# ВЕСТНИК

ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ
УДМУРТСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
И УРАЛЬСКОГО
МЕЖДУНАРОДНОГО
ИНЖЕНЕРНОГО
УНИВЕРСИТЕТА

АПРЕЛЬ

№1

1998г.

г. ИЖЕВСК

серия: "ЭКОЛОГИЯ,
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ"

# II. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ АНТРОПОГЕННЫХ ВЫБРОСОВ

**Л.Л.МАКАРОВА, И.Б.ШИРОБОКОВ**

**Удмуртский госуниверситет**

426004. г. Ижевск. ул. Красногеройская д. 9-71

При прогнозировании последствий выбросов из антропогенных источников необходимо учитывать не только влияние на окружающую среду содержимого самих выбросов, но и влияние продуктов их превращений, так как именно они будут оказывать длительное воздействие на нее, причем это воздействие может оказаться более сильным, чем у исходных веществ. Предложена программа для IBM-совместимого компьютера, позволяющая рассчитывать изменение концентрации во времени всех начальных, промежуточных и конечных участвующих в данной модели веществ для закрытой или открытой системы. Подобраны теоретические методы расчета констант скоростей и энергий активации реакций трансформации выбросов.

Природная среда - неотъемлемое условие существования человечества. За последние годы происходит ее быстрое изменение под влиянием роста производства и населения.

Охрана атмосферного воздуха - чрезвычайно важный и сложный аспект проблемы охраны природы и окружающей человека среды. Основными источниками загрязнения воздушного бассейна являются промышленные и энергетические предприятия, двигатели внутреннего сгорания, химические средства защиты растений.

Выброс загрязняющих веществ в окружающую среду - явление сложное. Ни одно вещество, выбрасываемое в биосферу промышленными предприятиями, не остается в месте выброса в неизменном виде. В простейшем случае они переносятся на

значительные расстояния от места выброса, вызывая загрязнение всей биосферы. Чаще всего большинство выбросов представляют высокоактивные с химической и биологической точки зрения вещества, которые претерпевают дальнейшие превращения. Наряду с процессами рассеяния первоначального выброса в окружающей среде начинают протекать многочисленные химические и биологические процессы [1].

Процессы, протекающие в атмосфере, можно разделить на несколько групп:

1) перенос выбросов к зоне осадков при одновременном смешивании с незагрязненными воздушными массами;

2) химические и физические процессы в газовой фазе, приводящие к изменению концентрации первичных соединений и химического состава воздушного потока;

3) поглощение вещества антропогенного происхождения облаками и каплями дождя, их химические реакции в жидкой фазе и последующее выпадение загрязнений на поверхности в виде осадков;

4) сухое выпадение (адсорбция на почве, поглощение растительной массой).

Многие стадии процессов, протекающих в атмосфере, могут быть как необратимыми, так и обратимыми. В последнем случае загрязняющее вещество может претерпевать несколько циклов трансформаций, прежде чем достигнет поверхности.

Основная сложность практически всех протекающих в атмосфере процессов заключается в том, что они связаны с изменчивостью физических условий, в первую очередь метеорологических. На скорость химических процессов в природных условиях оказывают влияние многие факторы: температура, влажность, инсоляция, тип почвы, растительного покрова, геофизические и геохимические свойства местности и так далее [2].

Прогнозирование последствий выбросов возможно при установлении количественной связи между антропогенными источниками и местом выпадения осадков. Для этого необходимо четко представлять процессы химической трансформации веществ и закономерности массопереноса, что представляет очень сложную задачу, так как в газовой и в жидкой фазе протекает множество реакций.

В качестве примера можно привести последствия выброса оксидов азота. Если исходить из того, что в выбросе в первоначальный момент времени находился оксид азота (NO), то с течением времени под воздействием солнечного излучения, находящихся в атмосфере окислителей и катализаторов (кислород, озон, пероксидные радикалы, твердые частицы и так далее) он перейдет в высшие оксиды (чаще всего вещества более токсичные и химически активные), которые при взаимодействии с

влагой воздуха образуют кислоту, что в конечном итоге приведет к повышению кислотности выпадающих осадков. Поглощение вышеуказанных соединений почвой может привести к накоплению в ней нитратов, которые, усваиваясь растениями, могут распространяться дальше по пищевой цепочке. Эта примерная схема может иметь многочисленные ответвления: например, под влиянием солнечного излучения в присутствии в атмосфере летучих органических соединений могут образовываться пероксилацилнитраты, обладающие сильным токсическим и канцерогенным действием.

