

Н.С. Позднякова, Г.И. Скубневская

Исследование чувствительности численной модели, описывающей фотохимическое окисление серы до серной кислоты и сульфатов аммония в атмосфере Сибири

Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 12.02.2001 г.

Проблема загрязнения атмосферы вторичными примесями особо актуальна в настоящее время для природоохранных задач. Она рассматривается на примере серной кислоты, как наиболее типичного и токсичного вторичного загрязнения. Приведены результаты, демонстрирующие поведение загрязняющих веществ в атмосфере. Проведен расчет функций чувствительности концентраций химических компонент к параметрам блока химических превращений.

Актуальное для природоохранных экологических задач вторичное загрязнение практически не изучено в Сибирском регионе. Зачастую оно намного токсичней первичного, а описать и предсказать его гораздо труднее.

В данной статье рассмотрена задача загрязнения атмосферы на примере соединений серы, как одной из наиболее токсичных атмосферных примесей. Схема химического превращения соединений серы в атмосфере представлена на рис. 1.

Источником первичных антропогенных выбросов двуокиси серы являются промышленные предприятия, например ТЭЦ. Соединения серы могут также выбрасываться естественными источниками, например вулканами. Из вулканов выбрасывается сероводород, который далее путем окисления гидроксильным радикалом превращается в двуокись серы. Диоксид серы в атмосфере окисляется до серной кислоты двумя путями. Активный путь окисления через возбуждение солнечным светом до триплетного или синглетного состояния и далее по реакции с невозбужденной молекулой двуокиси серы. И второй, пассивный, путь через реакцию с гидроксильным радикалом до серно-

го ангидрида и дальнейшую реакцию с молекулой воды. Реакция также зависит от количества солнечного света, поскольку гидроксильный радикал образуется при возбуждении солнцем молекулы озона. Образовавшаяся серная кислота нейтрализуется в атмосфере по реакции с аммиаком и водой до кислого сульфата аммония.

Сток соединений серы из атмосферы происходит несколькими путями: сухое осаждение, мокрое осаждение и вывод с аэрозолями. Для двуокиси серы и серной кислоты в схеме показаны процессы мокрого осаждения – это вымывание с осадками и процессы сухого осаждения – поглощение подстилающей поверхностью. Вывод с аэрозолями характерен для сульфатов аммония.

Для моделирования процессов переноса использовалась система уравнений турбулентной диффузии для многокомпонентных примесей [1]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \mu_x \frac{\partial \phi_i}{\partial x} - u \frac{\partial \phi_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \mu_y \frac{\partial \phi_i}{\partial y} - v \frac{\partial \phi_i}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \phi_i}{\partial z} - w \frac{\partial \phi_i}{\partial z} = \frac{\partial \phi_i}{\partial t} + B(\phi)_i - f_i(x, y, z, t), \quad i = \overline{1, n}, \quad (1)$$



Рис. 1. Схема химического превращения соединений серы в атмосфере

где $\Phi = (\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4^{\text{осадки}}, \text{NH}_4\text{HSO}_4) \equiv \{\varphi_i (i = \overline{1, n})\}$ – вектор концентраций; $\mathbf{u} = (u, v, w)$ – вектор скоростей ветра; μ_x, μ_y, ν – коэффициенты турбулентности; $f(x, y, z, t)$ – функция источников; $B(\Phi)$ – матричный оператор, описывающий процессы химической трансформации веществ.

Задача решалась в области $D_t = \{[a \leq x \leq b], [c \leq y \leq d], [\delta(x, y) \leq z \leq H], [0 \leq t \leq T]\}$, где $\delta(x, y)$ – функция рельефа, с краевыми условиями:

$$\left. \frac{\partial \varphi'_i}{\partial x} \right|_{a, b} = 0, \quad \left. \frac{\partial \varphi'_i}{\partial y} \right|_{c, d} = 0, \quad \left. \frac{\partial \varphi'_i}{\partial z} \right|_H = 0; \quad (2)$$

$$\nu \left. \frac{\partial \varphi'_i}{\partial z} \right|_{\delta(x, y)} = \alpha_i (\varphi_{si} - \varphi'_i),$$

α – коэффициент поглощения примеси подстилающей поверхностью; φ_s – приземная концентрация примеси, φ'_i – отклонения концентраций примесей от их фоновых значений. В тех точках границы, где направление вектора скорости совпадает с направлением внешней нормали к границе, разрешается выход примеси из области при условиях (2).

