

A LÉGKÖRI KÉN-DIOXID KIMOSÓDÁSÁNAK MODELLEZÉSE

Készítette:

SCHMELLER GABRIELLA

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi Kar

Környezettudományi Intézet

Témavezető: Dr. Geresdi István

Környezettudományi Intézet

Talajtani és Klimatológiai Tanszék

2013. Január

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. A vízcseppek kémiai összetételét meghatározó folyamatok.....	4
2.1. A vízcseppek kémiai összetételét befolyásoló gázok és aeroszol-részecskék	4
2.1.1 A légköri kénvegyületek	4
2.1.2 Ózon.....	5
2.1.3 Aeroszol-részecskék	7
2.2. Mikrofizikai folyamatok	7
2.2.1 A vízcseppek keletkezése.....	8
2.2.2 Összegyűjtési folyamatok	8
2.3. Gázok kimosódása a légkörből.....	9
2.3.1 A gázok abszorpciója és deszorpciója	9
3. Az alkalmazott modell ismertetése.....	10
4. A számítási eredmények ismertetése.....	12
5. Összefoglalás.....	22

1. Bevezetés

A csapadék kémiai összetételének vizsgálata a múlt század hatvanas évei óta került a meteorológiai kutatások látókörébe. Ennek oka az egyre nagyobb károkat okozó savas eső.

A csapadékvíz sótartalmát először Dalton vizsgálta 1825-ben. A kutatás eredményeit a „*Salin impregnation of rain*” című munkában publikálta. Rothamsted (Anglia) mezőgazdasági kutatóintézetében 1853-tól többé-kevésbé folyamatos folynak csapadékkémiai vizsgálatok. Az első magyarországi vizsgálatok Kazay Endre nevéhez fűződnek.

A rendszeres, nagy-területre kiterjedő levegő- és csapadékkémiai méréseket az ötvenes évek elején kezdték el a skandináv országokban, az első eredményeinek értékelését 1963-ban publikálták (*De Bary and Junge, 1963*). Hazai kutatók e vizsgálatokba a '70-es évek elején kapcsolódtak be (*Mészáros, 1973*). Magyarországon a csapadékvíz kémiai összetételének rendszeres vizsgálata 1965-ben, a savas légköri anyagok háttérkoncentrációjának mérése 1974-ben kezdődött el (*Horváth és Mészáros, 1986*). 1965-ben Mészáros és Kozák irányításával megindult az országos csapadékkémiai mérőhálózat kiépítése, elsősorban agrokémiail célokra. 1973-tól a csapadékkémiai méréseket már döntően környezetvédelmi célból végeztek adatszolgáltatást nemzetközi megfigyelési programok számára (*Manual for Sampling and Chemical Analysis, EMEP 1977, EMEP 1996*).

A savas eső kialakulásában jelentős szerepe van az emberi tevékenységnek. Elsősorban az energiatermelés következtében a levegőbe kerülő kén- és nitrogén-oxid vegyületek vízzel való reakciója az, amelynek során savak alakulnak ki. Mészáros tanulmányában bemutatta, hogy a kén-dioxid antropogén emisszióját elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok (szén, olaj) elégetése okozza (*Mészáros, 1986*). Ezek az anyagok kis mennyiségben kén is tartalmaznak, amelynek egy része (a tüzelési technikától és egyéb tényezőktől függően) kén-dioxiddá alakul, amely ezután a levegőben a szél és a turbulens keveredés következtében a forrástól nagy távolságra is eljuthat. Az ötvenes és a nyolcvanas évek között a teljes kén-emisszió kb. két és félszeresére növekedett. Ez az időszak egybeesik a környezet savasodásának időszakával (*Mészáros, 1986*). *Greenfelt, 1981* szerint a '80-as évek elején Magyarországon az egy lakosra jutó kénemisszió 71 kg/év volt, amely rendkívül nagy érték, közel két és félszer volt nagyobb, mint az Ausztriában mért érték. Az 1978 és 1982 közötti ötéves időszakban Magyarországon a csapadékvíz átlagos pH-ja 4,67-vel volt egyenlő, amely kb. tízszer savasabb a pH=5,6-os semlegességi pontnak tekintett értéknél. A mért értékek jelentősen

szórnak az átlag körül. A legsavasabb csapadék pH értéke 3,35 volt ebben az időszakban (*Horváth és Mészáros, 1986*).

A kén- és nitrogénvegyületek nagytávolságú transzmissziójának szimulálásával több kutató is foglalkozott (*Fekete, 1986*). Magyarországon a kén-dioxid és a szulfáttartalmú aeroszol részecskék nagy távolságokra történő terjedésének modelljét Szepesi és munkatársai (*Szepesi és trs., 1982*) dolgozták ki.

Az 1980-as évek óta számos modellt fejlesztettek és használnak a légköri szennyező anyagok különböző léptékű terjedésének előrejelzésére: *városi* (UDM-CAR modellrendszer, ADMS-Urban modell), *lokális* (Gauss-modell (magas pontforrásokra, pl. kémény), STREET modell, CPMB modell, CAR modell), *regionális/kontinentális* (EMEP-MSC-W, EMEP/MSC-E) és *globális* léptékű modell (ECHAM modell, IMAGES modell) (*Bozó és trs., 2006*).

A kén- és nitrogén-oxidok kibocsátásának számos közvetlen és közvetett hatása van. A légköri ülepedés közvetlenül hat a talaj, a felszíni vizek (tavak, vízfolyások) savasságára, illetve a növények, erdők növekedésére. A savas kémhatású aeroszol-részecskék és vízcseppecskék jelenléte miatt csökken a látástávolság, illetve belélegzésük komoly egészségügyi kockázatot jelent. Ezen felül a savas komponensek komoly korróziós károkat okoznak. A légköri ülepedés közvetett hatásai között meg kell említeni a talaj biológiai és kémiai folyamatainak módosulását, a talaj és a víz elsavasodását, illetve az ivóvíz összetételének megváltozását is (*Mészáros, 1986*).

A folyamatok összetettsége miatt több tudományterület együttes alkalmazására van szükség ahhoz, hogy megértsük, hogy a légköri csapadék milyen szerepet játszik a légköri gázok kimosódásában. Mivel a légköri jelenségek, illetve a csapadék kémiai összetételét meghatározó antropogén szennyező források nem csak egy országra korlátozódnak, az egyes országok közötti együttműködés és információ megosztás is elengedhetetlen a hatékony elemzéshez.

A következőkben először ismertetjük azokat a fizikai és kémiai folyamatokat, amelyek meghatározzák a felhőkből kihulló vízcseppek kémiai jellemzőit (2. fejezet), ismertetjük a számításainkhoz használt modellt (3. fejezet), bemutatjuk a kapott eredményeket (4. fejezet), és belőlük levonható következtetéseket (5. fejezet).

2. A vízcseppek kémiai összetételét meghatározó folyamatok

2.1. A vízcseppek kémiai összetételét befolyásoló gázok és aeroszol-részecskék

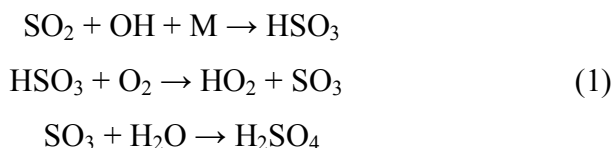
A levegő kémiai összetétele és a vízcseppek kialakulása és növekedése között erős kölcsönhatás van. A vízcseppek kialakuláshoz szükséges kondenzációs magvak a légkörben lejátszódó kémiai folyamatok során alakulnak ki. A kimosódási folyamatoknak köszönhetően a felhőkből kihulló csapadék – a különböző gázok elnyelése, illetve a szilárd halmazállapotú aeroszol részecskék összegyűjtése következtében – fontos szerepet játszik a légkör öntisztulásában. Mivel a levegőkémiai folyamatokban szerepet játszó gázok száma a több százat is eléri, az alábbiakban csak néhány olyan vegyületet említünk, amelyekkel a jelenlegi és a közeljövőben tervezett kutatásainkban foglalkozunk, illetve foglalkozni kívánunk.

2.1.1 A légköri kénvegyületek

A kéntartalmú gázok emissziója és reakciói

A légköri kéntartalmú gázok 3 fő forrásból származnak: (i) antropogén; (ii) bioszféra és (iii) vulkáni tevékenység. (Möller, 1995)

Míg az antropogén és vulkáni tevékenység következtében főként kén-dioxid kerül a levegőbe, addig a biológiai eredetű kén-kibocsátás a redukált kénformák, pl. dimetil-szulfid (CH_3SCH_3) kibocsátását jelenti. Ezek a gázok ezután az atmoszféra oxidatív rétegeibe kerülnek, ahol kénsavvá alakulnak. A jelenlévő szulfát-ionok meghatározó komponensei a légköri aeroszoloknak. A szulfát részecskék fontos szerepet játszanak különböző légköri folyamatok szabályozásában, így kialakulásuk tanulmányozása döntő fontossággal bír. Mészáros becslései alapján a teljes kén kibocsátás megközelítőleg 110 Tg S év^{-1} (Mészáros, 1993). Az antropogén kibocsátások intenzitása 75 Tg S év^{-1} körüli, míg a vulkánok maximum 8 Tg ként termelnek évente. A kontinensek felett a kén-dioxid legfőbb forrása az antropogén kibocsátás. A kén-dioxid molekulák oxidációját OH gyökök szabályozzák. Az oxidáció terméke a kén-trioxid, amely ezután gyorsan reagál a légkörben lévő vízgőzzel, kénsavat eredményezve:



Mivel az 1 egyenletben szereplő 2. és 3. reakció igen gyorsan megy végbe, a kén-dioxid oxidációját az 1. reakció sebessége határozza meg.