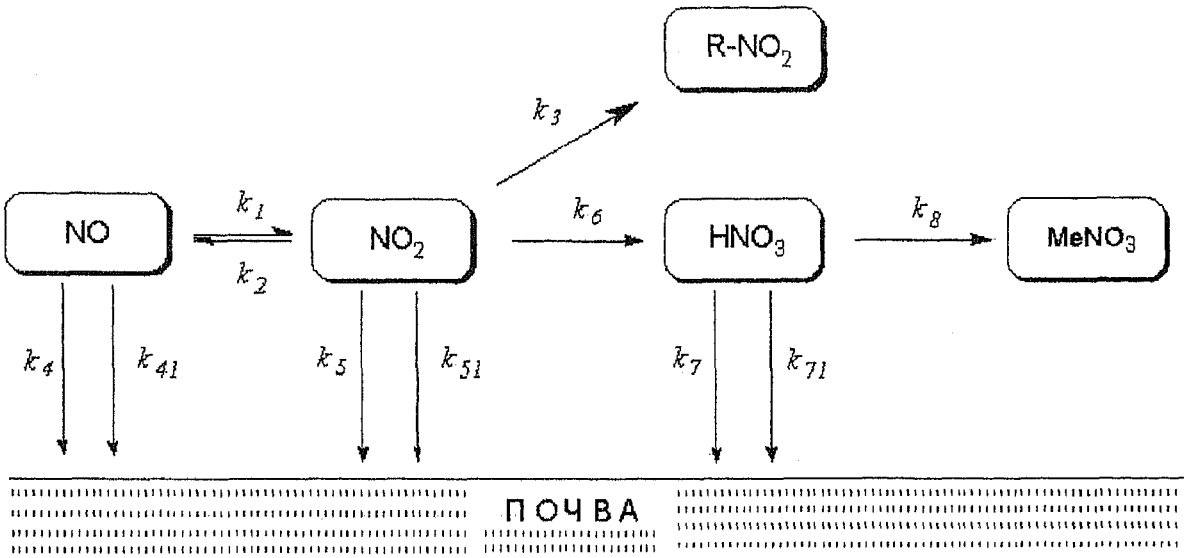


Рис.1 Схема превращения и выведения азотсодержащих соединений. ( $MeNO_3$ - неорганические нитраты, $RNO_2$ - органические нитросоединения, остальные обозначения см. в табл. 1 )

Таблица 1

Кинетические характеристики процессов превращения и выведения азотсодержащих соединений (см. рис. 1)

| N | Процесс | Обозначение | Константа скорости, $час^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | Окисление: $NO \rightarrow NO_2$ | $k_1$ | 0.800 |
| 2 | Фотолиз: $NO_2 \leftarrow NO$ | $k_2$ | 0.010 |
| 3 | Взаимодействие с органикой | $k_3$ | 0.025 |
| 4 | **ВЫМЫВАНИЕ NO В ПОЧВУ** | $k_4$ | 0.010 |
| 5 | Поглощение NO почвой | $k_{41}$ | 0.010 |
| 6 | Вымывание $NO_2$ в почву | $k_5$ | 0.010 |
| 7 | Поглощение $NO_2$ почвой | $k_{51}$ | 0.010 |
| 8 | Окисление: $NO_2 \rightarrow HNO_3$ | $k_6$ | 0.120 |
| 9 | Вымывание $HNO_3$ в почву | $k_7$ | 0.012 |
| 10 | Поглощение $HNO_3$ почвой | $k_{71}$ | 0.020 |
| 11 | Нейтрализация: $HNO_3 \rightarrow MeNO_3$ | $k_8$ | 0.010 |

