

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ
ЗАГРЯЗНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ
ТРАНСФОРМАЦИЙ**

Бажин Н. М., Пененко В. В., Алоян А. Е., Скубневская Г. И.

Тропосфера представляет собой слой атмосферы, непосредственно прилегающий к поверхности земли. Высота этого слоя невелика и не превышает 11 км, однако в химических процессах, протекающих в атмосфере, тропосфера играет доминирующую роль. В нее поступают различные примесные химические вещества как с поверхности земли вследствие естественных геологических, биологических, химических, физических процессов, так и из более высоких слоев атмосферы. В последние годы существенная доля веществ поступает в тропосферу в результате антропогенных воздействий, причем в некоторых случаях мощность антропогенного воздействия сравнима с мощностью природных источников. Очень существенным результатом антропогенного воздействия является попадание в атмосферу веществ, которых в естественном состоянии либо не было, либо они присутствовали в очень малых количествах, например, фреоны. Это может привести к совершенно неожиданным последствиям, которые заранее было трудно предсказать.

Примесные компоненты, попавшие в тропосферу, сразу же начинают принимать участие в двух типах процессов:

- а) физическое разбавление и перенос на фоне разнообразных процессов диффузии и перемещения воздушных масс;
- б) химические превращения.

Цель нашей работы — дать описание вторичных механизмов загрязнения атмосферы за счет химической трансформации примесных компонентов в тропосфере и их моделирование совместно с гидрометеорологическими процессами.

1. ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ТРОПОСФЕРЕ

Рассмотрим возможные пути химических превращений веществ в тропосфере. Основными примесными веществами в тропосфере можно считать:

O_3 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2 , SO_2 , CH_2O , H_2S и т. д. [1]

При обычных условиях (температура около $25^\circ C$) все эти вещества достаточно стабильны. За редким исключением они не реагируют друг с другом и с основными компонентами атмосферы. Типичным исключением является, по-видимому, оксид азота, который может вступать в реакцию:



но если концентрация NO мала, то скорость этой реакции несущественна. Тем не менее химические превращения в атмосфере происходят.

Основная причина протекания этих химических реакций — воздействие солнечного света на компоненты атмосферы [2]. Спектр солнечного

излучения вблизи поверхности земли и в стратосфере приведен на рис. 1. Видно, что поверхности земли достигают только те кванты света, длина волны которых превышает 300 нм. Таким образом, в тропосфере невозможны процессы фотохимического распада на атомы кислорода и тем более азота, но некоторые примесные компоненты могут подвергаться фотолизу. Информация относительно этих компонент приведена в таблице [3].

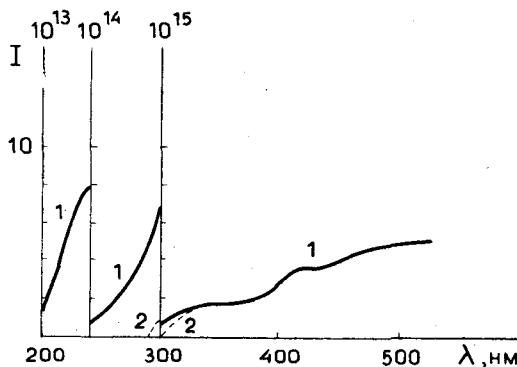
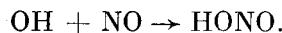


Рис. 1. Спектр солнечного излучения [3]. I — число квантов, падающих на перпендикулярную площадку за 1 с: 1 — в стратосфере; 2 — у поверхности земли

Из этой таблицы видно, что количество веществ, испытывающих фотохимическое разложение в атмосфере, невелико. Но некоторые из них, например HNO_2 , H_2CO , NO_2 , O_3 , могут превращаться с очень высокими скоростями и время их жизни в тропосфере составляет всего несколько часов. Однако не все процессы играют существенную роль в стоках и превращениях веществ в тропосфере, так как важно и то, каким путем возникло то или иное вещество в тропосфере. Например, фотолиз азотистой кислоты HONO , протекающий с большой скоростью, приводит к образованию радикалов OH и NO , но сама азотистая кислота образуется в атмосфере (если исключить антропогенное происхождение) как раз за счет реакций между частицами OH и NO :



