

同时考虑可逆与不可逆吸收的雨水酸化和冲刷的数值实验^{*}

周斌斌 徐家骝

莫天麟

(上海城市建设学院环境工程系, 200092) (南京大学大气科学系, 210008)

云中清除(rainout)和雨水清除(washout)是两种重要的污染物冲刷机制。在这两种过程中, 气体与液态水的作用方式不同。对云中清除, 云滴跟随气流, 一般假定气-液可达到吸收平衡^[1]。对雨水清除, 因雨滴下落时, 不跟随气流, 对溶解度很大的气体, 难以达到吸收平衡。Hales 提出用两种方法来处理^[2]。即对可溶性小, 传质由化学控制的气体, 能与液态水达到平衡, 用可逆吸收来处理, 反之用不可逆吸收来处理。大气中气体种类繁多, 且雨水清除相对比较重要^[3], 吸收方式的处理对研究云雨酸化和大气污染物的清除具有一定的意义。

本文用一个以 SO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O_2 和颗粒物为主要污染物的模式对雨水酸化和冲刷来进行数值实验。这 5 种气体中既包括了溶解度大的也包括了溶解度小的气体。特别是 O_3 和 H_2O_2 , 它们的溶解度相差极大, 又是研究氧化转化必不可少的气体。

1 模式描述

以一维模式为基础, 同时考虑气、颗粒物及各种离子的输送和化学过程。为产生一定酸度的雨水, 采用单层云水酸化的方法。即先使云水在初始条件下按可逆吸收进行酸化, 云水具有一定 pH 值后, 变成雨水下落。云水和雨水中的化学过程见表 1。

表 1 模式中参与的化学反应及参数

化学反应方程	反应常数(25℃)	$\Delta H/R$
$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.24	3141
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.0341	2436
$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.68	4180
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{aq})$	0.0094	2534
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	7.1×10^4	7290
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	0.017	2092
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	6.24×10^{-8}	1121
$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	4.45×10^{-7}	-918
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	4.68×10^{-11}	-1785
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.77×10^{-5}	-4349
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	2.4×10^{-12}	-4034
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	1.008×10^{-14}	-6709
$\text{S(IV)}(\text{aq}) + \text{O}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{S(VI)}(\text{aq}) + \text{O}_2$	$k_0 = 2.4 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$	
$\frac{d\text{S(VI)}}{dt} = (k_0 [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + k_1 [\text{HSO}_3^-] + k_2 [\text{SO}_3^{2-}]) [\text{O}_3(\text{aq})]$	$k_1 = 3.7 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$	
$\text{S(IV)}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S(VI)}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$k_2 = 1.5 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$	
$\frac{d\text{S(VI)}}{dt} = k [\text{H}^+]$	$k = 7.45 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$	
$\frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{r_-/(1+K[\text{H}^+]_{r+})}$	$K = 13 \text{M}^{-1}$	

* 1990 年 11 月 1 日收到原稿, 1992 年 2 月 17 日收到最后修改稿。

雨滴谱用 M-P 分布: $n(D) = N_0 e^{-\lambda D}$, $N_0 = 8 \times 10^{-6} m^{-4}$, λ 由雨强确定, D 为直径。

定义离子密度 $\rho_i = c_i w / \rho_l$, c_i 是雨水中的离子浓度 (mol/l), w 是雨水含水量 (kg/m³), ρ_l 是液态水密度。第 i 种离子的输送为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \bar{V} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{\pi}{2RT} (p_i - p_i^*) \int_0^\infty K_g D^2 n(D) dD + S_{\rho_i} \tag{1}$$

其中 $\bar{V}$ 是雨滴平均落速, R 是普适气体常数, T 是气温, p_i, p_i^* 分别是气体的分压和平衡分压。对不可逆吸收气体, p_i^* 趋于零, 可逆气体的 p_i^* 见文献[4]。 K_g 是气液传质系数, 按 Frossling 半经验公式^[5] 计算, S_{ρ_i} 是液相化学反应的离子产生率或消耗率。式(1) 中的积分项仅用于水合离子。同样, 各气体的输送为:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = K_m \frac{\partial^2 p_i}{\partial z^2} - \pi (p_i - p_i^*) \int_0^\infty K_g D^2 n(D) dD \tag{2}$$

