

区域酸性沉降的数值研究

I. 模式

王体健

李宗恺

南 方

(南京大学大气科学系, 南京 210093)

(国家环保局南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘 要 建立了一个三维时变的欧拉型区域酸性污染物沉降模式, 模式包括源排放、平流输送、湍流扩散、干沉积、气相化学、液相化学及湿清除等大过程。考虑到计算条件的承受能力和应用性的要求, 在把握酸沉降形成的关键过程的前提下, 合理地简化设计模式。相对于国内已有的工作, 本模式在干沉积、气相化学、液相化学和湿清除等方面均有所改进。

关键词 酸沉降 干沉积 湿清除 气相化学 液相化学

1 引言

大量资料和研究表明, 我国酸雨现象已经非常明显, 某些地区有加重和蔓延的趋势, 具体表现为同一地点酸雨出现的频率在增大和酸雨出现的面积在扩大, 由城市向农村发展^[1]。

酸沉降是一个区域性的污染问题, 由于它对人类环境的巨大危害性, 人们采用多种手段对这一问题进行了广泛深入的研究, 其中数值模拟就是一种重要的理论研究方法。现有的比较著名的酸沉降模式有 RADM^[2]、ADOM^[3]、STEM^[4]等, 它们对我国的酸沉降研究有相当大的参考价值。但是, 中国的酸雨是硫酸型的, 与欧美有些不同, 且目前的计算条件和基础资料难以承受过分复杂的数学模式, 所以直接利用西方模式研究我国的酸沉降问题是不太合适的。国内在这方面已经做了不少工作, 如秦瑜等建立了一个欧拉型污染物沉降的中尺度模式^[5], 其特点是在三维中尺度模式中嵌入一维时变的云雨物理和化学模块, 但对气相化学和干沉积过程采用了较简单的参数化, 故该模式主要用以研究污染物的湿沉降; 贾新媛等建立了四川、贵州地区酸雨数学模式^[6], 该模式包含了比较全面的物理化学过程, 但气相化学中没有考虑有机物的反应, 液相化学中没有考虑 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 对 SO_2 的催化氧化作用。总的来说, 这些模式侧重于局限的研究目的或区域, 对影响酸沉降的某些物理或化学过程刻画比较细致, 缺乏对整个过程的详尽描述, 并且有的还停留于理论研究, 离实际应用还有一段距离, 所以迫切需要建立一个既能客观反映酸沉降的形成机制, 又具有实际应用性能, 可以广泛适合我国区域酸沉降理论和应用研究的数学模式, 以便计算出我国各地区间酸性污染物的输送通量、酸沉降的贡献比等制定酸雨防治对策所必需的依据, 回答我国和周边国家之间酸雨污染的相互影响等敏感性的问题。

基于上述目的, 本文从区域模式的需要出发, 在 486 微机计算条件的基础上, 充分利用现有的源资料、气象资料、下垫面类型资料、物种浓度背景资料和化学动力学资料, 建立了适合于区域酸沉降模式的物理输送、干沉积、气相化学和云雨物理化学子模式, 实现了各子模式之间的有机连接和与中尺度气象模式 MM4 的同步模拟, 并利用模式进行了个例模拟和数值试验, 取得了令人满意的结果。

2 模式

模式考虑了物质在整个对流层中经历的排放、输送、转化和沉积等物理化学过程, 研究的气相物种共有 24 个, 其中包括 14 个输送物种、6 个稳态假设物种和 4 个定常物种。