На основании вышесказанного предлагается блочная модель (рис.1), описывающая процесс превращений химических соединений на примере соединений азота в атмосфере и их выведения на подстилающую поверхность (почву). В качестве промежуточных продуктов рассматриваются высшие оксиды и соответствующие им кислоты. Конечные продукты представлены в виде неорганических нитратов и органических нитросоединений. Каждый блок представляет либо количество соответствующего вещества, либо его концентрацию в том случае, если отсутствует процесс рассеяния вещества в выделенной воздушной массе. В качестве исходных данных в модели используются первоначальная концентрация каждого из оксидов, количество и кислотность осадков, константы скоростей рассматриваемых процессов (химических реакций и процессов выведения веществ из атмосферы). Варьируя значения констант и исходных параметров в зависимости от конкретных условий, можно описать поведение каждого из указанных веществ во времени и сравнить со значением его ПДК. Модель позволяет рассчитать поток азотной кислоты на почву и изменение кислотности выпадающих осадков [3].

Картину превращений химических веществ в атмосфере и их выведения на почву представим в виде следующей блочной модели, в которой константы $k_i$ отражают скорость превращений одного вещества в другое (см. табл.1), а каждый блок - количество соответствующего вещества.

Процессы образования и расходования исходных и промежуточных веществ можно описать с помощью дифференциальных уравнений первого порядка. Тогда для потока уходящего из каждого блока вещества $A_i$ запишем уравнения (точка сверху означает производную по времени $t$):

$$[\dot{A}_i] = -k_i \cdot A_i \tag{1}$$

или в аналитическом виде: $A_i(t) = A_i(0) \cdot \exp(-k_i \cdot t)$.

Для данной схемы можно записать следующую систему дифференциальных уравнений (квадратные скобки означают массовый выброс вещества):

$$[\dot{NO}] = -(k_1 + k_4 + k_{41}) \cdot [NO] + k_2 \cdot [NO_2] \ , \tag{2}$$

$$[\dot{NO_2}] = -(k_2 + k_5 + k_{51} + k_6 + k_3) \cdot [NO_2] + k_1 \cdot [NO] \ , \tag{3}$$

$$[\dot{HNO_3}] = -(k_7 + k_{71} + k_8) \cdot [HNO_3] + k_6 \cdot [NO_2] \ , \tag{4}$$

$$[\dot{MeNO_3}] = k_8 \cdot [HNO_3] \ , \tag{5}$$

$$[\dot{RNO_2}] = k_3 \cdot [NO_2] \ . \tag{6}$$

- В программе для ПЭВМ система уравнений интегрируется методом Рунге-Кутта.

Поток азотной кислоты на поверхность почвы с учетом окисления NO и $NO_2$ на поверхности:

$$P^{HNO_3}(t)=\left[(k_4+k_{41})\cdot n^{NO}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}+(k_5+k_{51})\cdot n^{NO_2}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}+(k_7+k_{71})\cdot n^{HNO_3}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}\right]\cdot m_0^N,$$

где $M^N$ и $M^{HNO_3}$ - относительные молекулярные массы азота и азотной кислоты, $m_0^N$ - начальное содержание азота в выбросе, $n^{NO}(t)$, $n^{NO_2}(t)$, $n^{HNO_3}(t)$ - доля азота на время t в виде соответствующих соединений.

Чтобы рассчитать изменение pH осадков, надо учитывать только поток соединений, образующих азотную кислоту:

$$P^{HNO_3}(t)=\left[k_4\cdot n^{NO}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}+k_5\cdot n^{NO_2}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}+k_7\cdot n^{HNO_3}(t)\frac{M^{HNO_3}}{M^N}\right]\cdot m_0^N.$$

Если за год на 1 $м^2$ почвы выпадает W литров осадков, тогда изменение концентрации азотной кислоты и соответственно концентрации ионов водорода в осадках (pH осадков) во времени будет описываться уравнениями:

$$C_{HNO_3}(t)=\frac{P_{oc}^{HNO_3}(t)}{W},\qquad C_{H^+(HNO_3)}(t)=\frac{P_{oc}^{HNO_3}(t)\cdot M^H}{W\cdot M^{HNO_3}},$$

где $M^H$ и $M^{HNO_3}$- относительные атомная и молекулярная массы водорода и азотной кислоты соответственно.