Таким образом, образование HONO представляет собой скорее сток для радикалов OH , нежели их источник, и в тропосфере должно существовать

Химические превращения веществ в тропосфере

Вещество	λ , нм	Фотохимические реакции	Квантовый выход
O_3	440÷850 300÷360 200÷320	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}_2({}^3\Sigma)$ $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}_2({}^1\Sigma \text{ или } {}^1\Delta)$ $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}({}^1D) + \text{O}_2({}^1\Delta)$	~ 1 ~ 1 ~ 1
H_2CO	300÷365 300÷330	$\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	$0,5 \div 0,6$ [4] $0,3 \div 0,5$ [4]
NO_2 HONO HNO_3 H_2O_2	368 370 300 254	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3P)$ $\text{HONO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	~ 1 ($\lambda = 313$ нм) ~ 1 ~ 1 ~ 1

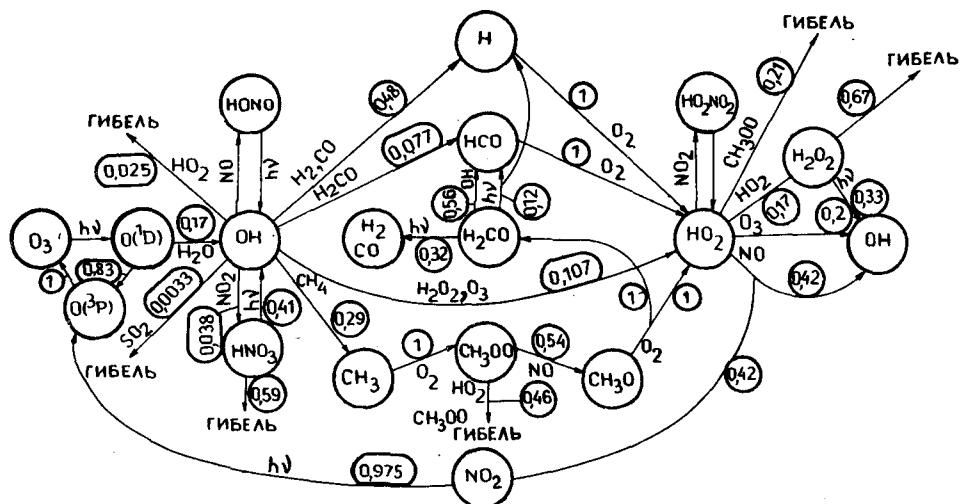
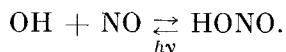


Рис. 2. Схема химических процессов в приземном слое; цифры показывают вероятность протекания отдельных реакций

ватель физически поддерживаемое равновесие:



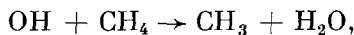
Аналогичным образом дело обстоит с азотной кислотой, пероксидом водорода и формальдегидом. Фотолиз NO_2 также не может привести к быстрой трансформации химических примесных компонент, так как фотолиз NO_2 приводит к образованию атома кислорода в основном состоянии $\text{O}({}^3P)$, который в условиях атмосферы с высоким содержанием кислорода практически сразу реагирует с O_2 с образованием озона.

Фотолиз озона протекает по двум путям. При фотолизе в длинноволновой области с $\lambda > 320$ нм образуется атом кислорода в основном состоянии $\text{O}({}^3P)$, а при меньших длинах волн — в электронно-возбужденном состоянии $\text{O}({}^1D)$. Отличительным свойством этого атома является возможность его реакции с молекулами воды с образованием двух радикалов OH :

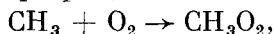


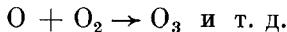
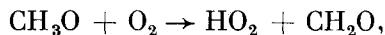
Именно эти реакции, которые приводят к образованию радикалов OH , и обеспечивают почти многообразие химических процессов в тропосфере. Нужно отметить, что озон в тропосферу попадает из стратосферы [1], хотя в очень загрязненной атмосфере необходимо учитывать источники озона внутри тропосферы.