A kénsav és az ammónium-szulfát kialakulása

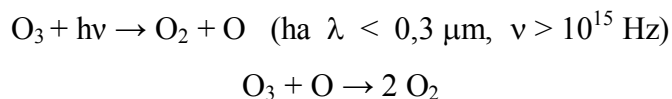
Mivel a kénsav telítési vízgőznyomása igen alacsony, gáz fázisban nem jelenik meg a troposzférában. A kénsav képző reakciók termékeként a kénsav-gőz azonnal kondenzálódik, majd a vízzel kénsav-oldatot alkot. Normál körülmények között a kénsav részecskéket részben vagy teljesen semlegesíti az ammónia. Az ammónia legfőbb forrása a szerves anyagok rothadása, a globális ammóniaforrás kb. 50 Tg év^{-1} . A jelenlévő kénsav tehát az ammónia mennyiségének függvényében semlegesítődik, ammónium-szulfátot vagy ammónium-biszulfátot alkotva.

Mivel a kén-dioxid oxidációja kapcsolatba hozható a OH gyökök jelenlétével (amelyek ózomból és vízgőzből képződnek), egyértelműen megállapítható, hogy a szulfát-ionok képződése közvetlenül függ a légkör fotokémiai folyamataitól is. Számos laboratóriumi kísérlet igazolja ezt a feltevést, köztük *Husar and Whitby, 1973* mérései is. Ezek alapján megállapították, hogy az aeroszol-részecskék képződése intenzívebb, ha természetes vagy mesterséges fény éri a közeget, mint sötétben. Az aeroszol-részecskék képződése és a fotokémiai aktivitás közötti összefüggést pl. *McWilliams, 1969* és *Heintzenberg, 1985* légköri megfigyelésekből vezette le. Megfigyeléseik szerint az aeroszol részecskék koncentrációja nyáron mutatta a maximumot. Másrészt szintén megfigyelésekből levont következtetés (*Vohra et al., 1970; Mészáros and Vissy, 1974*), hogy tiszta időben az aeroszol-részecskék koncentrációja a délutáni órákban éri el a maximumot. További légköri mérések igazolták (e.g. *Lopez et al., 1973*), hogy napfelkelte után az aeroszol-részecskék koncentrációja növekedni kezd.

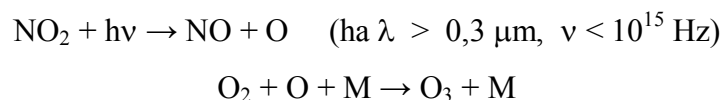
2.1.2 Ózon

A légköri ózont Christian Friedrich Schönbein fedezte fel 1839-ben, eredményeit 1840-ben pedig már publikálta. 1858-ben Andrei Houzeau megállapította, hogy az ózon természetes körülmények között is megtalálható a légkörben. Jean-Louis Soret 1865-ben azt is bebizonyította, hogy az ózon az O_3 képlettel írható fel. Az ózon mind a sztratoszférában, mind a troposzféra felszín közeli tartományában megtalálható. Sydney Chapman volt az első, aki az

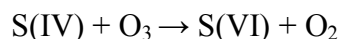
ózon keletkezési és bomlási mechanizmusára magyarázatot adott (Chapman-modell, 1930). Feltételezései szerint az ózon keletkezése a sztratoszférában a következő két lépésben megy végbe:



Mivel a troposzféra alsóbb régióiban az UV sugárzás nem jut el, itt más fotokémiai folyamat vezet az ózon kialakulásához:



Az ózon nem csak a fénynyelésben (ezzel a földi élet ultraibolya sugárzástól való védelme) játszik szerepet, hanem a légköri oxidációs folyamatokban is. A légkörben jelenlévő ózon a lejátszódó reakcióknak oxidatív feltételeket biztosít: bomlásával oxigénatom és reaktív oxigéngyök képződik, azonban a molekuláris ózon is képes oxidációs folyamatokat indítani. Dolgozatom témája szempontjából legfontosabb a SO_2 (S(IV)) $\leftrightarrow$ SO_4^{2-} (S(VI)) ózon segítségével, folyékony fázisban történő átalakulás (*Spiridonov and Curic, 2003*):



Az ózon tehát hozzájárul a kén-dioxid folyékony fázisban bekövetkező oxidációjához. A reakció eredményeképpen szulfát-ionok képződnek, amelyek a jelenlévő ammónium-ionokkal szilárd ammónium-szulfátot képezhetnek. A szilárd halmazállapotú részecskék a felhőcseppek elpárolgása után a légkörben maradhatnak, mint kondenzációs magvak, amelyek újabb cseppképződési folyamatokban vehetnek részt. Következésképpen tehát a növekvő kén-dioxid emisszió növeli az aeroszol-részecskék mennyiségét, így a keletkező vízcseppek számát is. A vízcseppek számának növekedése pedig meghatározza a vízcseppek méretét is, így pedig a légköri gázok nedves ülepedésének mértékét.

2.1.3 Aeroszol-részecskék

A kondenzációs magvak leggyakrabban $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ot, NaCl -ot, illetve szerves anyagokat tartalmazó, vízben részben, vagy teljesen oldódó részecskék. Az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tartalmúak a kontinensek és az óceánok feletti, a NaCl -ot tartalmazók inkább csak az óceánok feletti légtömegekben találhatók.

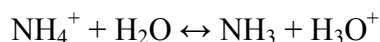
Az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a szárazföldek felett SO_2 -ból és NH_3 -ból, az óceánok felett pedig a víz felszínén lebegő növények által termelt dimetil-szulfidból képződik.

Ammónium-szulfát

A vegyület gyengén higroszkóp, a levegőből ($> 81\%$ -os relatív páratartalom mellett, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on) vizet köt meg. Oldódása erősen endoterm folyamat, oldata savasan hidrolizál.

(<http://donauchem.hu/Products---Solutions/ProductView.aspx?productID=163>)

Vizes oldatban teljesen disszociál NH_4^+ -ra és SO_4^{2-} -ra. A pH függvényében az NH_3 egyensúlyban van az NH_4^+ -val:



Az ammónium-szulfát keletkezhet a kén-dioxid és az ammónia folyékony fázisbeli reakciója során, amelyet a kén-dioxid légköri mennyisége limitál. Nincs egyértelmű bizonyíték az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foto degradációjára vonatkozóan.

(<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/7783202.pdf>)

2.2. Mikrofizikai folyamatok

Mivel kutatásainkban a vizet csak folyékony és légnemű halmazállapotban tartalmazó felhőkkel foglalkozunk, így az alábbiakban csak a pozitív hőmérsékleti tartományban lejátszódó mikrofizikai folyamatokat foglaljuk össze.

A légkörben található kondenzációs magvak kémiai és fizikai jellemzői (pl. koncentráció, méret szerinti eloszlás) befolyásolják a felhőkben kialakuló vízcseppek koncentrációját és méret szerinti eloszlását. A felhőben a vízcseppek méretét a kondenzációs növekedés, illetve a vízcseppek egymással való ütközése határozza meg. A felhőből kieső vízcseppek mérete a párolgás következtében csökken. A párolgás mértékét a levegő relatív páratartalma határozza meg.

2.2.1 A vízcseppek keletkezése

A légkörben a vízcseppek kialakulásához vízben jól oldódó aeroszol-részecskékre van szükség. Ezek a méretüket és kémiai összetételüket tekintve sokféle részecskék módosítják a vízcseppek kémiai és fizikai jellemzőit. Az oldat töménységétől és az oldódó anyag kémiai összetételétől függően csökken az ún. egyensúlyi telítési vízgőznyomás (Rault törvény). A vízcseppek kémiai összetételének függvényében a vízcseppek fizikai jellemzői – pl. a felületi feszültség – is változnak (Geresdi, 2004). Emiatt a vízcseppek kialakulásában és diffúziós növekedésében fontos szerepet játszó görbületi, vagy ún. Kelvin hatás nem csak a vízcseppek méretétől, hanem kémiai összetételétől is függ. A vízcsepp mérete és az egyensúlyi telítési párányomás közötti összefüggést az ún. Köhler-görbe írja le. A görbe alakja függ a vízcseppek kialakulását elősegítő aeroszol-részecske méretétől és kémiai összetételétől. Vízcseppről akkor beszélünk, amikor az aeroszol-részecskén kialakuló vízcseppkezdemény eléri az r_k kritikus méretet. A kritikus méret elérésekor az oldat már híg oldatnak tekinthető és az oldódó anyag disszociációjának mértéke függ az aeroszol-részecske kémia összetételétől. A kritikus méretű vízcseppekben az oldat töménysége fordítottan arányos az aeroszol-részecske tömegének gyökével (Geresdi, 2004).