对于输送物种, 模式用完整的平流扩散方程来描述:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i^*}{\partial t} + m^2 \left[\frac{\partial(uC_i^*/m)}{\partial x} + \frac{\partial(vC_i^*/m)}{\partial y} \right] + \frac{\partial(\dot{\sigma}C_i^*)}{\partial \sigma} \\ = m \left[\frac{\partial(mK_x \partial C_i^*/\partial x)}{\partial x} + \frac{\partial(mK_y \partial C_i^*/\partial y)}{\partial y} \right] + \left(\frac{g}{P^*} \right)^2 \frac{\partial(\rho^2 K_z \partial C_i^*/\partial \sigma)}{\partial \sigma} \\ + \left. \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \right|_{\text{chem}} + \left. \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \right|_{\text{dry}} + \left. \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \right|_{\text{cld}} + \left. \frac{\partial C_i^*}{\partial t} \right|_{\text{ran}} + S, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $C_i^* = C_i P^*$, $P^* = P_s - P_t$, $\sigma = (P - P_t)/(P_s - P_t)$, C_i 为 i 物种的浓度, P_s 、 P_t 分别是模式底层和顶层气压, $\dot{\sigma}$ 为 σ 坐标系中的垂直速度, m 代表 Lambert 地图投影因子, S 是源排放率, $(\partial C_i^*/\partial t)|_{\text{chem}}$ 、 $(\partial C_i^*/\partial t)|_{\text{dry}}$ 、 $(\partial C_i^*/\partial t)|_{\text{cld}}$ 、 $(\partial C_i^*/\partial t)|_{\text{ran}}$ 分别表示由于气相化学、干沉积、云过程、雨过程引起的浓度变化。

对于稳态假设物种, 则有

$$P_t - L_i C_i = 0. \quad (2)$$

侧边界条件和顶部边界条件取为

$$\begin{cases} \vec{n} \cdot (\vec{V}C_i - \tilde{K} \nabla C_i) = \vec{n} \cdot \vec{V}C_i^b, & \vec{n} \cdot \vec{V} < 0 \\ \vec{n} \cdot (\tilde{K} \nabla C_i) = 0, & \vec{n} \cdot \vec{V} > 0 \end{cases} \quad (3)$$

底部边界条件取为

$$\vec{n}_{in} \cdot (\tilde{K} \nabla C_i) = Q_A. \quad (4)$$

上两式中, C_i^b 指 i 物种的背景浓度, $\vec{n}$ 和 $\vec{n}_{in}$ 分别是单位外法向矢量和垂直于地表指向内的矢量, $\tilde{K}$ 代表湍流扩散率张量。

对于有源排放的物种, 初始条件取为

$$C_i|_{t=0} = \frac{Q_A \Delta H}{V \Delta Z} + \frac{Q_P}{V \Delta H \Delta Z}, \quad (5)$$

其中 $V = \sqrt{u^2 + v^2}$, Q_A 、 Q_P 代表面源源强和点源源强, ΔH 、 ΔZ 为水平和铅直格距。

稳态假设物种的初始浓度取为 0, 其他物种的初始浓度取国内外已有的背景值, 具体列于表 1。

表 1 研究的气相物种及其背景浓度

物 种	浓度 / 10^{-9}		物 种	浓度 / 10^{-9}	
	$Z < 2 \text{ km}$	$Z \geq 2 \text{ km}$		$Z < 2 \text{ km}$	$Z \geq 2 \text{ km}$
SO_2	0	0	* HO_2	0	0
SO_4^{2-}	0	0	* CH_3O_2	0	0
NO	0.1	0	* CH_3COO_2	0	0
NO_2	0.3	0	CO	100	0
* NO_3	0	0	‡ CO_2	330000	330000
HNO_2	0.0006	0	‡ NH_3	0.8	0
$\text{HNO}_3(\text{气})$	0.8	0	‡ HCOOH	0.00035	0
PAN	0	0	OLE	2.39	0
H_2O_2	1	1	PAR	1605	0
* O	0	0	ARO	0.85	0
O_3	50	50	CAR	10	0
* OH	0	0	‡ $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$	浓度来自 MM4	

* 表示稳态假设物种; ‡ 表示定常物种

2.1 源排放

模式对点源和面源两类污染源进行处理, 面源放在模式最底层, 点源放在较低的三层。

采用 1991 年全国污染源统计资料, 该资料提供了全国 30 个省、市、自治区和 60 个主要工业城市 SO_2 、 NO_x 和 CO 年排放总量。把各省(市)的总排放量中扣除主要城市的排放量后, 将剩余排放平均分配到该省(市)的面积上, 即算出该省(市)的面源排放强度; 工业城市的排放则作为点源迭加在面源之上。