Общий характер химических реакций можно увидеть из схемы, представленной на рис. 2. Наиболее характерным является здесь протекание цепных реакций типа $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH}$. Однако длины цепей невелики и в приземном слое они не превышают нескольких единиц. Вторая особенность заключается в том, что исходные превращения стабильных примесных компонент начинаются с реакций радикала OH . Например, метан начинает превращаться в атмосфере благодаря реакции:



за которой следуют превращения





Это означает, что вещества, неспособные реагировать с радикалом OH, будут иметь очень большое время жизни, что наблюдается в случае фреонов.

Схема, представленная на рис. 2, требует для своего описания учета примерно 40 реакций. Часто возникает вопрос, а нельзя ли уменьшить число реакций, которые следует вводить в рассмотрение. Как уже было показано, ключевой частицей, обеспечивающей превращения в тропосфере, является радикал OH. Поэтому можно поставить вопрос так: будем считать, что реакция важна, если изменение ее скорости в два раза меняет концентрацию радикалов OH на 10% или более. В этом случае придется учитывать 10 реакций. Если это условие одновременно сформулировано для всех промежуточных радикальных частиц, то придется учитывать 24 реакции.

Таким образом, существенное снижение числа реакций невозможно без потери в точности описания. Следует отметить, что достоверность кинетического описания подтверждается тем, что рассчитанные концентрации различных веществ удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми [5]. Это позволяет ставить и решать более сложную задачу — совместный учет процессов переноса и трансформации примесей.

2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА И ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Для описания процессов распространения примесей в атмосфере с учетом протекания химических реакций возникает необходимость в численных моделях, с физической точки зрения адекватных для воспроизведения атмосферных движений над неоднородной поверхностью земли, перераспределения различных загрязнителей в нижних слоях атмосферы, переноса их в более высокие слои и включения в систему атмосферной циркуляции.

В математических моделях, предназначенных для решения задач окружающей среды, одним из базовых блоков является блок описания процессов трансформации примесей. Специфика описания такого блока определяется тем фактом, что для атмосферы каждого промышленного района или города характерен определенный набор веществ естественного и антропогенного происхождения, которые могут взаимодействовать между собой и трансформироваться. Поэтому блок трансформации примесей лучше специализировать в соответствии с условиями исследуемых объектов.

Атмосферные примеси представляют собой многокомпонентную среду. Различные компоненты взаимодействуют с атмосферой и между собой. В зависимости от конкретной физической постановки задачи и преследуемых в ней целей можно использовать описание превращений веществ с различной степенью детализации. Определяющей характеристикой при этом может служить величина «времени жизни» для каждой субстанции. Но прежде чем включать модель реакций в уравнение переноса примесей, ее необходимо согласовать так, чтобы не нарушать основные балансные свойства по массовому выходу веществ.

Моделирование химических процессов в атмосфере имеет свои особенности. Системы дифференциальных уравнений для их описания нелинейны. В реальных задачах количество реакций достигает нескольких сотен и протекают они в каждой точке трехмерной области сравнительно боль-

ших размеров, так как характерный масштаб промышленного района составляет величину порядка 100 км. Константы скоростей реакций различаются между собой на порядки и истинные значения этих констант не всегда известны точно. По свойствам системы дифференциальных уравнений, определяющих блок трансформации примесей, можно отнести к «жестким» системам, для которых характерен широкий диапазон точек спектра матриц линеаризованных уравнений. В каждой точке трехмерного пространства могут иметь место свои ограничения по жесткости к системе уравнений, а характерные масштабы времени при описании химических реакций необходимо согласовать с характерными временами протекания гидрометеорологических процессов. Все это определяет основные требования к математическим моделям исследуемых процессов и к методам реализации этих моделей на ЭВМ.

Общая структура моделей и методов для решения данного класса задач и примеры их использования в конкретных условиях представлены в монографии [6]. Поэтому здесь мы ограничимся кратким изложением основных этапов моделирования.

Для примера рассмотрим модель переноса и диффузии примеси в атмосфере промышленного района на фоне локальных атмосферных процессов. Все необходимые значения метеорологических полей и турбулентные характеристики будем считать заданными. Они определяются либо с помощью моделей гидротермодинамики, либо по данным измерений в реальной атмосфере.