Ahogy a kondenzációs növekedésnek köszönhetően a vízcsepp mérete eléri a 10 μm -t, az oldat már annyira hígga válik, hogy mind az oldat, mind a görbületi hatás elhanyagolható.

2.1.2 Összegyűjtési folyamatok

A vízben oldható anyagot tartalmazó kondenzációs magvak nagy része már a felhőkeletkezés pillanatában a vízcseppekbe kerül. A vízben nem oldódó aeroszol-részecskéket valamilyen ütközési folyamat során gyűjtik össze a vízcseppek. Az ütközéses befogás mechanizmusa függ az aeroszol részecskék méretétől:

- $r < 0,1 \mu\text{m}$ részecskék Brown-féle mozgásuk során ütköznek a vízcseppekkel. Az aeroszol-részecskék növekedésével az ütközések gyakorisága gyorsan csökken (ahogy a méret 0,01 μm -ről 0,1 μm -re növekszik az ütközések gyakorisága hozzávetőlegesen két nagyságrenddel csökken).
- $r > 1 \mu\text{m}$ részecskék a tehetetlenségükből adódóan ütköznek. Az ún. gravitációs ütközés hatékonysága nem csak az aeroszol-részecskék méretétől, hanem a vízcseppek

méretétől is erősen függ. Ennek az ütközési folyamatnak a szerepe 100 μm -nél kisebb vízcseppek esetében elhanyagolható.

- 0,1 μm < r < 1 μm mérettartományba eső részecskék esetében a legkisebb az összegyűjtési hatékonyság („Greenfield gap”). Csak az ún. foretikus hatás (termoforézis, diffúzió forézis), illetve elektromosan töltött részecskék esetében az elektrosztatikus vonzás vezethet a vízcseppek és az aeroszol-részecskék közötti ütközéshez (Warneck, 2000). A foretikus hatás csak a felhőn kívüli, alultelített légkörben működik (a foretikus erő normális légköri körülmények között csak a 100 %-nál kisebb páratartalom esetén irányul a vízcsepp felé), ezért ezt a folyamatot gyakran nevezik felhő alatti aeroszol kimosódásnak.

A teljes aeroszol tartalom kb. 60-80 %-a kerülhet ki a légkörből nedves ülepedés következtében. A tenger felett kialakuló felhőkben ez az arány még magasabb, mivel itt az aeroszol részecskék koncentrációja kisebb és többségük vízzoldható (Warneck, 2000).

2.3. Gázok kimosódása a légkörből

A gázok a légkörből száraz vagy nedves ülepedéssel kerülnek ki, jutnak le a talajba, a növényekre vagy a felszíni tereptárgyakra. A legtöbb erősen változó gáz (pl. SO_2) esetében a nedves ülepedéssel magyarázhatjuk a rövid kicserélődési időt. Más gázok esetében, mint pl. az ózon a száraz ülepedés a meghatározó, de a vízcseppek belsejébe jutva kis mennyiségben is meghatározó szerepet játszanak pl. a S(IV) oxidációjában.

2.3.1 A gázok abszorpciója és deszorpciója

A vízcseppek kialakulásukat követően rögtön abszorbeálni kezdik a légköri gázokat. Az elnyelt gázok közül több disszociált formába kerül a vízben, ionokká esnek szét. Ezek más ionokkal is reagálhatnak, így számos kémiai reakció játszódhat le a vízcseppek belsejében (pl. különböző savak és sók keletkezhetnek). A környező levegőben lévő gázok és a vízben oldódott gázok közötti egyensúlyt, a gázok vízben való oldhatóságát az ún. Henry törvény írja le:

$$p_s = K_H \cdot x_s,$$

ahol K_H a Henry-állandó (a koncentrációtól független, de a hőmérséklettel exponenciálisan változik), x_s , az oldott anyag és az oldat molaránya és p_s az oldat felett az adott gáz parciális nyomása.

A vízcseppek a vízben oldódó gázokat abszorbeálják, addig a mértékig, amíg azok vízzoldhatók. Az így keletkező vizes oldat akkor telített, amikor a gáz- és a folyékony fázis egyensúlyban van (Warneck, 2000). Az elnyelődés sebessége függ a vízcseppen belüli molekuláris diffúziótól, valamint a vízcseppen belüli áramlási viszonyoktól. Az 1 mm-nél kisebb vízcseppek esetében a vízcseppeken belüli áramlás jó közelítéssel laminárisnak tekinthető. Mivel a lamináris áramlás esetében ismerjük a vízcseppbe abszorbeált gázoknak a felszín közeléből történő elszállítását, a gázoknak a levegőben történő diffúziójának ismeretében meghatározhatjuk az abszorpció sebességét. Az 1 mm-nél nagyobb vízcseppekben a turbulens és lamináris áramlások váltakozva fordulnak elő (Diehl, 1989), ezért ebben az esetben az abszorpciót csak közelítő pontossággal tudjuk meghatározni.

A gázok egy része, például H_2 , He, O_2 és O_3 oldódik a vízben, de nem disszociálnak ionokra, míg másik részük, például SO_2 , NH_3 , vízben oldódva ionjaikra disszociálnak.

3. Az alkalmazott modell ismertetése

A gázok kimosódásának és a vízcseppekben lejátsszóó kémiai folyamatok leírására több, eltérő felépítésű és bonyolultságú modellt használnak. A legegyszerűbb közelítések a Henry törvényből kiindulva és a csapadék intenzitásra adott közelítő formulát felhasználva adnak durva becslést a gázok abszorpciójára (Pruppacher and Klett, 1997). Az egyik legnagyobb hátránya ennek a modellnek, hogy nem képes leírni a kimosódási folyamat vertikális irányú változékonyságát, illetve azt, hogy mind az abszorpció, mind a deszorpció (az abszorbeált gáztól függően) csak hosszabb idő elteltével vezet a Henry törvény által meghatározott egyensúlyi állapot eléréséhez.

A mezoskálájú meteorológiai modellekbe beépített levegőkémiai modulokban leggyakrabban alkalmazott eljárás az ún. 'bulk' vagy egy-momentumos mikrofizikai leírás (Geresdi, 2004). Ezek a modellek már figyelembe tudják venni a csapadék és a különböző gázok vertikális irányú változását, lehetőség van az abszorpció és a deszorpció sebességének a hely függvényében történő meghatározására (Spiridonov and Curic, 2003). Ennek a közelítésnek az a hátránya, hogy nem képes nyomon követni a különböző csapadékelemek méret szerinti eloszlásának változását. Már pedig - mint azt látni fogjuk az alábbiakban - a

kimosódás hatékonysága nem csak a vízcseppek keverési arányától, de a méret szerinti eloszlásuktól is függ. Gyakran előfordul, hogy adott környezeti feltételek mellett a kisebb vízcseppek esetében deszorpció, a nagyobbak esetében abszorpció játszódik le.

A kimosódási folyamat lehető legpontosabb modellezése érdekében az ún. részletes mikrofizikai leírást használtuk (Geresdi, 2004). A számításokat egydimenziós (vertikális) koordináta rendszerben végeztük. Mivel a gázoknak a csapadékszónában történő kimosódását vizsgáltuk, a mikrofizikai folyamatok közül csak a vízcseppek kondenzációját, illetve párolgását vettük figyelembe. Ez a modell lehetővé teszi, hogy a gázok elnyelődésnek, illetve deszorpciójának mértékét a vízcseppek méretének függvényében határozzuk meg. A vízcseppek méret szerinti eloszlását 36 méret intervallumra osztottuk. Minden egyes méret intervallumban meghatároztuk a vízcseppek koncentrációját és keverési arányát, valamint a vízben oldódott gázok tömegét. A megmaradási egyenletek numerikus megoldásához egy, a meteorológia területén elterjedt, pozitív definit algoritmust alkalmaztunk (MPDATA módszer, Smolarkiewicz 1984). Két, a vízben történő oldódás szempontjából eltérően viselkedő gáz – kén-dioxid és az ózon – abszorpcióját, illetve deszorpcióját modelleztük.