模拟区域还包括了朝鲜、韩国以及蒙古的部分地区, 这些国家的排放源资料来自文献[7]。

2.2 平流输送

尺度分析表明, 当模拟区域的水平尺度达到上千公里时, 平流输送的作用占据主导地位, 所以能否准确模拟该项是远距离输送模式的关键。对于欧拉型模式, 处理平流输送面临两大挑战: 一是要求气象资料有较高的分辨率, 而一般常规资料不能满足; 二是平流项差分近似带来的“伪扩散”将导致数值计算的不稳定。为解决这两个问题, 模式由中尺度气象模式 MM4 提供气象预报场, 并采用有限正定上游差分方法处理平流项^[8]。

2.3 湍流扩散

湍流输送包括垂直扩散和水平扩散两部分, 前者对污染物浓度的垂直分布有非常重要的影响。铅直扩散系数取如下形式^[4,9,10]:

在近地层以内($Z \leq Z_{st}$)

$$K_z = \frac{\kappa U_* Z}{\varphi c(Z/L)}, \quad (6)$$

$$\varphi_c = \begin{cases} 0.74 + 4.7Z/L, & Z/L > 0 \\ 0.74(1 - 9Z/L)^{-1/2}, & Z/L < 0 \end{cases} \quad (7)$$

在近地层以上, 混合层以下($Z_{sl} < Z < Z_i$)

$$K_z = \begin{cases} \kappa U_* Z(1 - Z/Z_i)^{3/2}, & L > 0 \\ \kappa W_* Z(1 - Z/Z_i), & L < 0 \end{cases} \quad (8)$$

在混合层以上($Z \geq Z_i$)

$$K_z = \begin{cases} K_{z_0} + (\kappa l)^2 S^{1/2} (Ri_c - Ri) / Ri_c, & Ri < Ri_c \\ K_{z_0}, & Ri > Ri_c \end{cases} \quad (9)$$

式中 $K_z = 1 \text{ m}^2/\text{s}$, $l = 100 \text{ m}$, Ri 是局地 Richardson 数, Ri_c 是临界 Richardson 数, S 为风切变。

水平扩散系数取为^[11]

$$K_x = K_y = 0.1 \kappa^2 (\Delta H)^2 D_{\text{ef}}, \quad (10)$$

其中速度变形张量 $D_{\text{ef}} = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}$ 。

2.4 干沉积

在气体和粒子的远距离传输过程中, 干沉积是主要的物理机制之一。随着输送距离的增大, 干沉积过程可以在时间上和空间上不断积累, 从而不容忽视。描述干沉积的一个重要参数是干沉积速度(以 V_d 表示), 由于现有 V_d 的实测资料非常有限, 远不能满足区域模式的时空分辨要求, 本文利用常规气象资料和地表状况资料来计算区域干沉积速度分布, 详见文献[12]。

2.5 气相化学

在碳键机理和现有化学动力学资料的基础上建立了一个简洁而反映实质的气相化学模式。模式将碳氢化合物中的碳键按照成键状态分成四类: 单键碳原子(PAR)、活泼双键碳原子(OLE)、慢双键碳原子(ARO)和羰基(CAR), 包括 20 个化学物种、36 个反应方程, 同时考虑了 OH、HO₂ 自由基对 SO₂ 的氧化。反应机理如下:

反应方程式	速率常数(298 K) ⁻	E / R
(G1) SO ₂ +OH→HOSO ₂	1.62×10 ³	
(G2) HOSO ₂ (+O ₂)→SO ₃ +HO ₂	1.48	
(G3) SO ₂ +HO ₂ →SO ₃ +OH	1.33	
(G4) SO ₃ +H ₂ O→SO ₄ ²⁻	1.33×10 ³	
(G5) NO ₂ (+hν)→NO+O	0.1×10 ¹ ×J ⁺⁺	
(G6) HNO ₂ (+hν)→NO+OH	0.19×J	
(G7) H ₂ O ₂ (+hν)→2OH	0.7×10 ⁻³ ×J	

(G8) $\text{CAR}(\text{+h}\nu) \rightarrow 0.5\text{CH}_3\text{COO}_2 + 0.5\text{HO}_2 + 0.5\text{CO}$	$0.6 \times 10^{-2} \times J$	
(G9) $\text{O}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{O}_3$	2.08×10^{-5}	-650
(G10) $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	0.252×10^2	1370
(G11) $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	0.134×10^5	
(G12) $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	0.5×10^{-1}	2450
(G13) $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	0.13×10^5	-122
(G14) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	0.2×10^{-2}	
(G15) $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	0.2×10^2	
(G16) $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	0.9×10^4	-560
(G17) $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	0.9×10^4	-610
(G18) $\text{CO} + \text{OH}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	0.206×10^3	
(G19) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	0.2×10^4	-240
(G20) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	0.4×10^4	-800
(G21) $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2$	0.2×10^{-1}	13300
(G22) $\text{OLE} + \text{OH} \rightarrow \text{CAR} + \text{CH}_3\text{O}_2$	0.38×10^5	-500
(G23) $\text{OLE} + \text{O}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	0.53×10^4	
(G24) $\text{OLE} + \text{O}_3(\text{+O}_2) \rightarrow 0.67\text{CH}_3\text{COO}_2 + 0.67\text{CAR} + 0.67\text{OH}$	0.1×10^{-1}	2000
(G25) $\text{PAR} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.13×10^4	500
(G26) $\text{PAR} + \text{O}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	0.2×10^2	
(G27) $\text{CAR} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.1×10^5	
(G28) $\text{ARO} + \text{OH}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{CAR} + \text{CH}_3\text{O}_2$	0.8×10^4	-810
(G29) $\text{ARO} + \text{O}(\text{+O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	0.37×10^2	
(G30) $\text{ARO} + \text{O}_3(\text{+O}_2) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{CAR} + \text{OH}$	0.2×10^{-2}	
(G31) $\text{ARO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{PRODUCTS}$	0.5×10^2	
(G32) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CAR} + \text{HO}_2$	0.2×10^4	
(G33) $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	0.2×10^4	
(G34) $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	0.15×10^3	
(G35) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{COOH} + \text{O}_2$	0.4×10^4	
(G36) $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{O}_2$	0.4×10^4	

$+K_T = K_{298} \exp[E/R(1/298 - 1/T)]$, 一级反应 min^{-1} , 二级反应 $10^6/\text{min}$, 三级反应 $10^{12}/\text{min}$ 。

++ J 是光解系数, 与天顶角有关, 见表 2; 夜间不存在光解反应, 雨天光解反应很小。

表 2 不同天顶角下的光解系数

天顶角	89.9	78.2	66.1	58.5	54.0	46.4
J	0.0048	0.08145	0.21944	0.29979	0.34221	0.40320
天顶角	42.0	34.8	30.8	24.8	22.0	19.2
J	0.43548	0.47752	0.47996	0.52370	0.53498	0.54163

考虑到区域模式中要在成千上万个格点上求解非线性化学动力学方程组, 需要花费很大一部分计算费用, 本文采用 Hybrid 方案和误差分配质量守恒技术^[13]求解, 在满足一定精度的基础上大大提高了计算效率。

上述气相化学子模式能够比较好地给出 SO_2 和 NO_x 的氧化速率^[14], 包含的化学反应和物种数目并非很多, 在模式中所占体积适中, 而且可以达到一定的精度和效率, 所以特别适用于区域酸沉降的研究中。

2.6 液相化学和湿清除

液相化学和湿清除都与云和降水有关, 云和降水对污染物的影响主要表现在: (1) 积云中存在强烈的上升和下沉气流, 使污染物在云内有效地混合; (2) 云滴和雨滴对气态污染物的吸收以及对气溶胶粒子的核化清除、冲刷清除产生湿沉积; (3) 污染物被云滴和雨滴吸收后将在其中发生一系列的溶解、电离、液相氧化反应。

2.6.1 云雨物理模式

云物理模式以 Walcek 的一维积云定常模式^[15]为基础, 由中尺度气象模式的预报场诊断云的类型、云量、云底和云顶高度、云内温度、液态含水量、夹卷率等云物理参数, 对具体的诊断方法做了改进, 并拓展到其他云的处理上。雨滴的物理参数(雨滴的优势半径、落速、数密度等)同样通过诊断得到^[16]。

2.6.2 云化学模式

为了减少计算量, 本文力求用较少的物种及反应来较为准确地模拟云水酸化过程; 由于我国酸雨属于硫酸型的, 因而应该重点考虑气态 SO_2 进入液相后如何被氧化剂氧化的过程。基于这两个原则, 我们建立了一个简化的液相化学模式, 考虑了 SO_2 、 HNO_3 、 CO_2 、 HCOOH 、 NH_3 、 H_2O_2 、 O_3 的离解平衡以及 H_2O_2 、 O_3 和 Fe^{1+} 、 Mn^{2+} 对 SO_2 的氧化和催化氧化过程。反应机理如下:

溶解反应:	平衡常数 / [mol / (L · Pa)]	$\Delta H / R$
(A1) $\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq})$	1.74×10^{-5}	3120
(A2) $\text{HNO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+ + [\text{NO}_3^-]$	6.96×10^1	8700
(A3) $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$	4.06×10^{-7}	2423
(A4) $\text{HCOOH}(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	7.03×10^{-2}	5700
(A5) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$	9.15×10^{-4}	4085
(A6) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	2.04×10^0	6600
(A7) $\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_3(\text{aq})$	1.52×10^{-7}	2560
电离反应:	离解常数 / [mol / L]	
(A8) $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	1.66×10^{-2}	1964
(A9) $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	7.59×10^{-8}	1432
(A10) $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	1.40×10^{-2}	2714
(A11) $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	5.86×10^{-7}	-913
(A12) $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	3.61×10^{-11}	-1760
(A13) $\text{HCOOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	1.64×10^{-7}	
(A14) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.69×10^{-5}	-447
(A15) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	4.52×10^{-15}	-6706

氧化反应:	速率常数/[L/(mol·s)]
(A16) $O_3(aq)+S(IV) \rightarrow SO_4^{2-}+H^+$	K_{16}
(A17) $SO_2(aq)+H_2O_2(aq) \rightarrow SO_4^{2-}+2H^+$	K_{17}
(A18) $S(IV)+0.5O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}, Mn^{2+}} S(VI)$	K_{18}

$$① K_T = K_{288} \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{288} \right) \right],$$

$$② K_{16} = 4.39 \times 10^{11} \exp \left(-\frac{4131}{T} \right) + \frac{2560 \exp(-966/T)}{[H^+]},$$

$$K_{17} = 8 \times 10^4 \exp \left[-3650 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] / (1 + [H^+]),$$

$$K_{18} = \begin{cases} -4.6 \times 10^{23} \exp \left(-\frac{13.700}{T} \right) [Mn^{2+}] [HSO_3^-] - \\ 8.8 \times 15^{23} \exp \left(-\frac{111.000}{T} \right) [Fe^{3+}] \left(\frac{[SO_2] + [HSO_3^-]}{[H^+]} \right), & (pH < 5) \\ -4.6 \times 10^{23} \exp \left[-\frac{13.700}{T} \right] [Mn^{2+}] [HSO_3^-], & (pH > 5) \end{cases}$$

③云中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 的浓度取 10 ng/m^3 、 5 ng/m^3 。

