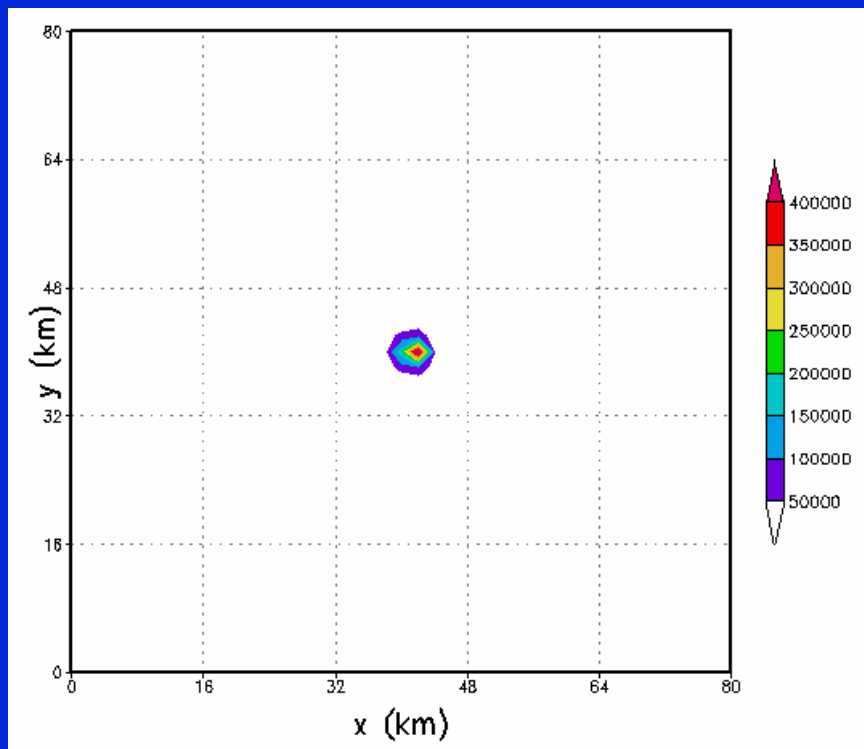
Поле вертикальной скорости w в плоскости (x, z) (при наличии фонового потока) через 30 минут после пожара



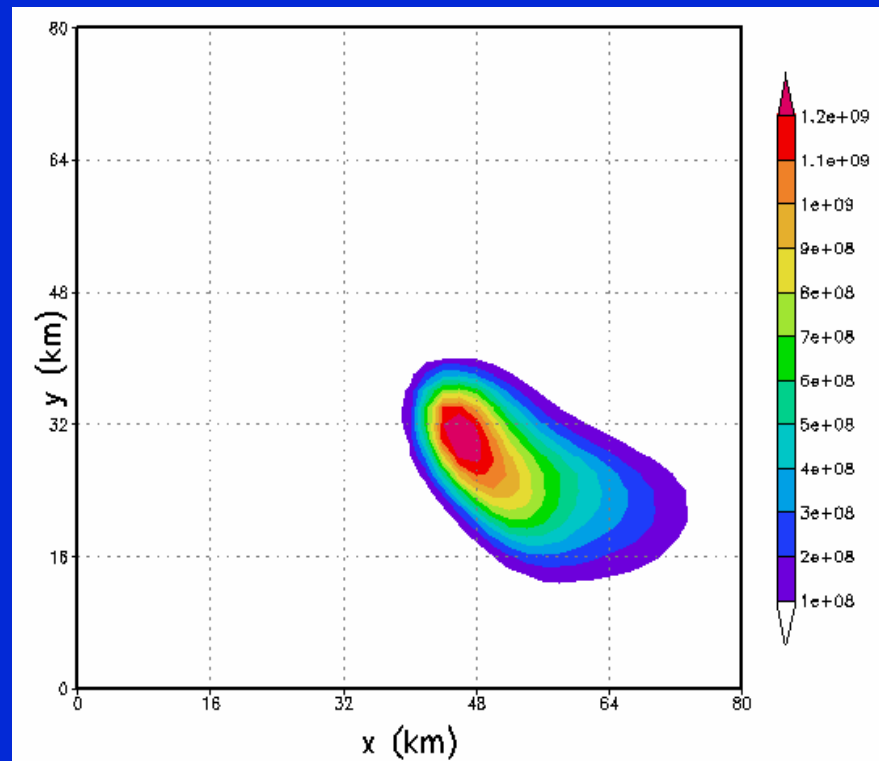
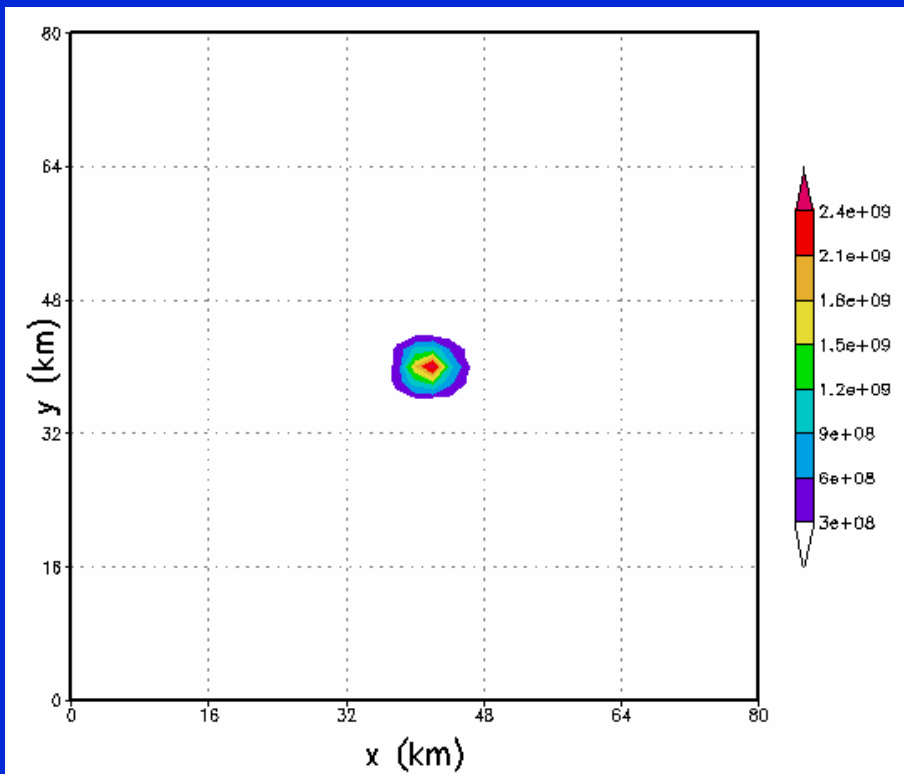
Поле турбулентного обмена в плоскости (x, z) , $t = 30$ мин



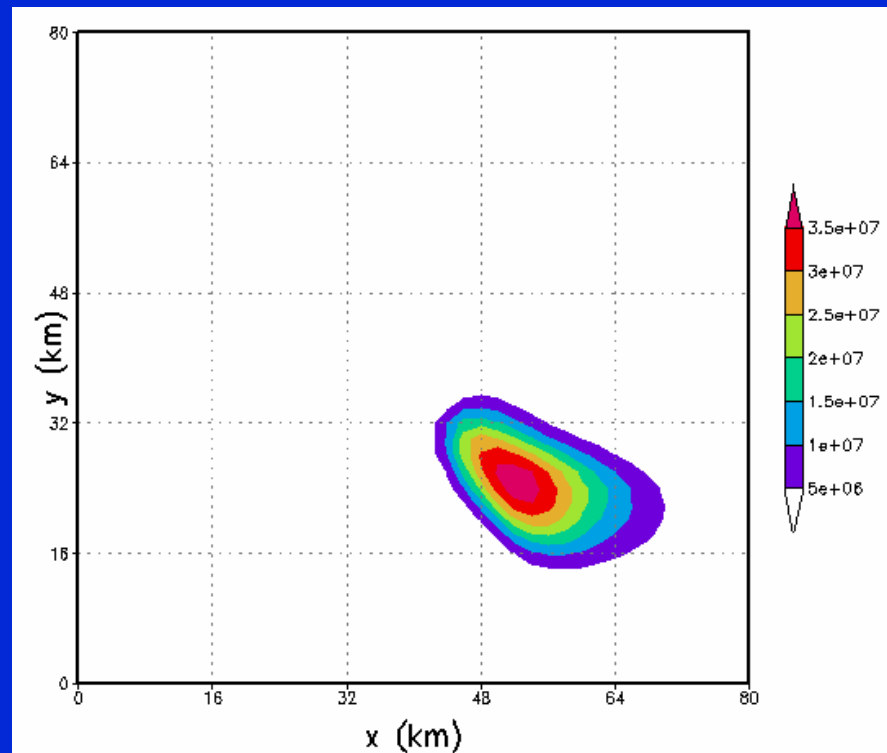
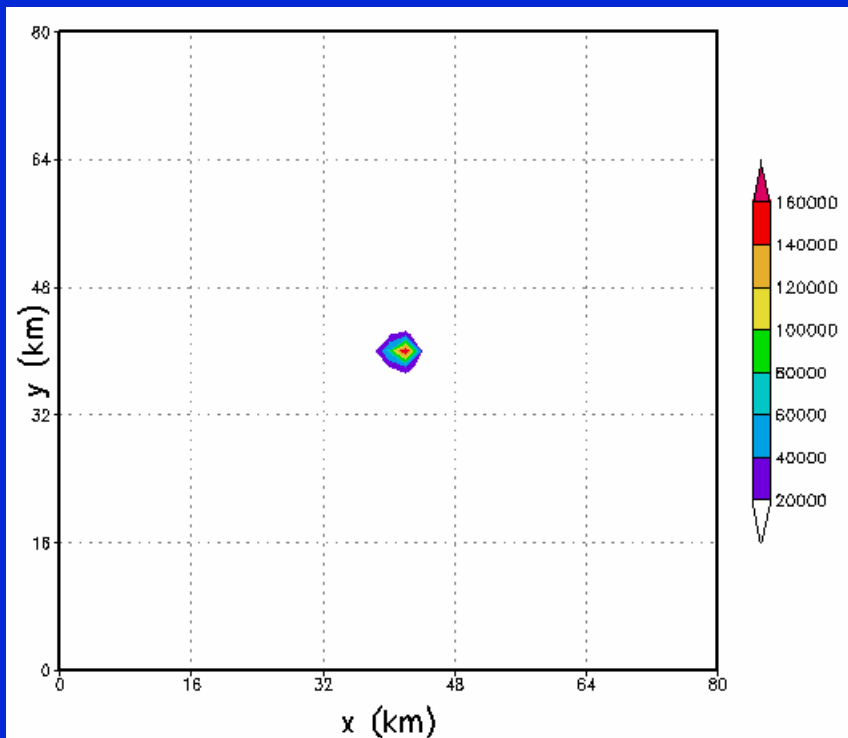
Поле концентрации аэрозольных частиц с радиусом 2.6 мкм через 30 мин. и 180 мин. после пожара ($z = 460$ м)



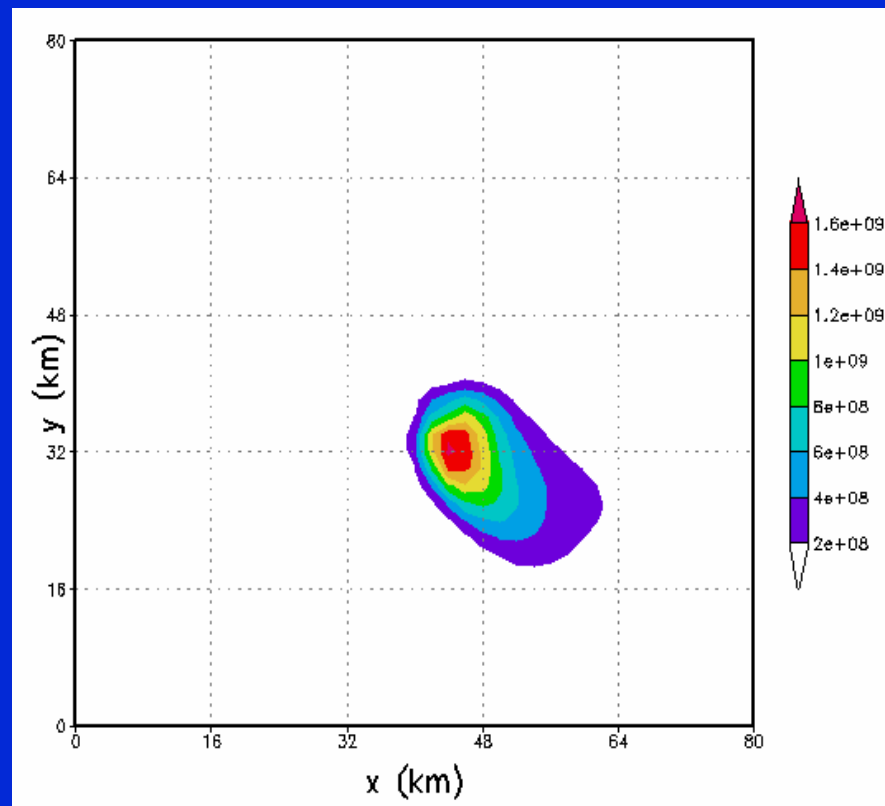
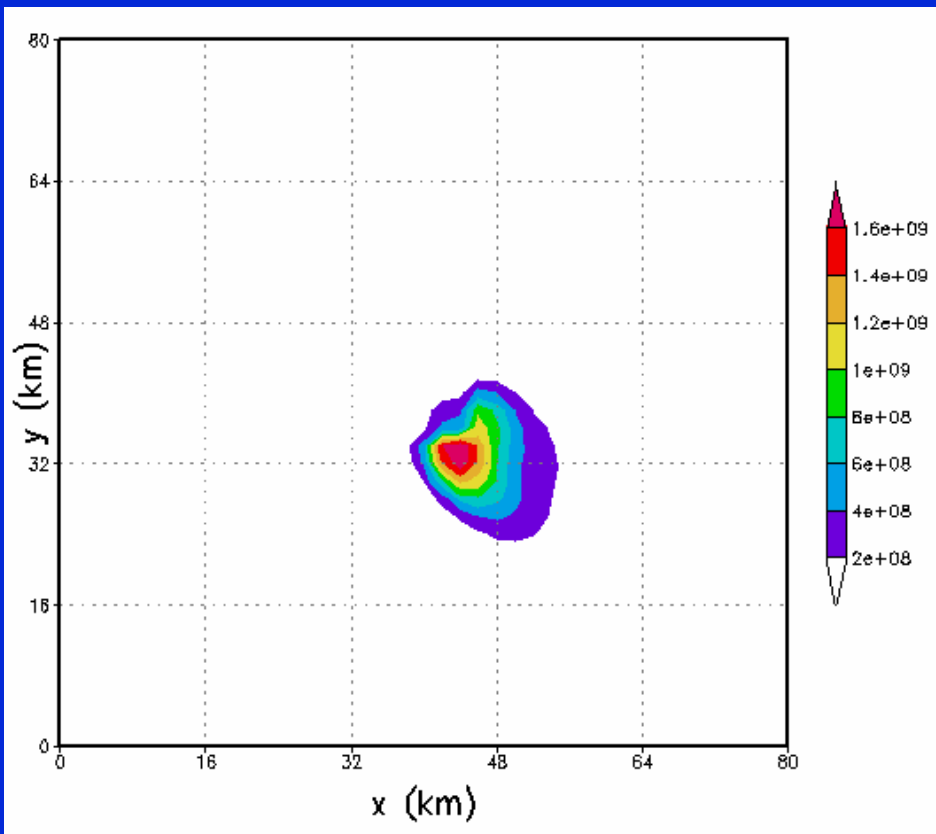
Поле концентрации аэрозольных частиц с радиусом 3.77 мкм через 30 мин. и 180 мин. после пожара ($z = 460$ м)



Поле концентрации аэрозольных частиц с радиусом 2.6 мкм через 30 мин. и 180 мин. после пожара ($z = 1510$ м)



Поле концентрации аэрозольных частиц с радиусом 3.77 мкм через 30 мин. и 180 мин. после пожара ($z = 1510$ м)



Поле концентрации аэрозольных частиц с радиусом 2.6 мкм в плоскости (x, y) на высотах 260 м и 960 м через 180 мин. после пожара

$$q_L = \frac{1}{\rho_0(z)} \int_{m_0}^{\infty} mn_2(x_i, m, t) dm$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j n_1) = - \left[\frac{\partial n_1}{\partial t} \right]_{nucl} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_1}{\partial x_j} \right)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((u_j - w_g(m) \delta_{i3}) n_2 \right) = \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{nucl} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{cond} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{coag} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_2}{\partial x_j} \right)$$

$$S = 1 + \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T r} - \frac{2\rho_n M_w r_n^3}{\rho_w M_n r^3}$$

$$r_c(r_n) = \sqrt{\frac{3M_w \rho_n r_n^3 R_v T}{M_n \sigma}}$$

$$S_c(r_n) = S_c(r_c(r_n)) = 1 + \sqrt{\frac{16\sigma^3 M_n}{27\rho_w^2 (R_v T)^3 M_w \rho_n r_n^3}}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_V E_S F_V}{\rho_w R_v T} \frac{S - \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T r} + \frac{2\rho_n M_w r_n^3}{\rho_w M_n r^3}}{(r + r^*) \left(1 + \frac{D_V E_S L^2}{\kappa R_v^2 T^3}\right)} \quad r^* = \frac{D_V}{\alpha \sqrt{\frac{2\pi}{R_v T} \left(1 + \frac{D_V E_S L^2}{\kappa R_v^2 T^3}\right)}}$$

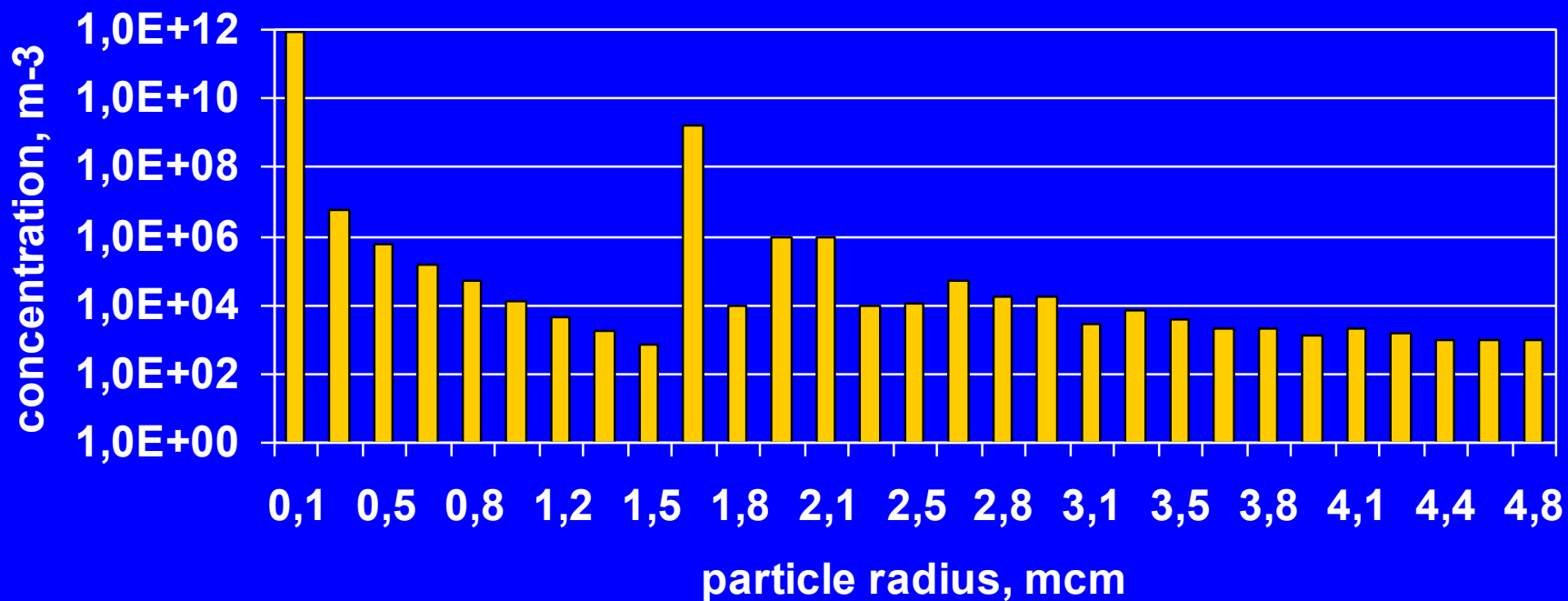
$$F_V = \begin{cases} 1.0 + 0.108 \left(\text{Re}^{1/2} Sc^{1/3}\right)^2, & \text{Re} < 2.5 \\ 0.78 + 0.308 \text{Re}^{1/2} Sc^{1/3}, & \text{Re} \geq 2.5 \end{cases}$$

$$\left[\frac{\partial n_2(m)}{\partial t} \right]_{coag} = \frac{1}{2} \int_0^m K(m, m_1) n_2(m - m_1) n_2(m) dm_1 - n_2(m) \int_0^\infty K(m, m_1) n_2(m_1) dm_1.$$

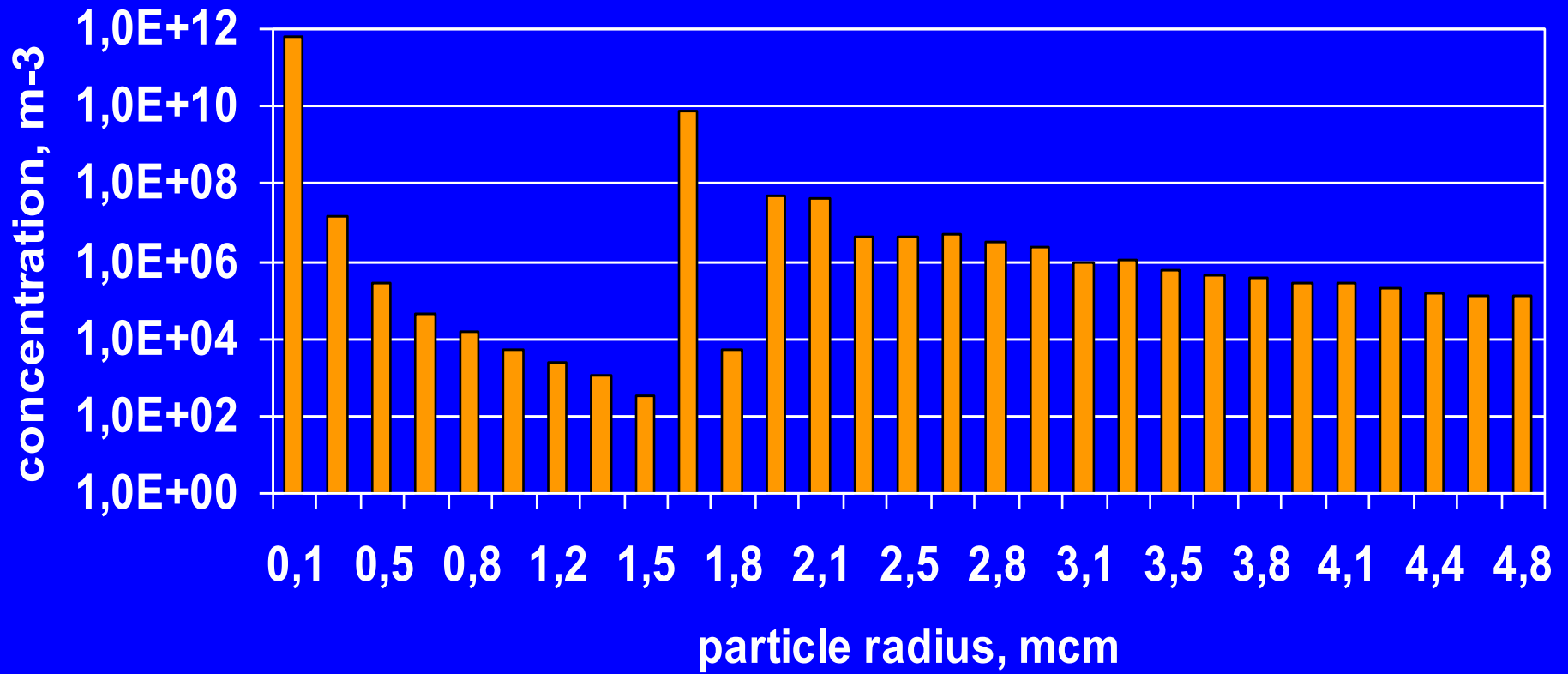
$$\left[\frac{\partial n_2(m)}{\partial t} \right]_{dec} = -n_2(m) P(m) + \int_m^\infty P(m') Q(m', m) f(m') dm'$$