Общая концентрация ионов водорода складывается из концентраций, обусловленных азотной кислотой ($C_{(H^+)HNO_3}$) и природным вкладом ($C_{фон}$):

$$C_{H^+}(t)=C_{(H^+)HNO_3}+C_{фон},\qquad pH(t)=-\lg(C_{H^+}(t)).$$

Поскольку природная среда представляет открытую систему, то необходимо учитывать скорости поступления и вывода вещества для каждой стадии. Поэтому в уравнения ( 1 - 6 ) вводятся поправки:

$$[\dot{A}_i]=-k_i\cdot[A_i]+\frac{n[A_i]}{V}-\frac{u[A_i]}{V},\tag{7}$$

$$[\dot{NO}]=-(k_1+k_4+k_{41})\cdot[NO]+k_2\cdot[NO_2]+\frac{n[NO]}{V}-\frac{u[NO]}{V},\tag{8}$$

$$[\dot{NO}_2]=-(k_2+k_5+k_{51}+k_6+k_3)\cdot[NO_2]+k_1\cdot[NO]+\frac{n[NO_2]}{V}-\frac{u[NO_2]}{V},\tag{9}$$

$$[\dot{HNO}_3]=-(k_7+k_{71}+k_8)\cdot[HNO_3]+k_6\cdot[NO_2]+\frac{n[HNO_3]}{V}-\frac{u[HNO_3]}{V},\tag{10}$$

$$[\dot{MeNO}_3]=k_8\cdot[HNO_3]+\frac{n[MeNO_3]}{V}-\frac{u[MeNO_3]}{V},\tag{11}$$

$$[\dot{RNO}_2]=k_3\cdot[NO_2]+\frac{n[RNO_2]}{V}-\frac{u[RNO_2]}{V},\tag{12}$$

где $n[A_i]$, $u[A_i]$ - число молей реагента, поступающего в систему объемом V в единицу времени и выводимого из нее.

Так как в открытой системе производная от концентрации по времени равна нулю, то, приравняв правые части уравнений (7-12) к нулю и решив их относительно концентраций соответствующих веществ ($NO$, $NO_2$, $HNO_3$, $MeNO_3$), можно рассчитать стационарные концентрации:

$$-k_i \cdot [A_i] + \frac{n[A_i]}{V} - \frac{u[A_i]}{V} = 0, \tag{13}$$

$$-(k_1 + k_4 + k_{41}) \cdot [NO] + k_2 \cdot [NO_2] + \frac{n[NO]}{V} - \frac{u[NO]}{V} = 0, \tag{14}$$

$$-(k_2 + k_5 + k_{51} + k_6 + k_3) \cdot [NO_2] + k_1 \cdot [NO] + \frac{n[NO_2]}{V} - \frac{u[NO_2]}{V} = 0, \tag{15}$$

$$-(k_7 + k_{71} + k_8) \cdot [HNO_3] + k_6 \cdot [NO_2] + \frac{n[HNO_3]}{V} - \frac{u[HNO_3]}{V} = 0, \tag{16}$$

$$k_8 \cdot [HNO_3] + \frac{n[MeNO_3]}{V} - \frac{u[MeNO_3]}{V} = 0, \tag{17}$$

$$k_3 \cdot [NO_2] + \frac{n[RNO_2]}{V} - \frac{u[RNO_2]}{V} = 0. \tag{18}$$

Полученная модель позволяет рассчитать изменение с течением времени концентрации исходного выброса, промежуточных и конечных веществ, а также стационарные концентрации.

С учетом вышесказанного разработана программа для IBM-совместимого компьютера, позволяющая рассчитывать изменение концентрации во времени всех участвующих в данной модели веществ для закрытой или открытой системы. В качестве входных параметров используются: концентрация выброса, количество осадков, pH атмосферных осадков, константы скоростей соответствующих процессов, объем системы, температура.

Выводимая информация для удобства восприятия представлена в графическом виде и показывает изменение концентрации первоначального выброса, промежуточных и конечных соединений во времени. При необходимости можно рассчитать поток азотной кислоты на поверхность и изменение кислотности выпадающих осадков. На рис. 2,3 приведены примеры расчета.