模式考虑了积云的动力夹卷效应引起的污染物铅直浓度的再分布, 即

$$P_i^0 = fP_i^{\text{top}} + (1-f)P_i^{\text{base}} \quad (11)$$

P_i^{top} 、 P_i^{base} 是云底、云顶气体分压, P_i^0 是重新分布后的气体分压, f 为夹卷率。

气液平衡时的气体分压根据质量守恒定律有

$$P_i^b = P_i^0 - \frac{LRT[C_i^{(0)} + C_i^{(1)} + C_i^{(2)}]}{10^6}, \quad (12)$$

式中 P_i^0 、 P_i^b 分别是云内气体的初始分压和气液平衡时的气体分压, $C_i^{(0)}$ 、 $C_i^{(1)}$ 、 $C_i^{(2)}$ 分别是水合物、一级电离离子、二级电离离子的浓度; R 是普适气体常数, $R = 8308.65 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; L 是云中液态水含量, 单位为 g/m^3 ; T 是云内温度, 单位为 K 。

考虑了由气相化学过程转化而来的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 气溶胶粒子的核化清除, 由于有云形成时, 云中的气溶胶粒子绝大部分被云滴吸收^[17], 故假定这些粒子 90% 被清除而进入云水中。

离子平衡方程为

$$[OH^-] + [HSO_4^-] + [NO_3^-] + [HSO_3^-] + [HCO_3^-] + [HCOO^-] + 2([SO_3^{2-}] + [SO_4^{2-}] + [CO_3^{2-}]) = [H^+] + [NH_4^+]. \quad (13)$$

2.6.3 雨化学模式

采用 Euler 模式研究云下污染物对雨水酸化的影响, 利用质量传输动力学描述气液

之间的传质过程, 考虑了雨滴对 SO_2 、 HNO_3 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2O_2 、 O_3 气体的吸收和 H_2O_2 、 O_3 对四价硫的氧化。对 SO_4^{2-} 气溶胶的冲刷清除进行了半参数化处理, 即将清除系数和降水强度联系起来。这样, 由于雨水的清除作用, 气态物种、气溶胶粒子以及液相物种在雨后 t 时间内和云下 z 距离处的浓度 C_{gi} 、 C_{ai} 、 C_{li} 可以描述为

$$\frac{\partial C_{gi}}{\partial t} = -4\pi R_p^2 N_p K_g \left[C_{gi} - \frac{C_{li}}{H_i} \right], \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_{ai}}{\partial t} = -\lambda C_{ai}, \quad (15a)$$

$$\lambda = 0.33 P_r^{0.83}, \quad (15b)$$

$$\frac{\partial C_{li}}{\partial t} = -V_p \frac{\partial C_{li}}{\partial z} + \frac{3K_g}{R_p RT} \left[C_{gi} - \frac{C_{li}}{H_i} \right] + \left. \frac{\partial C_{li}}{\partial t} \right|_{ac} + \left. \frac{\partial C_{li}}{\partial t} \right|_{as}, \quad (16)$$

式中 R_p 是雨滴的优势半径, 单位为 mm; N_p 是单位体积空气中的雨滴个数, 单位为个/ m^3 ; K_g 为气体向液滴的质量输送系数, 单位为 cm/s ; H_i 为有效亨利常数; V_p 是雨滴的降落速率, 单位为 cm/s ; λ 是气溶胶粒子的清除系数, 单位为 $\%/h$; P_r 为降雨强度, 单位为 mm/h ; $(\partial C_{li}/\partial t)|_{ac}$ 是由于液相化学反应造成的浓度改变, $(\partial C_{li}/\partial t)|_{as}$ 是由于气溶胶粒子的清除造成的浓度改变。