Обозначим область через $D_t = D [0, \bar{t}]$, где D — область изменения пространственных координат (x, y, z) , $[0, \bar{t}]$ — интервал изменения времени t ; x, y — горизонтальные координаты; z — высота.

Пусть имеется n газовых компонент примесей с концентрациями $c_i = c_i(\vec{x}, t)$, $\vec{x} = (x, y, z)$, $(i = \overline{1, n})$. Обозначим через $\vec{c} = \{c_i\}$ ($i = \overline{1, n}$) вектор, составленный из значений этих концентраций, и используем для описания процессов переноса и трансформации примесей следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{u} c_i - \frac{\partial}{\partial x} \mu_x \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \mu_y \frac{\partial c_i}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial z} \nu_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + B_i(\vec{c}, \theta) = F_i (i = \overline{1, n}) \quad (1)$$

$$\text{Здесь } \operatorname{div} \vec{u} c_i \equiv \frac{\partial u c_i}{\partial x} + \frac{\partial v c_i}{\partial y} + \frac{\partial w c_i}{\partial z}; \quad \vec{F} \equiv \{F_i\} (i = \overline{1, n})$$

— источники примесей; $\vec{u} = (u, v, w)$ — вектор скорости; μ_x, μ_y, ν_z — коэффициенты турбулентного обмена в направлениях x, y, z соответственно; θ — температура воздуха. По структуре коэффициенты турбулентности — диагональные матрицы порядка n , определенные в каждой точке области D_t . Коэффициенты молекулярной диффузии учитываются в μ_x, μ_y, ν_z . В принципе влиянием молекулярной диффузии можно было бы и пренебречь везде, кроме самых нижних слоев атмосферы вблизи уровня шероховатости. Скорости гравитационного оседания или подъема примесей $w_g = \{\tilde{w}_i\}$ ($i = \overline{1, n}$) учтены в вертикальной составляющей w вектора скорости u . Матричный оператор

$$B_i(\vec{c}, \theta) \equiv \{B_{ij}(\vec{x}, t, \vec{c}, \theta)\} (i, j = \overline{1, n}) \quad (2)$$

определяет скорости изменения концентраций примесей вследствие трансформации. Химические реакции нелинейны, т. е. элементы оператора зависят не только от пространственных координат и времени, но и от самих концентраций примесей и от температуры.

В численной модели мы имеем дело с осредненными значениями полей гидрометеорологических элементов и концентраций примесей. Масштабы

осреднения зависят от способа дискретизации модели, в конечноразностных моделях они характеризуются размерами пространственно-временных ячеек сеточной области $D_t^n c D_t$. Данное обстоятельство необходимо учитывать и при расчете скоростей трансформации примесей. Формально это можно сделать, переходя к определению средних скоростей трансформации по средним значениям концентраций с теми же масштабами осреднения, которые приняты при дискретизации модели. Такой способ параметризации вытекает из основных соотношений баланса веществ. Естественно, что при его использовании появляются дополнительные требования к выбору шагов для дискретизации модели.

Для простоты предположим, что загрязнители непосредственно не влияют на динамику атмосферы. Это предположение дает возможность рассматривать процессы переноса и трансформации на фоне атмосферных движений, реализуя в модели обратную связь с гидротермодинамическими процессами только через потоки тепла и влаги и радиационные характеристики атмосферы.

На верхней и боковых границах области задаются условия выхода концентраций примесей на фоновые значения. На нижней границе условие учитывается в параметризованном виде, исходя из уравнения баланса примесей на уровне шероховатости. Предполагая, что каждый из компонентов примесей взаимодействует с поверхностью Земли независимо от других, получим:

$$v_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + \tilde{w}_i c_i = \beta_i c_i + f_{si} \quad (i = \overline{1, n}), \quad (3)$$

где β_i — величины, характеризующие взаимодействие примесей с подстилающей поверхностью, f_{si} — источники примесей на поверхности Земли.

В зависимости от конкретных постановок задач используются различные параметризации граничных условий на нижней границе воздушной массы [6].

