

一个 SO_2 气相化学模式及其敏感性分析

高会旺

黄美元

(青岛海洋大学物理海洋所, 青岛 266003)

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘 要 气相化学过程是硫沉降过程中的重要过程。气相化学反应既是 SO_2 气体的氧化去除过程, 也为液相化学过程提供初值条件。首先建立了一个适合于研究硫沉降过程的气相化学数值模式, 模式包括了 52 个方程、31 个物种。然后利用这个气相化学模式探讨了 SO_2 的气相氧化过程对大气温度、湿度、太阳光强等条件的敏感性并给出了 SO_2 气相氧化率的日变化。

关键词 硫沉降 气相化学 气相氧化率 数值模式

1 引言

气相化学在硫沉降过程中的作用十分重要, 其重要性不仅表现在大气中的 SO_2 有百分之几乃至十几是通过气相氧化过程而去除的, 而且许多在液相化学中起着重要作用的氧化剂, 如 H_2O_2 、 O_3 等都与气相化学过程密切相关。因此, 对气相化学过程的研究具有十分重要的意义。

气相化学过程是硫沉降过程的一个子过程, 通常硫沉降模式中对气相化学作用的考虑有如下几种方法: (1) 假定 SO_2 气相转化率为常数, 如修艾军^[1], 通常取 SO_2 的气相氧化率为 $2\%/h$ 。(2) 考虑比较简单的气相化学过程。如 Carmichael 和 Peters^[2]在最初设计 STEM 时, 只考虑了 SO_2 氧化的无机化学过程, 包括十几个反应物种的 27 个化学反应方程。(3) 考虑比较详细的气相化学过程。近年来设计或完善的一些酸沉降模式, 气相化学过程都比较复杂, 且有继续复杂化的趋势。这样做的目的在于力争更详尽、准确地描述大气中的气相化学过程。RADM^[3]考虑了 12 种无机物, 多种有机物, 104 个化学反应方程。RADM2 在有机化学部分又进一步细致化, 考虑了 63 个物种, 包括 150 多个化学方程。Carmichael 等^[4]发展起来的 STEM II 中包括了 70 个化学反应方程。

我国对气相化学模式的研究工作并不多。以前的酸沉降模式中多取污染物气体的气相氧化率为常数, 这样做会带来较大的误差。我们在何东阳等^[5]的对流层光化学模式的基础上, 建立了一个适用于硫沉降过程的气相化学模式。

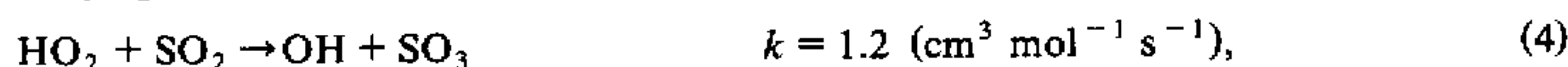
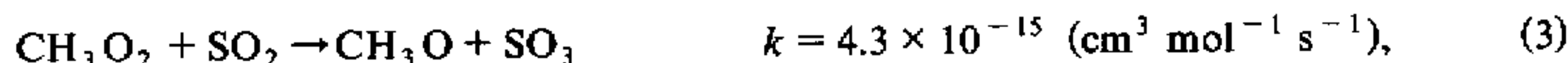
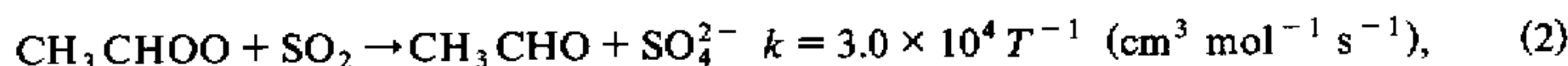
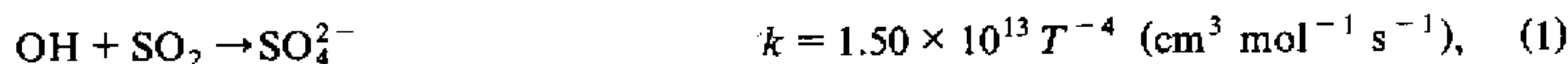
气相化学反应是在太阳光的作用下发生的复杂的光化学反应, 因此, 反应速度随太阳光强的不同而不同, 也受到大气中温度和湿度的制约。不仅如此, 反应的复杂性还表现在参加反应的物种多, 上百种气态物质共同构成一个复杂的光化学系统, 其中任一种物质的变化都受到其它物质的影响和制约, 同时也会引起其它物质浓度的变化。在

这个多种物质相互作用、受多个环境因素制约的复杂系统中, SO₂ 气相氧化的特点到底是怎样的呢? 为了对上述关系有一个比较明确的认识, 本文利用气相化学模式讨论了影响 SO₂ 气相氧化的因子并给出了 SO₂ 氧化率的日变化。

2 气相化学模式

至今, 已经发展了不少光化学反应模式, 这些模式中最复杂的包括上百个化学反应方程, 参与化学反应的物种达百种之多。无疑, 这些复杂的机制较当初提出的一些常数处理或简单机制具有更好的模拟准确性。然而, 这些机制的作用在某种程度上因缺乏准确而完整的大气污染物监测资料而受到制约。另外, 计算机资源的限制也为这些复杂机制的数值实现带来了难以克服的困难。鉴于这样的事实, 我们设计模式的思想是尽量简化模式, 同时不丢掉主要的化学反应。