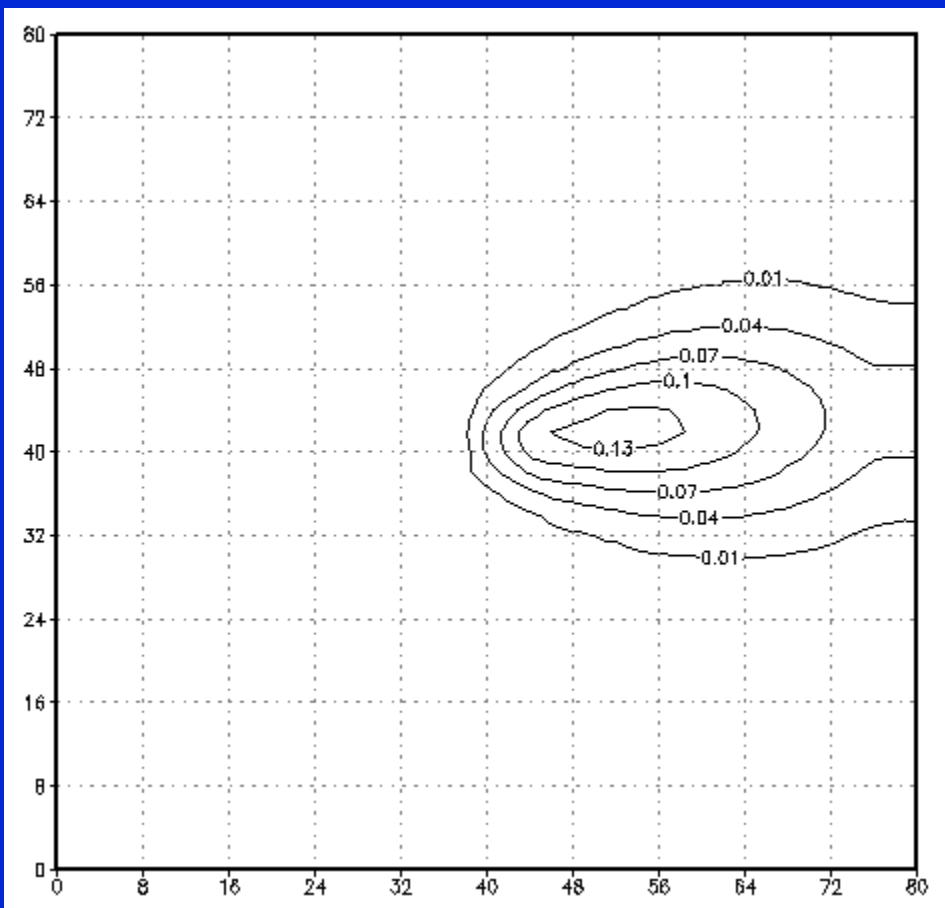
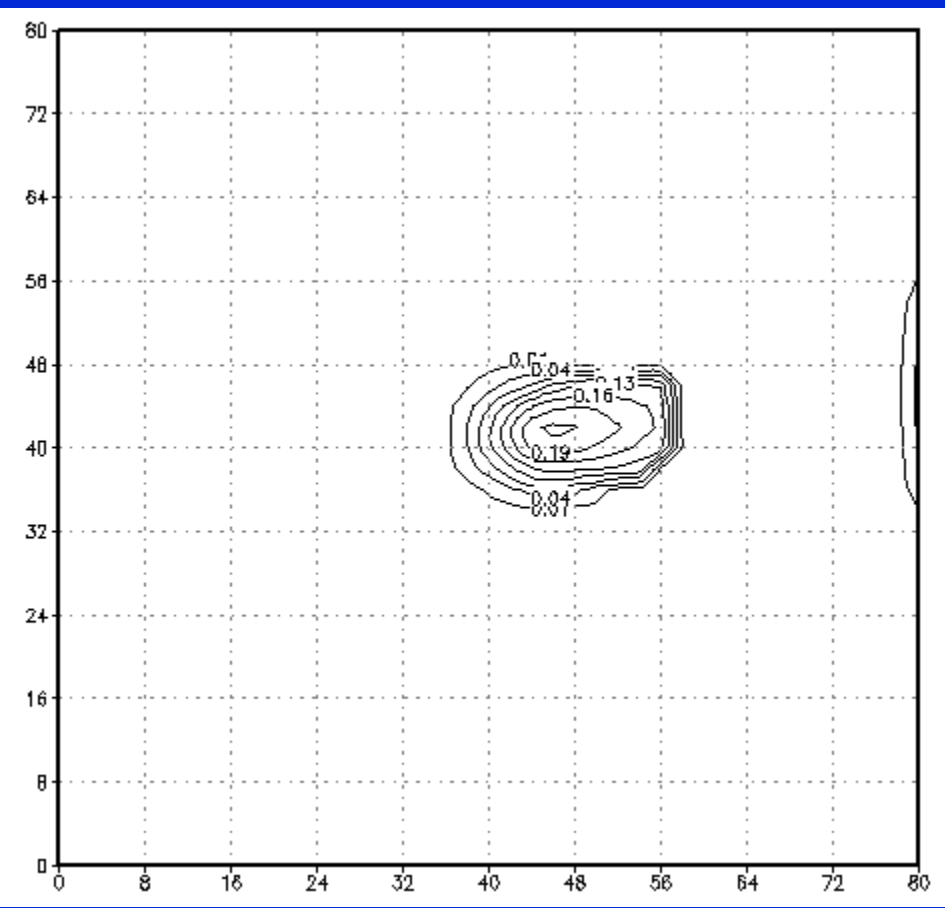
$$P(m) = 2.94 \times 10^{-7} \exp(34r_m)$$

■ Particle Concentration, z=50 m, t=12 h (Fire Zone), Combustion

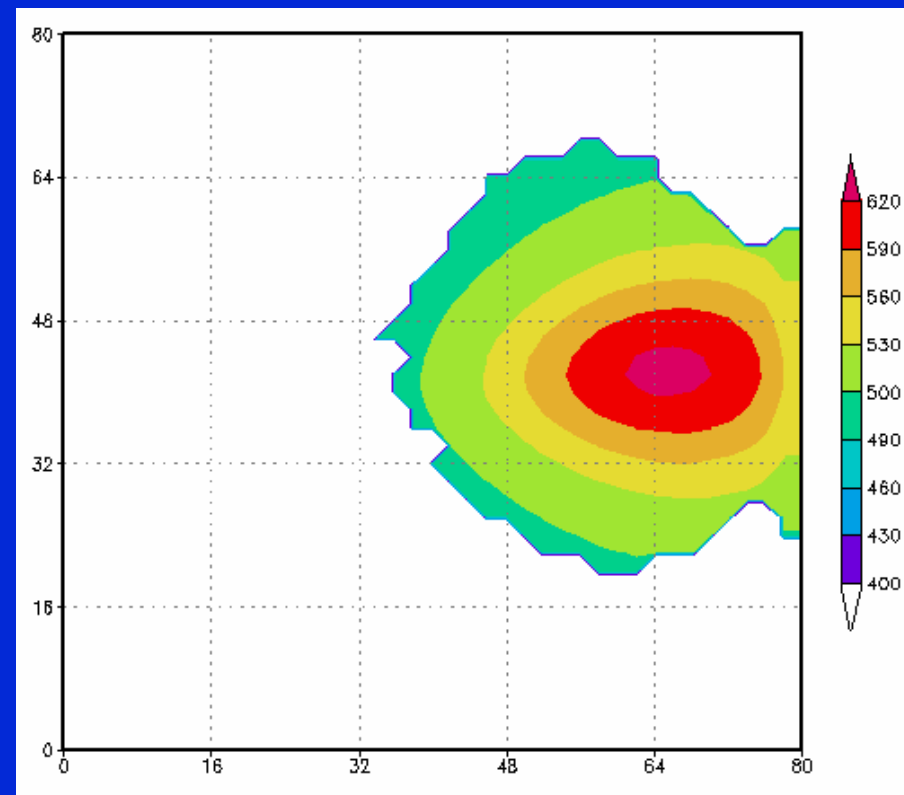
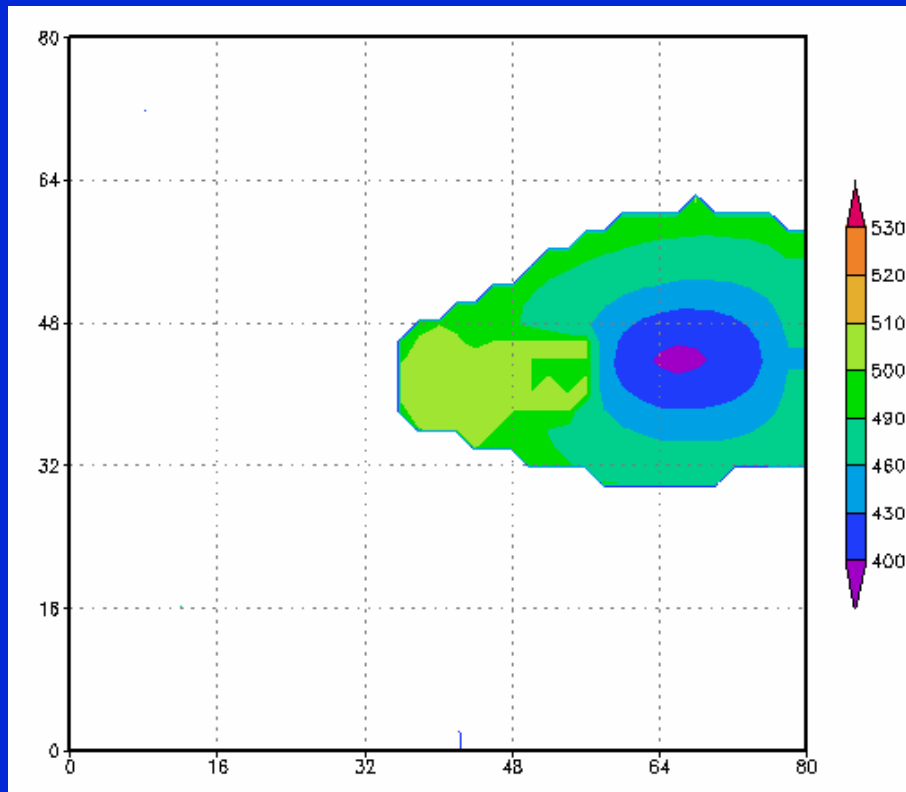


■ Particle Concentration, z=50 m, t=18 h (Fire Zone), Smoldering





Поле влажности (г/г) через 80 мин. после пожара на высотах 760 м и 1660 м

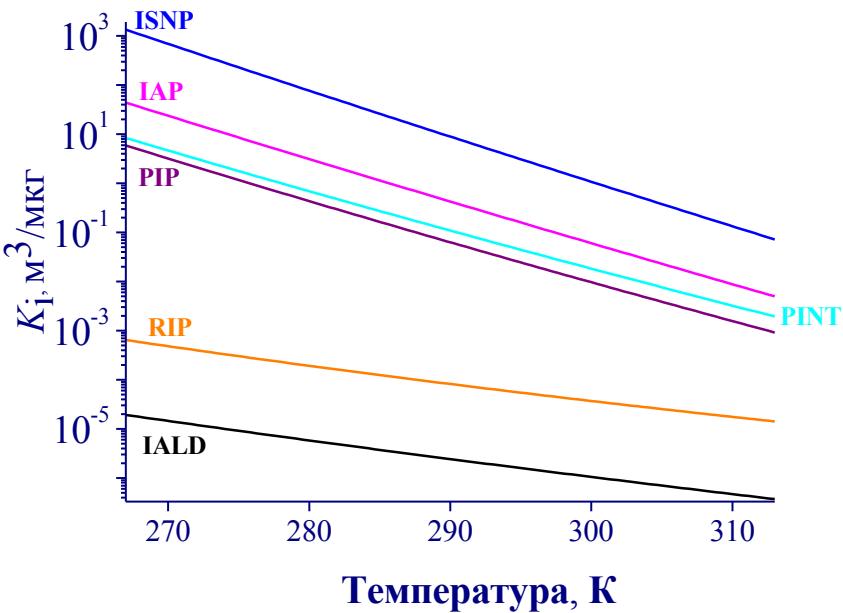


Счетная концентрация облачных капель (м^{-3}) с радиусом 2.81 мкм на высотах 760 м, и 3260 м через 80 мин. после пожара

Продукты неполного сгорания биомассы

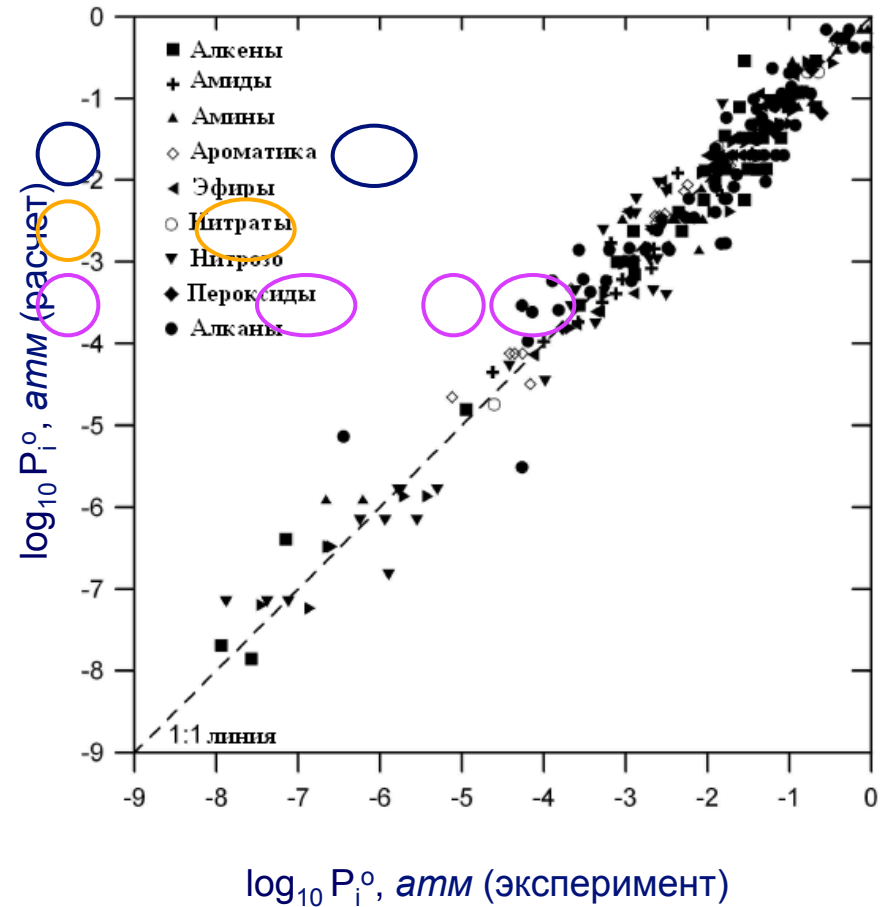
Физико-химические параметры:

Коэффициенты распределения:



$$K_i = RT / (10^6 \cdot M_W \cdot \gamma_i \cdot P_i^0), \text{ m}^3/\text{mkg}$$

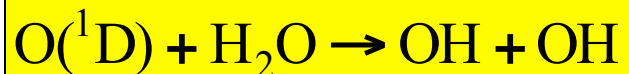
Расчет - эксперимент



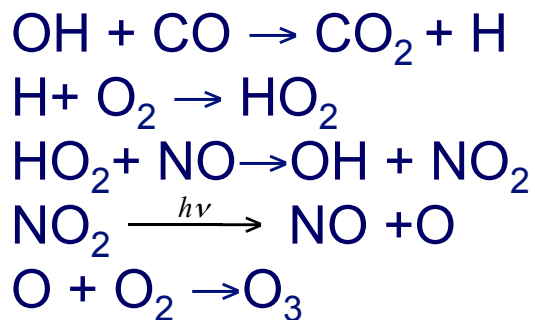


Инициирование химических процессов в атмосфере

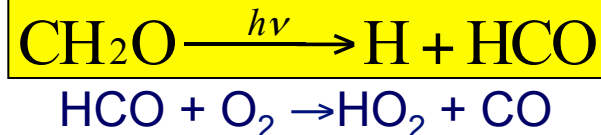
В отсутствие горения биомассы:



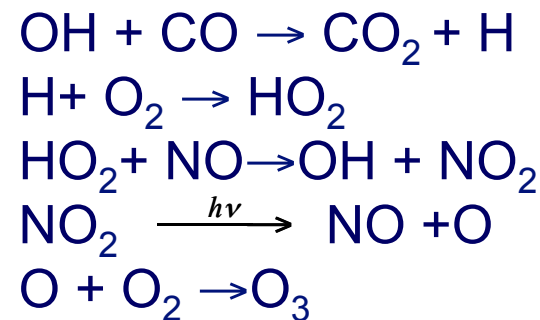
Зарождение цепи



Над очагом горения:



Окисление CO:



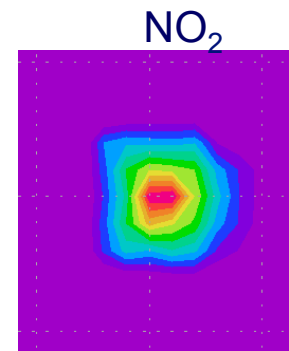
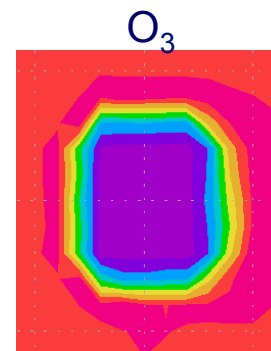
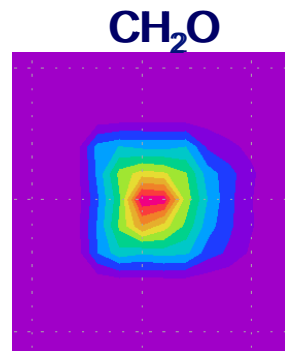
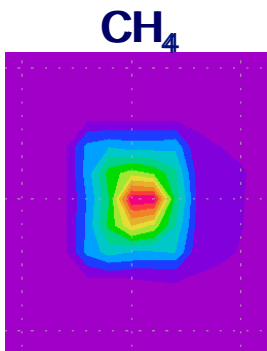
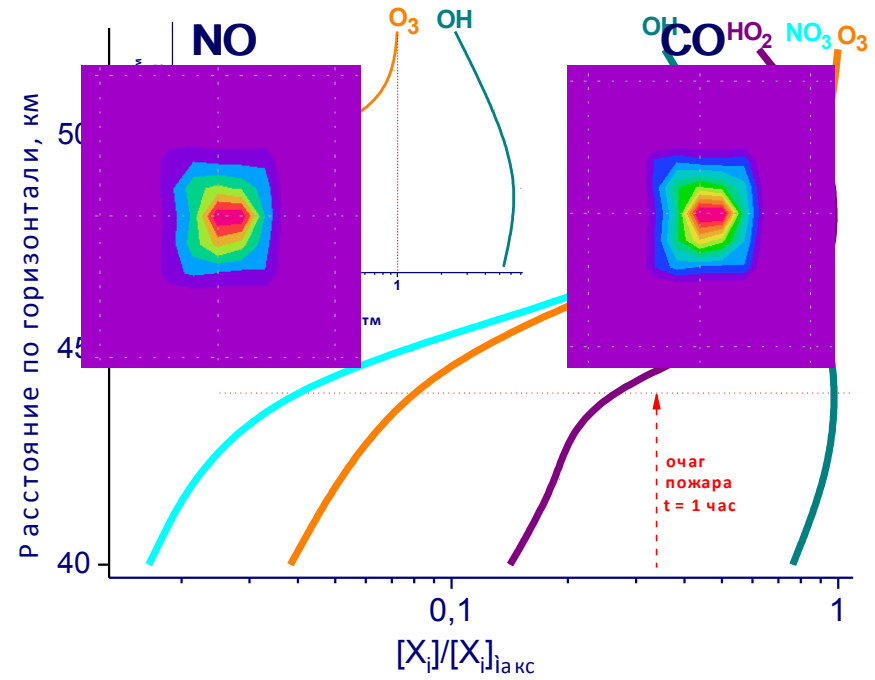
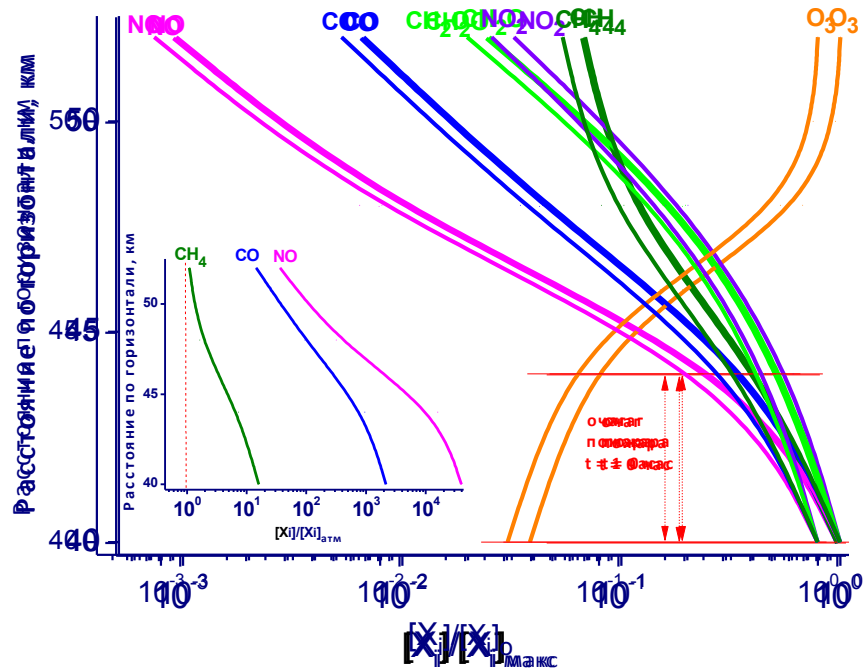
Продолжение
цепи

Обрыв цепи



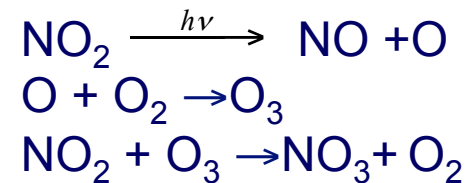
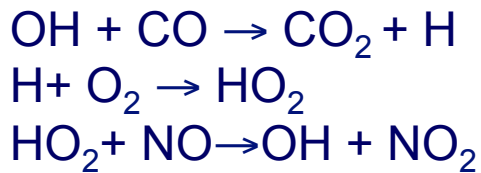
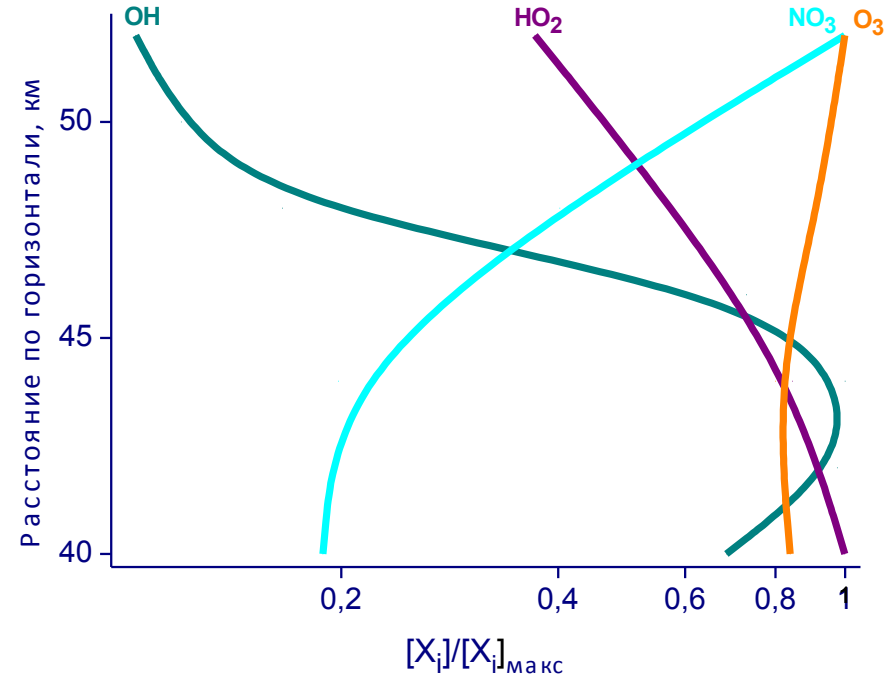
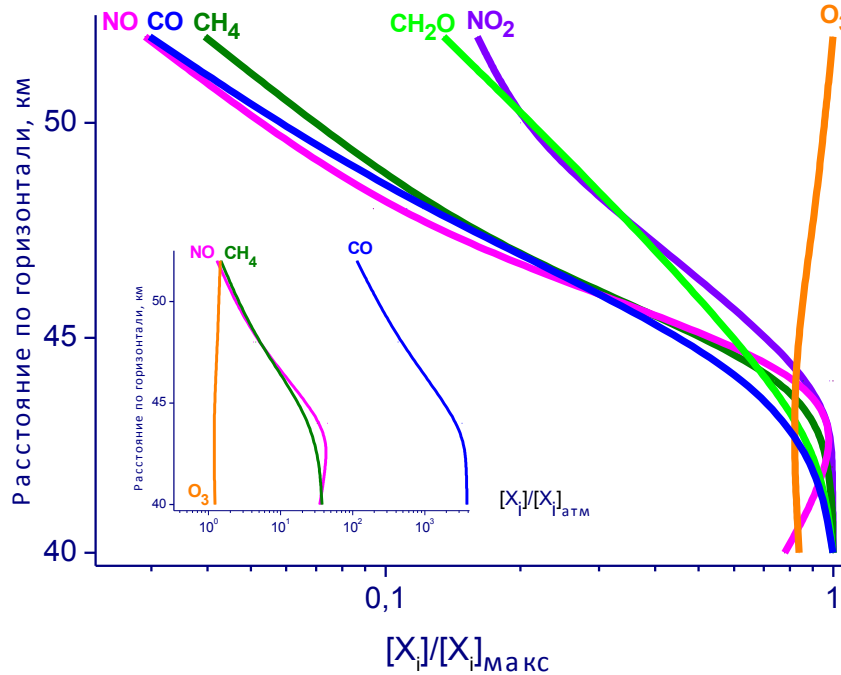
Горизонтальные профили концентраций газовых реагентов в шлейфе