В начальный момент времени $t = 0$ предполагаются заданными значения концентраций примесей в области D . Вычислительный алгоритм для решения задачи (1)–(3) основан на методе расщепления. При этом достигается достаточно высокая эффективность и простота алгоритмической реализации модели на ЭВМ.

Обычно выделяются два этапа расщепления системы уравнений (1). Первый этап — перенос примесей по траекториям воздушных масс, определяемым полем скорости ветра \vec{u} , и турбулентный обмен, а второй этап — локальные преобразования примесей за счет процессов трансформации и учет источников.

Схема вычислений организуется таким образом, что на первом этапе уравнения переноса и турбулентной диффузии решаются для каждой субстанции c_i ($i = \overline{1, n}$) независимо от других в области D^n на интервале времени $t_j \leq t \leq t_{j+1}$ длиной Δt . На втором — осуществляется взаимная адаптация и взаимодействие всех субстанций в каждой точке области D^n независимо от других точек.

В практических расчетах система уравнений трансформации примесей может решаться не во всех узлах сеточной области D^n а только в тех, где концентрации примесей достигают некоторых пороговых значений, при которых имеет смысл рассматривать процессы трансформации. Локализация задач превращений примесей в отдельных ячейках сетки D^n , вытекающая из свойств метода расщепления, вполне согласуется с малыми характерными временами протекания химических реакций, и поэтому учет процессов трансформации примесей на отдельном этапе расщепления является одним из способов ее параметризации в численных моделях.

При таком подходе существенно то обстоятельство, что изменения описания отдельных реакций или всего механизма транспортных примесей в целом осуществляются на уровне отдельных блоков и не затрагивают общую структуру математической модели.

Отработка основных принципов построения и реализации моделей химической трансформации примесей осуществлялась на примерах превращений выбросов, наиболее типичных для атмосферы промышленных городов: серосодержащих веществ, оксидов азота и метана (как иллюстрация возможных механизмов фотохимического окисления углеводородов). Совокупности этих отдельных типов превращений могут выступать в различных сочетаниях в зависимости от конкретной химической ситуации в атмосфере промышленного района. Они реализованы в численных моделях гидрометеорологического режима и загрязнения атмосферы. При этом учитывается до 200 химических реакций с участием 32 химических частиц с различными временами жизни. На основе моделей выполнен цикл численных экспериментов при достаточно широком диапазоне возможных вариантов и сочетаний выбросов. Примеры расчетов приведены в работах [6—8]. Модель переноса примесей без учета процессов трансформации использовалась также при оценке уровня антропогенного воздействия на регион озера Байкал различных источников загрязнения. При этом на основании анализа результатов сценарных расчетов сделаны выводы об относительной опасности для озера Байкал источников, расположенных как в самом регионе, так и в более удаленных от озера районах Северного полушария.

Численные эксперименты, выполненные с помощью моделей, показали преимущество совместного исследования условий формирования гидрометеорологического режима, переноса и трансформации примесей, так как при этом упрощается конструктивная реализация учета прямых и обратных связей при оценке влияния различных естественных и антропогенных факторов на природную среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 192 с.
2. Скубневская Г. И., Бажин Н. М. // Фотохимические реакции в атмосфере с участием двуокиси серы. М.: Метеорология и гидрология, 1982. № 9. С. 113—122.
3. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
4. Glarc J. H., Moore C. B., Nogar N. S. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68, № 3. P. 1264.
5. Warneek P. Chemistry of the Natural Atmosphere. Intern. Geophys. Ser. 1988. V. 41. 757 р.
6. Пененко В. В., Алоян А. Е. Модели и методы для задач охраны окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1985.
7. Пененко В. В., Алоян А. Е., Бажин Н. М., Скубневская Г. И. // Численная модель гидрометеорологического режима и загрязнения атмосферы городов и промышленных районов. М.: Метеорология и гидрология, 1984. № 4. С. 5—15.
8. Алоян А. Е., Бажин Н. М., Пененко В. В., Скубневская Г. И. Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов. Препринт ВЦ СО АН СССР № 777. Новосибирск, 1982.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск