

区域酸沉降模式*

贾新媛

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

提 要

本文提出一个区域的欧拉酸雨模式, 包括了大气中污染物质的输送、扩散、非线性化学转化和干湿沉降等物理和化学过程。气相化学反应有 18 种化学物质, 包含了二氧化硫气相氧化的主要化学方程。液相氧化反应包含了 H_2O_2 、 O_3 及催化剂对二氧化硫的氧化过程。水平方向有 35×35 个网格点, 垂直方向分 15 层。选用了四川、贵州地区 1988 年的 8 次降水过程对模式作了检验, 结果证明模式能较好地模拟这个地区的二氧化硫、硫酸根及降水 pH 的分布状况。

关键词: 酸沉降; 大气物理和化学过程; 数值模拟。

一、引 言

大气中的酸性物质以干或湿的形式降落在土壤、水体(河、湖)、森林及植物表面, 引起了生态环境系统的破坏, 使酸沉降问题成了当前一个重要的环境问题, 欧洲和北美已在这方面做了不少的研究工作。近几年来, 在我国的西南、两广和上海等地也出现了酸雨污染, 引起我国政府和科学工作者的重视, 并且已开展了多方面的研究工作。

在大气中形成酸的前体物是硫和氮的氧化物及某些有机成分, 这些物质有很大一部分是由于人类的活动造成的。因此, 为了达到减轻酸雨污染的目的, 首先要研究排放的污染物与酸雨形成的关系。通过野外观测可以了解当前环境被污染的状况, 建立较为完整的数学模式可以分析各种条件的变化, 尤其是排放源的改变或布局的调整引起环境的改善或恶化, 了解各种物理或化学现象的相互影响及其对形成酸雨的相对重要性, 从而确定最优的防治措施。

在 1984—1985 年, 我们曾用拉格朗日烟团模式第一次模拟计算了重庆市及四川盆地的酸雨分布, 对那里的酸雨污染状况有了初步的认识^[1, 2]。在我们所用的模式中把复杂的化学反应作了较为简单的参数化处理, 因此在描述酸雨问题时受到了一定的限制。现在已有许多人用三维欧拉模式来研究酸沉降问题, 如美国 NCAR 的模式 (RADM) 已用来做了不少的研究工作, 并成功地用于美国东北部和加拿大东南部^[3]。RADM 包括了比较全的大气物理和化学过程, 并且利用了气象模式给出所需的气象资料, 比利用常规气象观测资料有更大的优越性。RADM 的网格距比较大, 尤其在垂直方向(第一层 80m), 更适合于比较大的区域范围。在本文的模式中包括了污染物的排放、输送、扩

1991 年 4 月 12 日收到, 1992 年 5 月 7 日收到再改稿。

* 本文属国家“七五”科技攻关项目“75-58-05-01-02”子专题内容。

散及干湿沉降等过程。模式在垂直方向分的层次比较细,尤其在近地面层(110m以下共6层),对较小的区域范围比较适用。由台站的常规气象观测资料用这个模式对四川、贵州地区的酸雨问题作了模拟计算,并对未来的趋势进行预测。

二、模式概况

本文所描述的是区域尺度的三维欧拉模式,计算的水平和垂直范围可由实际问题的需要及计算机的性能来定。模式要求的输入资料包括污染源的排放清单,地面各网格点的海拔高度,气象台站的观测资料(如风向、风速、温度、气压、云量、露点及降水量等),包括地面站和高空站。

1. 大气扩散方程

控制大气中污染物的行为的大气扩散方程为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} c_i) = \nabla \cdot K \cdot \nabla c_i + R_i + S_i, \quad (1)$$

其中 c_i 是第 i 种气相物质的浓度, $\vec{v}$ 是风速向量, K 是涡旋扩散率, S_i 是源项, R_i 是化学转化项。为了用于非均匀的复杂地形,取一无量纲地形订正因子为

$$\sigma = \frac{z - h(x, y)}{H(x, y, t) - h(x, y)}, \quad (2)$$

其中 z 是高度, $h(x, y)$ 是地形的高度, $H(x, y, t)$ 是模式的顶。在这一无量纲坐标系中做坐标变换后,扩散方程变为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (\Delta H c_i)}{\partial t} + \frac{\partial (u \Delta H c_i)}{\partial x} + \frac{\partial (v \Delta H c_i)}{\partial y} + \frac{\partial (W c_i)}{\partial \sigma} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} (K_x \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_y \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{K_z}{\Delta H} \frac{\partial c_i}{\partial \sigma} \right) + \\ & R_i \Delta H + S_i \Delta H, \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$\Delta H = H(x, y, t) - h(x, y),$$

$$W = w - u \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\sigma \partial \Delta H}{\partial x} \right) - v \left(\frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\sigma \partial \Delta H}{\partial y} \right) - \frac{\sigma \partial \Delta H}{\partial t} \quad (4)$$