雨滴中物质的初始浓度等于云底云水中的物质浓度, 以此将雨化学模式和云化学模式连接起来。

3 结论

本文建立了一个三维时变的欧拉型区域酸性污染物沉降模式, 模式包括源排放、平流输送、湍流扩散、干沉积、气相化学、液相化学及湿清除六大部分, 其中干沉积部分舍弃了简单参数化的办法, 采用常规气象资料和地表状况资料计算 SO_2 等六种物质的干沉积速度; 气相化学部分建立了包含 20 个物种、36 个反应的简化机理, 考虑了 OH 、 HO_2 自由基对 SO_2 的氧化, 采用 Hybrid 方案和误差分配质量守恒技术求解非线性化学动力学方程组; 液相化学和湿清除部分包括一维定常的云物理模式和考虑云雨对可燃气体的吸收及液相氧化的云雨化学模式, 重点考虑了 H_2O_2 、 O_3 和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 对 SO_2 的氧化和催化氧化作用, 对 SO_4^{2-} 气溶胶的云雨清除作了简化处理, 假定云中的 SO_4^{2-} 绝大部分被核化清除, 云下 SO_4^{2-} 的冲刷清除则采用半参数化的方法。

模式设计在科学性的前提下, 力求合理简化, 以保证在 486 微机上能够高效运行, 且可满足大量业务化计算的要求。

参 考 文 献

- 1 IUGG 中国委员会, 1992, 国际大地测量和地球物理学联合会中国委员会国家报告, 北京: 气象出版社, 200 ~ 203.
- 2 Chang, J. S., 1989, The regional acidic deposition model and engineering model, NAPAP SOS/T Report No.4, 80 ~ 256.

- 3 Venkatram, A. et al., 1986, Source-receptor relationship, a look at acid deposition modeling, *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 1084~1096.
- 4 Charnicheal, G. R. et al., 1986, A second generation model for regional-scale transport / chemistry / deposition, *Atmos. Environ.*, **20**, 173~188.
- 5 蔡瑜等, 1992, 一个欧拉型污染物沉降的中尺度模式, *北京大学学报*, **28**(5), 603~612.
- 6 贾新媛, 1993, 区域酸沉降模式, *大气科学*, **17**, 732~740.
- 7 Nobuo Kato, 1992, Anthropogenic emissions of SO_2 and NO_x in Asia: emission inventories, *Atmos. Environ.*, **26A**(16), 2997~3107.
- 8 Piotr, K. Smolarkiewicz, 1983, A simple positive definite advection scheme with small implicit diffusion, *Mon. Wea. Rev.*, **111**, 479~486.
- 9 Businger, J.A. et al., 1971, Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer, *J. Atmos. Sci.*, **28**, 181~189.
- 10 郑维忠等, 1992, 中尺度数值模式 MM4 模拟系统介绍, 南京: 南京大学出版社, 20~21.
- 11 桑建国等, 1992, 大气扩散的数值计算, 北京: 气象出版社, 112~113.
- 12 王体健等, 1994, 一种污染物区域干沉积速度分布的计算方法, *南京大学学报*, **30**(4), 745~752.
- 13 Mehmet, T. Odman, 1992, A comparison of fast chemical kinetic solvers for air quality modeling, *Atmos. Environ.*, **26A**(9), 1783~1789.
- 14 王体健等, 1995, 影响 SO_2 和 NO_x 气相化学转化率的敏感因子分析, *气象科学*, **15**(2), 101~106.
- 15 Walcek, C. J., 1986, A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, **43**(4), 339~355.
- 16 张远航等, 1993, 云下洗脱-Eulerian 模式, *环境科学学报*, **13**(3), 268~280.
- 17 王明星, 1990, 大气化学, 北京: 气象出版社, 90~91.

Numerical Modeling of Regional Acid Deposition Part I: Model

Wang Tijian and Li Zongkai

(Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University 210093)

Nan Fang

(Institute of Environmental Sciences, EPA, Nanjing 210042)

Abstract A 3-D time-dependent Eulerian regional acid pollutant deposition model is constructed. The model consists of six submodels, i.e. source emission, advection transport, turbulence diffusion, dry deposition, gaseous chemistry, aqueous chemistry and wet scavenging. With regard to the computing condition and the needs for application, we design the model as simply as possible by considering the key processes of the acid deposition. Compared with the study done before, the model is developed in several aspects, such as dry deposition, gaseous chemistry, aqueous chemistry and wet scavenging.

Key words acid deposition dry deposition wet scavenging gaseous chemistry aqueous chemistry