Лесной пожар (Z = 80 м, t = 1 час)

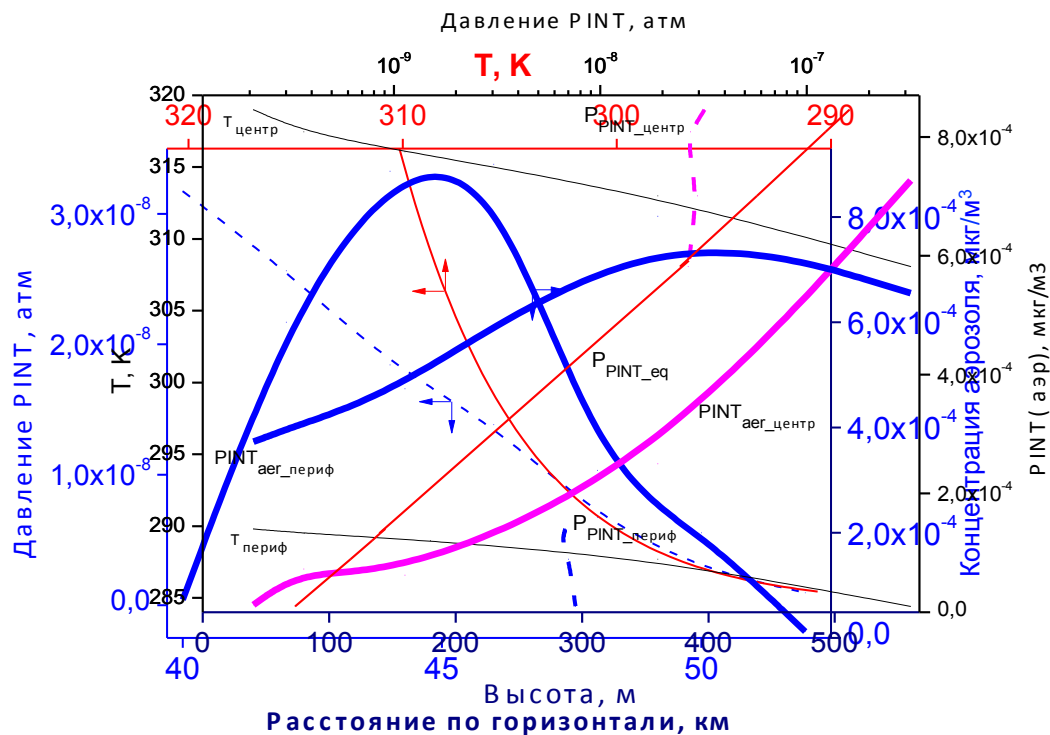


Горизонтальные профили концентраций газовых реагентов в шлейфе

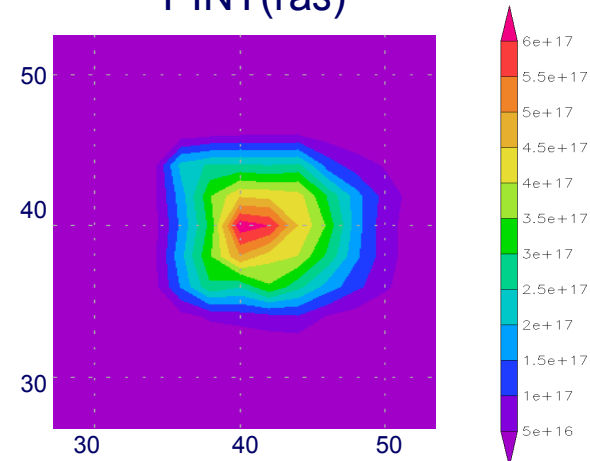
Торфяной пожар (Z = 80 м, t = 1 час)



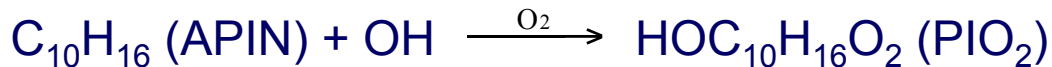
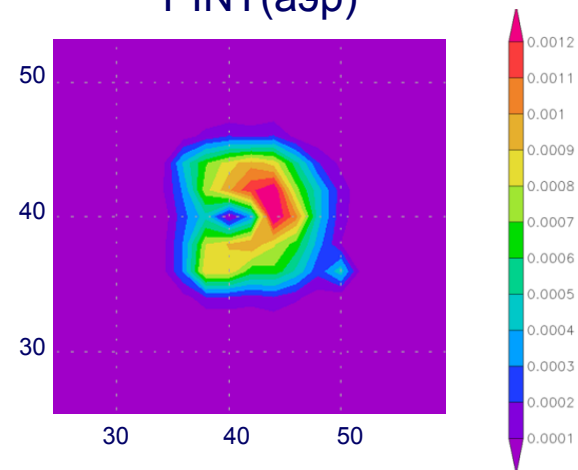
Лесной пожар



PINT(газ)



PINT(аэр)



Формирование сульфатных частиц в атмосфере

газ

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} &= F_{gas} - P_{nucl} - P_{cond} + P_{chem} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial C_i}{\partial \psi} \\ \frac{\partial \phi_k}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \phi_k}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \phi_k}{\partial \psi} + (w - w_g) \frac{\partial \phi_k}{\partial z} &= F_{aer} + P_{cond} + P_{coag} + P_{nucl} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} v \frac{\partial \phi_k}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \phi_k}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \phi_k}{\partial \psi} \end{aligned}$$

аэрозоль

Эмиссии

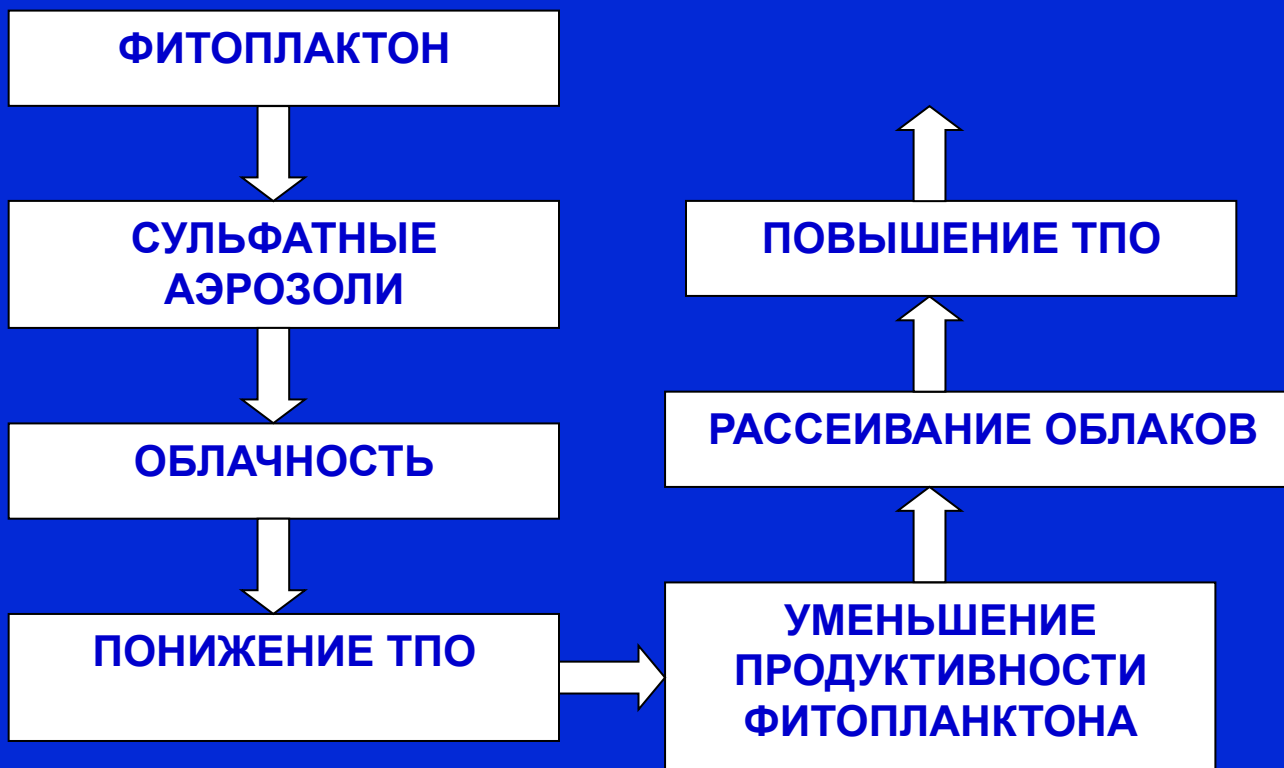
SO_2 , NO , NO_2 , CH_4 – антропогенные
 H_2S , CS_2 , CH_3SCH_3 , COS , CH_4 – биогенные

Число узлов расчетной сетки – (144 x 73 x 20)
Верхняя граница $z = 35$ км.

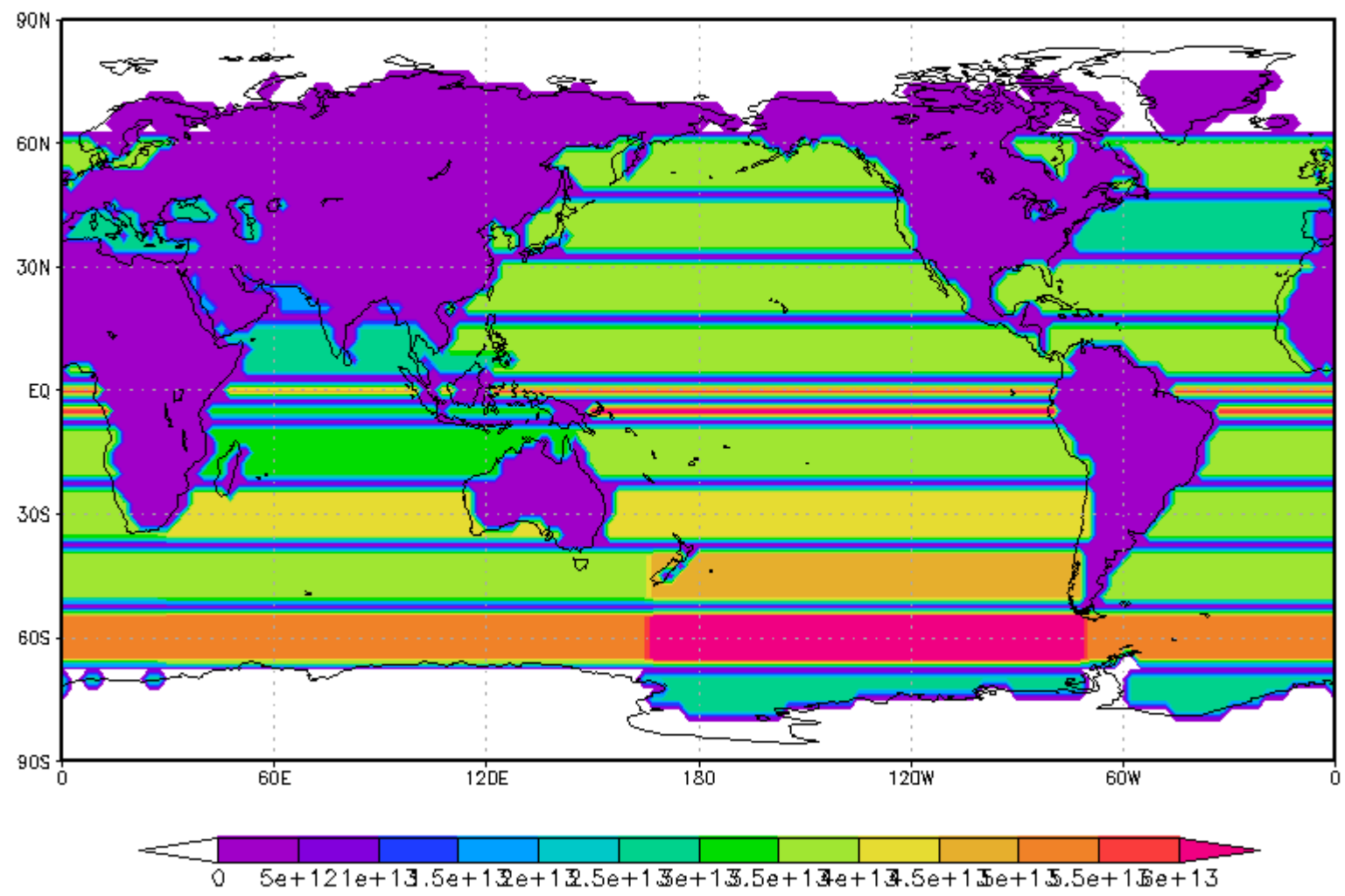
Число химических веществ – 52,
Хим. реакции – 130, Фотолиз – 16

Размеры сульфатных частиц – 25 интервалов
(3 нм – 1.5 мкм)

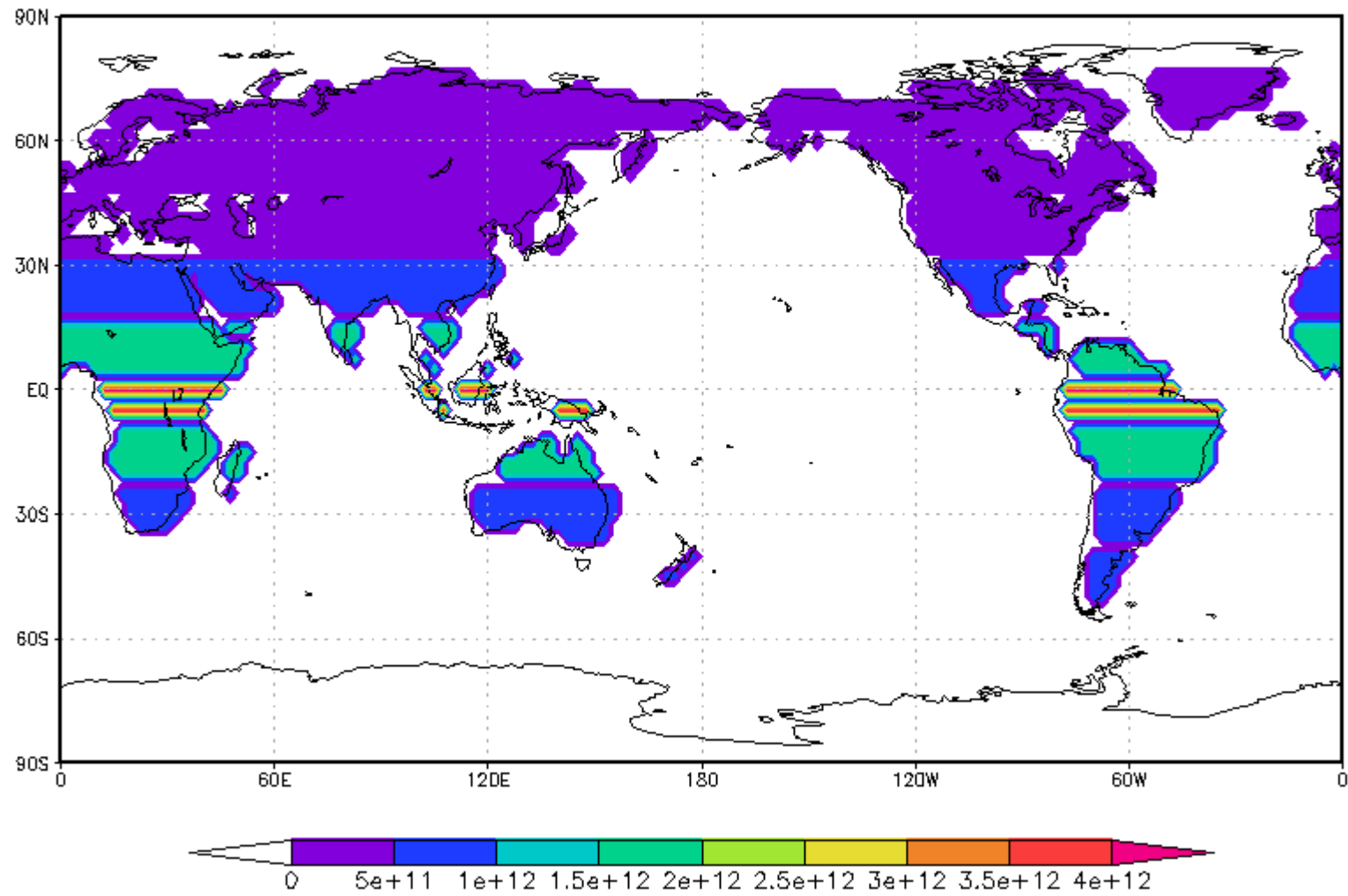
Биогенные эмиссии - облачность



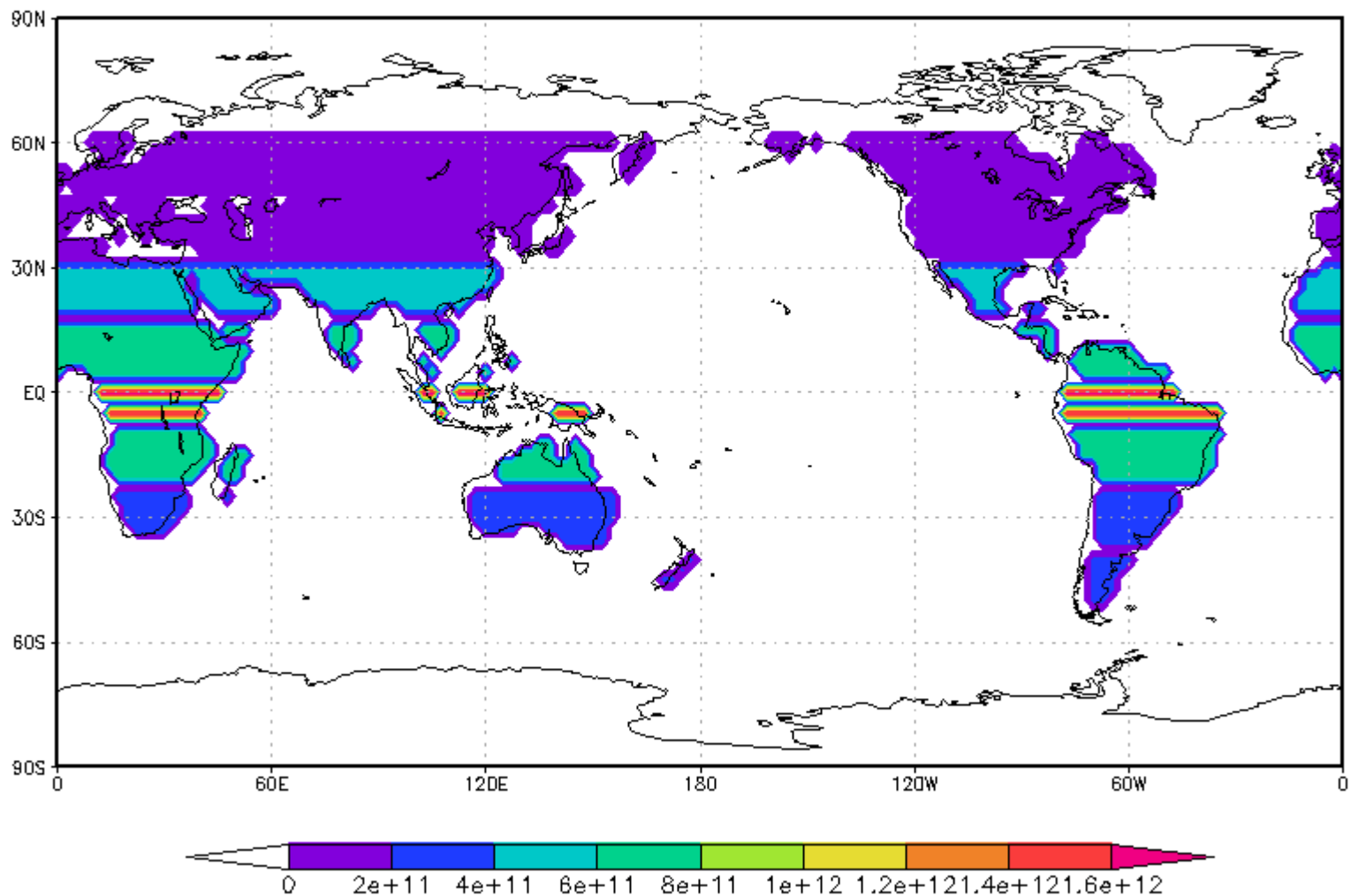
DMS (mole/s)



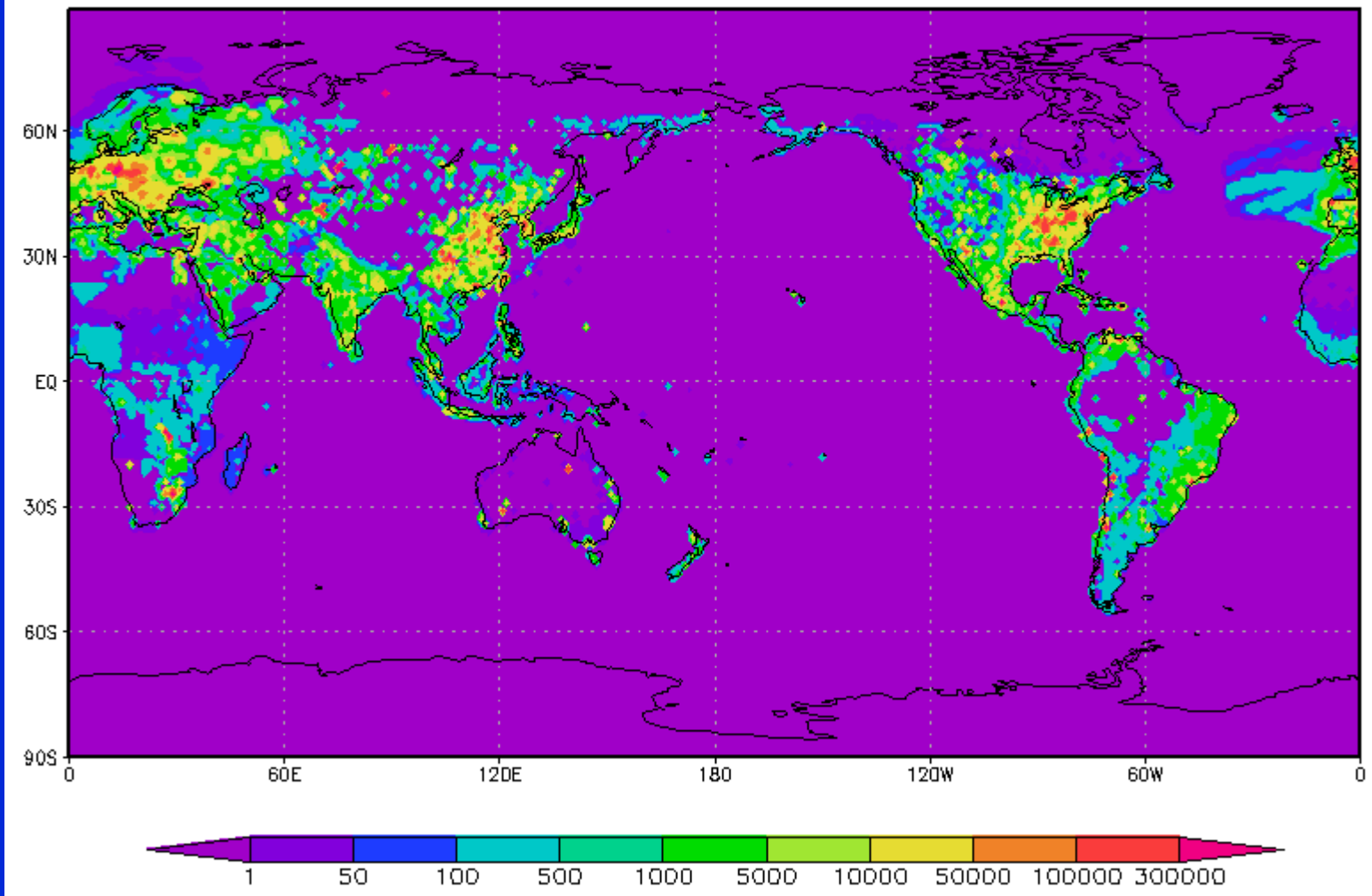
COS (mole/s)