K_x, K_y, K_z 分别为三个方向的扩散率。在(3)式中忽略了部分的 $\partial h / \partial x, \partial h / \partial y$ 项。

2. 数值计算方法及边条件处理

在做模拟计算时,模拟范围取作 $700 \times 700 \text{ km}^2$, 水平网格距 $\Delta x = \Delta y = 20 \text{ km}$ 。垂直方向从地面到 3 km , 共分 15 层, 分别为 $\sigma = 0.00032, 0.0013, 0.0034 \cdots 0.5, 0.7, 1$ 。对方程(3)做数值积分时,先在 x 方向作一维积分,把计算结果作为初值又对 y 方向积分,然后再在 z 方向积分。积分的时间步长为 $\Delta t = 300 \text{ s}$ 。对离散化的差分方程使用

Crank - Nicholson 方法及二阶中心差分做数值积分, 具体计算方法参见文献 [4].

化学反应项的计算是根据化学反应方程式进行的, 具体方法在化学反应部分里介绍. 将模式边界取在离源足够远的地方时, 计算的边条件为

$$x \text{ 方向} \quad K_x \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \quad (x=0, x=x_{\max}) \quad (5)$$

$$y \text{ 方向} \quad K_y \Delta H \frac{\partial c_i}{\partial y} = 0, \quad (y=0, y=y_{\max}) \quad (6)$$

$$z \text{ 方向} \quad \frac{K_z}{\Delta H} \frac{\partial c_i}{\partial \sigma} = v_g^i c_i, \quad (\sigma=0.00032) \quad (7)$$

$$\frac{K_z}{\Delta H} \frac{\partial c_i}{\partial \sigma} = 0, \quad (\sigma=1)$$

其中 v_g^i 是第 i 种物质的干沉降速度. 按照定义

$$v_g = F/c(g),$$

其中 F 是物质的垂直通量, $c(g)$ 是地面的物质浓度

$$F = K_z \partial c / \partial z,$$

K_z 是垂直涡旋扩散率, 可由气象资料及地面粗糙度计算.

大气稳定度分类是根据 Pasquill 的分类方法, 按照太阳辐射强度、云量和风速分成稳定、中性和不稳定三类. 对不同的大气稳定度, 大气扩散参数表示为

$$\text{不稳定} \quad K_z = \frac{ku_* z}{1 + 4.7z/L} (1 - 4/L) \left(\frac{H-z}{H} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

$$\text{中性} \quad K_z = ku_* z \left(\frac{H-z}{H} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

$$\text{稳定} \quad K_z = \frac{ku_* z}{(1 - 16z/L)^{-1/2}} (1 - 1/L) \left(\frac{H-z}{H} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

其中 k 为卡曼常数, z 是计算高度, u_* 是摩擦速度, L 是 Monin - Obukhov 长度, H 是混合层高度. 对于不同的稳定度类, u_* 的计算式为

$$\text{不稳定} \quad u_* = ku_{zw} \left\{ \ln \left[\frac{p-1}{p+1} \right] + 2 \cdot \operatorname{arctg} p - \ln \left[\frac{r-1}{r+1} \right] + 2 \cdot \operatorname{arctg} p \right\}, \quad (11)$$

其中

$$p = (1 - 15zw/L)^{1/4}, \quad (12)$$

$$\text{中性} \quad u_* = ku_{zw} / \ln(zw/z_0),$$

$$\text{稳定} \quad u_* = ku_{zw} / \left[\ln(zw/z_0) + \frac{4.7}{L} (zw - z_0) \right]. \quad (13)$$

计算时 zw 取 10m, u_{zw} 为 10m 的风速. z_0 是地面粗糙度, 对不同类型地表特征有不同的值. L 用 Pasquill 和 Smith 给出的值. 水平扩散参数取作 $k_x = k_y = Ak_z$, 对不同稳定度取不同 A 值.