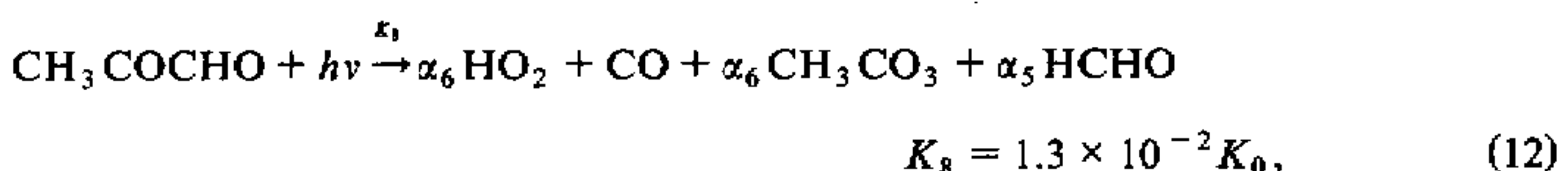
SO₂ 的气相氧化过程包括直接的光氧化和与自由基的反应。Calvert 等^[6]详细地分析了 SO₂ 的均相气相氧化过程, 结果表明: SO₂ 直接光氧化在各种条件下相对来说都不太重要, 而与 OH、HO₂、CH₃O₂ 等自由基的反应则是均相气相氧化的重要过程, 并由其模式计算得到 6 月份中午, 中等高度上的 SO₂ 氧化率为 1.5% / h。排入大气中的 SO₂ 可以吸收太阳光发生光解而生成三重态的 SO₂, 生成 SO₄²⁻ 的均相氧化反应往往是从三重态 SO₂ 开始的。三重态的 SO₂ 与 O₂ 反应生成 SO₃ 和 O, 进而与 H₂O 结合形成 H₂SO₄ 气溶胶, 然而这一反应的转化速率一般情况下不大于 0.01% / h, 因此可以不予考虑。SO₂ 在大气中还与 O₃、NO_x、CO 等以及 HC 化合物发生反应, 这些反应比起自由基反应来说, 也只处于次要地位。因此, SO₂ 与氧化性自由基的反应是 SO₂ 气相化学的关键。下列反应被认为是对流层中 SO₂ 均相氧化的主要机制^[7]:



然而, 这些氧化性自由基 OH、CH₃CHOO、CH₃O₂ 和 HO₂ 主要来自 NO_x 与 HC 相互作用的中间产物, 也来自光化学污染物。因此, 为了研究 SO₂ 的气相氧化过程, 我们不得不从复杂的光化学反应入手。白天, NO₂ 的光解是光化学反应的关键步骤。在夜间 O₃ 与烯烃的反应则起着重要作用, 其反应的重要副产品是 RCHOO、OH 和 OH₂。Calvert 等^[6]指出 RCHOO 在高 HC / NO_x 的状况下反应生成 SO₄²⁻, 这正适用于我国的情况。OH 和 HO₂ 无论在有无直接光化反应的初值下都能氧化 SO₂。Balko 和 Peters^[8]指出了这个化学过程在夜间反应中的重要性。何东阳等^[5]在 Atkinson^[9]模式的基础上简化得到一个光化学反应模式, 该模式包含 28 个物种, 46 个化学方程。模式利用计数物种的方法分析简化了 Atkinson 模式, 节省了计算工作量, 而模拟结果与 Atkinson 模式结果的对比表明, 该模式能够模拟出大气中主要的化学过程及物质的浓度变化。模式是为研究大气中 O₃ 的变化而设计的, SO₂ 氧化并不是模式所关注的主要

物质。我们在何东阳等^[5]工作的基础上加入了 SO_2 在大气中的主要氧化机制, 并对模式中光化学反应及对光强的依赖性做了更明确的描述, 建立了一个新的气相化学机制用以研究大气中 SO_2 的气相氧化问题。该机制包括 52 个化学反应方程, 31 个物种。

光化学反应受光强影响的关系比较复杂, 一般通过实验而得到。在化学模式中, 光强对光化学反应进程的影响通过光解系数体现出来。本模式对光解系数的处理参照 Leone and Seinfeld^[10]给出的结果。取 $\text{NO}_3 + h\nu \xrightarrow{K_0} \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$ 的光解系数 $K_0 = (0.3 + 0.39 + 0.44 + 0.46 + 0.47 + 0.46 + 0.41) / 7 = 0.42$, 其它光化学反应的光解系数如 (5) ~ (12)。



其中, α_5 和 α_6 为常数。

根据反应方程可得到一组求解物质浓度时间变化的非线性方程组, 计算采用 QSSA 方法^[11]。在相同初值条件下, 比较了该模式与 Atkinson 模式的模拟结果。气相化学机制的模拟结果对初始有机物的取值很敏感, 因此选取了非甲烷总烃 (NMHC) 与氮氧化物 (NO_x) 比率分别为 1.4、6.3 和 0.60 的 3 个个例, 代表了 NMHC 浓度中等, 偏高和偏低的情况。3 种初值下, 2 个模式的模拟结果都取得了比较好的一致^[12]。