式中 K_m 为湍流扩散系数, 取 $1 m^2 s^{-1}$ 。

颗粒物的清除由惯性捕获实现:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} = K_m \frac{\partial^2 \rho_m}{\partial z^2} - \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D^2 n(D) V(D) E \rho_m dD \tag{3}$$

式中 $V(D)$ 是落速, ρ_m 为颗粒物质量浓度, E 为碰并系数, 取为 0.2。

2 计算方法

按文献[2]的判据, SO₂, CO₂ 和 O₃ 由可逆吸收计算, NH₃ 和 H₂O₂ 按不可逆吸收计算。对前者, 先由上一时步的离子浓度和分压按电中性方程求出 $[H^+]$ 和 p_i^* , 再求出本时步的化学反应离子产生率。对后者, 气体先被不可逆吸收, 再被部分地电离成相应的离子。模式时间步长取 5s, 垂直步长取 500m, 上边界变量 $p_i =$ 常数, 下边界 $\frac{\partial p_i}{\partial z} = 0$ 。各例地面温度均为 25℃。

表 2 各例地面初使数据

要 素	1	2	3	4	5	6
psO ₂ (ppb)	10	10	50	50	50	50
pCO ₂ (ppb)	330	330	330	330	330	330
pNH ₃ (ppb)	10	50	50	50	50	50
pH ₂ O ₂ (ppb)	1	1	1	1	0	1
pO ₃ (ppb)	10	10	10	10	0	10
颗粒物 (μg/m ³)	100	100	100	100	100	100
雨水含水量 (kg/m ³)	0.5	0.5	0.5	2.0	0.5	变化

3 结果与讨论

本文计算了 6 个例子。各例的地面初始数据列于表 2, 高空数据按 10^{-4s} 推求; SO₂, NH₃ 的 k 取 10⁻⁴ m⁻¹, 颗粒物取 3×10⁻⁴ m⁻¹, CO₂, O₃ 和 H₂O₂ 不随高度变化, 温度按 0.5℃/100m 递减。各例降水起始高度为 3000m。地面计算结果绘于图 1—4。讨论如下:

(1) 可逆冲刷以 SO₂ 为例: 由图 1 可见, 初始 SO₂ 下降较快, 后期缓慢。说明随着降水时间推移, 可逆冲刷的速率在不断下降。比较各例, 可以发现, 雨水酸度越高 (见图 3), 冲刷率越小, 且下降得越快。这是因为可逆吸收是由吸收、电离和转化等化学过程共同控制的。当达到吸收平衡时, 冲刷是很小的。SO₂ 进入雨水后, 一部分被转化为 6 价硫, 另一部分仍留在液相参与吸收平衡。它可以处于吸收状态, 也可以

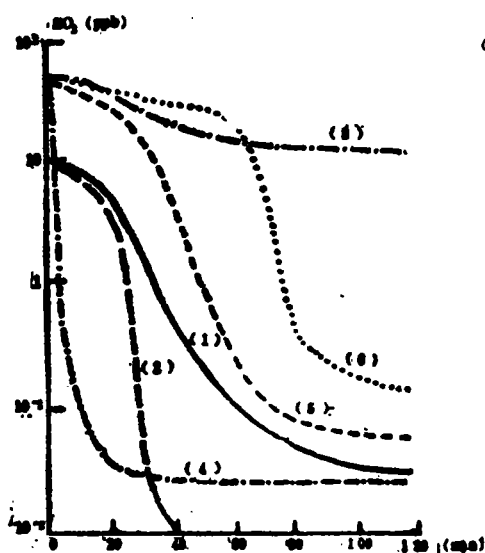


图1 地面 SO_2 浓度随时间的变化
(括号中数字代表例号下同)