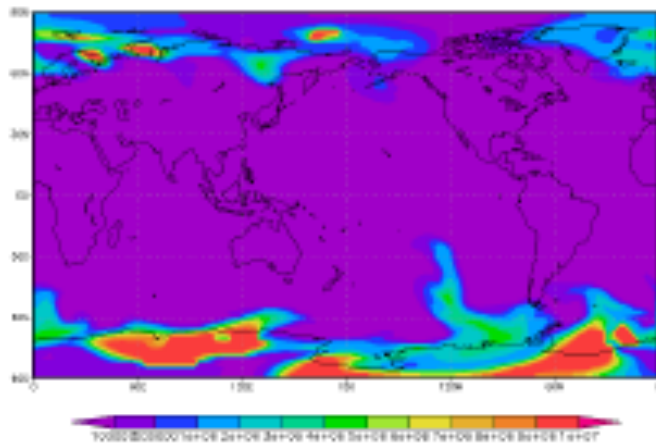
H₂S (mole/s)



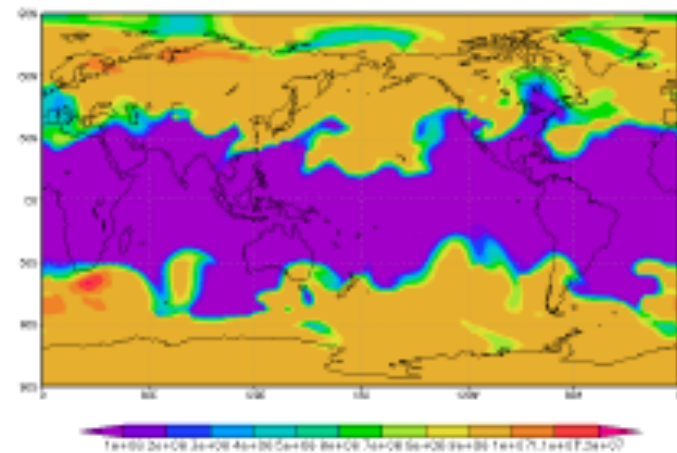
SO₂ (g/m² s)



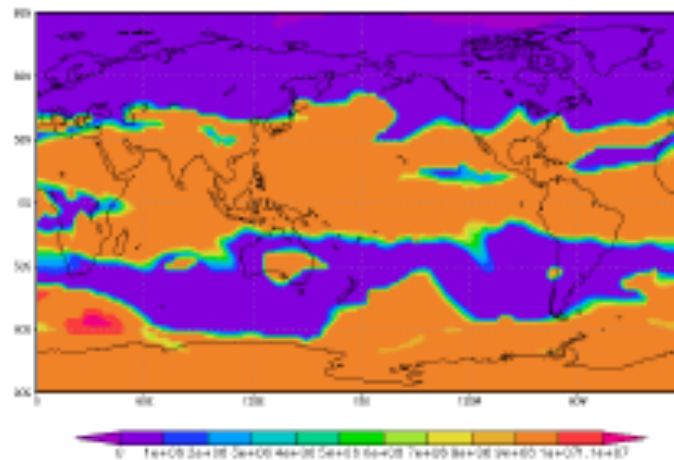
Concentration of sulfate particles, $r = 3$ nm



5600 M

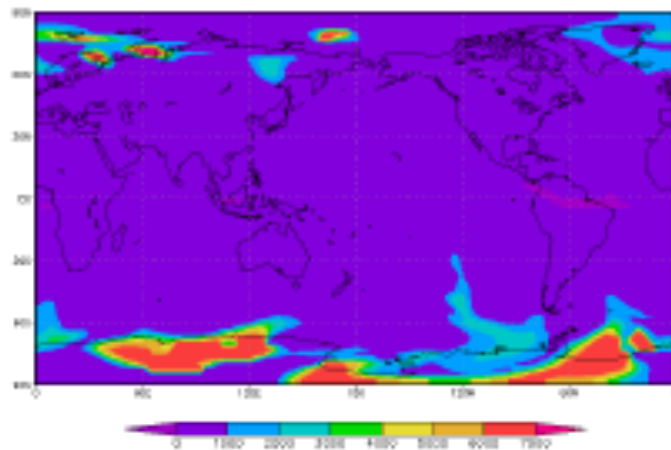


10400 M

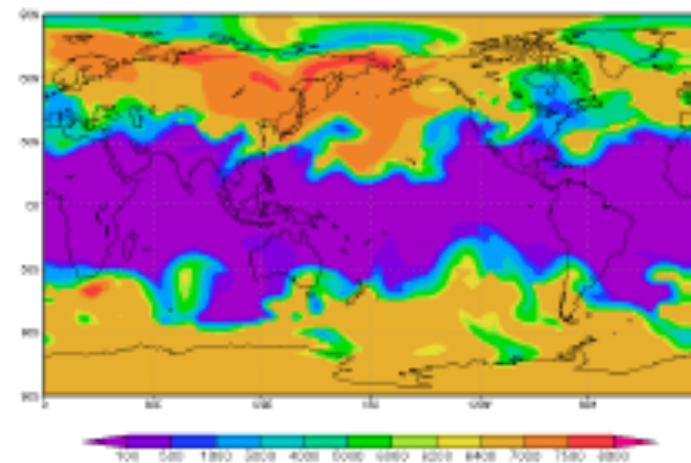


18500 M

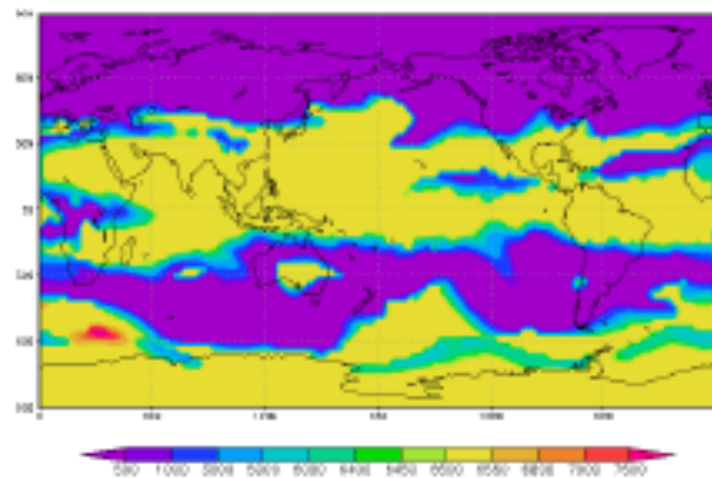
Concentration of sulfate particles, $r = 52$ nm



5600 M

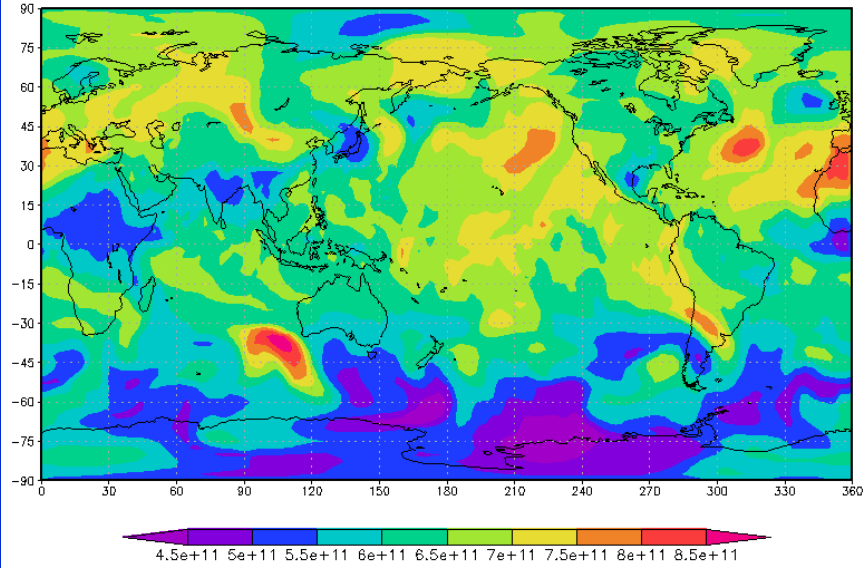


10400 M

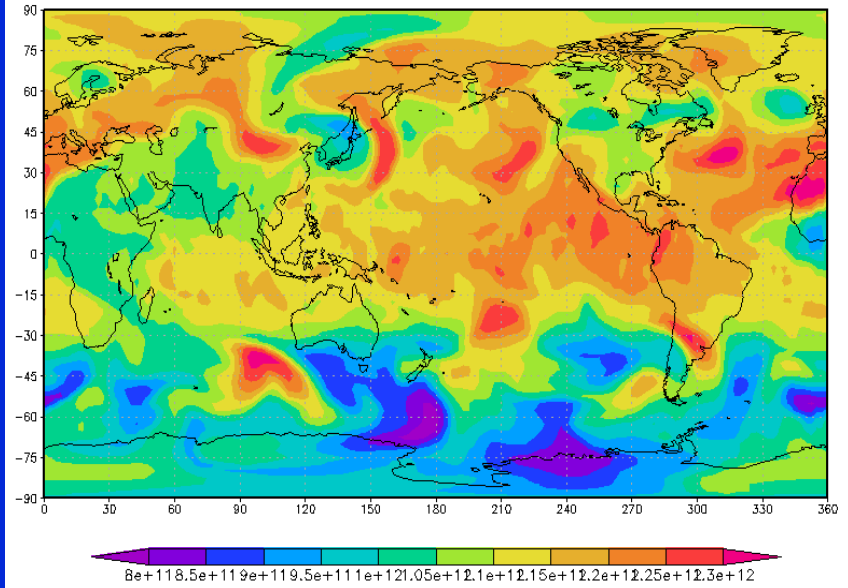


18500 M

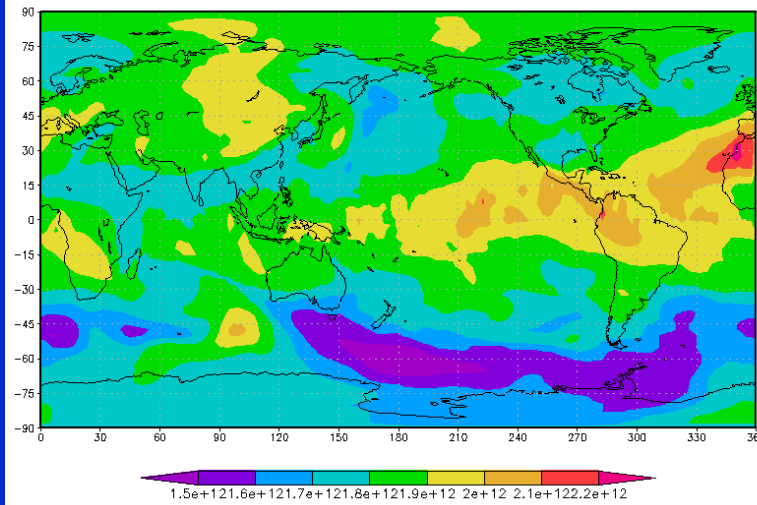
Concentration, O_3



5600 m

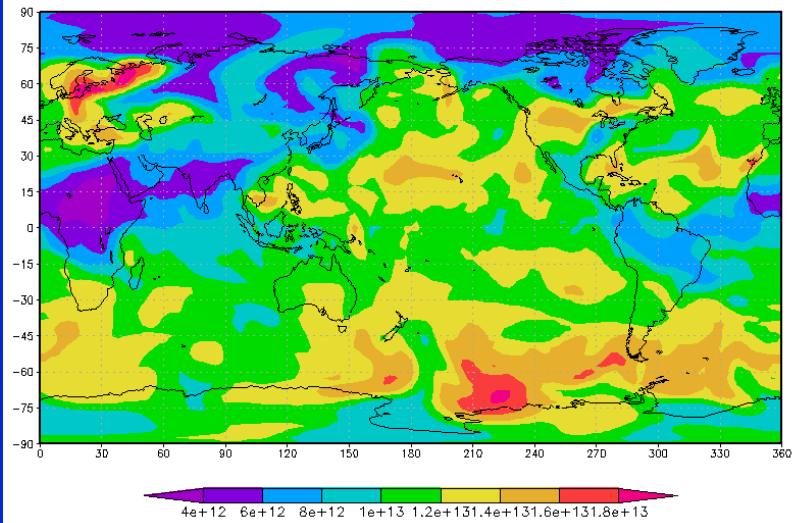


10400 m

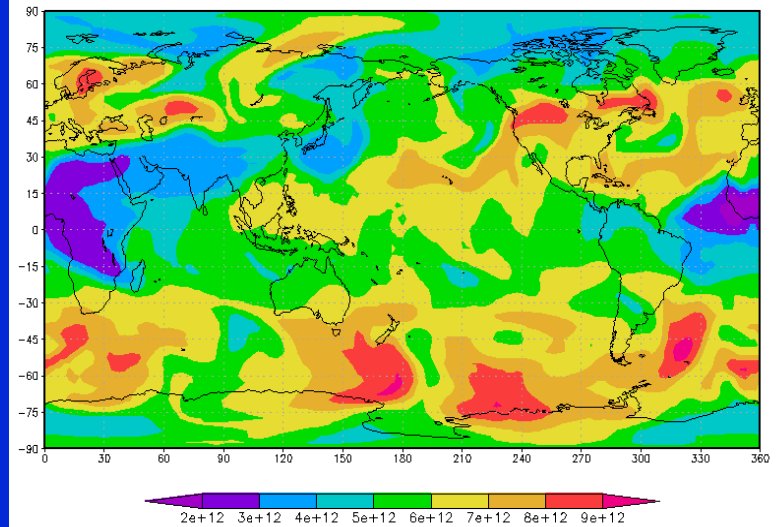


18500 m

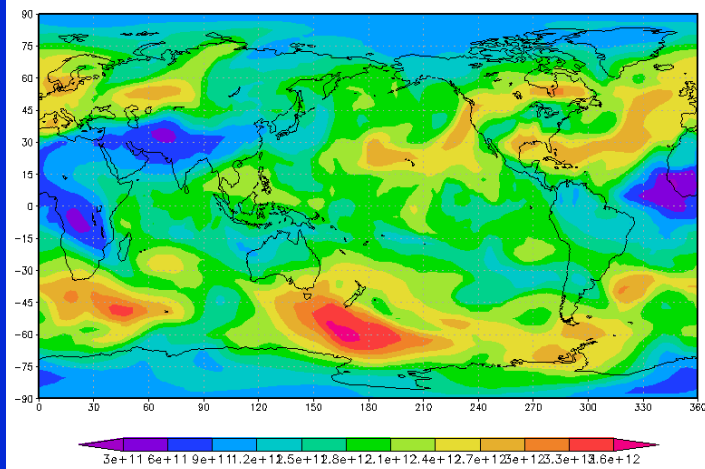
Concentration, DMS



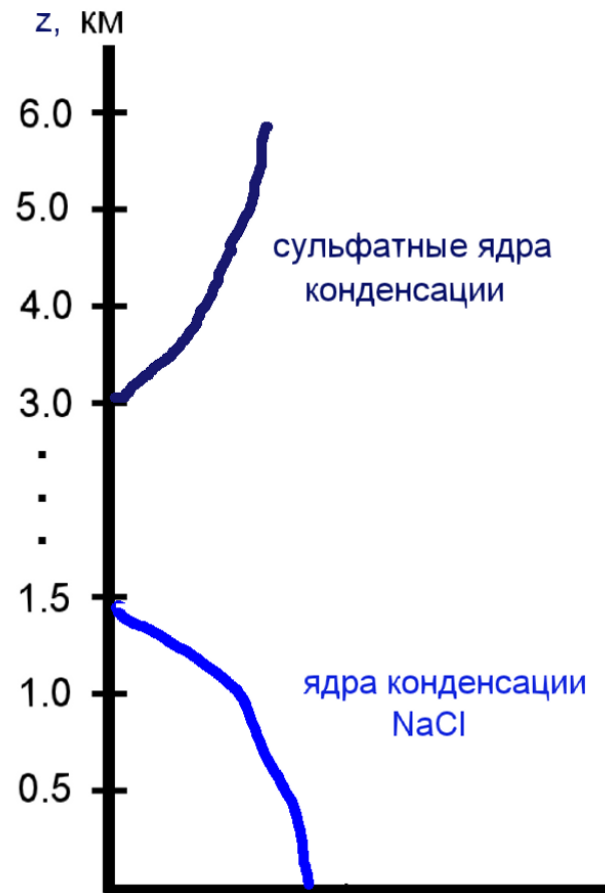
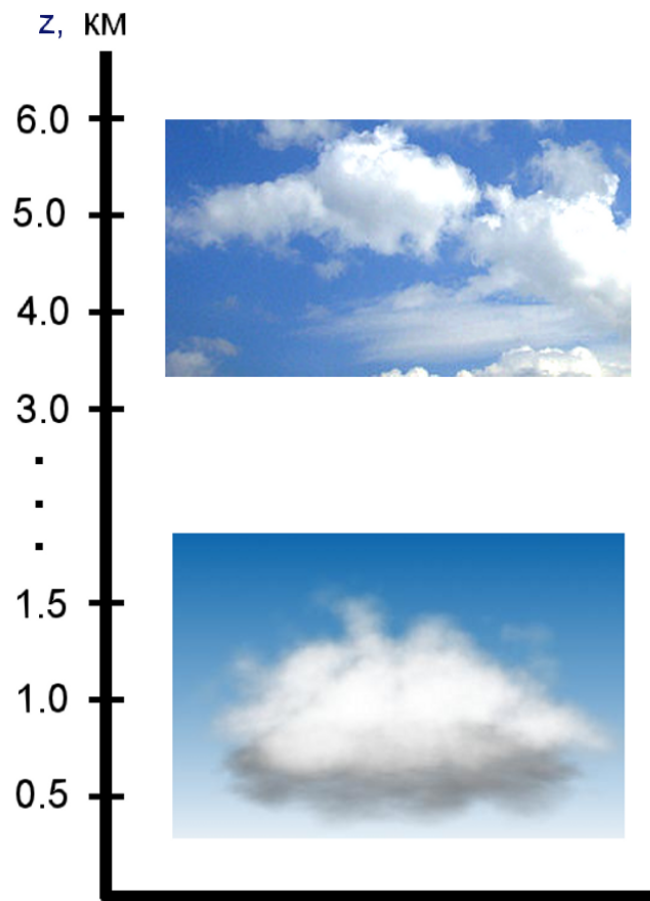
5600 m

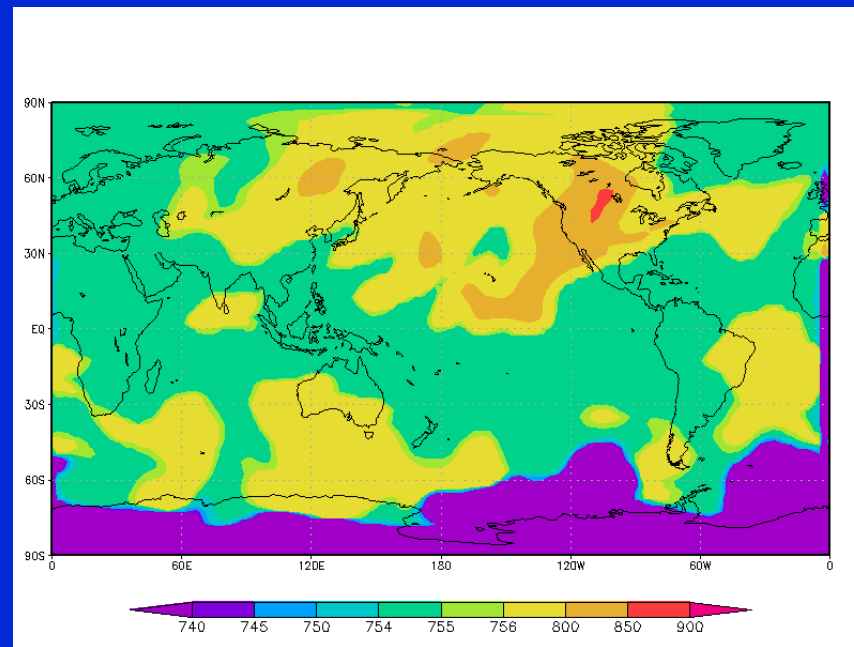
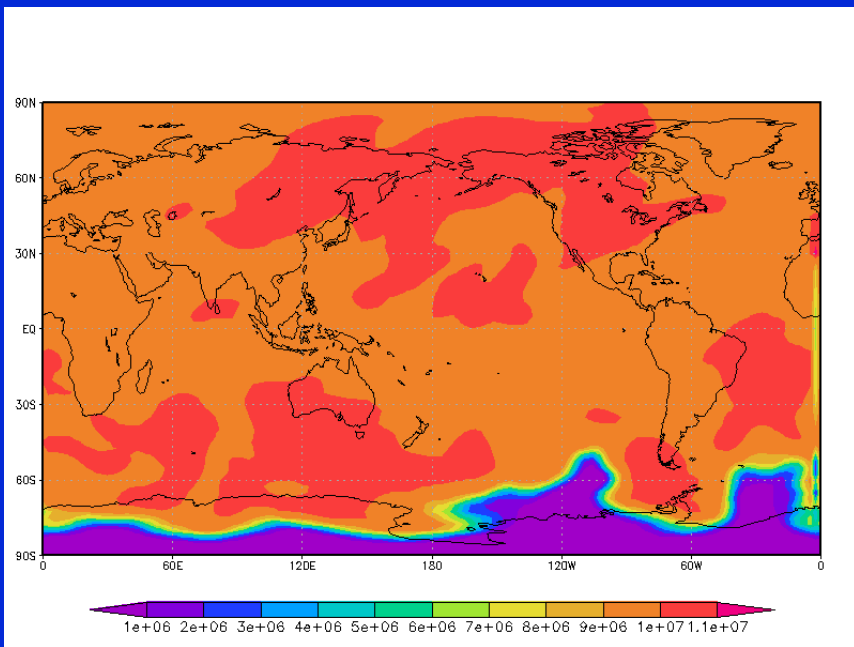


10400 m

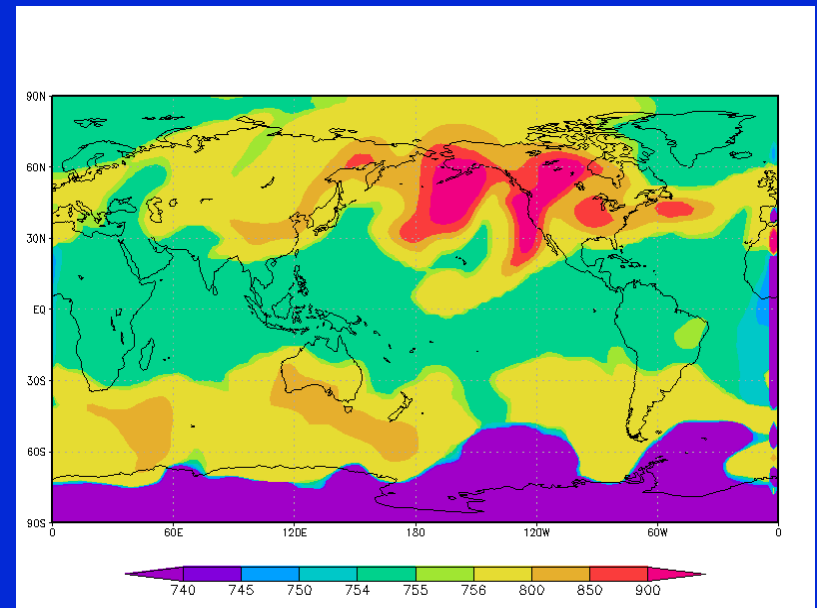
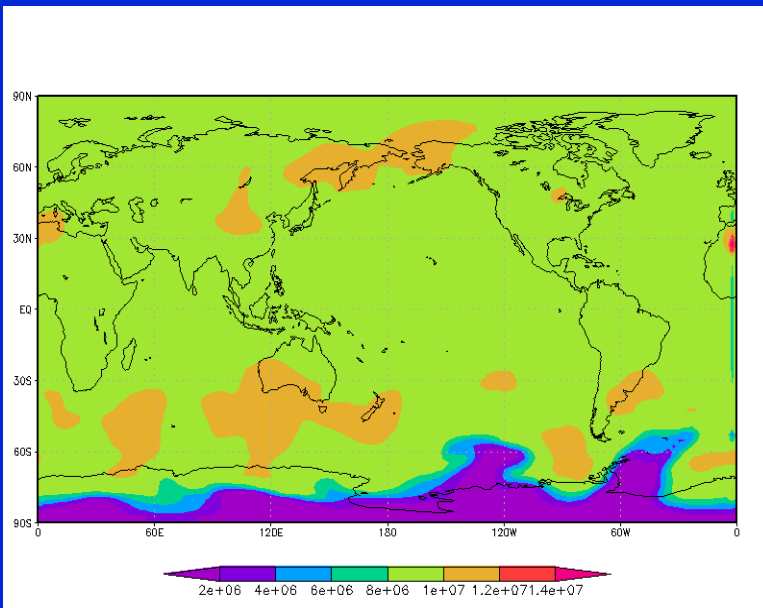


18500 m





Концентрация частиц радиусом 5 нм и 105 нм на высоте 7200 м



Концентрация частиц радиусом 5 нм и 105 нм на высоте 13600 м

Уравнения гидротермодинамики влажной конвекции

$$\phi = \bar{\phi}(z) + \phi'(x, y, z, t), \quad \phi = \rho, \vartheta, q, p$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_j u_i) = & -\frac{\partial p'}{\partial x_i} - 2\varepsilon_{ijk}\bar{\rho}\Omega_j u_k + \\ & + \delta_{i3}\bar{\rho}g\left(\frac{\vartheta'}{\bar{\vartheta}} + \varepsilon q'_v - Q_w - \frac{p'}{k\bar{p}}\right) + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}u_j}{\partial x_j} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\vartheta) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_j \vartheta) = \frac{L\vartheta}{c_p \bar{T}} \Phi + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}K_h \frac{\partial \vartheta}{\partial x_j} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}q_v) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}u_j q_v) = -\Phi + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}K_h \frac{\partial q_v}{\partial x_j} \right).$$

Уравнение для функции распределения ядер конденсации

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j n_1) = - \left[\frac{\partial n_1}{\partial t} \right]_{\text{нукл}} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_1}{\partial x_j} \right)$$

Уравнение для функции распределения облачных капель

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left([u_j - w_g(m) \delta_{i3}] n_2 \right) = & - \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{\text{нукл}} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{\text{конд}} + \\ & + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{\text{коаг}} + \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} \right]_{\text{дроб}} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_H \frac{\partial n_2}{\partial x_j} \right) \end{aligned}$$

Уравнение роста капли

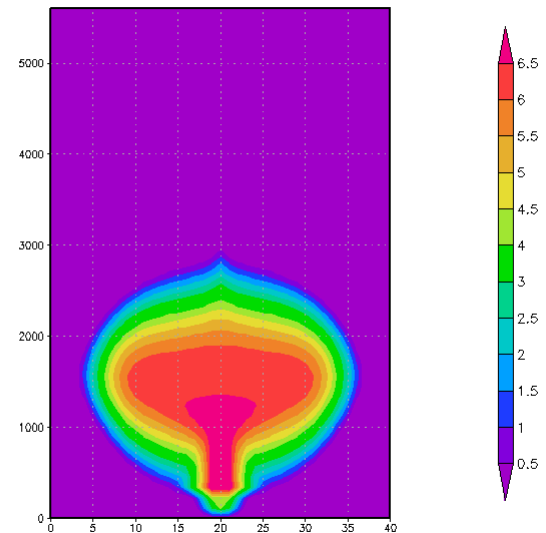
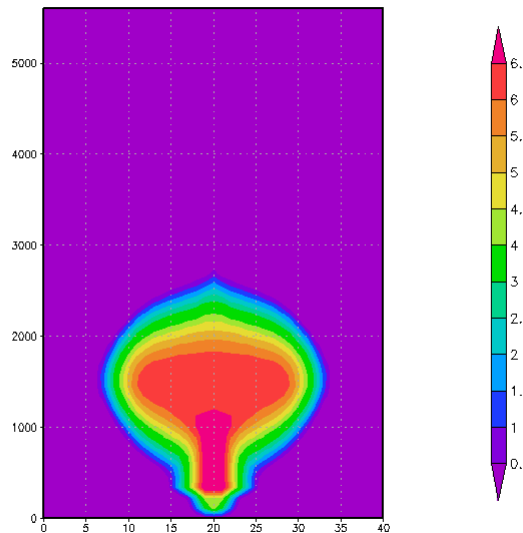
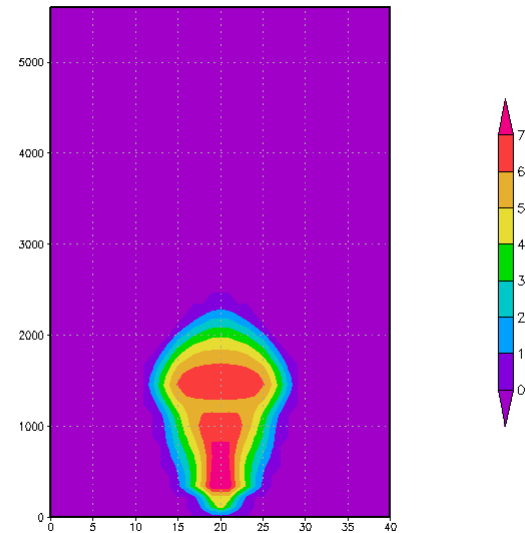
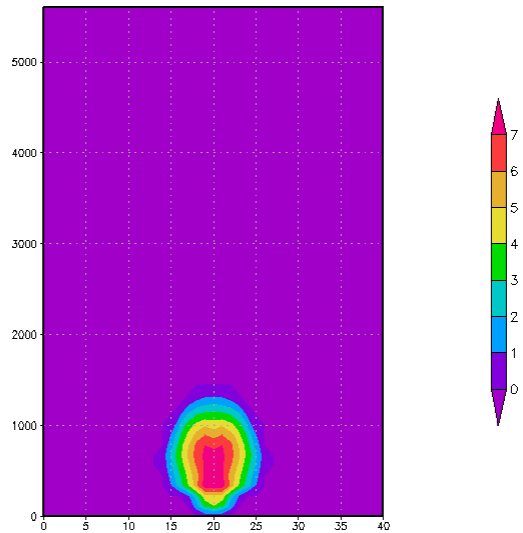
$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_v E_S F_v}{\rho_w R_v T} \frac{S - \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T r} + \frac{2\rho_n M_w r^3}{\rho_w M_n r^3}}{(r + r^*) \left(1 + \frac{D_v E_S L^2}{\kappa R_v^2 T^3} \right)},$$

$$r^* = \frac{D_v}{\alpha \sqrt{\frac{2\pi}{R_v T} \left(1 + \frac{D_v E_S L^2}{\kappa R_v^2 T^3} \right)}}$$

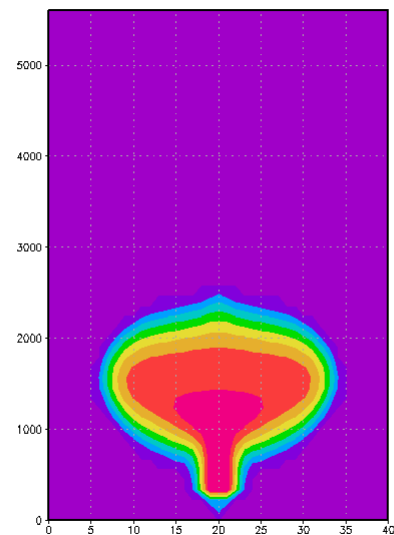
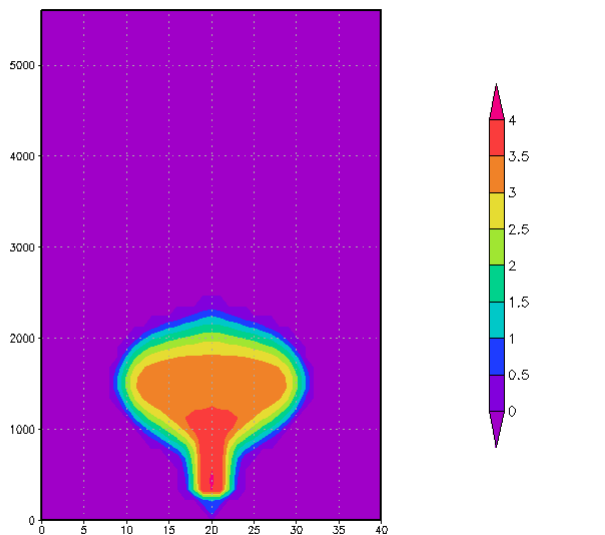
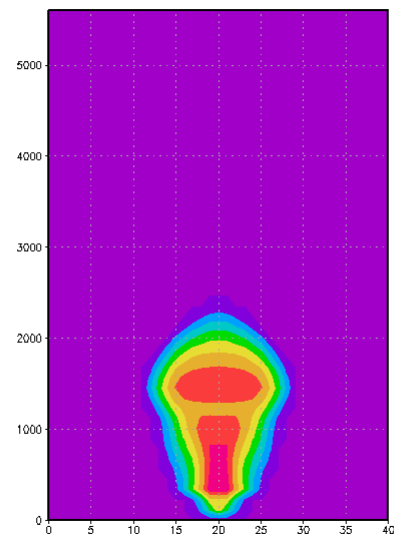
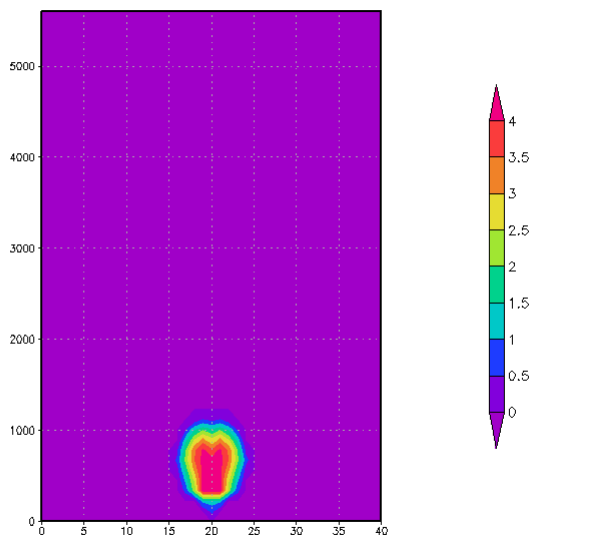
Численные эксперименты

- Вариант 0 – учитываются ядра конденсации, состоящие только из NaCl
- Вариант 1 – ядра конденсации NaCl + сульфатные аэрозоли, обусловленные DMS
- Вариант 2 – как в Варианте 1, но с учетом роста влажности из-за адвекции

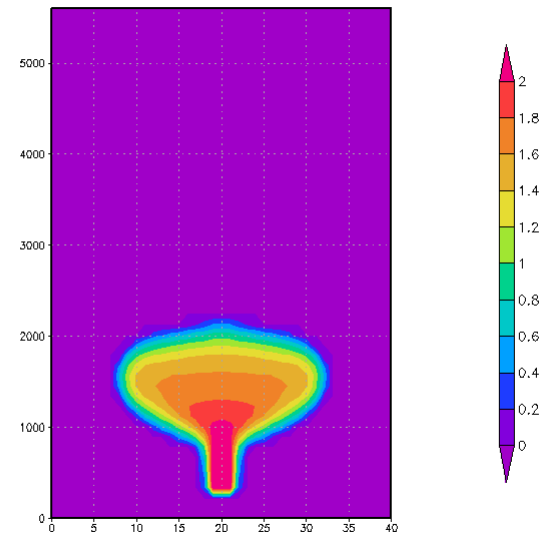
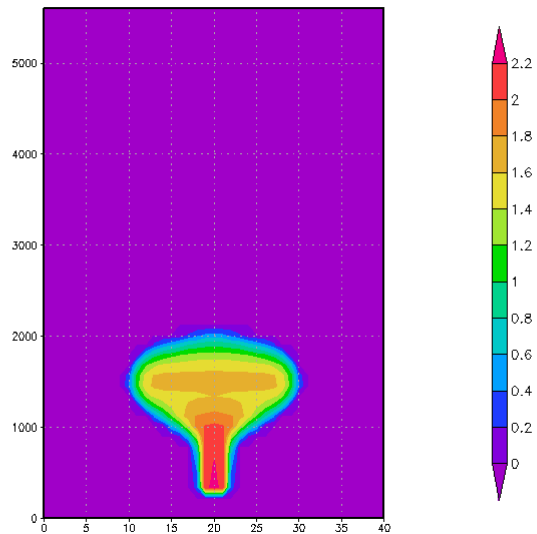
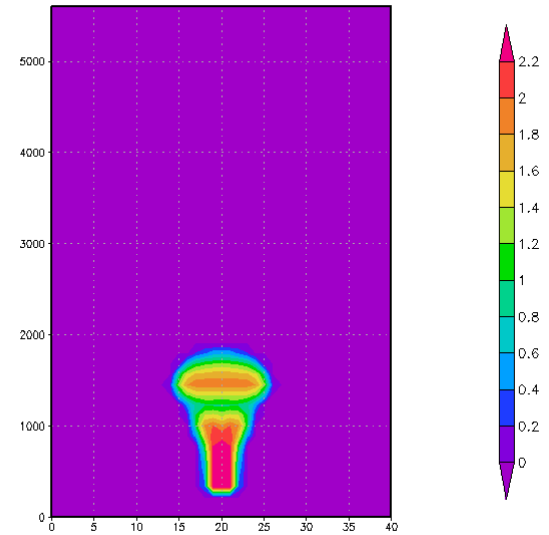
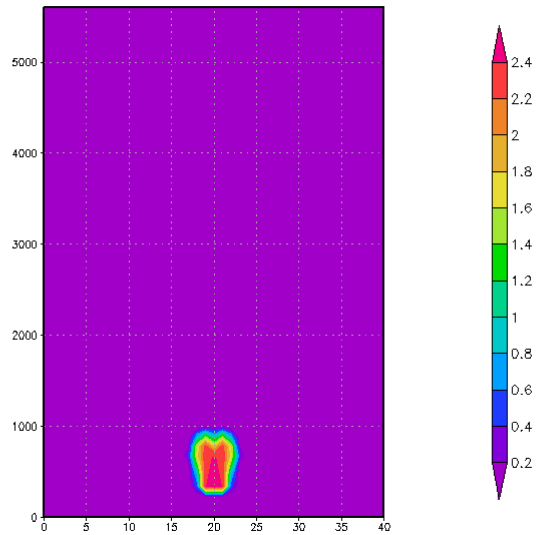
Счетная концентрация ($\log N$) облачных каплей радиусом 20 нм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 0)



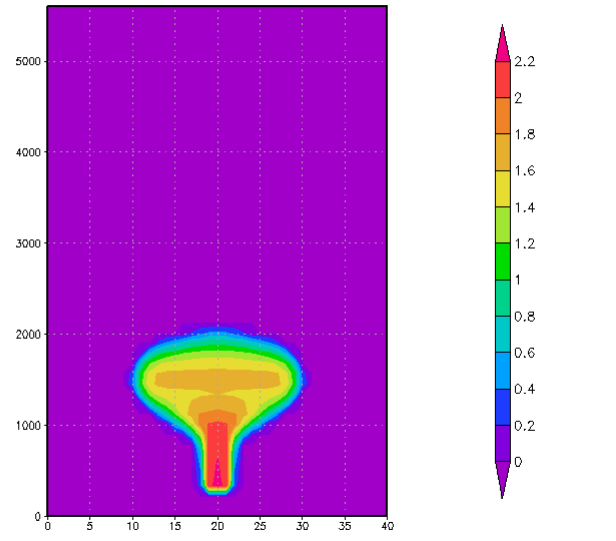
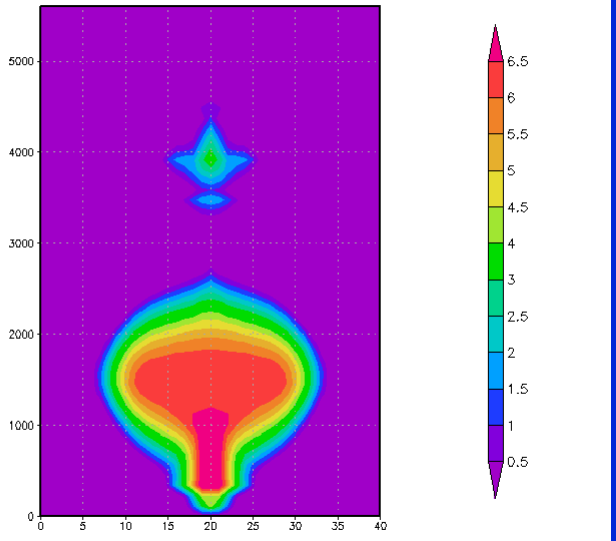
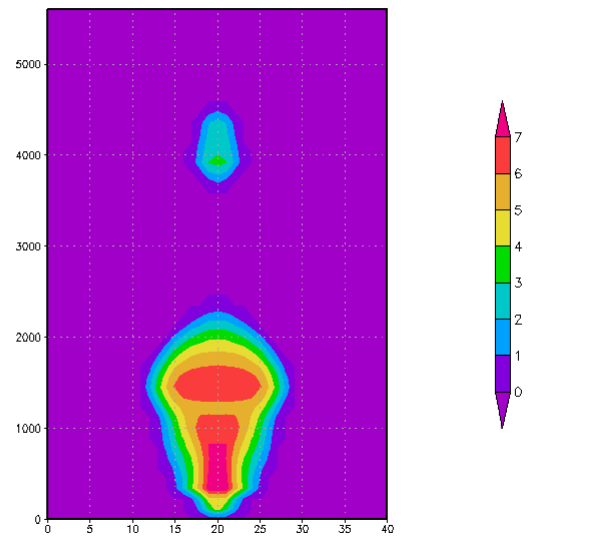
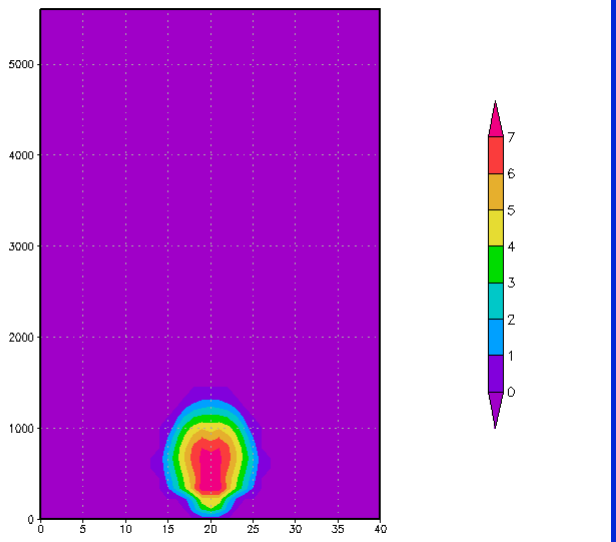
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 0.82 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 0)



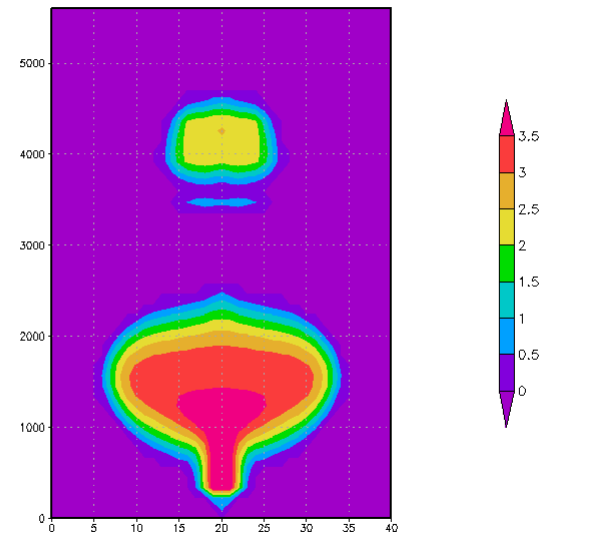
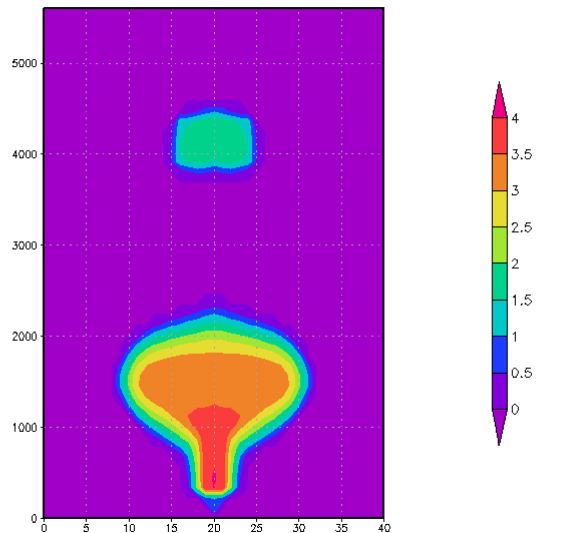
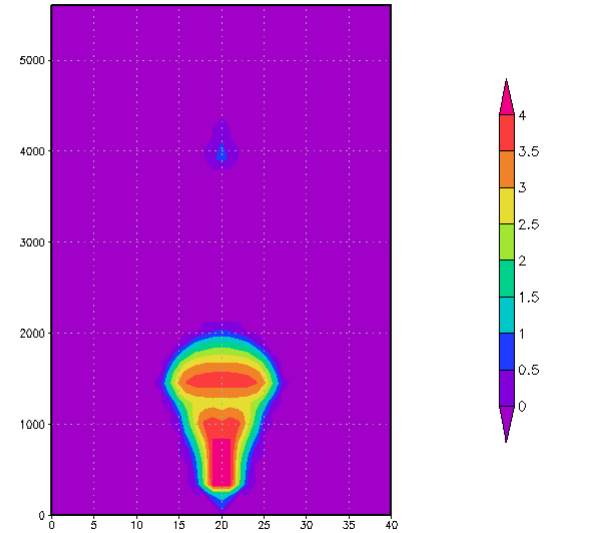
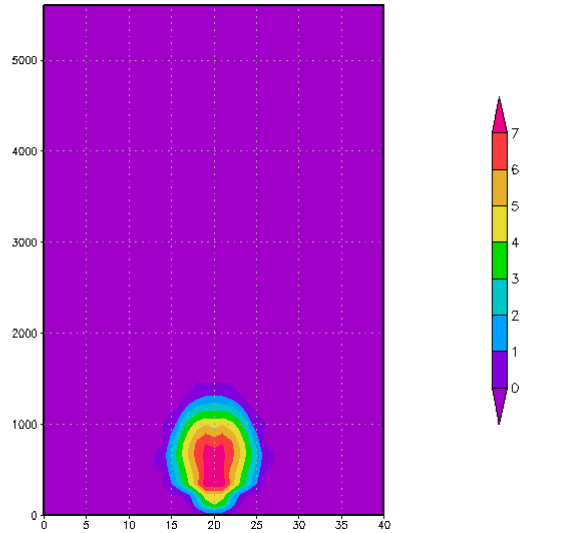
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 2.7 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 0)



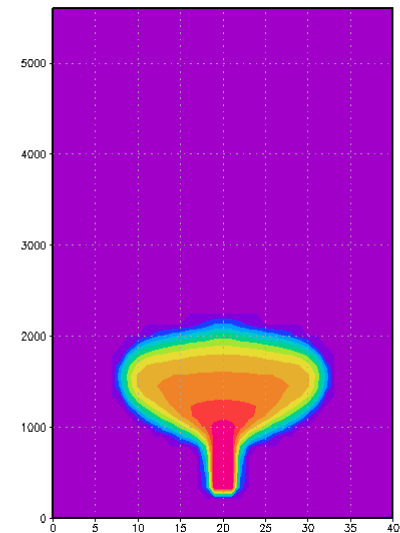
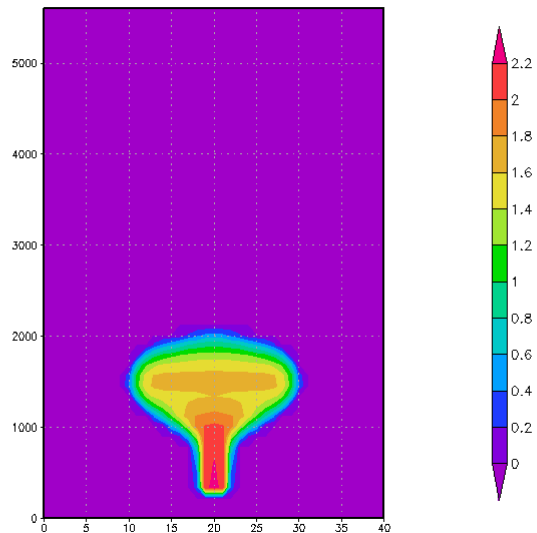
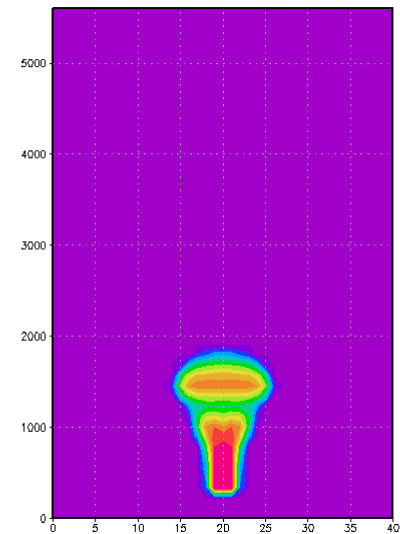
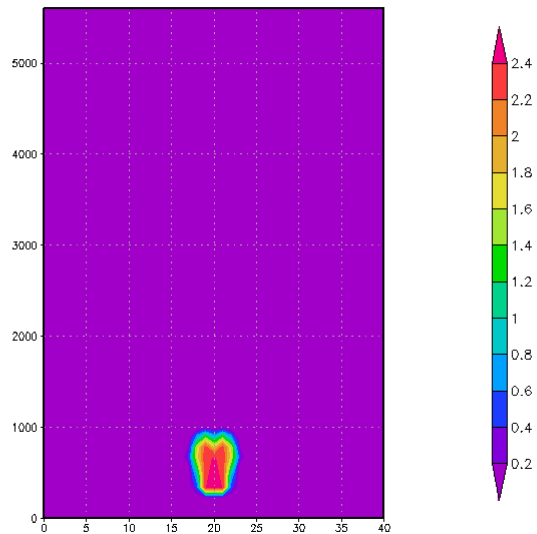
Счетная концентрация (log N) облачных капель радиусом 20 нм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 1)