A gázok diffúziója az alábbi összefüggéssel írható le (Pruppacher and Klett, 1997):

$$\frac{dc_l}{dt} = \frac{3D_g}{r^2} \left(c_{g,\infty} - \frac{c_l}{K_H^* RT} \right) f_g, \quad (2)$$

ahol c_l és $c_{g,\infty}$ a gáz koncentrációja a vízcseppben és a vízcsepptől távol, a légkörben; D_g a gáz anyagi minőségétől függő diffúziós állandó; r a vízcsepp sugara; továbbá f_g a vízcseppnek a levegőhöz képest történő mozgását figyelembe vevő ún. ventillációs együttható. K_H^* a vízben nem disszociált gázok (pl. az ózon) esetében megegyezik az 1. egyenletben szereplő Henry állandóval. Ha a 2. egyenlet jobb oldalának előjele pozitív, akkor abszorpció, ha negatív, akkor deszorpció játszódik le. A vízben disszociált gázok (pl. kén-dioxid) esetében figyelembe kell venni, hogy a disszociáció és a vízcseppben lejátszódó kémiai folyamatok csökkentik a vízben oldódott gáz mennyiségét, így az abszorpció nagyobb mértékű lehet. A kén-dioxid esetében a korrigált Henry állandót az alábbi egyenlettel számolhatjuk ki:

$$K_H^* = K_H \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right), \quad (3)$$

ahol $[H^+]$ a hidrogén ionok koncentrációja, K_1 és K_2 konstansokat pedig az alábbi összefüggések definiálják:

$$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[(SO_2)_{aq}]}, \quad \text{illetve} \quad K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

Mivel a vízcseppek pH-ja általában nem tér el jelentősen az 5.5-től, jó közelítéssel igaz, hogy $K_1 \gg [H^+]$. Továbbá kihasználva azt, hogy $K_1 \gg K_2$, illetve $[H^+] \sim c_1$ a 3. egyenlettel meghatározott, korrigált Henry állandó a következő egyszerűbb formában írható fel:

$$K_H^* = \frac{K_H K_1}{c_1} \quad (4)$$

A 4. egyenletet behelyettesítve a 2. egyenletbe a vízben disszociáló SO_2 abszorpció sebességére a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{3D_g^* f_g}{a^2} \left(c_{g,\infty} - \frac{c_1^2}{K_1 K_H R \cdot T} \right) \quad (5)$$

Állandó környezeti feltételek mellett (konstans $c_{g,\infty}$ és T hőmérséklet) mind a 2., mind az 5. egyenletnek létezik analitikus megoldása. A valóságban, a kimosódás következtében változik a levegőben a gázok koncentrációja, ezért a 2. és 5. egyenleteket csak numerikusan lehet megoldani. Mivel a kis vízcseppek esetében az abszorpció/deszorpció sebessége nagyon nagy lehet, ezért – elkerülendő a változás mértékének felülbecslését – a numerikus megoldáshoz az időlépcső nagyságát 0,1 sec-nak választottuk.

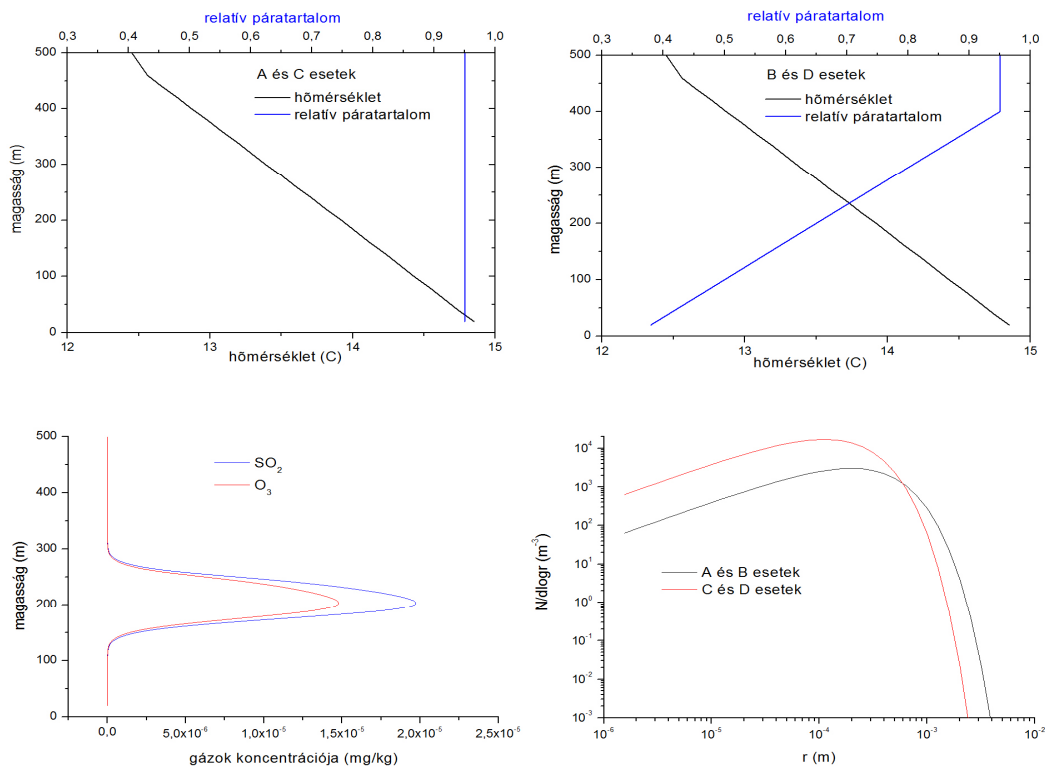
4. A számítási eredmények ismertetése

A számítások során azt vizsgáltuk, hogy a SO_2 és az ózon abszorpciója és deszorpciója hogyan függ a levegő relatív páratartalmától, illetve a vízcseppek méret szerinti eloszlásától. A vizsgált eseteket az I. táblázatban foglaltuk össze.

1. Táblázat. A vizsgált esetek összegzése. N a vízcseppek koncentrációja, q a vízcseppek keverési aránya a felhő alapján.

	vízcseppek méret szerinti eloszlása	levegő nedvesség tartalma
A eset	$N = 3500 \text{ m}^{-3}$, $q = 1 \text{ g/kg}$	nedves levegő
B eset	$N = 3500 \text{ m}^{-3}$, $q = 1 \text{ g/kg}$	száraz levegő
C eset	$N = 20000 \text{ m}^{-3}$, $q = 1 \text{ g/kg}$	nedves levegő
D eset	$N = 20000 \text{ m}^{-3}$, $q = 1 \text{ g/kg}$	száraz levegő

A kezdeti feltételek az 1. ábrán láthatóak. A csapadéksáv alsó határa a $t = 0$ sec-ban 400 m. Ezt a magasságot tekintjük a felhő alapnak. A felhő alapnál az **A** és **B** esetekben csapadékkintenzitás kb. 25 mm/h, a **C** és **D** esetekben kb. 15 mm/h. Az ábra felső sorában a hőmérséklet és a relatív nedvesség magasság szerinti változása figyelhető meg. A jobb alsó sarokban az SO_2 és az O_3 magasság szerinti változása látható. A bal alsó sarokban a vízcseppek méret szerinti eloszlása látható az **A** és **B**, illetve a **C** és a **D** esetekben.



1. ábra: Kezdeti feltételek. A felső sorban a hőmérséklet és a relatív páratartalom magasság szerinti változása látható. A bal alsó ábra a SO_2 és az O_3 koncentrációjának magasság szerinti változását, a jobb alsó ábra pedig a vízcseppek kezdeti méret szerinti eloszlását mutatja.

A 2. ábrán nyomon követhetjük, hogy a különböző esetekben hogyan változott a légkörben és a vízcseppek által elnyelt SO_2 koncentrációja. Megfigyelhetjük, hogy a környezeti feltételektől és a vízcseppek kezdeti méret szerinti eloszlásától függetlenül jelentősen csökkent a kén-dioxid koncentrációja a 150 és 300 m-es magassági szintek között. A 150 m-es szint alatti tapasztalt növekedés a deszorpció következménye. A deszorpció nagysága már láthatóan különbözik a vizsgált esetekben. Abban az esetben, amikor a vízcseppek átlagos mérete kisebb (**C** és **D** esetek) a deszorpció következtében közel kétszer

nagyobb a SO₂ koncentrációja a felszín közelében, mint a nagyobb átlagos csepp méret esetén (A és B esetek). Az A és a B, illetve a C és a D esetek összehasonlításából látszik, hogy a kisebb nedvesség tartalom esetén nagyobb a deszorpció mértéke. Ez a hatás azzal magyarázható, hogy a párolgás következtében a vízcsepp méretének csökkenésével nő az elnyelt gáz koncentrációja. Így előfordulhat, hogy a kezdetben alultelített vízcsepp túltelítetté válik. A 2. ábra alsó sorában a vízcseppek által elnyelt SO₂ mennyisége látható. Látható, hogy ebben az esetben is döntően a vízcseppek méret szerinti eloszlásától függ, hogy mennyi kén-dioxidot nyeltek el a vízcseppek. Az első, a t = 60 sec-hoz tartozó esetektől eltekintve az abszorpció-deszorpció eredményeként a kisebb átlagos vízcsepp mérete esetén nagyobb az elnyelődés mértéke, mint a nagyobb átlagos méret esetén. Ennek az a magyarázata, hogy a kisebb átlagos méret esetén (megegyező össztömeg esetén) a vízcseppek teljes felszíne nagyobb, így a diffúzió hatékonyabban működik.

A 3. ábrán az O₃ elnyelődésére vonatkozó eredményeinket mutatja. A kén-dioxiddal ellentétben a légkörben található O₃ koncentrációja jó közelítéssel állandó, egyik esetben sem figyelhető meg változás. A vízcseppek által elnyelt O₃ közel hét nagyságrenddel kisebb, mint a légköri ózon koncentráció (3. ábra alsó sora). Ez az arány a kén-dioxid esetében két nagyságrend. Noha a vízcseppekben az O₃ koncentrációja nagyon kicsi, a különböző eseteket összehasonlítva jóval nagyobb relatív eltéréseket tapasztalunk. A vízcseppek méret szerinti eloszlásának a hatása ellentétes azzal, mint amit a SO₂ esetében tapasztaltunk. A kisebb átlagos csepp méret esetén az elnyelt ózon mennyisége kisebb, mint a nagyobb átlagos csepp méret esetén. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a kisebb vízcseppekben már kis ózon tartalom esetén is a telítési érték közelébe kerül az ózon koncentráció.