三、二氧化硫的氧化过程

大气中的二氧化硫和氮氧化物可以经过不同的途径生成硫酸和硝酸, 由于在我国酸雨严重地区主要的酸成分是硫酸, 所以在模式计算时主要研究硫酸的形成。

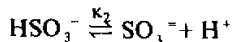
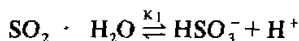
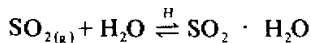
1. 气相化学反应

气相的二氧化硫在大气中可与 O_3 及某些不稳定成分如 OH , HO_2 , CH_3O_2 , NO_3 以及 $O(^1P)$ 等发生化学反应, 但许多证据表明, 最快的、对形成硫酸气溶胶最有效的气相过程是二氧化硫与 OH 的反应^[5]。Carmichael 利用了 Kocmond 和 Yang 在城市和乡村各种条件下所做的 NO_x —air— SO_2 — H_2O 系统的烟雾箱模拟实验^[6]。Carmichael 通过对这个详细的模拟实验中各个反应的反应率做了计算, 根据计算结果提出了一个简化的模式, 这个简化模式包括了原模式中重要的化学反应, 经过比较, 简化模式计算值与 Kocmond 和 Yang 的实验资料非常一致, 相关系数达 0.90, 但计算时间却大大减少^[6]。在本文的模式中采用了这个简化的气相化学反应模式。在计算时先给出空气中 NO , NO_2 , CO 和 H_2O 的浓度值, 并假设 H_2O_2 , HO_2 , OH 及 O_3 为准稳定态, 即这些物质的生成量与它们的消耗量相等, 可由文献 [6] 中表 2 所列的化学反应方程式根据化学反应平衡理论推导出这几种物质的表达式, 为了简化, 文中不作推导。给出初值以后, 可以算出这些物质的浓度, 同时由 $d[SO_2]/dt$ 的表达式可以算出 SO_2 的浓度。由于在 OH 和 HO_2 的表达式中要用到 SO_2 的值, 计算时只能取前一时间步的 SO_2 浓度值, 所以在算出新的 SO_2 浓度值后, 在同一时间步内, 要做两次迭代计算, 然后再进行下一步。这些物质之间的化学反应方程式及反应率常数可见文献 [6] 中的表 2。计算化学反应的时间步长应该是变化的, 由于实用的目的不同, 可取不同的时间步长, 本文计算时取 1s, 可以取得更短些。时间步长对大气中污染物浓度的影响可以做进一步的研究工作。

2. 二氧化硫的液相氧化

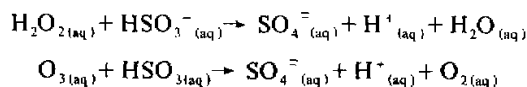
在大气中以气溶胶、云、雾和雨的形式存在的液态水可以使二氧化硫发生液相氧化。气相氧化过程进行比较缓慢, 而液相氧化过程是比较快的。当然, 气相过程和液相过程对二氧化硫氧化率的贡献大小是与太阳强度、氧化物浓度、空气的相对湿度及云、雾的存在与否等都有一定的关系。

二氧化硫溶解在水里, 建立了下面的平衡关系:



其中 Henry 率常数 $H = 1.22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{pa}^{-1}$, 一、二级电离常数 k_1 和 k_2 分别为 $1.32 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 和 $6.42 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 。所以液相二氧化硫实际上含有三种化学物质 ($SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^- 和 SO_3^{2-}), 统称 $S(1v)$ 。各种成分的多少取决于溶液的酸性。在

可以氧化 S(IV) 的各种因子中, 起主要作用的是 H_2O_2 和 O_3 , 某些催化剂的作用也是比较重要的. H_2O_2 和 O_3 对 S(IV) 氧化的所有反应表示为



Martin 和 Damachen 总结了对 H_2O_2 的反应多次实验的反应率资料并导出了适合的反应率方程为

$$\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{8 \times 10^4 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}]}{0.1 + [\text{H}^+_{(\text{aq})}]} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

这个表示式对用在大气气溶胶和云中通常的 pH 值范围是适合的^[7].