Все параметры модели постоянны. В реальных условиях скорость тех или иных процессов меняется во времени. В частности, меняется скорость реакций при изменении интенсивности солнечной радиации и температуры, имеется суточный ход скорости поглощения, скорость вымывания зависит от интенсивности осадков,

снижается скорость реакций в процессе переноса и др. Следовательно, данную модель можно использовать только для грубой оценки происходящих процессов с определенными постоянными параметрами.

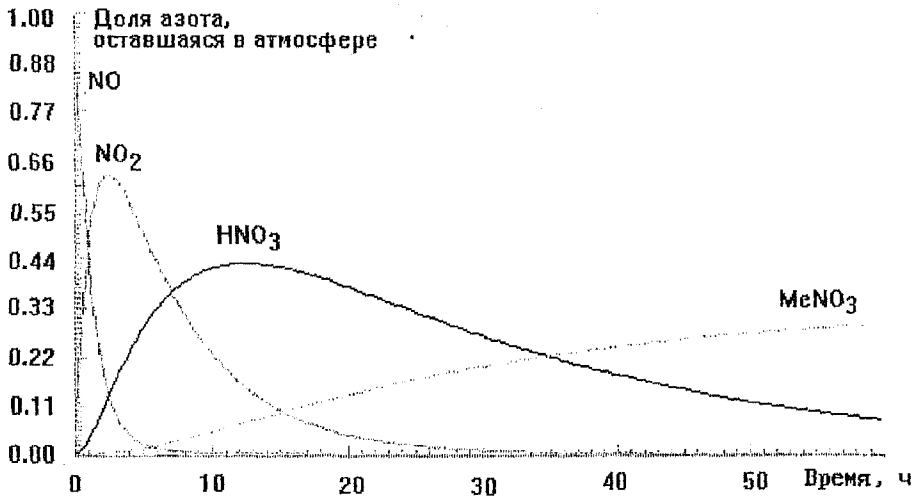


Рис. 2. Изменение во времени соотношения концентраций между различными соединениями азота. Условия расчета: годовой объем осадков - 600 мм, pH дождевой воды - 5.6, скорость ветра - 1.0 км/ч , скорость подачи NO - 0.0162 $м^3$/ч, объем системы - $2.7 \cdot 10^7$ $м^3$.

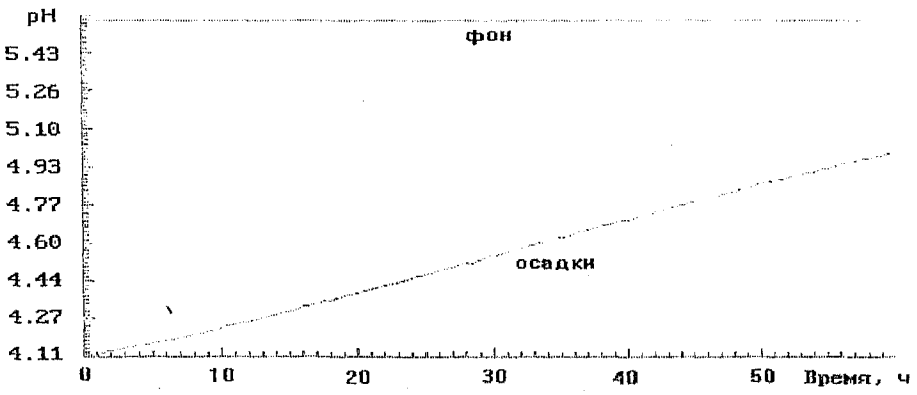


Рис. 3. Изменение во времени кислотности осадков. Условия расчета: годовой объем осадков - 600 мм, pH дождевой воды - 5.6, скорость ветра - 1.0 км/ч, скорость подачи NO - 0.0162 $м^3$/ч, объем системы $2.7 \cdot 10^7$ $м^3$.

Процессы превращений других антропогенных выбросов в атмосферу (соединения серы, углерода, токсичных органических веществ, взвешенных твердых частиц) и их выведения на подстилающую поверхность можно подобным образом описать с помощью дифференциальных уравнений, смоделировать и с помощью разработанной программы рассчитать изменение во времени всех участвующих

начальных, промежуточных и конечных веществ, а также их стационарных концентраций. Однако проблема заключается в том, что не известны численные значения констант равновесия и констант скоростей протекающих реакций.