3 SO_2 的气相转化率及特征

在硫沉降过程中, 人们所关心的问题之一是 SO_2 的气相氧化率, 因为在无液态水存在的情况下, 气相转化是除干沉降以外的另一个重要去除机制, 也是 SO_4^{2-} 的最主要的来源之一。 SO_2 的气相氧化率表示为每小时的氧化百分率, 即

$$R = \frac{C(t_0) - C(t)}{C(t_0)(t - t_0)} \times 100\%, \quad (13)$$

其中, $C(t_0)$ 和 $C(t)$ 分别代表初始时刻和某一时刻 SO_2 的浓度。在下文的分析中 (图 6

除外), R 代表从初始时刻模拟 12 小时, 然后对结果进行小时平均的氧化百分率。

一些观测和实验表明, 大气中的温度、湿度、太阳光强和大气中的初始有机物含量是影响 SO_2 气相转化的敏感因子。取 $T=25^\circ\text{C}$ 和 $f=0.7$ 为基本环境条件并利用表 1 给出的初始体积分数分别探讨了这些因子对 SO_2 气相转化率的影响, 结果如图 1~5。

表 1 气相化学模式中主要物质的初始体积分数 ($\times 10^{-9}$)

物质名称	NO	NO ₂	HNO ₂	HNO ₃	OH	HO ₂	H ₂ O ₂	O ₃
初始体积分数	75.0	25.0	12.0	1.0×10^{-2}	0.407×10^{-6}	0.813×10^{-3}	1.0×10^{-4}	30.0
物质名称	CO	HCHO	RCHO	CH ₃ O ₂	ALK	ETHEN	OLE	CH ₃ CHOO
初始体积分数	1961.0	50.0	30.0	1.0×10^{-8}	400.0	50.0	100.0	1.0×10^{-8}
物质名称	SO ₂	SO ₄ ²⁻	NO ₃	N ₂ O ₅	HNO ₄	CH ₃ CO ₃	PAN	AO ₂
初始体积分数	20.0	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}
物质名称	ARO	ADD	CRESOL	DIAL	EL	(CHO) ₂	SO ₃	
初始体积分数	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-3}	

图 1 给出的是 R 随温度的变化。在其它条件相同的情况下, R 随温度的升高而变大。温度从 -40°C 到 40°C , R 的值从 $1.0\%/h$ 增加到 $3.0\%/h$ 。温度对 SO_2 气相转化率的影响并非线性的, 从 -40°C 到 0°C , R 的值增加了约 30%; 从 0°C 到 40°C , R 的值则增加了 150%。这说明当温度较高时有更多的 SO_2 气体被氧化成 SO_4^{2-} 。

图 2 给出的是 SO_2 氧化率随湿度的变化。由图可见, R 随相对湿度近乎是线性增加的, 而增加的幅度并不大, 大气中相对湿度的变化范围一般为 30%~85%, 在这一范围内, 当 $T=25^\circ\text{C}$ 时, R 从 $1.4\%/h$ 增加到 $2.5\%/h$; 当 $T=0^\circ\text{C}$ 时, R 从 $0.6\%/h$ 增加到 $1.3\%/h$ 。

图 3 反映了 SO_2 氧化率随太阳光强的变化关系。这里用光解系数的变化代表光化反应中光强的变化。太阳光强对 SO_2 氧化率的影响较大, 这是因为气相化学反应主要