由对 O_3 的反应式可以得到

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = K_{\text{O}_3} K_{\text{H}_{\text{O}_3}} P_{\text{O}_3} [\text{HSO}_3^-]$$

其中 $K_{\text{O}_3} = 1.793 \times 10^4 [\text{H}^+]^{-0.4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$K_{\text{H}_{\text{O}_3}} = 2.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{pa}^{-1}$

由上述二氧化硫的溶解过程可以得到

$$[\text{HSO}_3^-] = A / [\text{H}^+]$$

其中 $A = K_{\text{SO}_2} K_{\text{H}_{\text{SO}_2}} P_{\text{SO}_2}$.

在无催化剂的条件下, 氧对二氧化硫溶液的氧化过程是很缓慢的, 但是在有催化剂存在时, 某些催化剂如铁和锰的离子的氧化作用也是重要的, 尤其是在城市的高催化剂和高湿度区. 在本文的模式中, 计算时采用了在文献[5]中引用的 Hegg 和 Hebbs 总结的二氧化硫液相催化氧化的表示式, 即

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = K_m [\text{M}^+] [\text{H}^+] [\text{SO}_3^-]$$

其中 $[\text{M}^+]$ 是催化剂的浓度, $K_m = 2 \times 10^8 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. 氢离子的浓度是通过溶液的电中性式计算的.

由于在大气中各种物质之间复杂的化学反应, 对 $[\text{S(IV)}]$ 的某些氧化剂又是在气相反应中的生成物. 所以在大气中二氧化硫的气相氧化过程与液相氧化过程并不是相互独立的.

四、降水冲刷过程

降水冲刷过程对空气中污染物的清除是一个很重要的过程. 在本文的计算中采用了 Scott-Dana 导出的清除系数公式对二氧化硫和硫酸根的冲刷作了计算^[8], 按定义

$$d[\text{SO}_2] / dt = -\lambda [\text{SO}_2]$$

其中 λ 为清除系数. 对二氧化硫和硫酸根, 由 Scott-Dana 的清除系数表达式为

$$\lambda_{\text{SO}_2 / \text{雨}} = 100 \beta J (z - z_0)^{-1}$$

$$\lambda_{\text{SO}_2} = 460 J^{-0.73} (z - z_0)^{-1}$$

其中 J 是降水强度 (mmh^{-1}), $z - z_0$ 是地面和雨形成区顶的高度之间的距离 (m), 根据 Scott - Dana 给出的一般表示式为

$$z - z_0 = 300 + 744 J^{0.105}$$

β 是气相二氧化硫浓度与地面雨滴中平衡时的二氧化硫浓度之比, 可由 Henry 定律得到.

五、气 象 场

模式计算所需的气象资料是由气象台站的常规观测资料提供的. 由于计算时要求每个网格点的气象资料, 所以必须利用已知测站的资料作内插. 本文所用的内插方法是按测站与所求的网格点之间的距离的反平方作加权平均, 内插到各个网格点, 得

$$u_j = \sum_{i=1}^N u_i / r_{ij}^2 / \sum 1 / r_{ij}^2,$$

$$v_j = \sum_{i=1}^N v_i / r_{ij}^2 / \sum 1 / r_{ij}^2,$$

其中 u_i 和 v_i 是第 i 个测站的风速分量, N 是测站数, r_{ij} 是第 i 个测站与第 j 个网格点之间的距离, u_j 和 v_j 是经内插后第 j 个网格点的风速分量. 为得到 24 小时的气象资料, 在时间上作了线性内插. 垂直速度是用二阶有限差分方法通过数值积分连续方程得到的. 由于观测的风速资料一般不满足连续方程, 所以应根据气压资料作相应的调整.

云的存在对大气中化学物质的浓度分布起着重要的作用. 由于云上、云下及云内空气的垂直混合可改变这些物质的垂直分布, 云对太阳辐射的吸收和散射可改变这些物质的化学反应. 云及形成的水滴、冰晶等可引起这些物质的液相化学反应. 因此, 云过程对研究酸雨问题是非常重要的. 在做模式计算和研究时, 可以引用详细的云模式, 包括云、降水的形成、时空变化、范围及微物理和化学过程等, 也可用比较简单的各种参数化的模式. 在 RADM 中引用了较为详细的模式和参数化模拟云场特征及云的各种影响作用. 但如文献 [3] 指出的, 这个云模式仍是初步的, 并且也不容易验证, 为发展和验证云模式, 需要做进一步的研究.