Непосредственное определение численных значений этих констант связано со значительными экспериментальными трудностями. В настоящее время ведутся широкие поиски по созданию сравнительно простых методов определения величин этих констант, исходя из физических свойств реагирующих веществ и продуктов реакций [4].

Вычисление скоростей химических реакций на основе элементарных свойств вещества, то есть на основе только таких данных о реагирующих молекулах, как их конфигурация, размеры, межатомные силы и так далее, разработал Г. Эйринг. Им создана теория, получившая название теории абсолютных скоростей реакций, которая позволила значительно продвинуться в решении указанной задачи.

Если обозначить через K удельную скорость реакции, то скорость реакции A+B=C+D выражается уравнением:

$$\text{скорость реакции} = K \cdot C_A \cdot C_B \ .$$

Учитывая, что

$$\text{скорость реакции} = C_{\#} \cdot \frac{kT}{h}, \qquad (19)$$

где $C_{\#}$ - концентрация активированного комплекса, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка,

получим:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot \frac{C_{\#}}{C_A \cdot C_B} = \frac{kT}{h} \cdot K^{\#}, \qquad (20)$$

где $K^{\#}$ - константа равновесия между реагирующими веществами и активированным комплексом $A + B + ... \leftrightarrow M^{\#}$.

При этом принято, что система является идеальной, так что вместо активностей можно пользоваться концентрациями. Константа $K^{\#}$ вполне аналогична обычной константе равновесия и, следовательно, может быть связана при помощи известных термодинамических соотношений с величинами $\Delta F^o$, $\Delta H^o$ и $\Delta S^o$, представляющими собой соответственно стандартные изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии при образовании активированного комплекса из реагирующих веществ. Пользуясь этими функциями, уравнение (20) можно записать следующим образом:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot \exp^{\frac{-\Delta F^o}{RT}} = \frac{kT}{h} \cdot \exp^{\frac{-\Delta H^o}{RT}} \cdot \exp^{\frac{\Delta S^o}{R}} . \qquad (21,22)$$

Следует отметить, что согласно требованиям термодинамики изменения свободной энергии $\Delta F^o$, энтальпии $\Delta H^o$ и энтропии $\Delta S^o$ активации относятся к стандартным состояниям реагирующих веществ и активированного комплекса.

С точки зрения теории скоростей реакции, фактором, определяющим скорость реакции, является не теплота активации, а свободная энергия активации, и поэтому для определения удельной скорости следует применять уравнения (21) и (22).

Для практических целей желательно написать уравнение (22) в форме, содержащей вместо $\Delta H^o$ экспериментальную энергию активации. Однако прежде чем произвести эту замену, необходимо выбрать единицы для выражения удельной скорости реакции, так как это определяет стационарное состояние.

Если в качестве единиц выбрать единицы давления (атмосферы), то уравнение (20) может быть представлено в следующей логарифмической форме:

$$\ln K_p = \ln\frac{k}{h} + \ln T + \ln K_p^{\#}. \qquad (23)$$

Дифференцируя это уравнение по температуре, получим:

$$\frac{E_e}{RT^2} = \frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_p^{\#}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\#}}{RT^2}, \qquad (24)$$

откуда

$$E_e = RT + \Delta H^o, \qquad (25)$$

где $E_e$ - экспериментальная энергия активации.

Если удельная скорость реакции K выражена в единицах концентрации, то соответствующее уравнение для экспериментальной энергии активации $E_e$ выразится следующим образом:

$$\frac{E_e}{RT^2} = \frac{d\ln K}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_c^{\#}}{dT}, \qquad (26)$$

откуда

$$E_e = RT + \Delta E^{\#} = RT + \Delta H^0 - p\Delta V. \qquad (27)$$

Здесь $\Delta E^{\#}$ означает увеличение внутренней энергии в процессе активации, которое равно $\Delta H^0 - p\Delta V$, где $\Delta V$ - соответствующее увеличение объема.