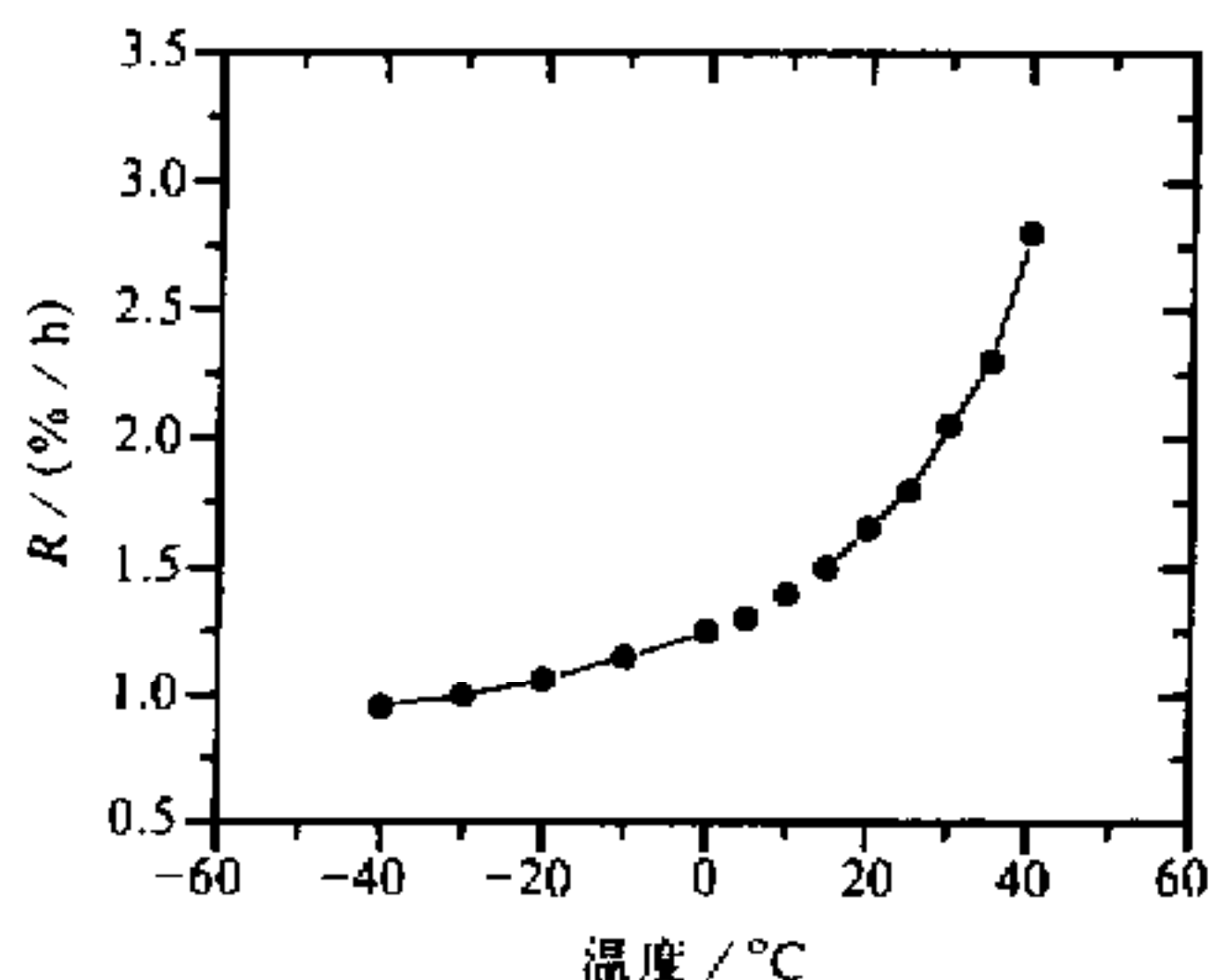


图 1 SO_2 气相氧化率随温度的变化

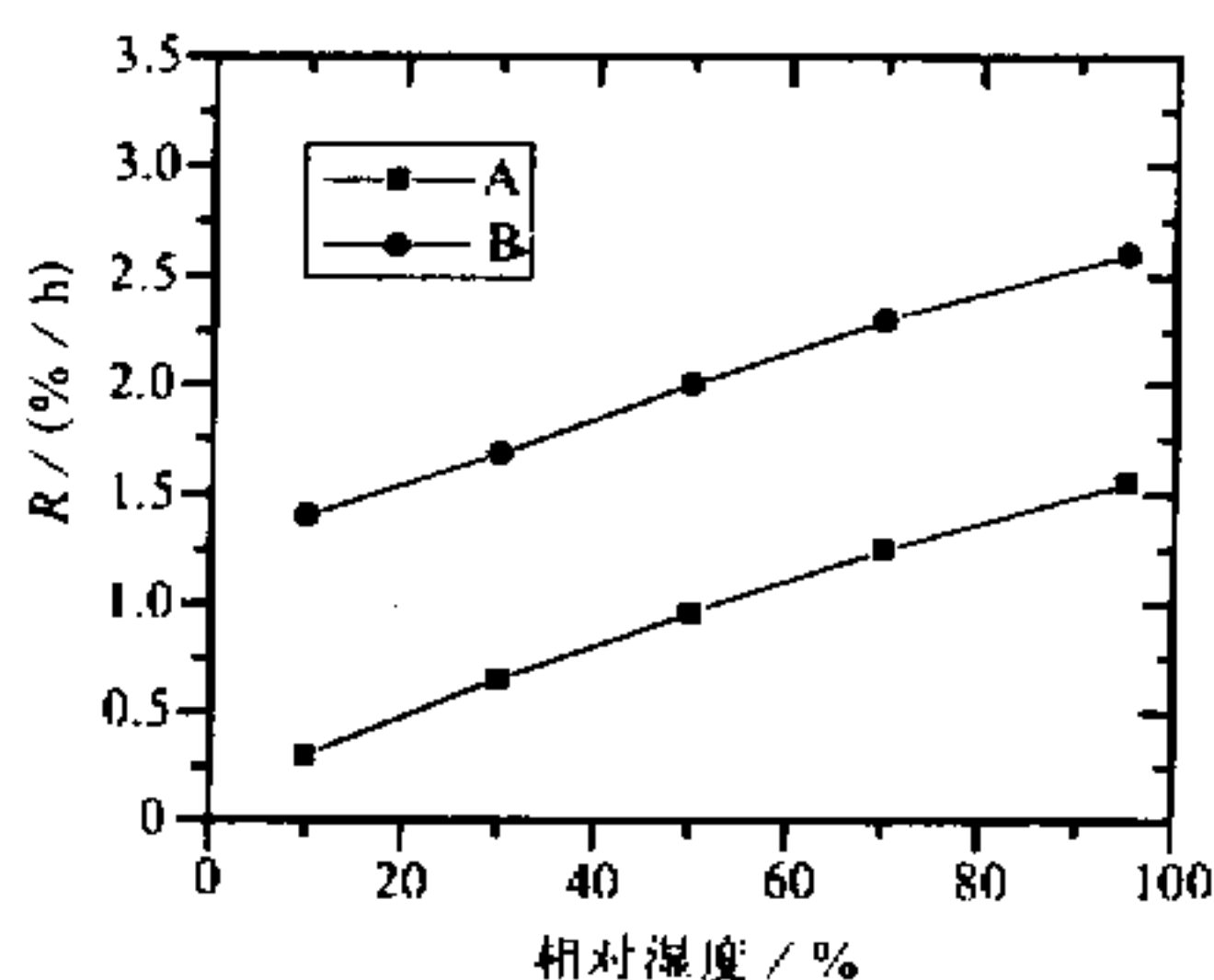


图 2 SO_2 气相氧化率随相对湿度的变化
A: $T=0^\circ\text{C}$; B: $T=25^\circ\text{C}$

是在太阳光作用下完成的。当太阳光强为 0 时, 即夜间情况, R 值非常小。杨礼荣等^[12]的室外烟雾箱实验给出了太阳光强对 SO_2 转化率的影响, 太阳光越强 SO_2 转化率越大。这里的结果与烟雾箱实验结果取得了较好的一致。