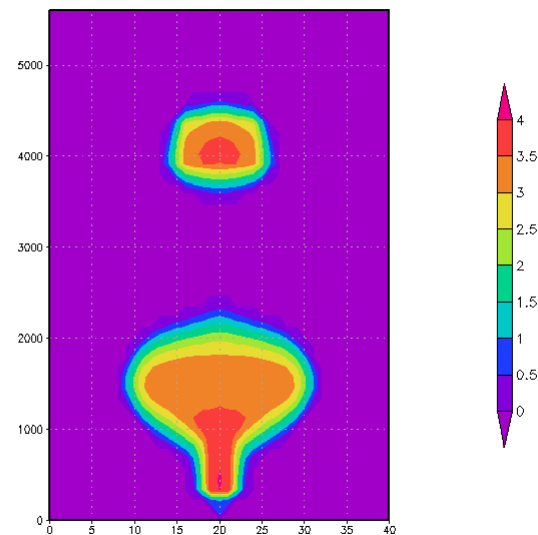
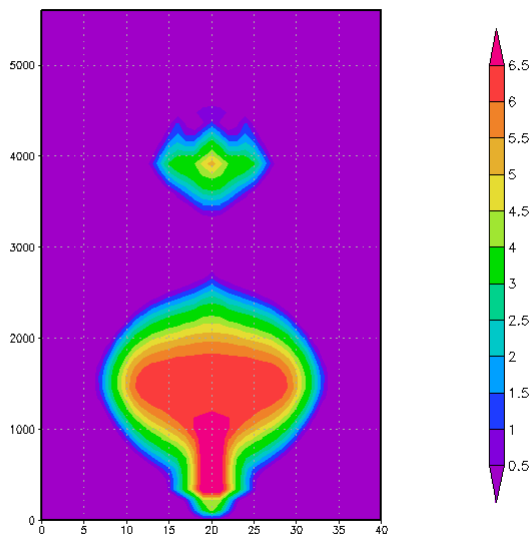
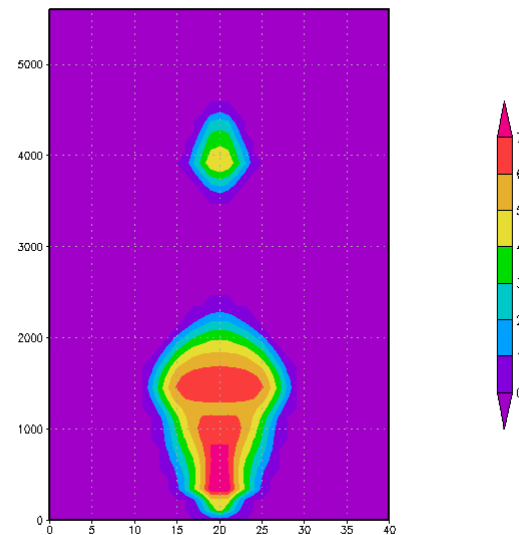
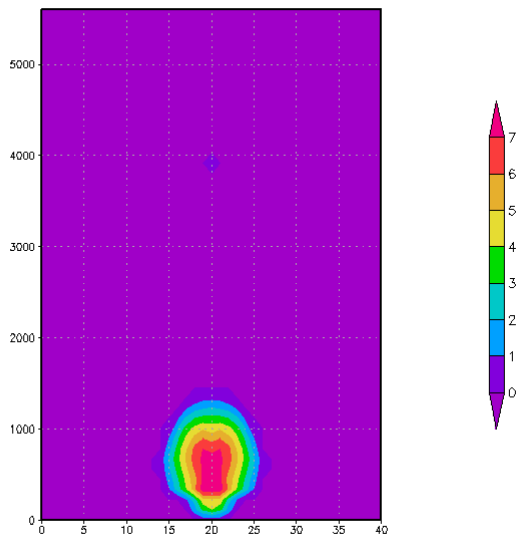
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 0.82 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 1)



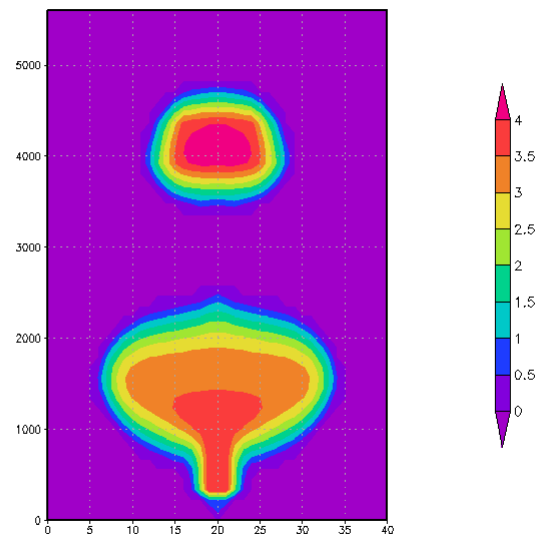
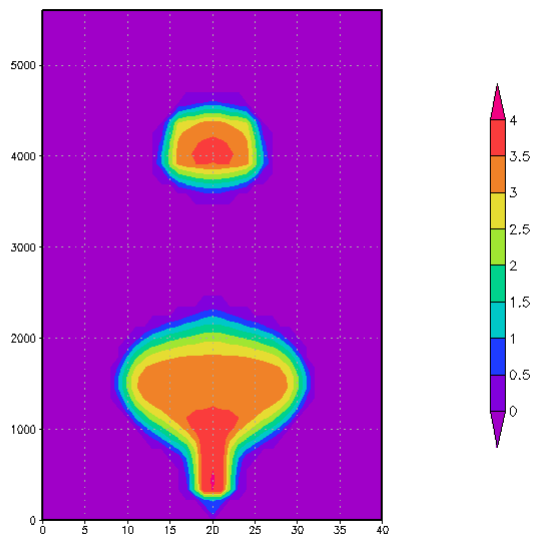
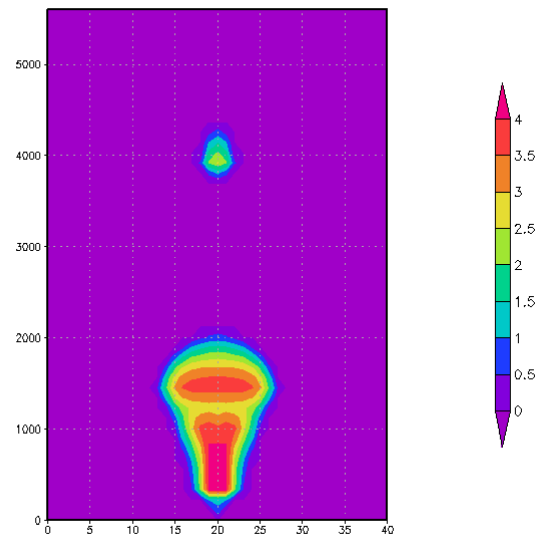
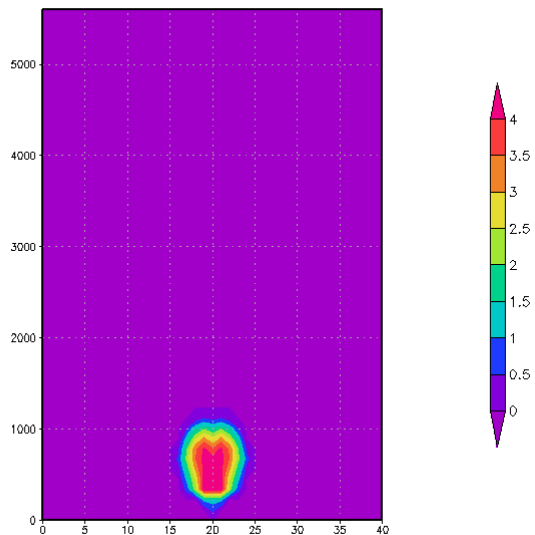
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 2.7 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 1)



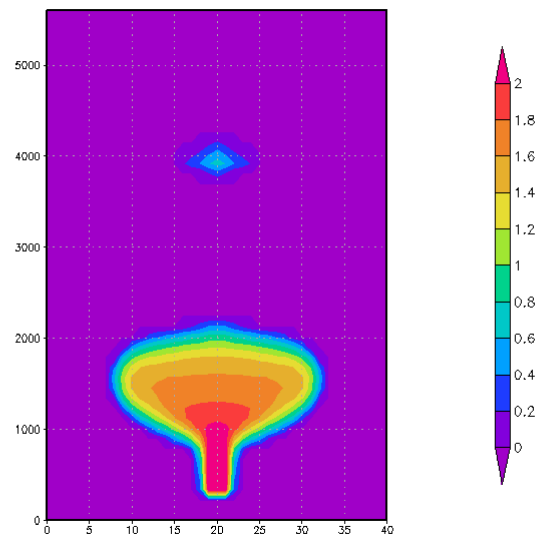
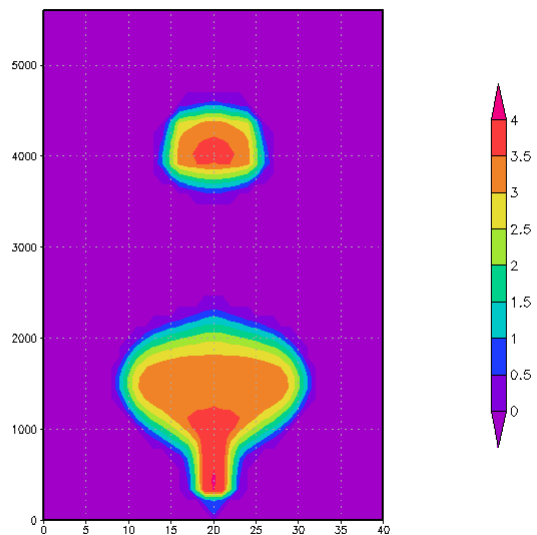
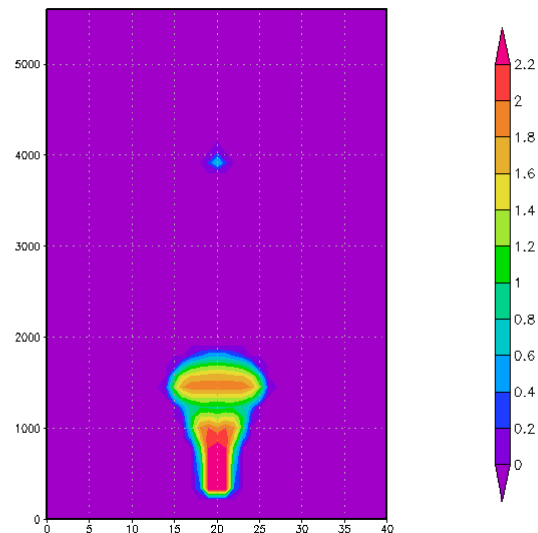
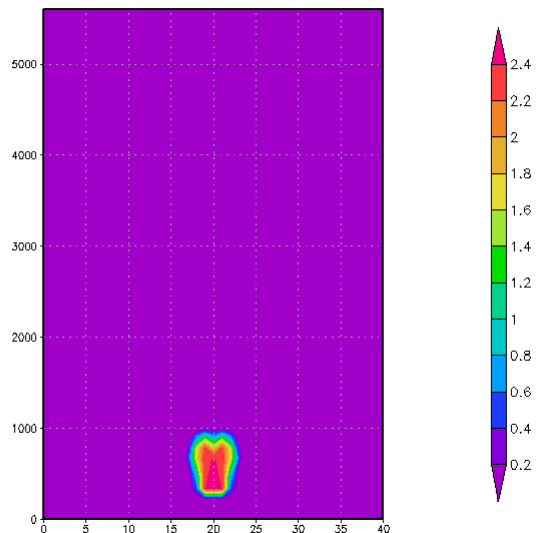
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 20 нм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 2)



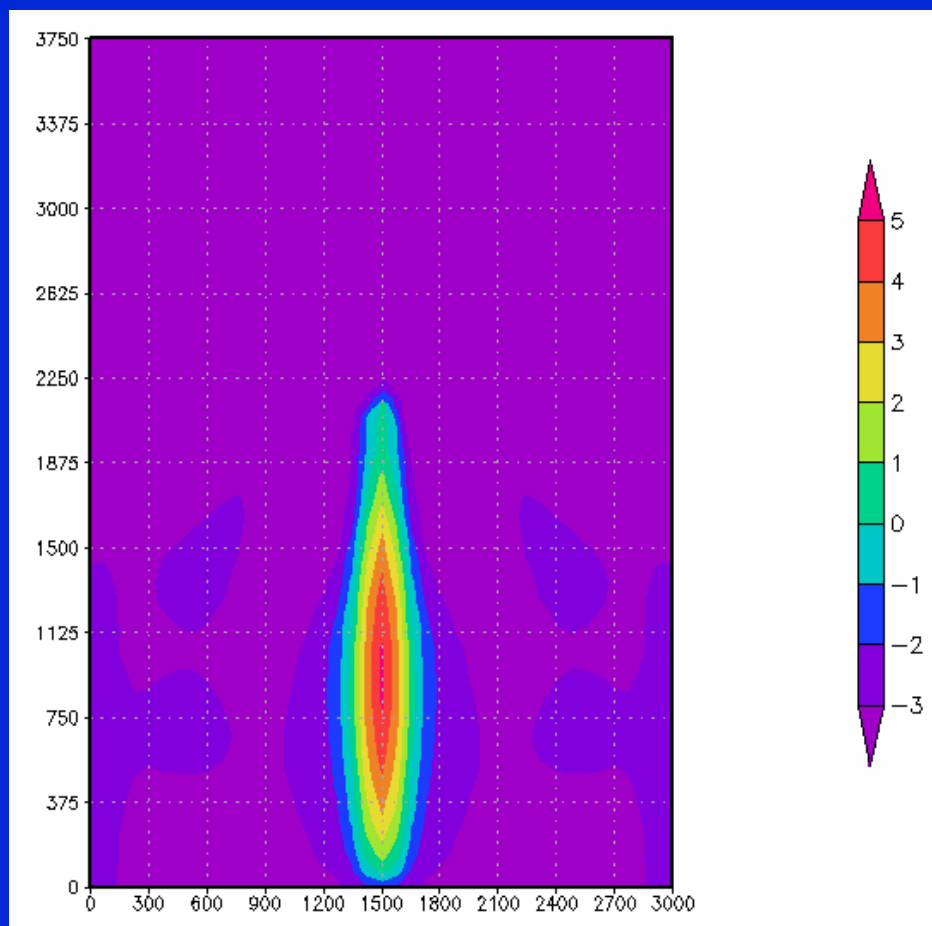
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 0.82 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 2)



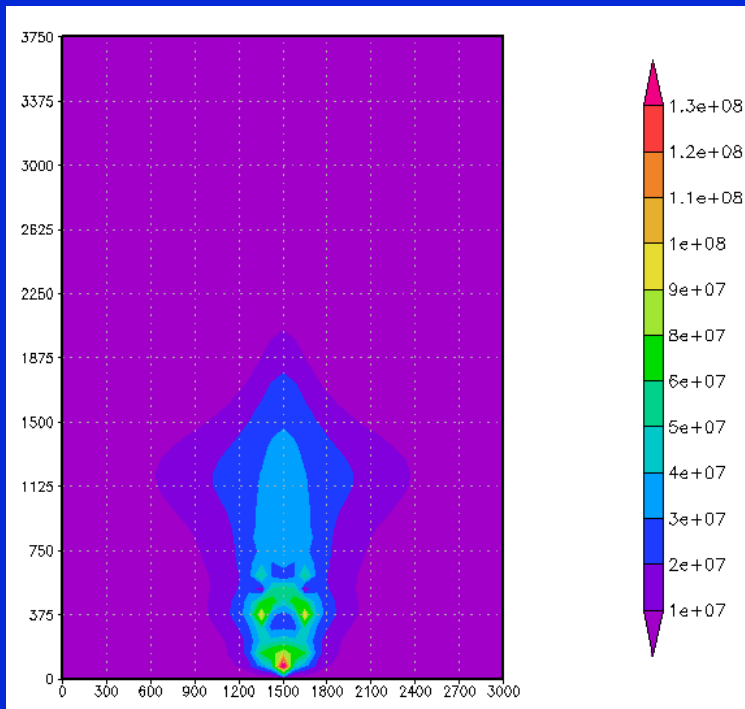
Счетная концентрация ($\log N$) облачных капель радиусом 2.7 мкм для моментов времени $t = 48, 90, 180$ и 300 мин (вариант 2)



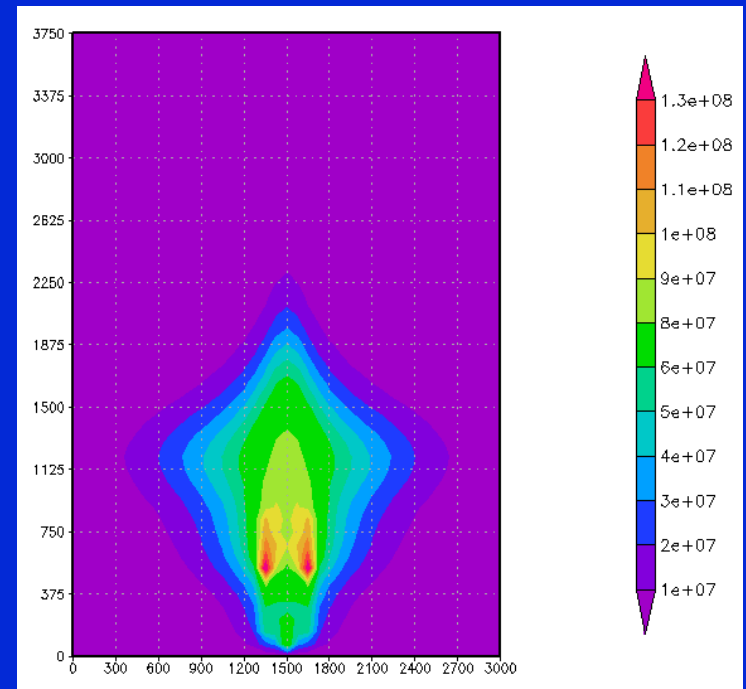
Поле θ в плоскости (x,z)



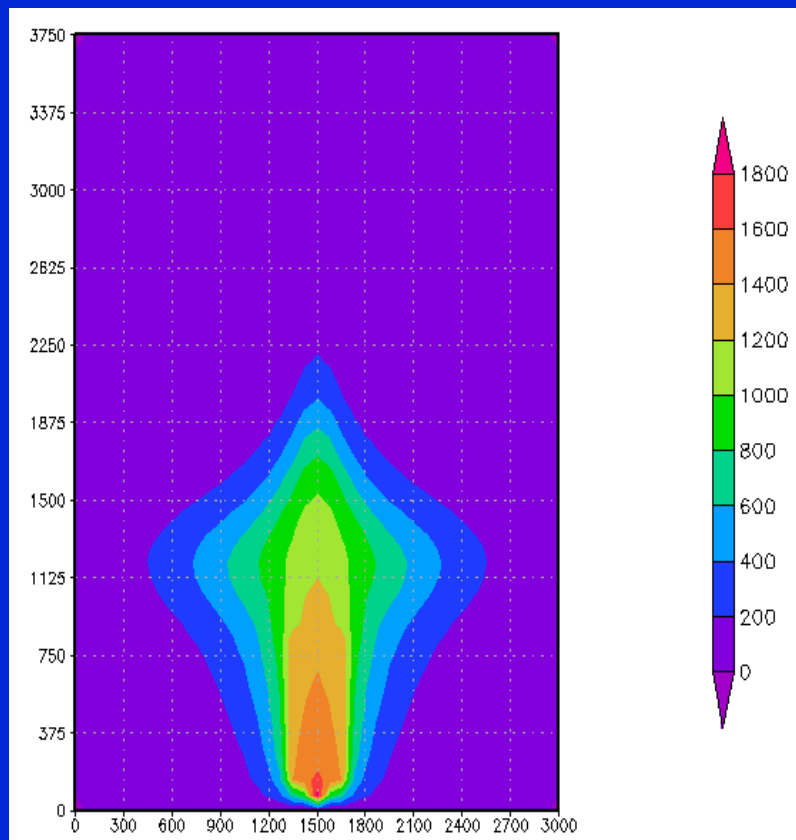
10 MKM



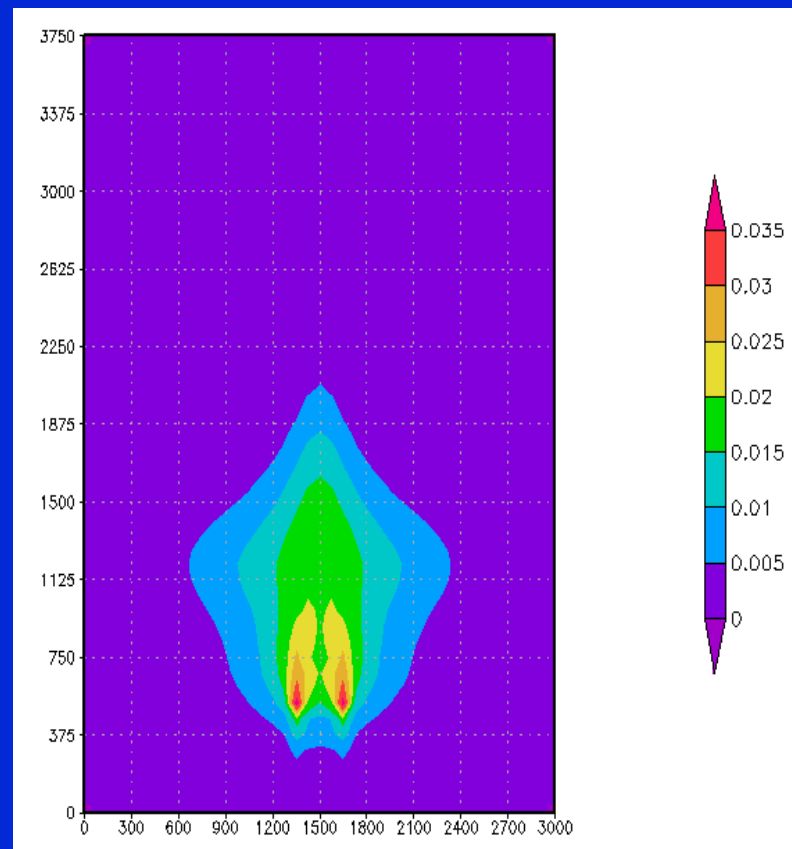
25 MKM



75 MKM



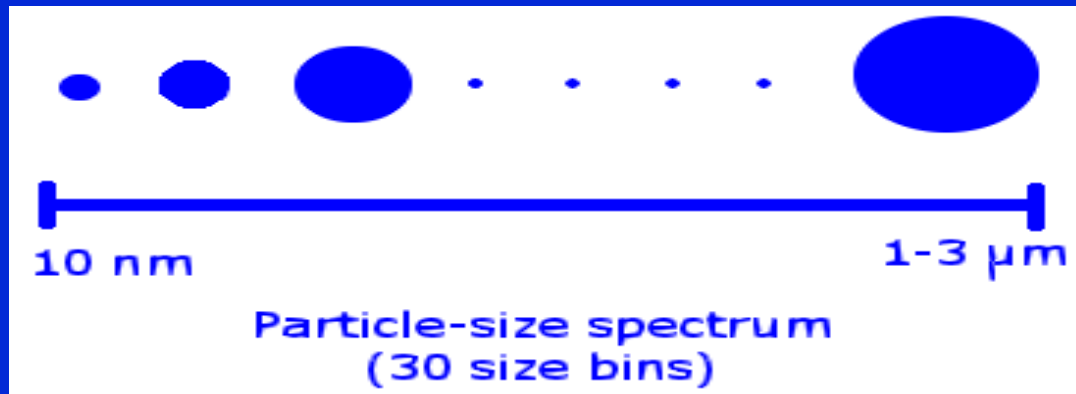
100 MKM



Листвянка (июль, 2003), t = 13 ч

ионы	<i>расчет</i> (мкг/м ³)	<i>измерение</i> (мкг/ м ³)
H ⁺	0.0072	0.011
NH ₄ ⁺	0.21	0.28
NO ₃ ⁻	0.19	0.30
HSO ₄ ⁻	0.47	0.61
SO ₄ ²⁻	0.02	0.09

Ion Composition of Aerosol Particles



HO_2 , H_2O_2 , O_2 , OH^- , HSO_3^- , H^+ , SO_4^{2-} , O_2^- , SO_3^{2-} , SO_3^- , HSO_5^- ,
 N_2O_5 , NO_3^- , NO_3 , O_3 , SO_2 , HO_2^- , HSO_4^- , SO_5^- , SO_4 , SO_5^{2-} ,
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_2 , NO , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{FeOHSO}_3\text{H}^+$,
 FeSO_4^+ , NO_2^- , HNO_2 , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , H_2SO_4^- .