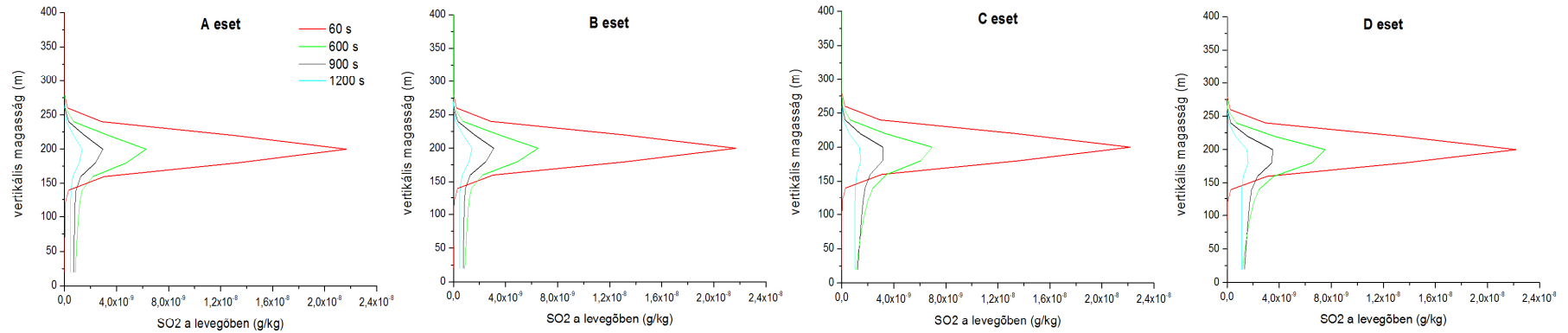
Az 4. - 7. ábrákon láthatjuk, hogy az általunk megvizsgált esetekben hogyan változott a vízcseppek méret szerinti eloszlása és a vízcseppek kéndioxid tartalom a felszíntől mért különböző magasságokban (z = 240 m, 200 m, 160 m, 100 m, 20 m). A görbék a t = 600 sec-ban és a t = 900 sec-ban mutatják a méret szerinti eloszlást, valamint a 6. egyenlettel definiált f telítési arányt.

$$f = \frac{c_{\text{SO}_2, l}}{c_{\text{SO}_2, \text{sat}}} \quad (6)$$

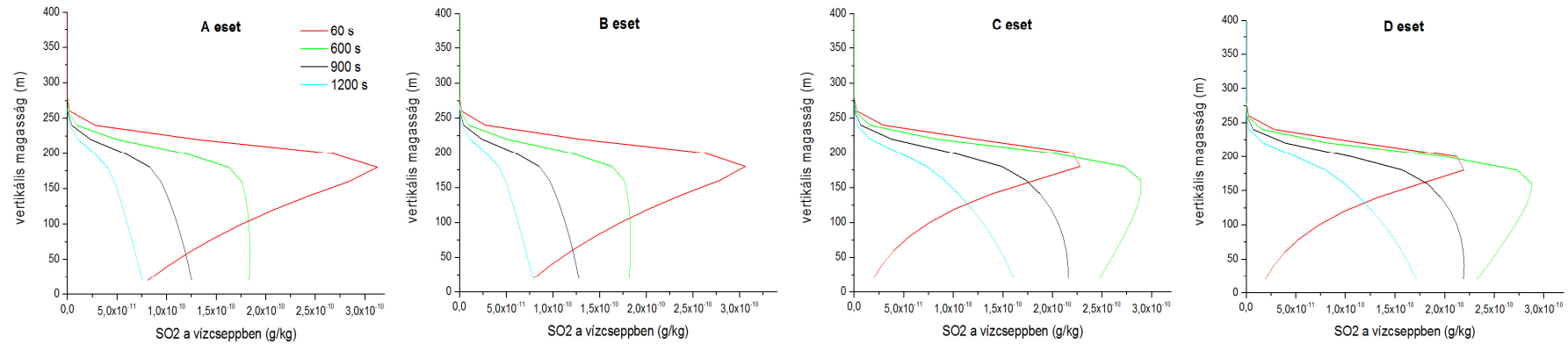
$$c_{\text{SO}_2, \text{sat}} = \sqrt{K_1 K_H R \cdot T \cdot c_{\text{SO}_2, \infty}}$$

SO₂ keverési arány a magasság függvényében

a, levegőben



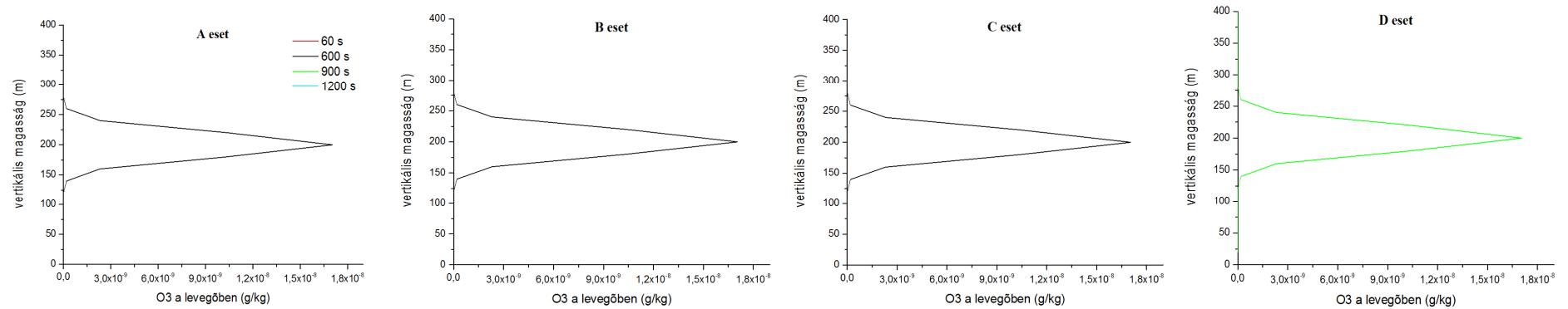
b, vízcseppekben



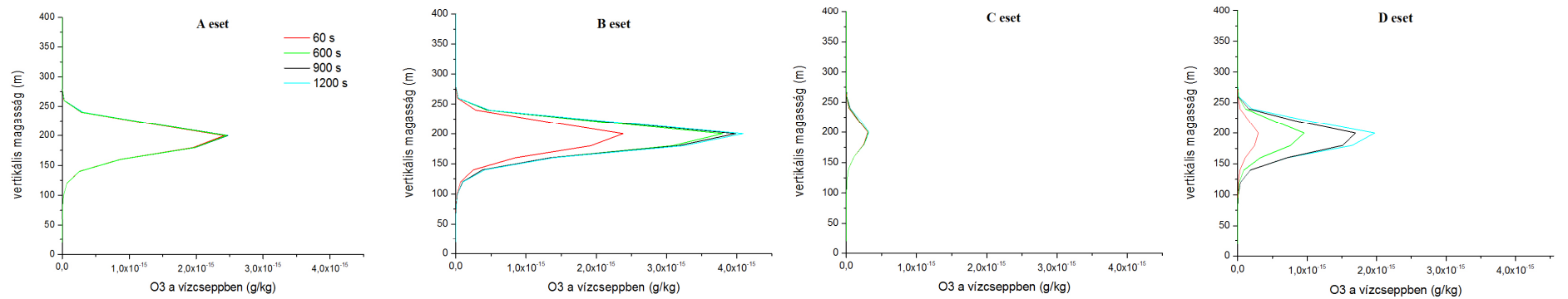
2. ábra. A légköri SO₂ koncentrációjának (a), és a vízcseppek által elnyelt SO₂ koncentrációjának (b) időbeli változása a négy különböző esetben.