图 4 表示了不同的初始有机物含量对 SO_2 转化率的影响。图中可见, R 随 NMHC/NO_x 为非线性变化。当 NMHC/NO_x 较小时, R 随 NMHC/NO_x 的增大而增加很快, 当 NMHC/NO_x 的值超过 30.0 时, R 的值趋于稳定, 其大小约为 $6.0\%/h$ 。大气中的非甲烷总烃 (NMHC) 含量较大时, SO_2 的转化速率较大, 这代表了大气污染比较严重的情况。

图 5 描述了 SO_2 的初始体积分数对其体积分数衰减的影响。 SO_2 每小时的体积分数减少量与其初始体积分数成正比, 初始体积分数越高, 其体积分数单位时间内的衰减越大。杨礼荣等^[13]的室外烟雾箱实验给出了 SO_2 起始体积分数对其衰减量的影响, 变化趋势与此图相一致。当浓度较大时, SO_2 体积分数的衰减量大。

图 3 表明太阳光强是影响气相化学反应的敏感性因子。因此, SO_2 的气相氧化率一定存在着日变化。本文利用气相化学模式和表 1 的初始体积分数探讨了 SO_2 氧化速率

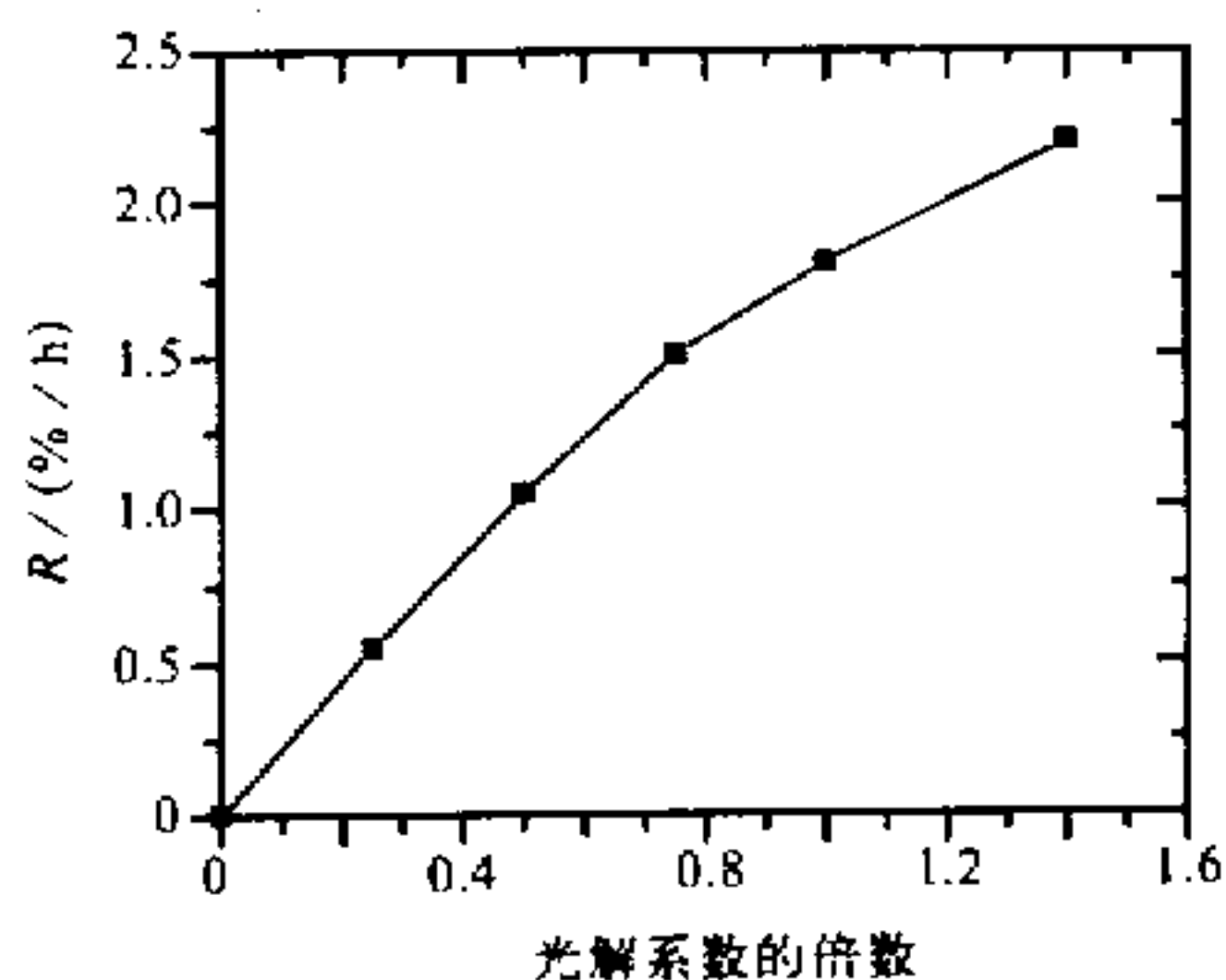


图 3 SO_2 气相氧化率随光解系数的变化

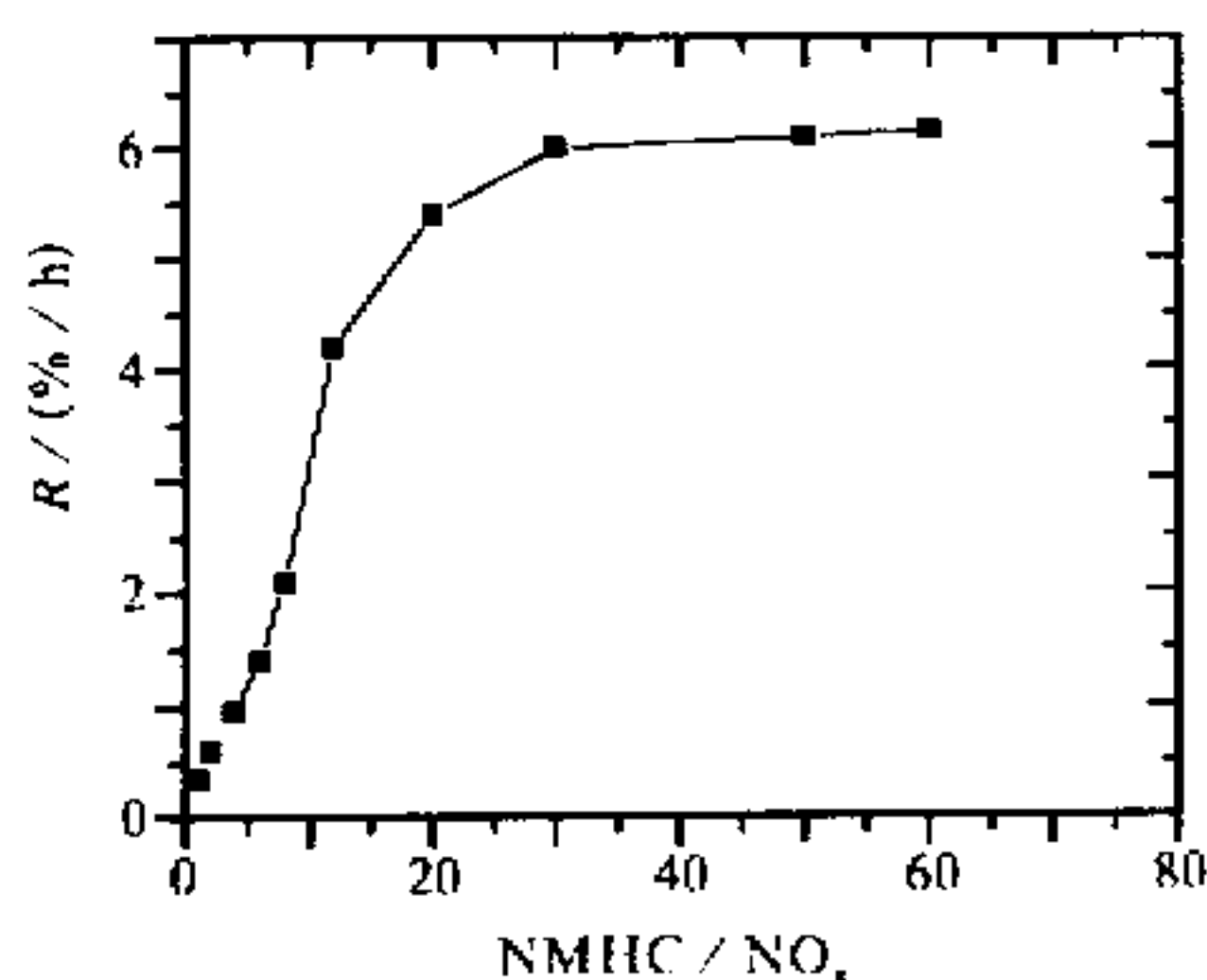


图 4 初始有机物含量对 SO_2 气相氧化的影响

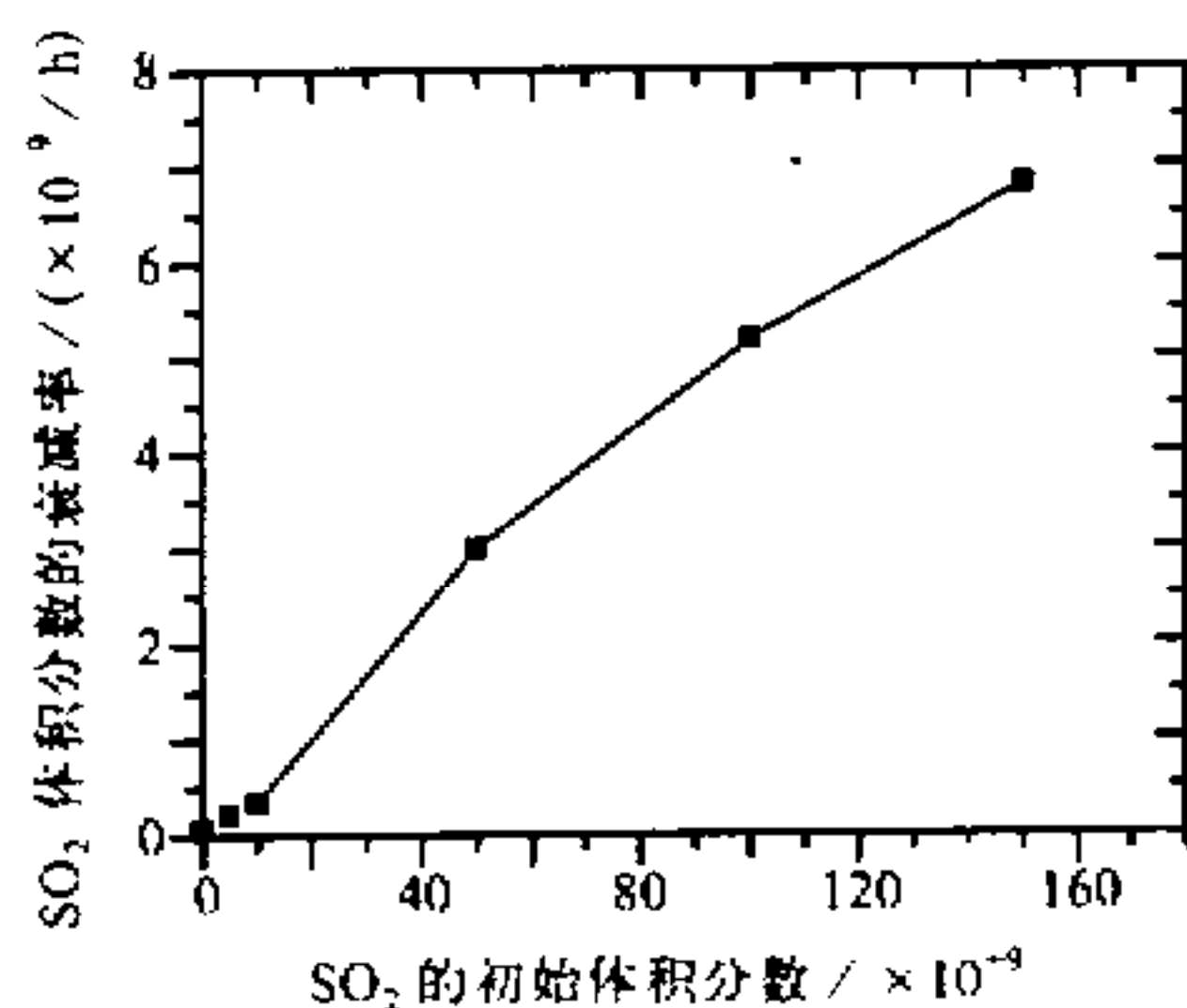


图 5 初始 SO_2 体积分数对其体积分数衰减的影响

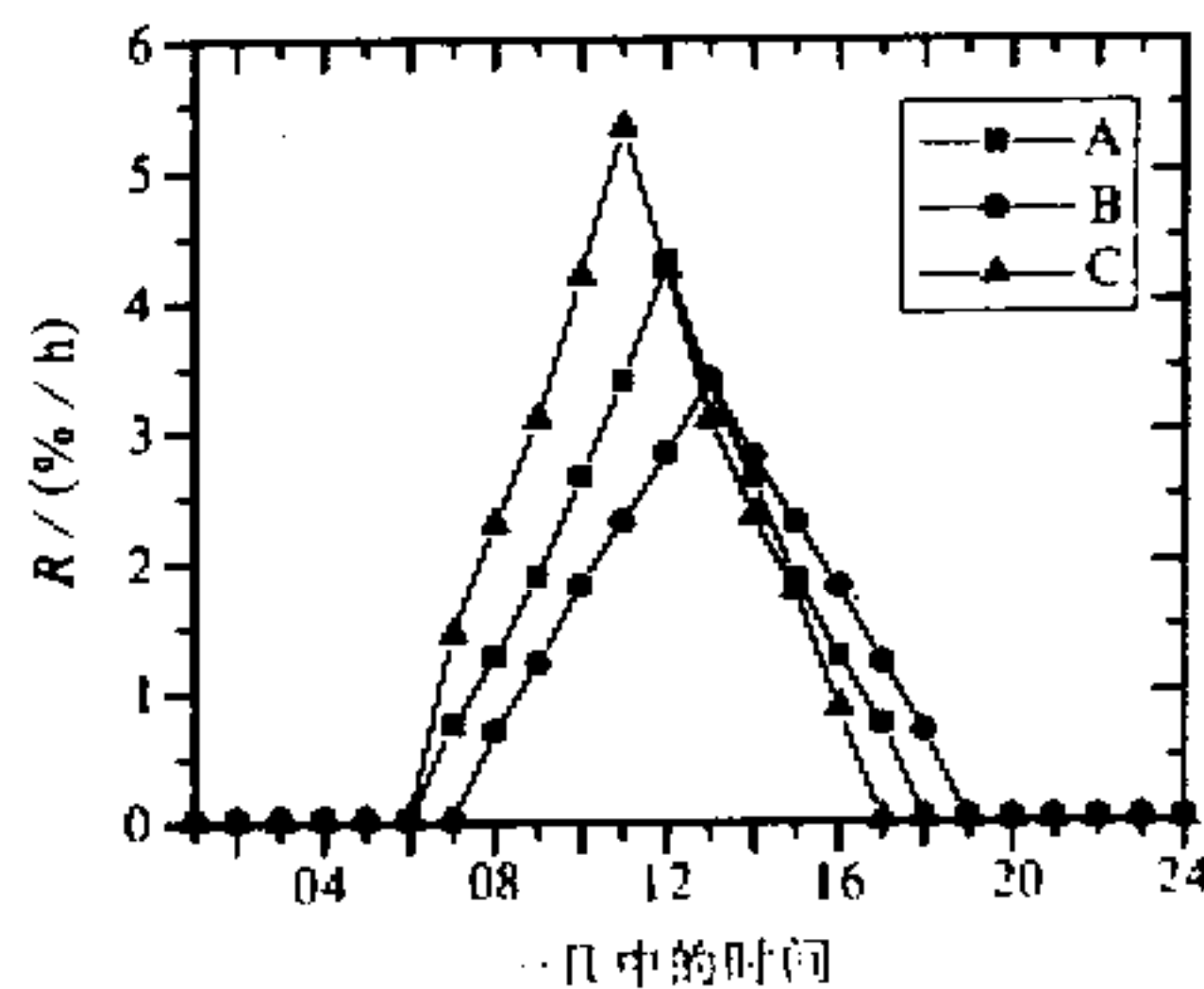


图 6 SO_2 气相氧化率的时间变化

日变化。模式所需的温度、湿度资料来自中科院大气物理所 LAPC 开放室提供的北京气象塔 32 m 高度的观测资料。图 6 中曲线 A、B、C 分别为 1986 年 9 月 24 日 06~24 时, 1987 年 3 月 5 日 07~24 时, 1986 年 6 月 24 日 00~24 时 SO_2 氧化率的变化曲线。