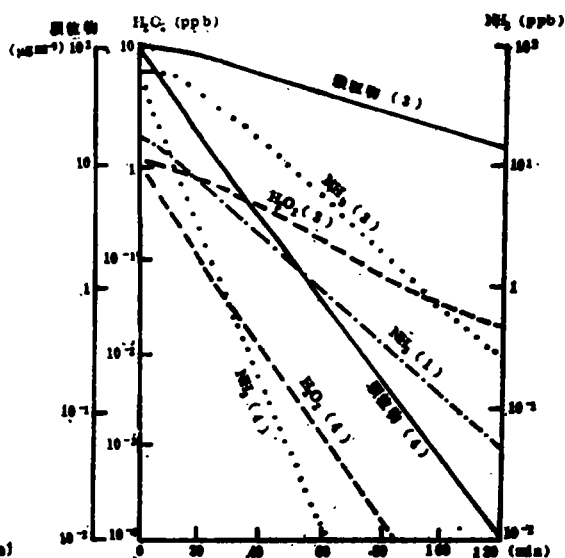


图2 地面 NH_3 , H_2O_2 及颗粒物
浓度随时间的变化

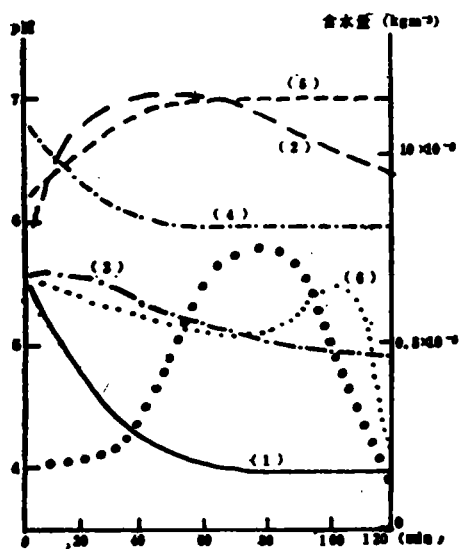


图3 地面雨水 pH 值随时间变(“0”线代表
地面雨水含水量)

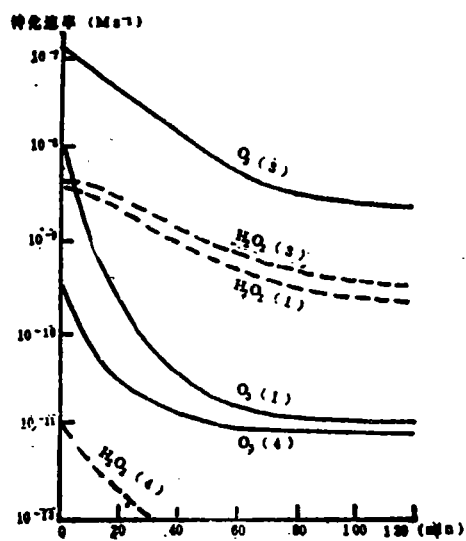


图4 地面 O_3 和 H_2O_2 的液相氧化速率随时间的变化

处于挥发状态。这正是可逆吸收与不可逆吸收的不同之处。对 CO_2 和 O_3 的清除与 SO_2 类似(图略)。

(2)不可逆冲刷见图2。比较例3和例4可知,雨强越大,冲刷率越大。对一定雨强而言, NH_3 和 H_2O_2 的冲刷率都接近于常数。不可逆冲刷不考虑气体平衡分压的作用,即不考虑液相化学过程,与酸度也无关,起决定作用的只是气相分子的扩散作用。比较图2中例1与例3 NH_3 的变化曲线,它们相互平行,说明具有相同的冲刷率。这表明,不可逆冲刷率与气体浓度无关。事实上,不可逆冲刷是物理吸收,类似于雨水捕获粒子过程。不过前者是通过分子扩散,后者通过惯性捕获。从图2中粒子浓度的变化曲线可以看出它们之间的相似之处。

(3)雨水酸度变化及对冲刷的影响:雨水 pH 值变化见图3。比较例1和例2可知, NH_3 的增加使 pH 值上升,对 SO_2 的冲刷增强;例3和例2相比, SO_2 增加,结果 pH 值下降,冲刷率也下降;例4和例3相比,雨强增加,pH 值上升,冲刷也增强;例5和例3相比,例5没有氧化剂,但由于雨水 pH 值高,对 SO_2 的冲刷作用仍很大。例3中尽管有氧化剂,但其 pH 值不高也不低,既不利于 H_2O_2 的氧化,也不利于 O_3 的氧化^[6],氧化剂对冲刷影响较小,所以例3的 SO_2 下降比例5慢。例6是雨强变化的情形。雨强从小→大→小,pH 值则从大→小→大,对 SO_2 的冲刷作用则从小→大→小。图1中的例6曲线在中部最陡。图3还显示了3种 pH 值的变化类型:随时间单调上升、下降和先上升再下降。主要原因在于各例气体相对比例不同。这几种类型经常出现^[7]。组分比例不同以及各组分的吸收方式不同是否是造成雨水 pH 值变化的重要原因有待进一步研究。