O_3 keverési arány a magasság függvényében

a, levegőben



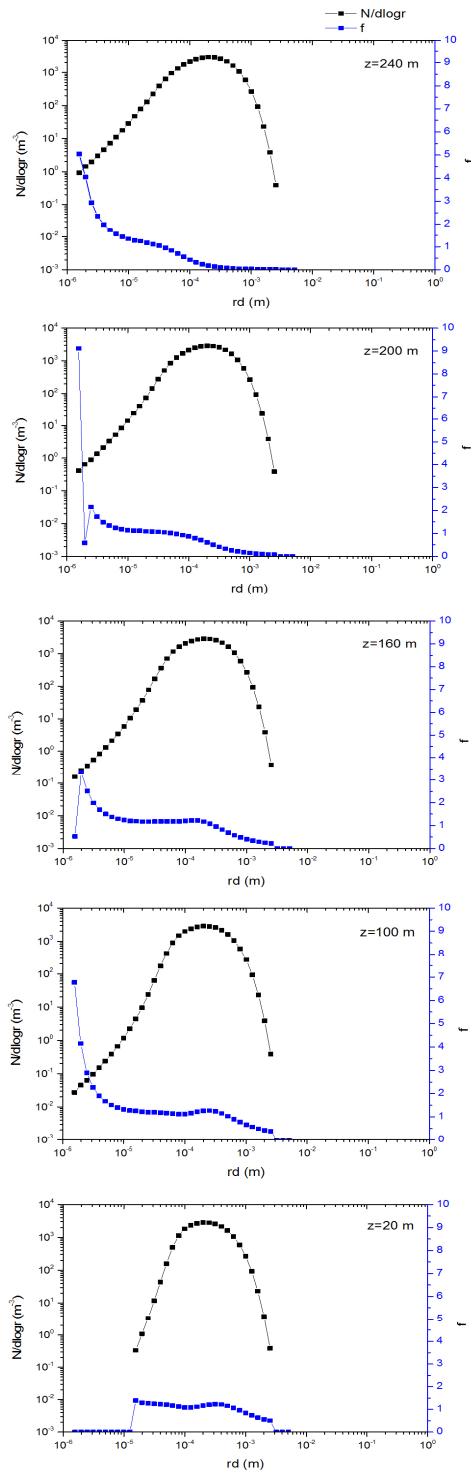
b, vízcseppben



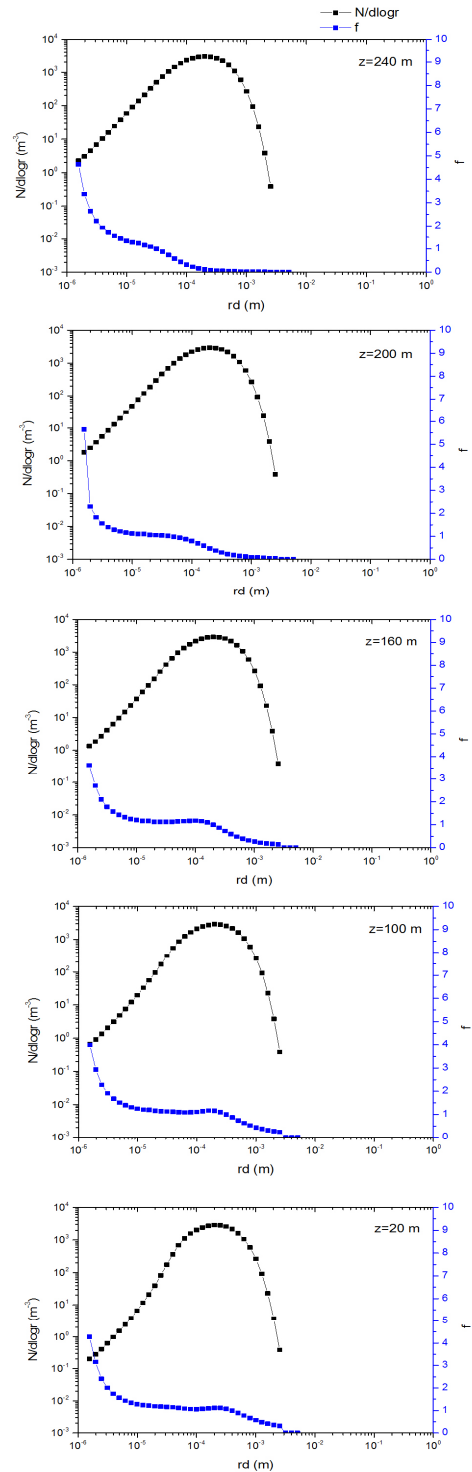
3. ábra. A légköri O_3 koncentrációjának (a), és a vízcseppek által elnyelt O_3 koncentrációjának (b) időbeli változása a négy különböző esetben

A eset

$t = 600 \text{ sec}$

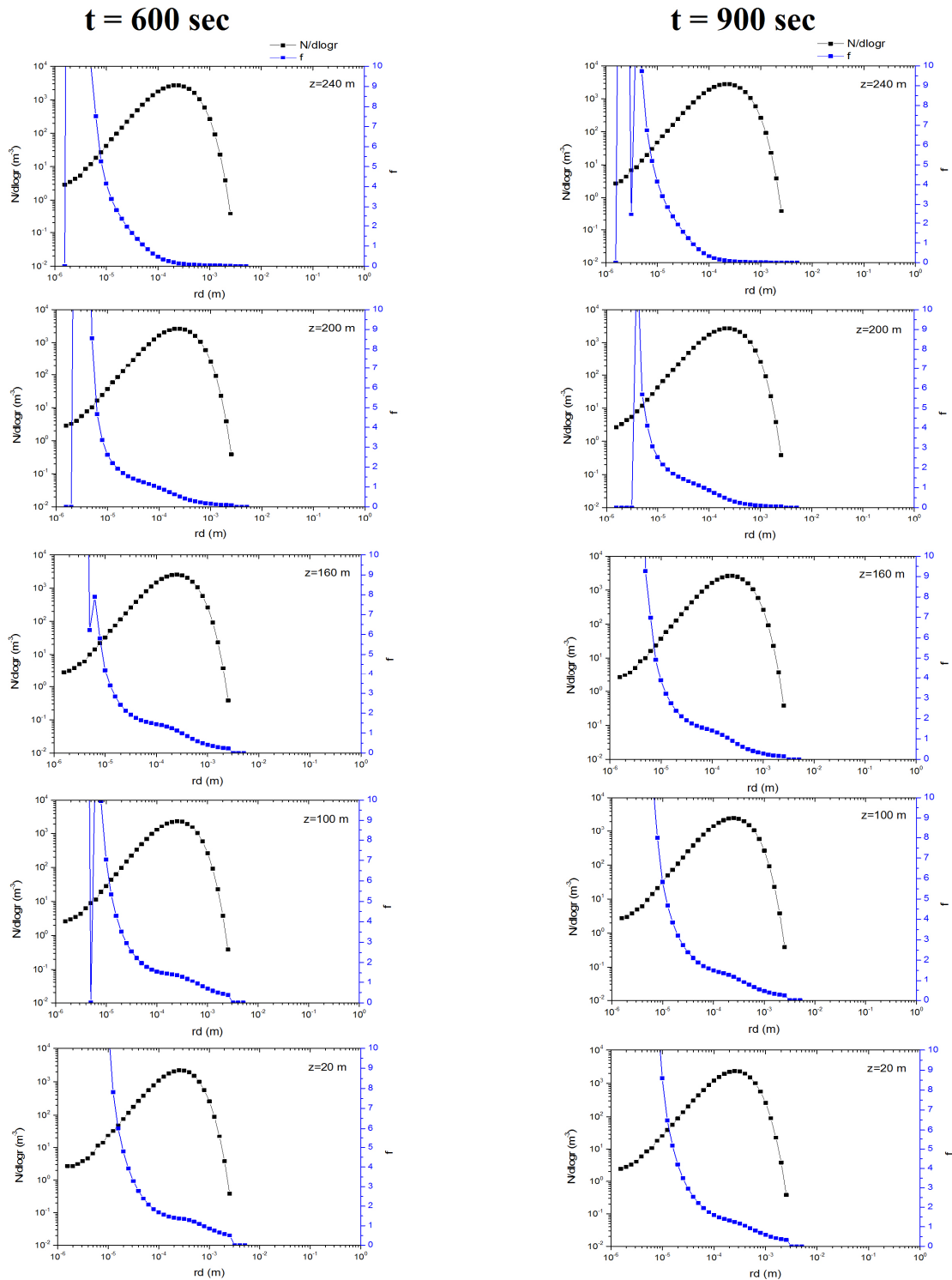


$t = 900 \text{ sec}$



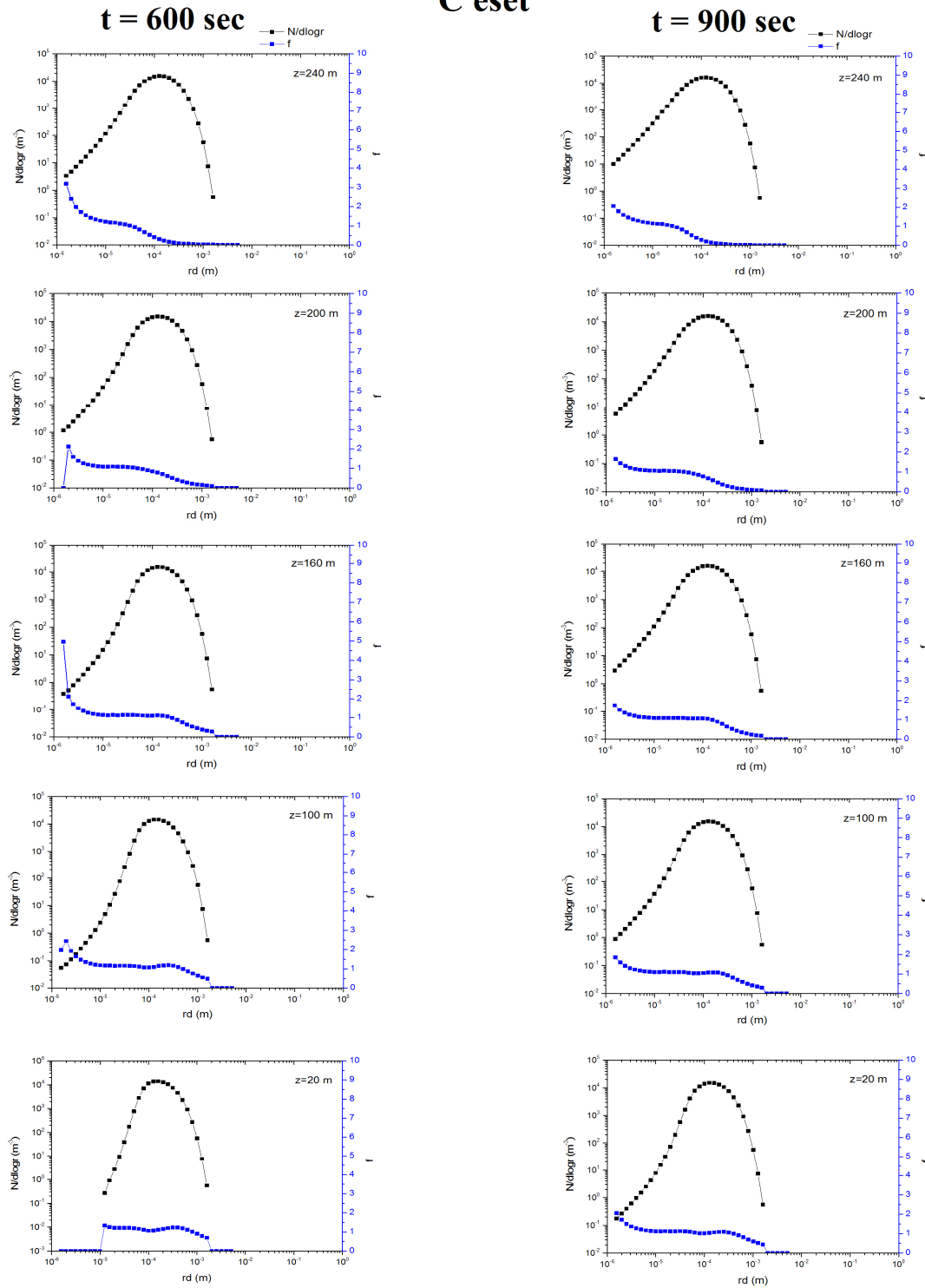
4. ábra. Vízcseppek méret szerinti eloszlása különböző z magasságban. A fekete pontok a vízcseppek méret szerinti eloszlását a kék görbék a különböző vízcsepp mérethez tartozó telítési arányt jelölik.