可见, SO_2 气相氧化主要发生在白天, 氧化率的最大值出现在 11~14 时, 且不同月份 SO_2 氧化率不同, 6 月份其最大氧化率可达 $5.4\%/h$, 而 3 月份 SO_2 最大氧化率约为 $3\%/h$ 。由于模式计算曲线 A、B、C 时的初始体积分数是相同的, 这种不同月份 SO_2 氧化率的不同主要反映了环境因子对 SO_2 氧化率的影响。

4 结论

首先建立了一个气相化学数值模式, 模式包括了 52 个化学反应方程, 31 个物种。然后探讨了 SO_2 的气相氧化率随大气温度、湿度、太阳光强和初始有机物含量等的变化特征。最后计算了 SO_2 气相转化率的日变化, SO_2 的气相转化主要发生在白天, 11~14 时氧化率最大, 且不同月份其氧化率不同, 6 月份其最大氧化率可达 $5.4\%/h$, 而 3 月份 SO_2 最大氧化率约为 $3\%/h$ 。气相化学模式的建立及其对 SO_2 氧化特征的分析为研究 SO_2 在大气中的整体行为和建立硫沉降模式提供了必要的条件。

参 考 文 献

- 1 修艾军, 1989, 中国东部污染物沉降的数值模拟, 北京大学博士学位论文。
- 2 Carmichael, G. R. and L. K. Peters, 1984a, An Eulerian transport/transformation/removal model for SO_2 and sulfate. I: Model development, *Atmos. Environ.*, **18**, 937~951.
- 3 Chang, J. S., et al., 1987, A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, **92**, 14681~14700.
- 4 Carmichael, G. R., L. K. Peters and Kitada Toshihiro, 1986, A second generation model for regional scale transport/chemistry deposition, *Atmos. Environ.*, **20**, 173~188.