Так как стандартное состояние теперь соответствует концентрации, равной единице, то уравнение (22) принимает форму:

$$K = \frac{kT}{h}\cdot\exp^{\frac{-\Delta H^0}{RT}}\cdot\exp^{\frac{\Delta S_c^0}{R}}. \qquad (28)$$

Подставляя в это выражение значение $\Delta H^0$ из уравнения (27), получим:

$$K = \frac{kT}{h}\cdot\exp^{\frac{-(E_e - RT + p\Delta V)}{RT}}\cdot\exp^{\frac{\Delta S_c^0}{R}}. \qquad (29)$$

Для реакции, протекающей в газовой фазе, $p\Delta V$ можно принять равным $\Delta n^{\#}RT$, где $\Delta n^{\#}$ - увеличение числа молекул при образовании активированного комплекса из реагирующих молекул. Таким образом уравнение (29) может быть переписано:

$$K = \exp^{-(n^{\#}-1)} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \exp^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} . \qquad (30)$$

Так как величина $\Delta S_c^{\#}$, отнесенная к концентрации, равной единице, как к стандартному состоянию, не вполне удобна для выражения изменения энтропии в газовых реакциях, то целесообразно для этого случая заменить ее величиной $\Delta S_p^0$. При помощи термодинамики можно показать, что для идеальной газовой системы

$$\Delta S_c = \Delta S_p - \Delta n \cdot R \cdot \ln RT, \qquad (31)$$

и, следовательно, в этом частном случае,

$$\exp^{\frac{\Delta S_c^0}{R}} = \exp^{\frac{\Delta S_p^0}{R}} \cdot (RT)^{-\Delta n^{\#}}, \qquad (32)$$

так что уравнение (30) принимает вид:

$$K = \exp^{-(n^{\#}-1)} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \exp^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot (RT)^{-n^{\#}} . \qquad (33)$$

Если в уравнение реакции входит $\lambda$ молекул реагирующих веществ, то есть если реакция $\lambda$-порядка и активированный комплекс образован из всех этих молекул, то $\Delta n^{\#} = -\lambda + 1$, и, следовательно, уравнение (33) может быть записано так:

$$K = \exp^{\lambda} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \exp^{\frac{\Delta S_p^0}{R}} \cdot (RT)^{\lambda-1} .$$

Энергия активации, полученная непосредственно из поверхностей потенциальной энергии, представляет собой так называемую классическую энергию активации [5].

Лондон вывел приближенное уравнение, определяющее потенциальную энергию E как функцию межатомных расстояний, оно имеет вид:

$$E = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} \left[ (\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

где A, B, C - энергия кулоновского взаимодействия электронов соответственно атомов X и Y, Y и Z, Z и X. $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ - энергия резонансов или обмена. Эти все величины зависят от расстояния между атомами.

Главным фактором, определяющим степень опасности попадания вещества в природную среду, является скорость его разрушения на более простые метаболиты. Поэтому необходимо знать пути использования основных положений химической

кинетики для оценки скоростей метаболических превращений. В идеальном случае было бы желательно уметь рассчитывать или предсказывать скорость разрушения вещества, основываясь на данных по его структуре и свойствам системы, в которой оно реагирует. Однако наше понимание этих процессов не достигло достаточно высокого уровня и зависит от их экспериментального изучения.

Традиционно кинетические исследования обычно включают изучение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На основе анализа этих данных можно установить закон, позволяющий рассчитать скорость реакции, исходя из начальных концентраций отдельных реагентов. Далее путем постулирования механизма реакции пытаются интерпретировать закон скоростей. При рассмотрении поведения загрязнителей в окружающей среде главным является установление скорости разрушения данного вещества и предсказания характера зависимости этой скорости от его концентрации и других параметров окружающей среды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. -М.: Гидрометеоиздат, 1984 - 650 с.
2. Зайков Г.Е., Маслов С.А., Губайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. - М.: Химия, 1991 - 140 с.
3. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман Л.Я. Кислотные дожди. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983 -206 с.
4. Бенсон С. Термохимическая кинетика. - М.: Мир, 1971.
5. Глесстон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. - М.: Госуд. изд-во иностр. лит-ры, 1948.