B eset



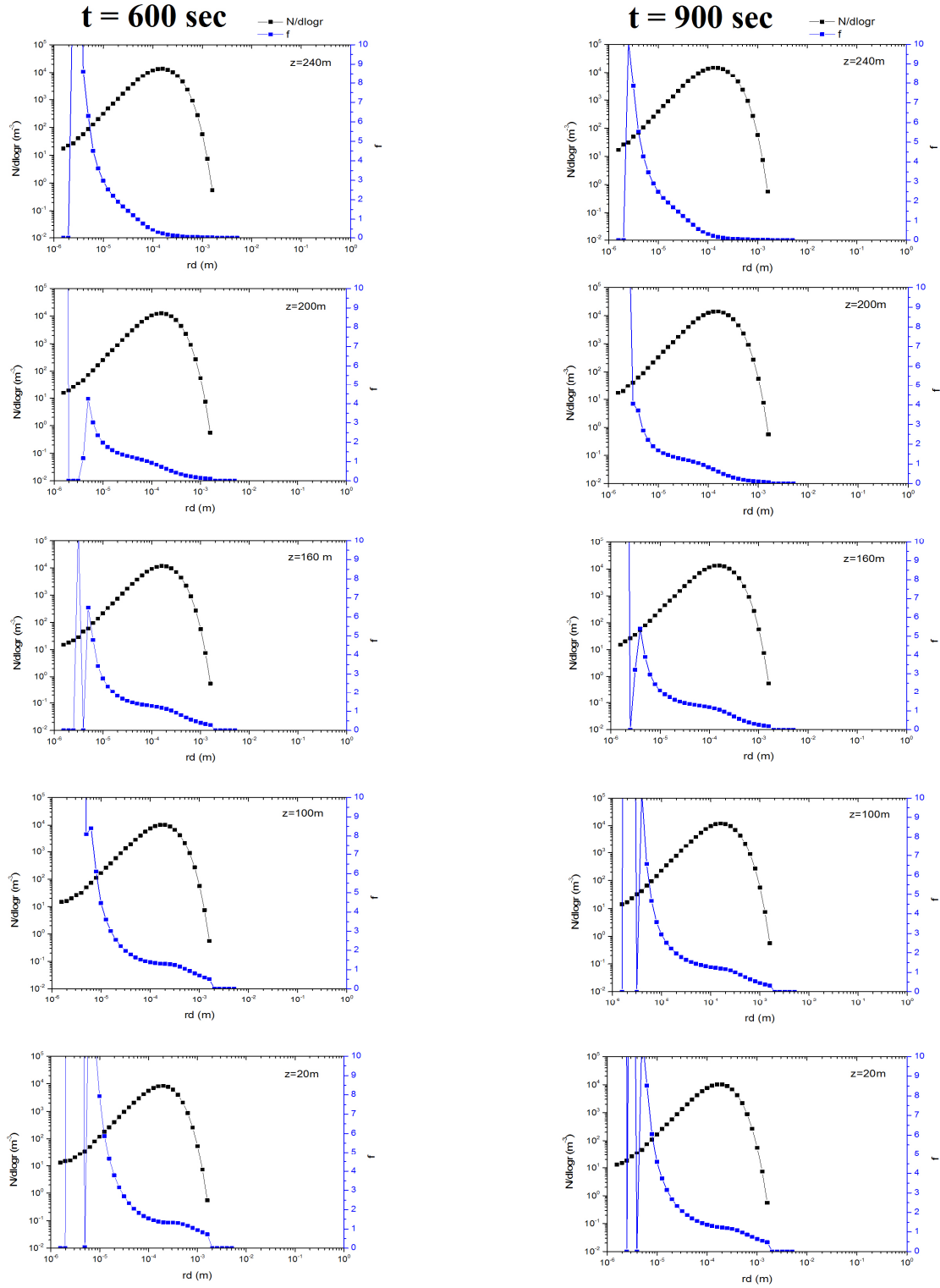
5. ábra. Vízcseppek méret szerinti eloszlása különböző z magasságban. A fekete pontok a vízcseppek méret szerinti eloszlását a kék görbék a különböző vízcsepp mérethez tartozó telítési arányt jelölik.

C eset



6. ábra. Vízcseppek méret szerinti eloszlása különböző z magasságban. A fekete pontok a vízcseppek méret szerinti eloszlását a kék görbék a különböző vízcsepp mérethez tartozó telítési arányt jelölik.

D eset



7. ábra. Vízcseppek méret szerinti eloszlása különböző z magasságban. A fekete pontok a vízcseppek méret szerinti eloszlását a kék görbék a különböző vízcsepp mérethez tartozó telítési arányt jelölik.

A 600. sec-ot követően a vízcseppek méret szerinti eloszlása jó közelítéssel állandónak tekinthető a vizsgált esetek mindegyikében. Csak méret szerinti eloszlások némi kiszélesedése - a 100 μm -nél kisebb vízcseppek koncentrációjának növekedése - figyelhető meg $z = 150$ m alatti szinteken. A 600. sec-ra a légkörben található kén-dioxid mennyisége jelentősen lecsökkent, és megváltozott a gáz koncentrációjának magasság szerinti eloszlása (2. ábra). Míg a maximális koncentráció közel ötödére csökkent 200 m-es magasságba, addig a felszín közelében a kezdeti 0 g/kg-os koncentráció kb. $2 \cdot 10^{-9}$ g/kg-ra növekedett. Ezt a változás döntően a 100 μm -nél nagyobb vízcseppekben lejátszódó abszorpció, illetve deszorpció következménye. Ugyanis a 100 μm -nél kisebb vízcseppek csak a 600. sec körül érik el nagyobb koncentrációban azt a régiót ahol a légkörben SO_2 található. Az f telítési aránynak a vízcseppek méretétől való függését csak kis mértékben befolyásolja a vízcseppek méret szerinti eloszlása, jóval jelentősebb hatása van a környező levegő vízgőz tartalmának.

Az **A** és a **C** esetekben (magas a relatív páratartalom) a telítési arány alapján három méret intervallumot különböztethetünk meg: (i) Az elnyelt SO_2 tartalom maximum meghaladja a telítési értéket, telítési arány gyorsan csökken a mérettel. (ii) A telítési arány 1-hez közeli érték, és nem függ lényegesen a mérettől. (iii) A telítési érték 1-nél kisebb, és a méret növekedésével fokozatosan csökken. A felszínhez közeledve a (ii) tartomány a nagyobb vízcseppek irányába egyre szélesebb lesz.

Száraz légkör esetén (**B** és **D** esetek) a telítési arány gyorsan csökken a vízcseppek méretének növekedésével. A 200 m-nél alacsonyabb magasságokon minden 100 μm -nél kisebb vízcsepp túltelítetté válik. A jelenségnek az a magyarázata, hogy a vízcseppek párolgásával az elnyelt gáz koncentrációja növekszik.