- 5 何东阳等, 1992, 一个适用于对流层光化学模拟的大气化学模式, *环境科学学报*, **12**, 182~192.
- 6 Calvert, S. G., F. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz, 1978, Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere, *Atmos. Environ.*, **12**, 197~226.
- 7 Finlagson Pitts, B. J., J. N. Pitts, Jr., 1986, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York.
- 8 Balko, J. A. and L. K. Peters, 1983, A modeling study of SO_x - NO_x -hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere, *Atmos. Environ.*, **17**, 1965~1978.
- 9 Atkinson, R., A. C. Lloyd and L. Wings, 1982, An updated chemical mechanism for hydrocarbons/ NO_x / SO_2 photo-oxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation model, *Atmos. Environ.*, **16**, 1341~1355.
- 10 Leone, J. A., J. H. Seinfeld, 1985, Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **19**, 437~464.
- 11 Hesstvedt, E. Ø. Hov, and I. S. A. Isaksen, 1978, Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 971~994.
- 12 高会旺, 1995, 东亚地区硫沉降的数值模拟研究, 中国科学院大气物理研究所博士学位论文。
- 13 杨礼荣等, 1993, 气态 SO_2 转化及其数值模型研究, *大气科学*, **17**, 328~336.

Gas-Phase Chemical Model for SO₂ and Its Sensitive Analysis

Gao Huiwang

(Institute of Physical Oceanography, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

Huang Meiyuan

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

Abstract A gas chemistry model is developed with 52 chemical reactions and 31 species. The sensitivities of SO₂ oxidation rate to temperature, humidity, initial values of SO₂ and NMHC and the intensity of sun light are studied. The changes of SO₂ oxidation rate from day to night are also discussed.

Key words sulfur deposition gas chemistry oxidation rate numerical model