本文对云过程的处理作了比较大的简化, 云量由台站观测资料作内插计算得到, 云底高度按凝结高度公式由露点值计算出, 云层厚度取作 1km . 云中的含水量按照 scott 给出的参数化公式由降水率计算^[9], 则

$$\overline{m} = (1/ct)(3.12 + 0.88 \ln R),$$

其中 $\overline{m}$ 是垂直平均云水含量 (g/m^3), R 是降水率 (mm/n), 根据 scott 的分析计算 $ct \approx 2$. 由于模拟计算的 8 次过程都是降水过程, 所以大多数时间都有降水资料. 在没有降水资料的时段, 云水含量取作 $1.0\text{g}/\text{m}^3$.

由于云对太阳辐射的影响作用, 从而改变了物质的光解率. 在模式计算时采用了 kaiser 和 Hill 的经验订正公式对光通量作了订正^[10], 并且考虑了云的反射对云层上面光通量的影响, 对云的散射作用没有考虑.

本文利用气象台站的常规观测资料来模拟云过程,因此云模式比较粗,没有包括云的微物理过程,对云中的液相化学反应会有影响,从而影响化学物质的浓度的精确性。在进一步的研究中,有必要引入比较详细的云模式。

六、模拟计算结果

为了对模式做验证,选用了1988年四川、贵州地区的8次降水过程作了模拟计算。

这8次资料分别是1月7日、15日、4月6日、11日、7月2日、16日和10月10日、14日。因为这几天在这个范围内大部分地区都有降水,所以选这8天的资料。污染源包括高架源和地面源两种,高架源主要是大型发电厂,地面源是按各地区的年燃煤量统计计算的。图1是污染源分布的示意图。

图2是计算的平均地面二氧化硫浓度分布,可以看出,地面二氧化硫的高浓度区主要集中在大中城市,尤其以重庆、宜宾、贵阳和遵义等城市最高,中心值都在 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以上。把8次计算的平均值与台站实测的年平均值做比较,两者比较一致。例如,重庆、成都、南充、万县四个地区平均二氧化硫浓度比为0.78:1

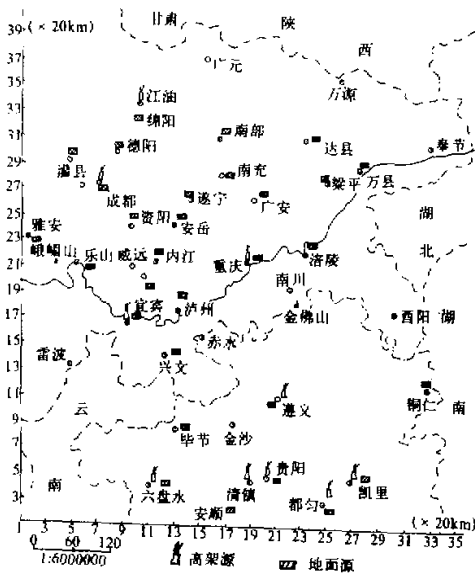


图1 二氧化硫排放源分布示意图

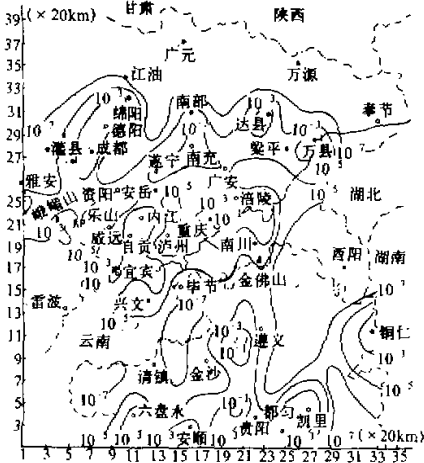


图2 地面平均二氧化硫浓度分布

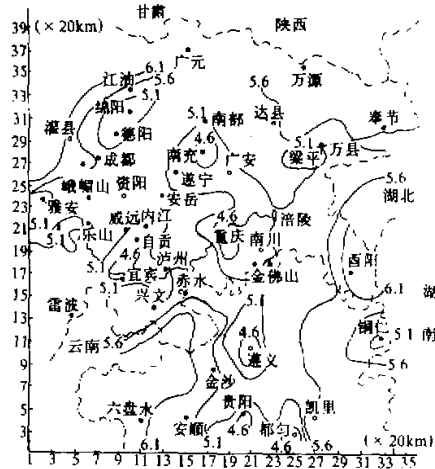


图3 计算的平均pH值分布图

(当然由于源强调查不全, 并计算值为网格平均值, 所以计算值略小于实测值)。同时计算结果还说明, 1月和4月(各两日)的二氧化硫浓度比较高, 7月的二氧化硫浓度最低。例如重庆7月份两日的平均浓度值为1月份的0.76, 贵阳为0.71, 其他城市也类似。这与实际情况相一致。实测浓度值重庆夏季为冬季的0.80, 贵阳夏季为冬季的0.65。