**Моделирование
полярных стратосферных облаков
с учетом кинетических и
гетерогенных процессов**

Chemistry

Газовая фаза:

$O^1(1D)$, $O^3(p)$, O_3 , OH , HO_2 , H_2O_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_5 ,
 HNO_3 , HNO_4 , CO , CH_2O , CH_4 , CH_3O_2 , CH_3OOH , CH_3 , HCO ,
 H , HNO_2 , CH_3O , H_2O , COS , H_2S , CS , CH_3SO , $CH_3SCH_2O_2$,
 CH_3SCH_2 , CH_3SOCH_3 , $CH_3S(OH)$, CH_3O_2H , CH_3SO_2 , SH ,
 $CH_3S(OH)CH_3$, $CH_3SO(OH)CH_3$, $CH_3SOO(OH)CH_3$,
 CH_3SO_3 , CH_3SO_2H , CH_3S , S , SO , SO_2 , SO_3 , HSO , HSO_2 ,
 HSO_3 , $(CH_3)_2S$, CH_3SO_3H , CS_2 , H_2SO_4 , $ClONO_2$, ClO , $OCIO$,
 HCl , $ClOO$, $HOCl$, Cl_2 , Cl , $ClNO_2$

Жидкая фаза:

HNO_3 , H_2O , H_2SO_4 , $ClONO_2$, HCl , $HOCl$, N_2O_5 , Cl_2

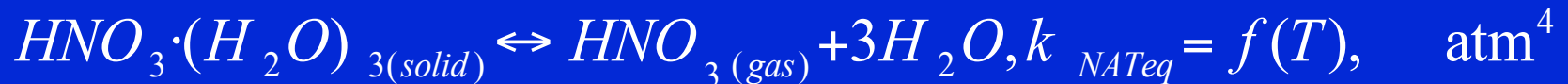
Твердая фаза:

H_2O , HCl , HNO_3

Образование полярных стратосферных облаков (ПСО)

PSC Тип 1a (тригидрат азотной кислоты,
 $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$) - твёрдая фаза

Термодинамика образования



$$P_{\text{HNO}_3(\text{eq})} = 10^{12.298 - 3968/T} \text{ torr}, P_{\text{H}_2\text{O}(\text{eq})} = 10^{10.431 - 2668.7/T}, \text{ torr}$$

$$K_{\text{NAT}_{\text{eq}}} = (P_{\text{HNO}_3_{\text{eq}}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}}}^3) / 760^4, \text{ atm}, K_{\text{NAT}} = K_{\text{NAT}_{\text{eq}}} \cdot N_a^4 / (R_0 \cdot T)^4$$

Кинетика образования HNO_3 , газовая фаза (см^{-3})

$$d[\text{HNO}_3] / dt = -k_{t\text{HNO}_3} \cdot \beta(Y_{\text{HNO}_3} \times \beta_1 + q)_{\text{cond}} \cdot ([\text{HNO}_3]_{\text{gas}} - k_{\text{NAT}} / [\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}]^3)$$

HNO_3 , конденсированная фаза, ($\text{мкг}/\text{м}^3$)

$$d[\text{HNO}_3]_{\text{cond}} / dt = k_{t\text{HNO}_3} \cdot \gamma(Y_{\text{HNO}_3} \times \gamma_a + q)_{\text{cond}} \cdot ([\text{HNO}_3]_{\text{gas}} - k_{\text{NAT}} / [\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}]^3)$$

$$k_{t\text{HNO}_3} = (r^2 / 3 \cdot D_{\text{gas}(i)} + 4 \cdot r / 3w_i \cdot \alpha_i)^{-1}$$

$$\rho = A_{\text{H}_2\text{SO}_4} + B_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{wt}_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{wt}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 + \\ + (A_{\text{HNO}_3} + B_{\text{HNO}_3} \text{wt}_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{HNO}_3} \cdot \text{wt}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2) \cdot \text{wt}_{\text{HNO}_3}$$

PSC Тип Ib (жидкие переохлажденные капли H₂O-HNO₃-H₂SO₄)

Термодинамика образования



Параметризация парциальных давлений над переохлажденными каплями по данным термодинамических расчетов

$$P_{H_2SO_4} = 10^{\alpha_1}$$

$$P_{HNO_3} = 10^{\alpha_2}$$

$$P_{H_2O} = 10^{\alpha_3}$$

$$\alpha_1 = -50.51 + \frac{2882}{T} + 0.165 wt_{H_2SO_4} + \left(2.466 + 8.194 \times 10^{-4} wt_{H_2SO_4} - \frac{455.11}{T} \right) wt_{HNO_3} - \left(0.024393 + \frac{6.55}{T} \right) wt_{HNO_3}^2$$

$$\alpha_2 = 0.6378 - \frac{2775}{T} + 0.065 wt_{H_2SO_4} + \left(0.456 - \frac{67.6}{T} \right) wt_{HNO_3} - \left(0.0075 + \frac{1.2596}{T} \right) wt_{HNO_3}^2$$

Кинетика образования частиц ПСО (тип Ib)

газовая фаза

$$d[H_2O]/dt = -k_{iH_2O} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} ([H_2O]_{gas} - Na \cdot P_{H_2O} / R_0 T)$$

$$d[HNO_3]/dt = -k_{iHNO_3} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} ([HNO_3]_{gas} - Na \cdot P_{HNO_3} / R_0 T)$$

$$d[H_2SO_4]/dt = -k_{iH_2SO_4} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} ([H_2SO_4]_{gas} - Na \cdot P_{H_2SO_4} / R_0 T)$$

конденсированная фаза

$$d[H_2O]/dt = k_{iH_2O} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} \cdot Na^{-1} ([H_2O]_{gas} - Na \cdot P_{H_2O} / R_0 T)$$

$$d[HNO_3]/dt = k_{iHNO_3} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} \cdot Na^{-1} ([HNO_3]_{gas} - Na \cdot P_{HNO_3} / R_0 T)$$

$$d[H_2SO_4]/dt = k_{iH_2SO_4} \cdot \rho^{-1} (Y_{H_2O} + Y_{HNO_3} + Y_{H_2SO_4} + q)_{cond} \cdot Na^{-1} ([H_2SO_4]_{gas} - Na \cdot P_{H_2SO_4} / R_0 T)$$

$$k_{tHNO_3} = (r^2 / 3 \cdot D_{gas(i)} + 4 \cdot r / 3w_i \cdot \alpha_i)^{-1}$$

$$\rho = A_{H_2SO_4} + B_{H_2SO_4} wt_{H_2SO_4} + C_{H_2SO_4} wt_{H_2SO_4}^2 +$$

$$+(A_{HNO_3} + B_{HNO_3} wt_{H_2SO_4} + C_{HNO_3} \cdot wt_{H_2SO_4}^2) \cdot wt_{HNO_3}$$

ПСО тип II (ледяные частицы)

Термодинамика образования



$$P_{H_2O(ice)} = f(T), \text{ torr}$$

$$\frac{d[H_2O_{(gas)}]}{dt} = -k_{tH_2O} \rho^{-1} \cdot Na^{-1} (Y_{H_2O} + q)_{(cond)} \left([H_2O]_{(gas)} - \frac{Na \cdot P_{H_2O(ice)}}{760 \cdot R_0 T} \right)$$

$$\frac{d[H_2O_{(cond)}]}{dt} = k_{tH_2O} \rho^{-1} \cdot Na^{-1} (Y_{H_2O} + q)_{(cond)} \left([H_2O]_{(gas)} - \frac{Na \cdot P_{H_2O(ice)}}{760 \cdot R_0 T} \right)$$

Рост частиц ПСО тип Ia

$$r_t = r_0 + \left(Y_{HNO_3(cond)} \left(1 + 3 \frac{M_{H_2O}}{M_{HNO_3}} \right) \frac{\rho}{\rho_{NAT} \cdot q_{NAT}} \right)^{1/3} \Delta t$$

Рост частиц ПСО тип II

$$r_t = r_0 + \frac{Y_{H_2O(cond)} \cdot \rho}{\rho_{ice} \cdot q_{(cond)}} \Delta t$$

Соотношение радиуса растущей частицы аэрозоля к
начальному радиусу ее зародыша - ПСО тип Ib

$$\left(\frac{(HNO_3 + H_2O + H_2SO_4)_{cond}}{q \cdot \rho} \right)^{1/3}$$

Гетерогенные химические реакции на поверхности частиц ПСО



Константы скорости гетерогенных химических реакций (k_i), с^{-1}

$$k_i = \gamma_i w_i S / 4$$

где S – удельная поверхность частиц ПСО, $\text{см}^2/\text{см}^3$

γ_i – коэффициент захвата

Модель глобального переноса газовых примесей и аэрозолей в атмосфере (Алоян, 2000; Марчук, Алоян, 2002, 2009)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} = F_{\text{gas}} - P_{\text{nucl}} - P_{\text{cond}} + P_{\text{phot}} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial C_i}{\partial \psi}$$

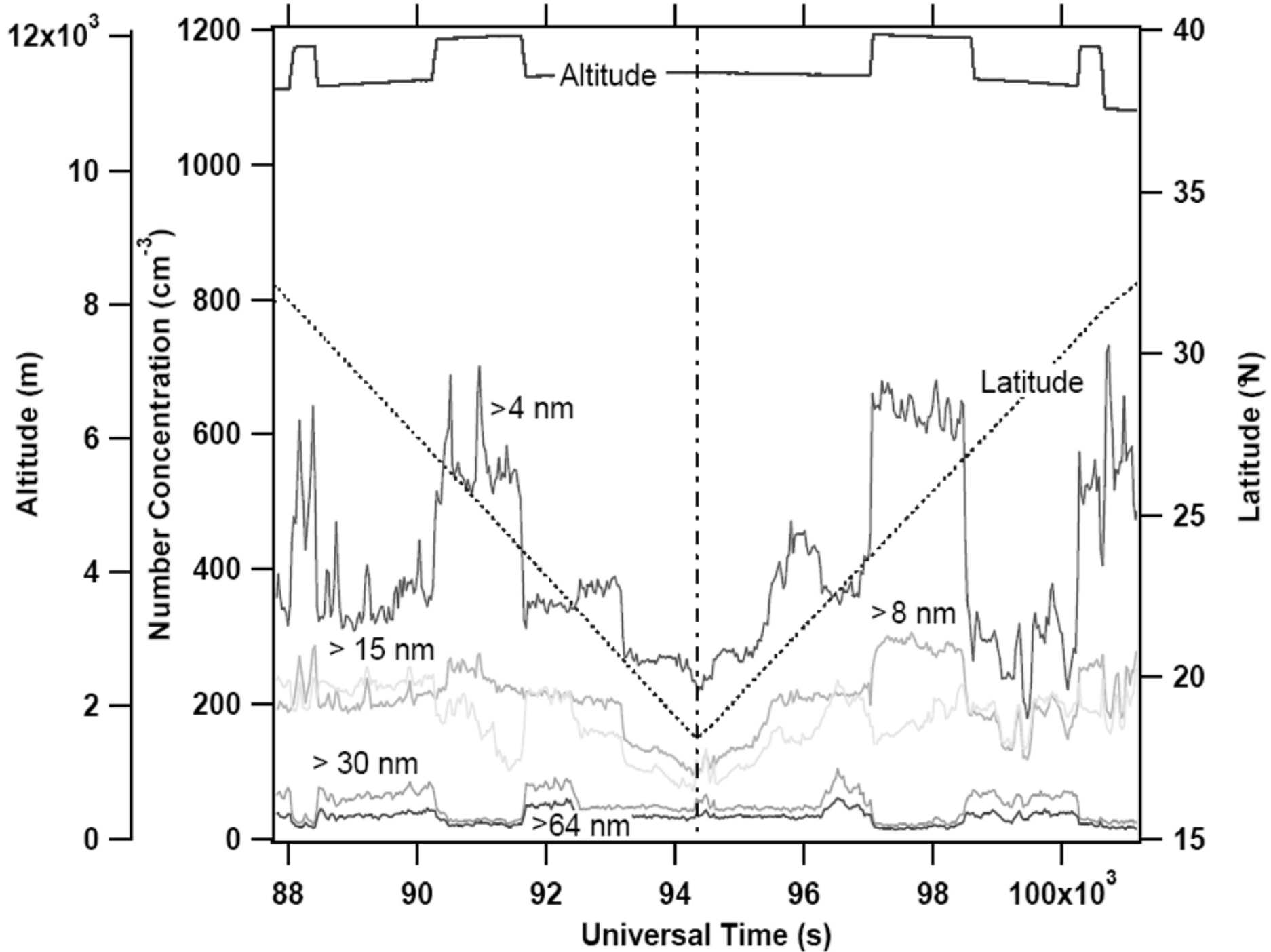
$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \phi_k}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \phi_k}{\partial \psi} + (w - w_g) \frac{\partial \phi_k}{\partial z} = F_{\text{aer}} + P_{\text{cond}} + P_{\text{coag}} + P_{\text{nucl}}$$

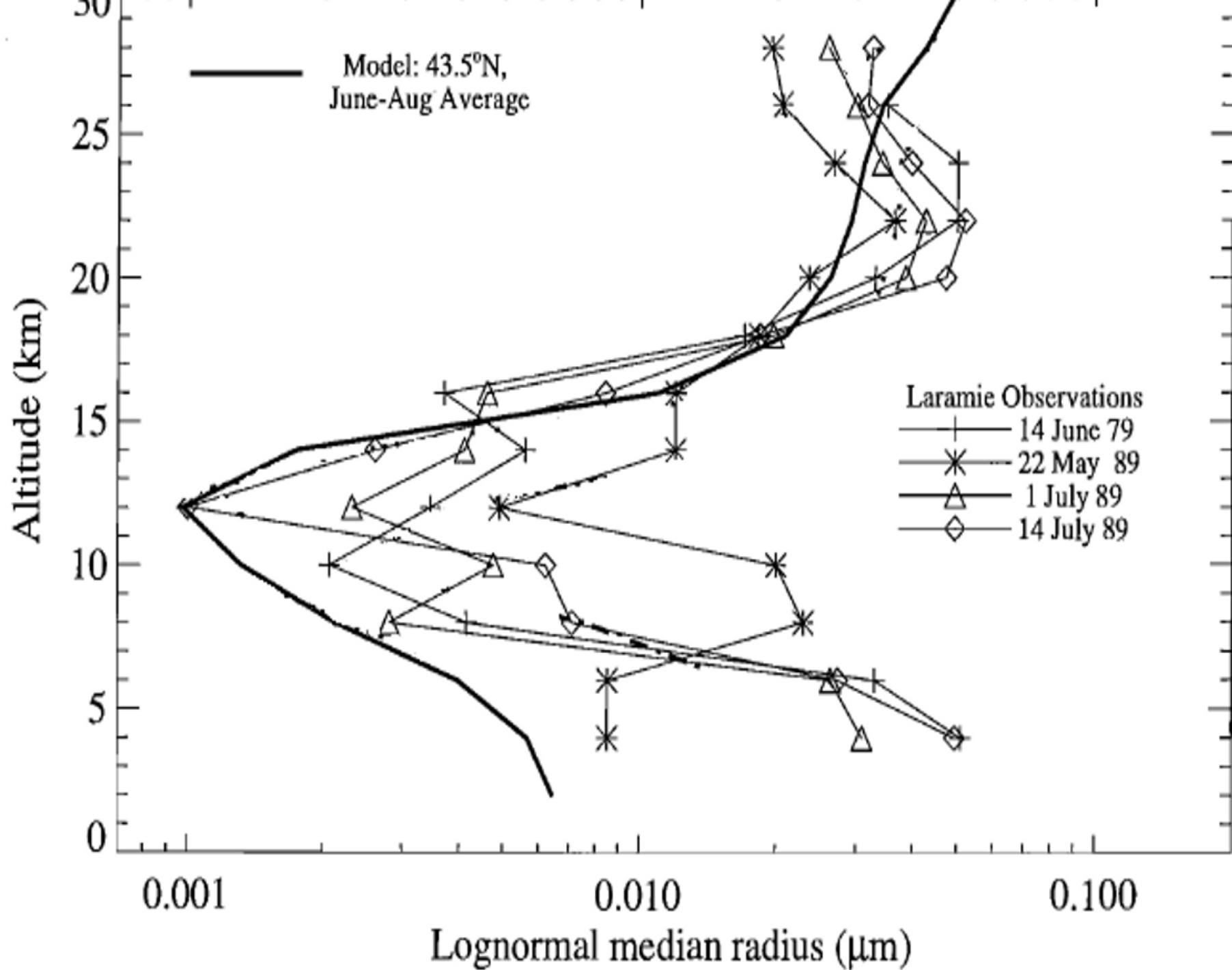
$$+ \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \phi_k}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \phi_k}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \phi_k}{\partial \psi}$$

Модель гомогенной нуклеации в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$

$$W = \Delta G = n_w \Delta \mu_w + n_a \Delta \mu_a + A\sigma + \frac{q^2 e_0^2}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_g} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right),$$

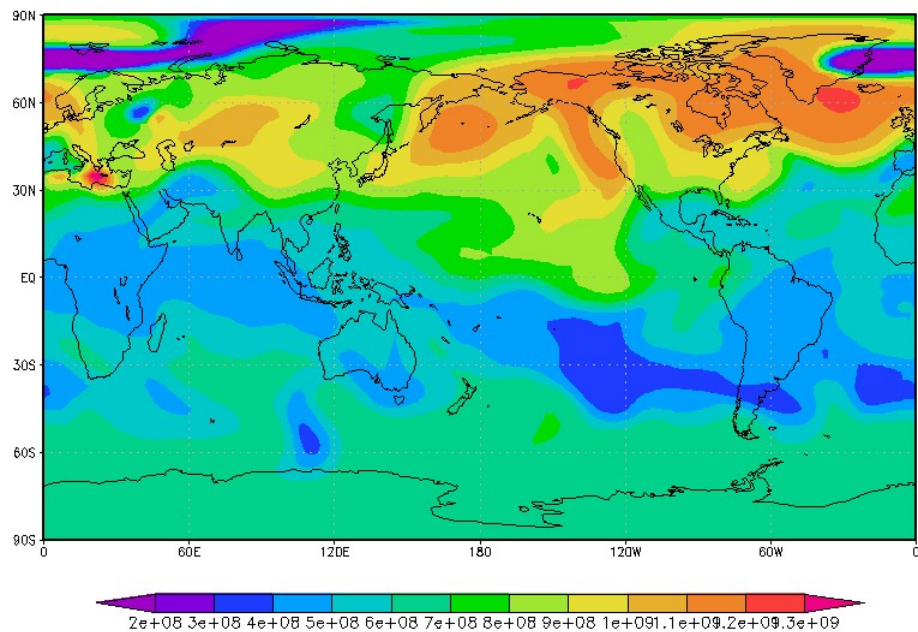
$$J = Z\rho(1,2) \exp \left[-\frac{w^* - w(1,2)}{kT} \right],$$