(4) O_3 和 H_2O_2 的氧化速率:图4显示了例1,3和4的 SO_4^{2-} 的转化速率。比较图3可知,对某一个例子而言,高 pH 值对应于高 O_3 氧化速率,低 H_2O_2 氧化速率。至于各例之间,不能用 pH 值的高低来判断 O_3 和 H_2O_2 的氧化速率的相对大小,因为除了 $[\text{H}^+]$ 外, O_3 和 H_2O_2 的氧化还与 O_3 , H_2O_2 以及 SO_2 的液相浓度、液相4价硫等有关。此外, SO_2 和 O_3 的可逆吸收使吸收能力下降以及 H_2O_2 的不可逆吸收使环境大气中的 H_2O_2 迅速减少,造成了各例中 O_3 和 H_2O_2 的氧化速率随时间下降。

4 结 论

同时考虑雨水可逆与不可逆吸收过程的数值实验结果表明:

(1)可逆冲刷受到平衡分压的限制,与液相反应、雨水酸度有关,酸度越低,冲刷作用越大。不可逆冲刷类似于颗粒物的清除,不受液相化学过程的影响,只与雨强有关。一定雨强的冲刷率接近常数。

(2)大气中的 NH_3 、氧化剂和雨强明显地影响雨水酸度。 NH_3 和 H_2O_2 的溶解度很大,而 O_3 的溶解度很小,在处理吸收时应分别用可逆和不可逆吸收来处理。

(3)雨水 pH 值的变化类型可能与各种气体的相对比例有关。

(4) O_3 和 H_2O_2 的氧化速率与 pH 值有关。高 pH 值下, O_3 的氧化速率大于 H_2O_2 ,反之亦然。此外, SO_2 以及 O_3 的可逆吸收能力下降, H_2O_2 的不可逆吸收均使 SO_4^{2-} 的转化速率随时间下降。

(5)应该说明,可逆与不可逆吸收的处理,是模式计算采取的两种极端方案。实际降水与气体的作用十分复杂,如何更合理地处理各种气体的吸收过程对模拟结果至关重要。此外,本文的算例都是在环境气体的垂直分布无剧烈变化的条件下进行的,对剧烈变化条件有待于进一步研究。

参考文献

- [1] Tremblay A. A three-dimensional cloud chemistry model. *J Cli Appl Meteor*, 1986, 25: 652—671.
- [2] Hales J M. Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain. *Atmos Environ*, 1972, 6: 635—659.
- [3] Lin X, Chameides W L. Model simulations of rainout and washout from a worm stratiform cloud. *J Atmos Chem*, 1990, 10: 1—26.
- [4] 徐家骥, 周斌斌, 莫天麟. 二维时变的积云化学模式. *环境科学学报*, 1990, 10: 385—400.
- [5] Frossling N. The evaporation of falling drops. *Garlands Beitr Geophys*, 1938, 52: 170—216.

- [6] Penkett S A. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos Environ*, 1979, 12: 123-137.
- [7] 孙准林. 酸雨监测的数据处理及改进措施. *大气环境*, 1988, 2: 21-22.

THE NUMERICAL EXPERIMENTS OF ACIDIFICATION OF RAIN AND WASHOUT OF GASES INVOLVING BOTH REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE ABSORPTIONS

Zhou binbin Xu Jialiu

*(Department of Environmental Engineering, Shanghai Institute of
Urban Construction, 200092)*

Mo Tianlin

(Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, 210008)

Abstract

The effects of both reversible and irreversible absorptions on the acidification of rain and washout of gases are studied with a one-dimensional model. The results show that the reversible washout is related to chemical reactions, while the irreversible washout is associated only with physical processes. In addition, the temporal changes of rain pH and oxidation rates of S (IV) are also studied in the experiments.