计算出的地面空气中硫酸根的浓度分布说明, 硫酸根的高值区也正是二氧化硫的高浓度区, 两者的分布趋势是一致的。

图3是8次计算的平均pH值。可以看出, 四川盆地和贵州北部雨水的酸度都比较高, 几个pH的低值中心都在4.6等值线以内。同时也可以看出pH的低值中心也在二氧化硫的高浓度区。所以酸雨的形成是与二氧化硫的存在有直接的关系。

七、结 论

本文提出的酸沉降模式能够模拟计算区域尺度大气中二氧化硫等物质的输送、扩散、迁移、转化等过程及酸雨的形成和分布情况。模式计算的一般结果与实际资料比较, 一致性比较好。同时, 本模式也可用来预报由于污染源的调整或布局的变化引起的酸雨变化趋势。引入较为详细的云雨模式可做进一步的研究工作。

参 考 文 献

- [1] Jia Xinyuan, Lei Xiaoen and Deng Yuzhen, 1990, A numerical simulation of the distribution of acid rain in the Sichuan area of China, *proceedings of the International Conference of Global and Regional Environmental Atmospheric Chemistry*, Beijing China, May 3 — 10, 1989, 669.
- [2] Lei Xiaoen, Jia Xinyuan, et al., 1987, A numerical simulation of the distribution of acid precipitation in Chongqing area of China. *Advances in Atmospheric Sciences*, 4(3), 313 — 322.
- [3] Chang, J. S., R. A. Brost, L. S. A. Lsaksen, S. Maronich, et al., 1987, A three-dimentional eulerian acid deposition model physical concepts and formulation. *Journal of Geophysical Research*, 92(12), 14681 — 14699.
- [4] 贾新媛, 1990, 三维扩散方程的数值计算及参数影响分析, 中距离潮流扩散特征的数值研究及污染模式, 中国科学院大气物理研究所集刊, 第14号, 科学出版社, 59 — 70.
- [5] Finiayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts, Jr., 1986, *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Awiley-interscience publication, John Wiley & Sons, 1098pp.
- [6] Carmichael, G. R. and L. K. Peters, 1984a, An eulerian transport/transformation/removal model for SO₂ and sulfate — I. model development. *Atmospheric Environment*, 18(5), 937 — 951.
- [7] Martin, L. R. and D. E. Damsthen, 1981, Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low Ph. *Atmospheric Environment*, 15(9), 1615 — 1621.
- [8] Scott, B. C. and Dana, M. T., 1978, Wet removal rates for SO₂ and SO₄ aerosol. Lab. PNL-SA-7268. Richland, Washington.
- [9] Scott, B. C., 1978, Parameterization of sulfate removal by precipitation. *J. Appl. Meteorol.* 1375 — 1389.
- [10] kaiser, J. A. C. and Hill, R. H. 1976, Irradiance at sea. *J. Geophys. Res.*, 81, 395 — 398.

A Regional Scale Model of Acid Deposition

Jia Xinyuan

(*Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)

Abstract

In the present study, a Eulerian regional acid deposition model is designed. The main atmospheric processes, including transport, diffusion, chemical transformation, dry and wet deposition, are incorporated. A gas phase chemical reaction mechanism for 18 species is used, which includes the important chemical reaction equations related to oxidation of SO_2 . The heterogeneous oxidation processes of SO_2 by H_2O_2 , O_3 and metal catalys in the aqueous phase chemistry are considered. In order to test the model, eight cases of precipitation over sichuan-Guizhou area are used. The model subdivides this area into 35×35 grids in horizontal and 15 levels in vertical. The results indicate that the distributions of concentrations for SO_2 , SO_4^{2-} and pH value predicted by the numerical simulations are in agreement with those obtained from the observational data.

Key words: Acid deposition; Atmospheric physical and chemical processes; Numerical simulation.