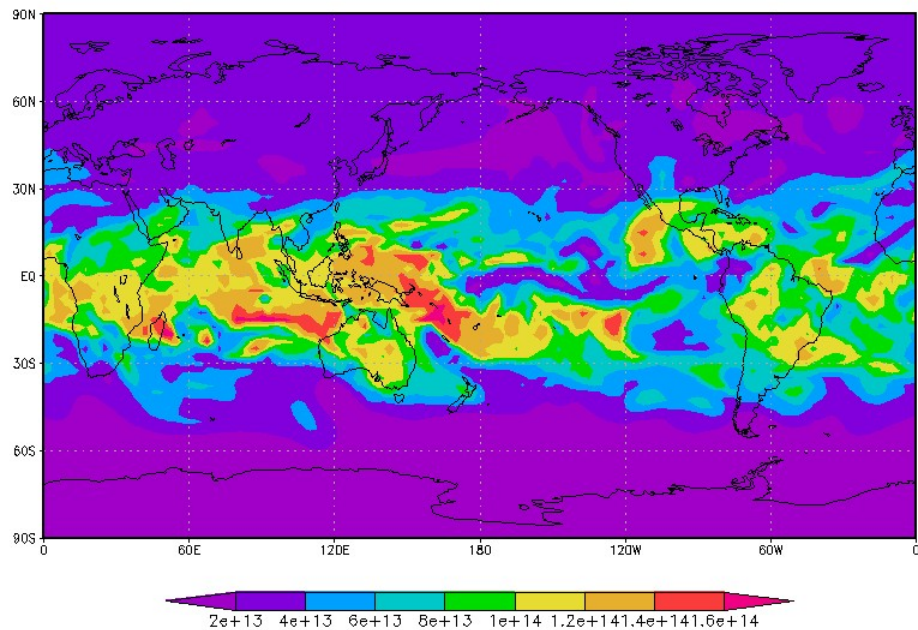


Концентрация
газовых
компонентов (cm^{-3}),
 $z=14000$ м

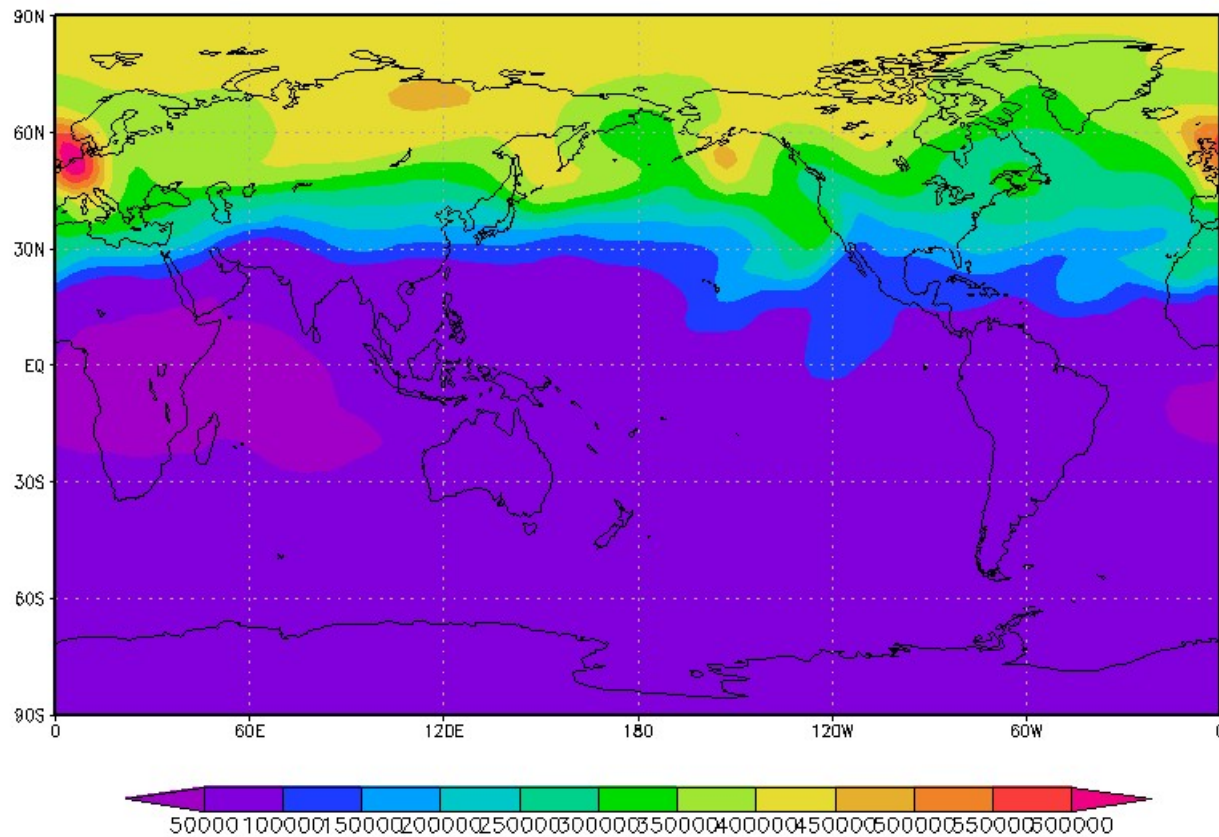
HNO_3

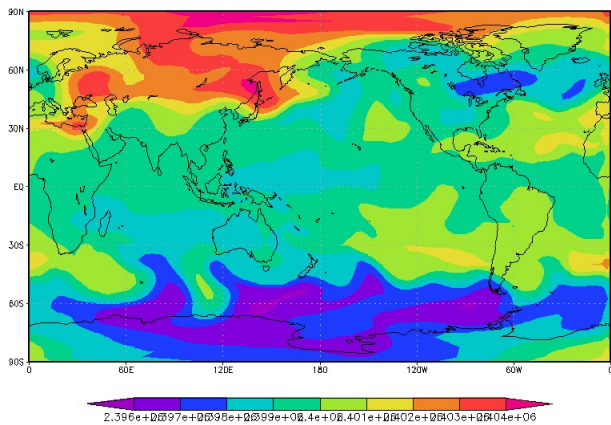


H_2O



Концентрация H_2SO_4 (cm^{-3}), $z = 14000$ м

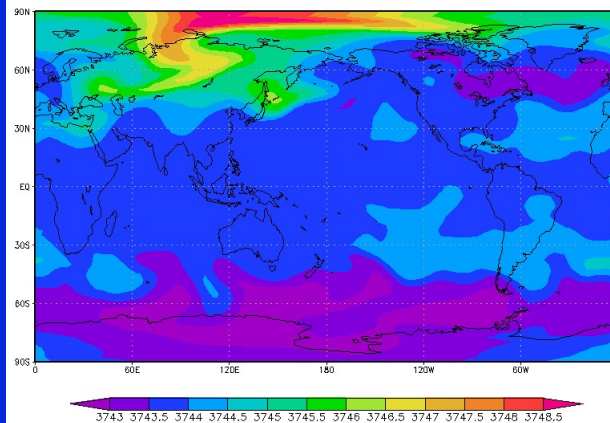




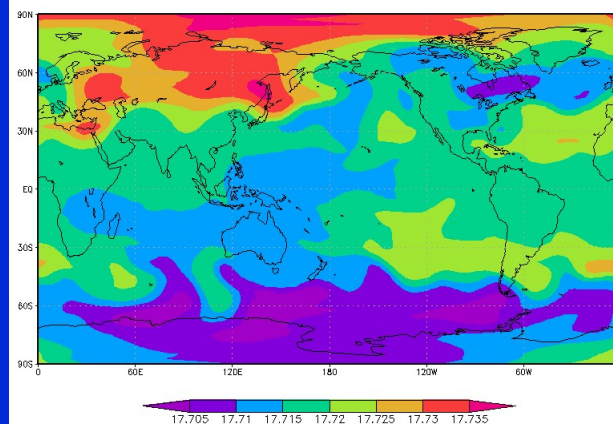
5 нм

Счётная концентрация
сульфатных частиц (м^{-3}),
 $z = 14000 \text{ м}$

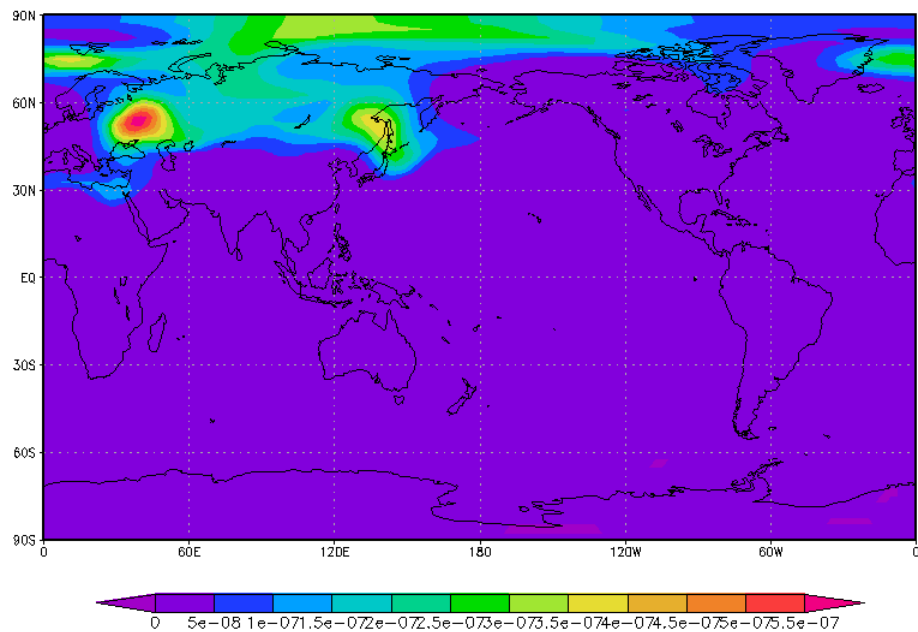
150 нм



500 нм

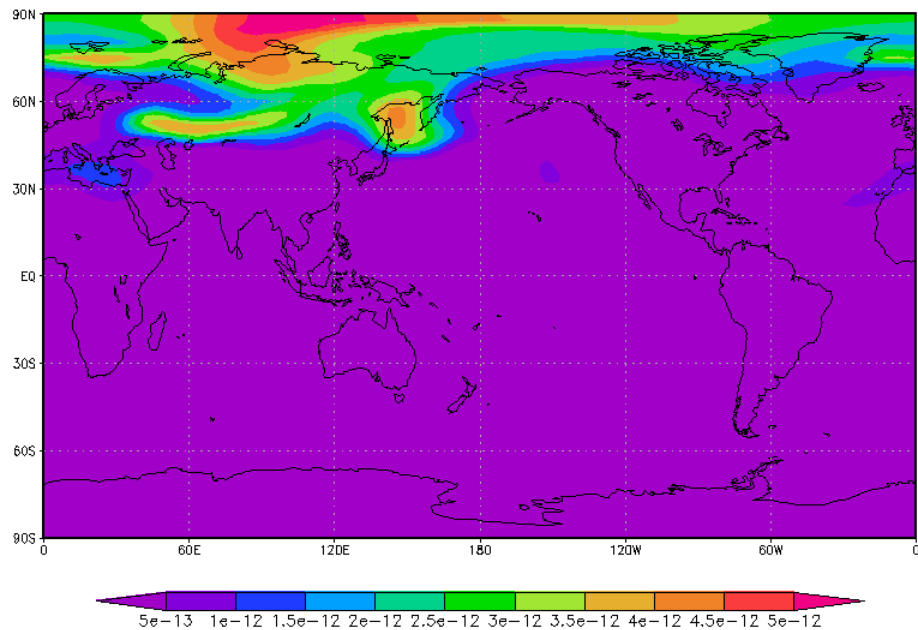


Массовая концентрация
аэрозольных частиц (мкг/
м³)



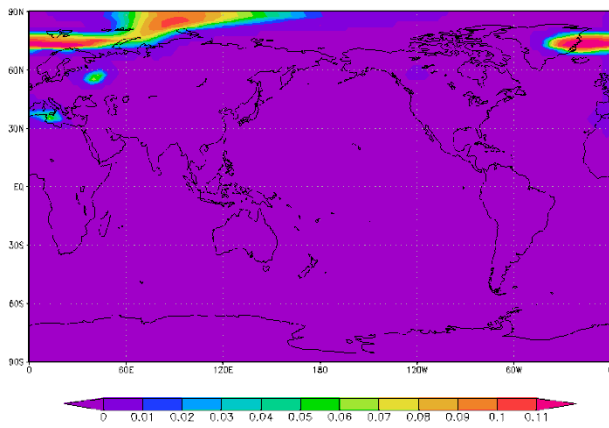
HNO_3
 $z = 10400 \text{ m}$

H_2SO_4
 $z = 14000 \text{ m}$

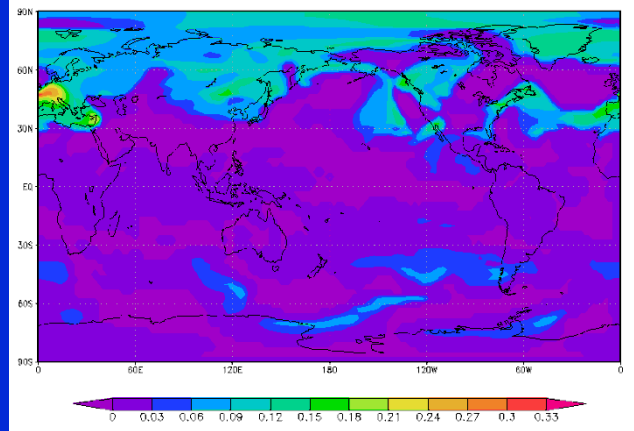


Интегральное содержание NAT,
мкг/м³

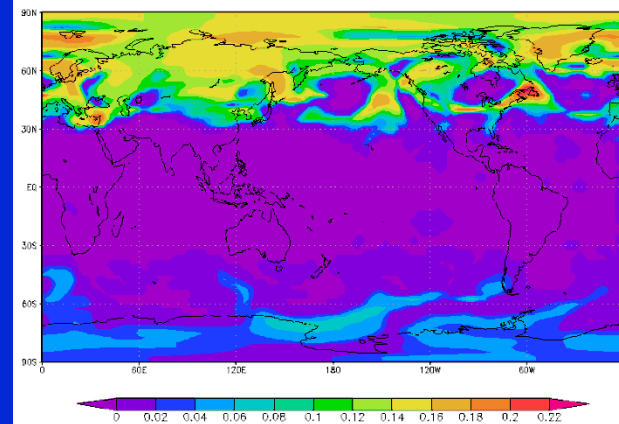
$z = 14000$ м

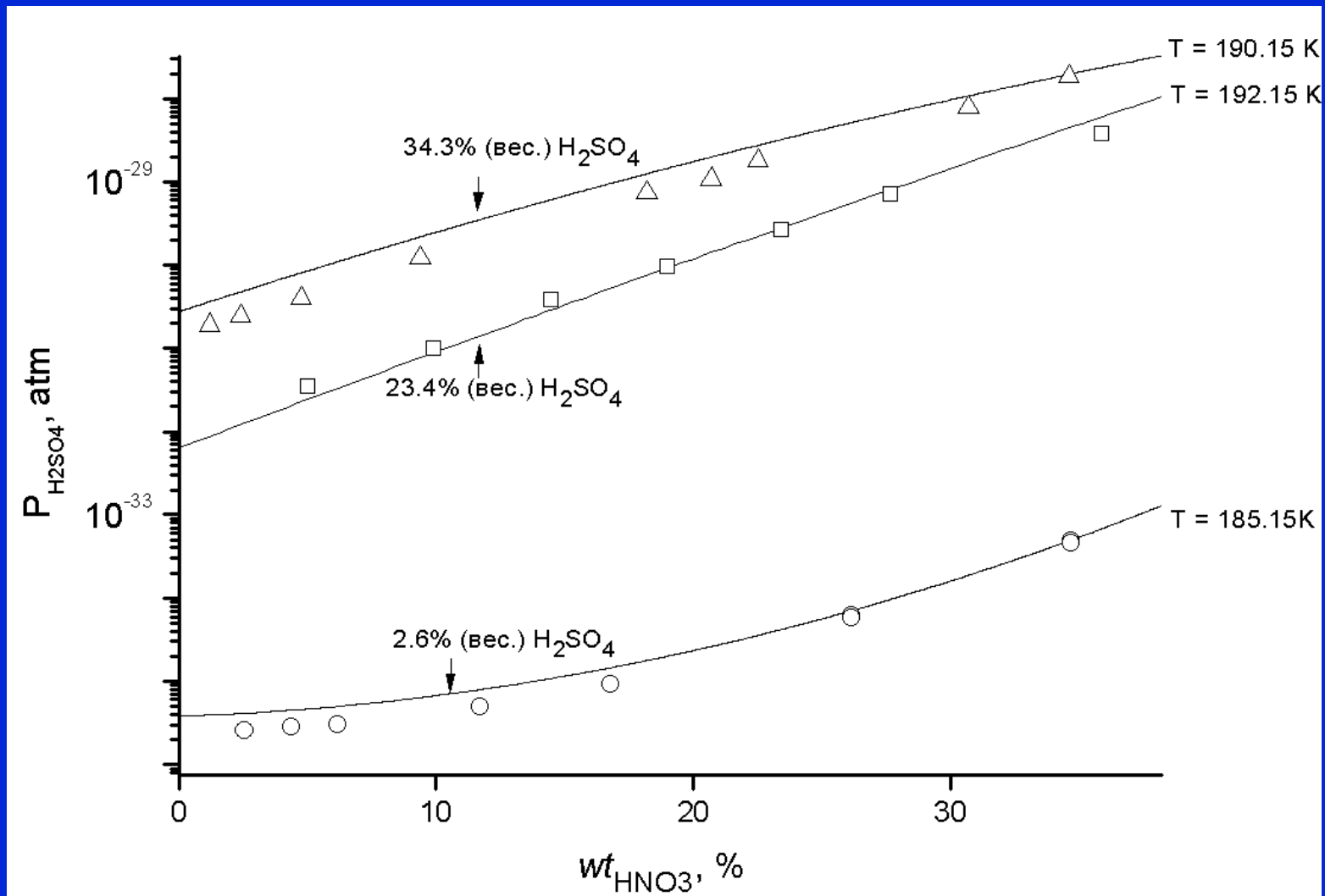


$z = 10400$ м

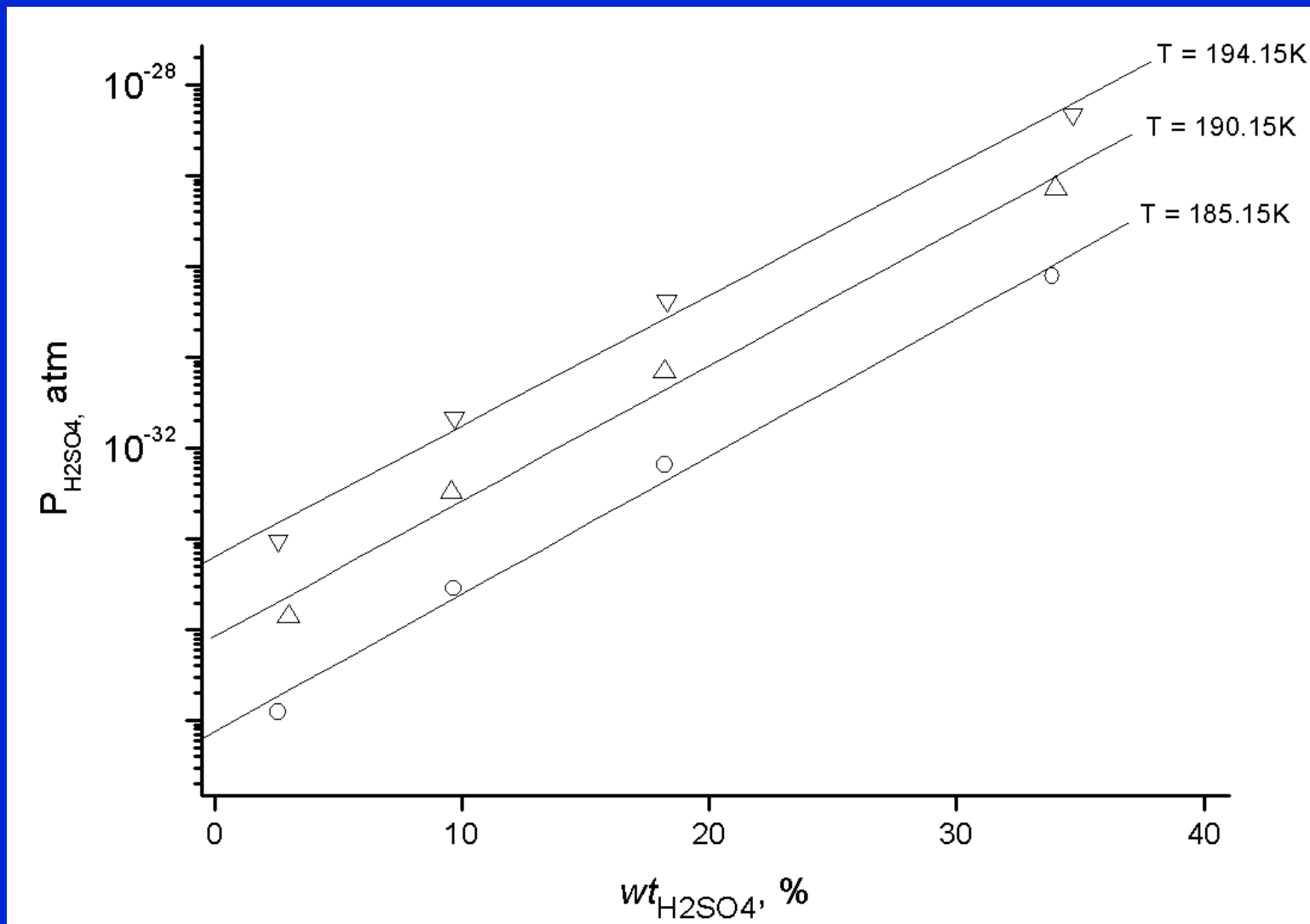


$z = 9200$ м

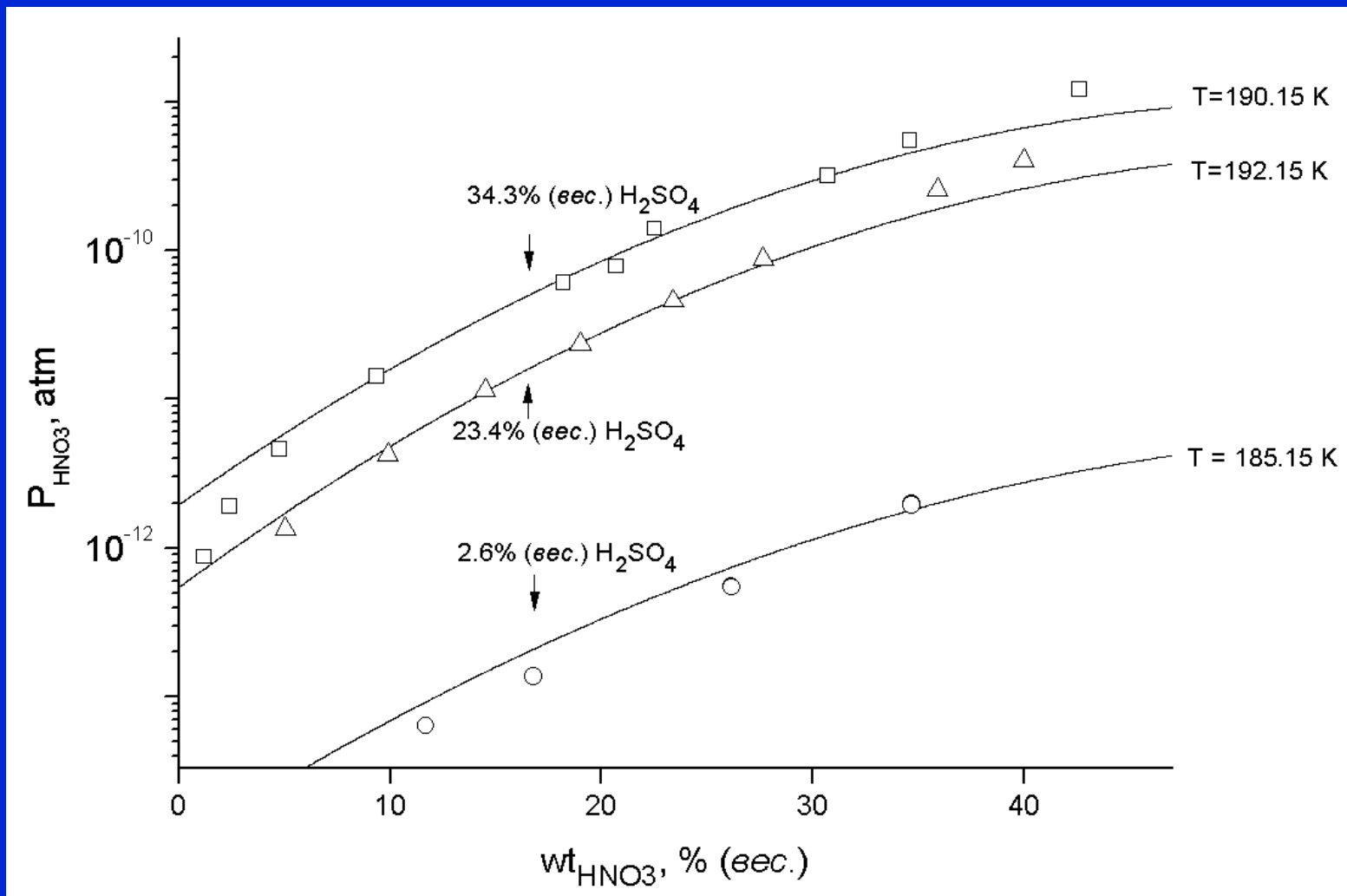




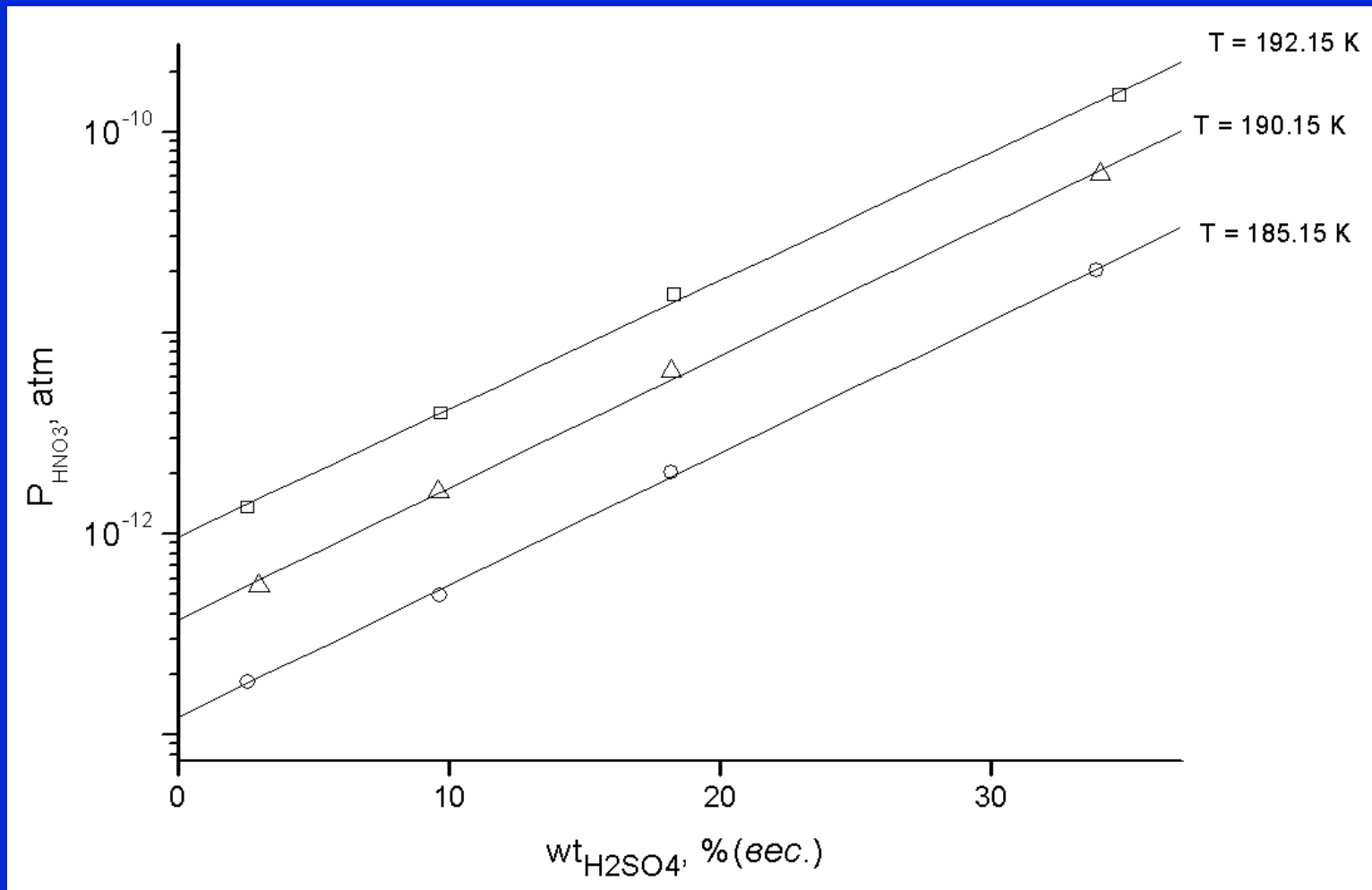
Термодинамические расчеты (точки) равновесных парциальных давлений паров серной кислоты над переохлажденными растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ при различных температурах в зависимости от массового содержания HNO_3 и H_2SO_4 и данные параметризации (сплошные линии)



Термодинамические расчеты (точки) равновесных парциальных давлений паров серной кислоты над переохлажденными растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ при различных температурах в зависимости от массового содержания H_2SO_4 и фиксированном массовом содержании азотной кислоты (18.4% *вес.*) и данные параметризации (линии)



Термодинамические расчеты (точки), равновесных парциальных давлений паров азотной кислоты над переохлажденными растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от массового содержания в растворе HNO_3 при различных температурах и фиксированных массовых содержаниях серной кислоты (2.6, 23.4, и 34.3% *век.*) и данные параметризации (линии)



Термодинамические расчеты (точки) равновесных парциальных давлений паров азотной кислоты над переохлажденными растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от массового содержания в растворе H_2SO_4 при различных температурах и фиксированном массовом содержании азотной кислоты (18.4% *вс.*) и данные параметризации (линии)