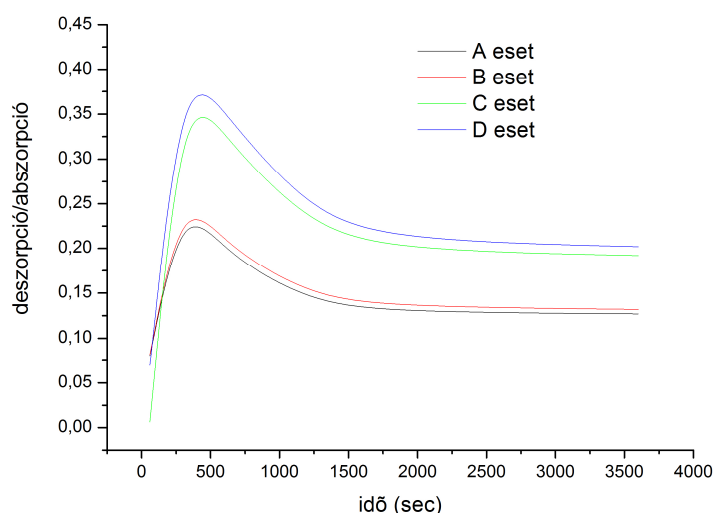
A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy míg az abszorpcióban minden vízcsepp, mérettől függetlenül szerepet játszik, addig a deszorpció csak a kb. 1 mm-nél kisebb átmérőjű vízcseppek esetében figyelhető meg. Ezzel magyarázható, hogy a deszorpció hatása erősebb lesz a **C** és a **D** esetekben. A 4. és az 5., illetve a 6. és a 7. ábrák összehasonlítása alátámasztja azt a fenti megállapításunkat miszerint a vízcseppek párolgása miatt a szárazabb légkörben nagyobb lesz a deszorpció mértéke. Ez a hatás két ok miatt nem látszik olyan látványosan a 2. ábrán: (i) a magas túltelítettség ellenére a kisebb ($< 10 \mu\text{m}$) vízcseppek csak kis mennyiségű SO_2 -t képesek abszorbeálni; (ii) a 10 μm -nél kisebb vízcseppeknek kicsi a koncentrációja a csapadék zónában.

5. Összefoglalás

Numerikus modell segítségével tanulmányoztuk két, az abszorpciót és a deszorpciót tekintve eltérően viselkedő gáz kimosódását. Az általunk vizsgált esetek egy átlagos intenzitású csapadékot adó, réteges szerkezetű felhőzet csapadék zónájában végbenő kimosódást írnak le. Megvizsgáltuk, hogy a környezeti feltételek – a vízcseppek méret szerinti eloszlása és a levegő nedvesség tartalma – hogyan befolyásolja a kimosódást.

Eredményeink az alábbi pontokban összegezhetők:

1. A nimbostratus felhőzetre jellemző 15 – 30 mm/h-os csapadékinintenzitás esetén a légkörben található SO_2 koncentrációja az idő múlásával gyorsan csökken.
2. Az O_3 légköri koncentrációját szinte elhanyagolható mértékben csökkenti a kimosódás.
3. A SO_2 abszorpciója csak nagyon kis mértékben függ az általunk vizsgált környezeti feltételektől.
4. A deszorpció nagyságát a vízcseppek méret szerinti eloszlása jelentősen, a levegő nedvesség tartalma kisebb mértékben befolyásolja. A 8. ábrán láthatjuk az abszorpció és a deszorpció arányának változását az általunk vizsgált 4 esetben. A deszorpció/abszorpció arányának gyors növekedése ez első 10 percben azzal magyarázható, hogy ebben az időszakban a talajhoz közeli 150 m-es rétegben még nagyon kicsi az SO_2 koncentráció, így a magasabban összegyűjtött gáz nagy sebességgel távozik a vízcseppekből. A 10. percet követően a SO_2 magasságbeli eloszlás elkezd kiegyenlítődni, ezért a 150 m-es szint felett kevesebb gáz nyelődik el, a felszínhez közeli tartományban pedig kevesebb gáz távozik a vízcseppekből. A 20. percet követően a deszorpció-abszorpció arány közel állandó lesz minden esetben.



8. ábra. A deszorpció/abszorpció arány időbeli változása a teljes csapadékszónában.

5. A SO_2 abszorpciója és deszorpciója függ a vízcseppek méretétől. Az 1 mm-nél nagyobb vízcseppek csak elnyelik a SO_2 -ot, ebben a méret tartományban a deszorpció elhanyagolható. A 10 μm -nél kisebb vízcseppek szerepe mind az abszorpciót, mind a deszorpciót tekintve elhanyagolható. A deszorpció nagysága a 10 μm és az 1 mm közötti méret tartományban található vízcseppek koncentrációjától függ.

A kutatás folytatásaként fejleszteni kívánjuk a modellt, hogy más gázok abszorpciójának figyelembe vételével, lehetővé váljon a vízcseppekben lejátszódó kémia reakciók modellezése. Külön figyelmet kívánunk szentelni a vízcseppekben lejátszódó oxidációs folyamatoknak, ugyanis az oxidáció eredményeként a S(IV)-ből kialakuló S(VI) alkotó eleme a vízcseppek kialakulásában fontos szerepet játszó ammónium-szulfátnak.

Irodalomjegyzék

- Bozó L., Mészáros E. és Molnár Á., 2006: Levegőkörnyezet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006. ISBN: 963 05 8310 0
- De Bary, E – Junge, C., 1963.: Distribution of sulfur and chlorine over Europe, *Tellus*, XV, 370-382
- Diehl, C., 1989: *MS Thesis*, Inst. f. Atmos. Phys., Univ. Mainz, Mainz
- Fekete K., 1986: A savas eső országos modellje. *Időjárás*, 90., 2-3.szám, pp. 103-114.
- Geresdi I., 2004: Felhőfizika, Dialóg Campus Kiadó, Budapest-Pécs, 2004.
- Greenfelt, P.: Sources and sinks of acidifying compounds. Report of the European Conference of Acid Rain, 31-47, Göteborg, 9-12 May 1981.
- Heintzenberg, J. ,1985: What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 153-169,
- Horváth L. és Mészáros E., 1986.: Savas ülepedés Magyarországon. *Időjárás*, 90., 2-3. szám, pp. 143-149.
- Husar, R.B., and Whitby, K.T., 1973: Growth mechanism and size spectra of photochemical aerosols. *Environ.Sci.Technol.* 7, 241-247.
- Lopez, A., Servant, J., and Fontan, J., 1973: Variation des concentrations et caractéristiques physiques des noyaux d'Aitken dans un site non pollué. *Atmospheric Environment* 7, 945-965.
- McWilliams, S., 1969: The concentration of atmospheric condensation nuclei at Valentia observatory. *Irish Meteorological Service. Technical Note 33, Dublin.*
- Mészáros, A., and Vissy, K., 1974: Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *J. Aerosol Sci.* 5, 101-110.
- Mészáros E., 1986: A légköri savas ülepedés. *Időjárás*, 90. , 2-3.szám, pp. 69-76. Mészáros E., 1973.: A csapadékvíz kémiai összetétele Közép-Európában. *Időjárás*, 77., pp. 35-47.
- Mészáros, E.: Global and Regional Changes in Atmospheric Composition. Lewis Publ., Boca Raton, Ann Arbor, London, and Tokyo, 1993.
- Möller, D.: Sulfate aerosols and their atmospheric precursors. Aerosol Forcing and Climate (eds.: R.J. Charlson, and J. Heintzenberg), 73-90. J. Wiley and Sons. Chichester, New York Brisbane, Toronto, and Singapore, 1995.
- Pruppacher, H.R., and Klett, J.D. 1997: Microphysics of clouds and precipitation, Kluwer Academic Publisher, p. 954

- Smolarkiewicz, P. K., 1984: A fully multidimensional positive definite advection transport algorithm with small implicit diffusion. *J. Comput. Phys.*, **54**, 325-362
- Szepesi D., Popovics M. és Fekete K., 1982.: A légköri kén nagytávolságú transzmissziója, OMSZ Hivatalos Kiadványai LII., Budapest
- Spiridonov, V., and Curic, M., 2003: Application of a cloud model in simulation of atmospheric sulfate transport and redistribution. Part I. Model description. *Időjárás*, Vol. 107, No. 2, pp. 85-114.
- Vohra, K.G., Vasudevan, K.N., and Nair, P.V.N., 1970: Mechanism of nucleus forming reactions in the atmosphere. In: *J. Geophys. Res.* 75, 2951-2960.
- Warneck, P., 2000: Chemistry of the natural atmosphere, Academic Press, p. 926.

Tématerv

A szakdolgozat várható címe: A kén-dioxid oxidációja vízcseppekben

A gázok kimosódásának modellezésére kifejlesztett modellt kívánom tovább fejleszteni, hogy lehetővé váljon a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok modellezése is.

A vízcseppekben lejátszódó több száz kémiai reakció közül elsősorban a kén oxidációjában szerepet játszó kémiai reakciókkal kívánok foglalkozni.

A már rendelkezésre álló modell segítségével meg tudjuk határozni a SO_2 és az O_3 elnyelődést.

A tervezett munka négy pontban foglalható össze:

- Január hónapban más gázok (pl. H_2O_2 , NH_3) elnyelődését is beépítjük a modellbe.
- Februárban a vízcseppekben lejátszódó kémiai reakciók modellezése ún. bokszt modell segítségével.
- Márciusban a modell tovább fejlesztése, hogy alkalmas legyen a csapadék zónában lejátszódó folyamatok szimulálására.
- Eredmények kiértékelése, a disszertáció megírása.