Блок химического превращения описывается оператором матричного вида. Для его получения для всех рассматриваемых реакций по усредненным по времени концентрациям реагентов и константам скоростей реакций [3] рассчитывались эффективные константы псевдопервого порядка для мономолекулярных процессов.

Константа скорости процесса окисления двуокиси серы до серной кислоты оценена как $4,01 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, для процесса нейтрализации серной кислоты $5,56 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Для процессов вымывания диоксида серы и серной кислоты константы скорости приняты равными $2,78 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, для процессов поглощения подстилающей поверхностью для двуокиси серы $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и для серной кислоты $1,39 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, для процесса выноса сульфатов аммония с аэрозолем $1,35 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Для построения дискретных аппроксимаций использовался метод расщепления, на первых двух шагах расщепления рассчитывался перенос, на третьем – химические превращения [2]. Полученная численная схема обладает свойствами устойчивости, транспортивности, монотонности и для нее выполняются законы сохранения количества вещества и энергии. Схема обладает вторым порядком точности по пространственным координатам и первым порядком точности по времени [4].

С помощью разработанной математической модели проведен ряд численных экспериментов.

Анализ результатов показывает, что модель правильно описывает гидродинамические и химические аспекты распространения примесей в атмосфере на фоне неоднородного поля ветра в области с переменным рельефом.

При соответствующем выборе параметров модели и активности источника и стационарном поле ветра устанавливается стационарное распределение примеси по пространству. Например, в области размером 100 км

при начальном фоновом ветре со скоростью 8 м/с на высоте 1,5 км и при наличии холма высотой 300 м стационарное распределение устанавливается через 8,5 ч после начала работы источника.

Для химического блока модели получались зависимости концентраций от времени (рис. 2), типичные для рассматриваемого механизма превращений.

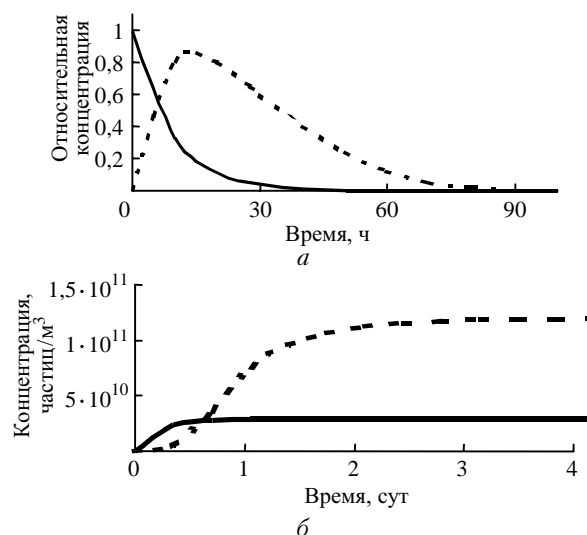


Рис. 2. Распределение концентрации по времени для соединений серы: а – разовый выброс; б – постоянно действующий источник. — — — SO_2 ; - - - H_2SO_4

В случае разового выброса диоксида серы в начальный момент времени при начальных нулевых концентрациях остальных реагентов получалось, что через некоторое время после выброса в атмосфере появлялась серная кислота – вторичное загрязнение. Максимум концентрации для нее наблюдался через 11,3 ч после выброса. В этом случае соединения серы выводились из атмосферы примерно за 3 сут. В режиме постоянно действующего источника для двуокиси серы и серной кислоты устанавливалась стационарная концентрация (для двуокиси серы через интервал времени порядка 21 ч, для серной кислоты – 85 ч). На этом этапе анализировалось поведение концентраций примесей путем сравнения рассчитанных по моделируемому данным значений некоторых параметров с теоретическими их значениями. А именно, были получены аналитические выражения для времени, когда концентрация серной кислоты максимальна в случае разового выброса, и времени установления стационарной концентрации для окислов и кислот в режиме постоянно действующего источника. Полученные из аналитических расчетов значения хорошо совпадали с вычисленными с помощью модели.

Совместная работа гидродинамического и химического блоков показала интересный результат. Оказалось, что максимум концентраций вторичных загрязняющих примесей сдвинут относительно максимума концентрации первичных. Это видно из распределения окислов и кислот по пространству (срез при фиксированной вертикальной координате) для соединений серы (рис. 3).

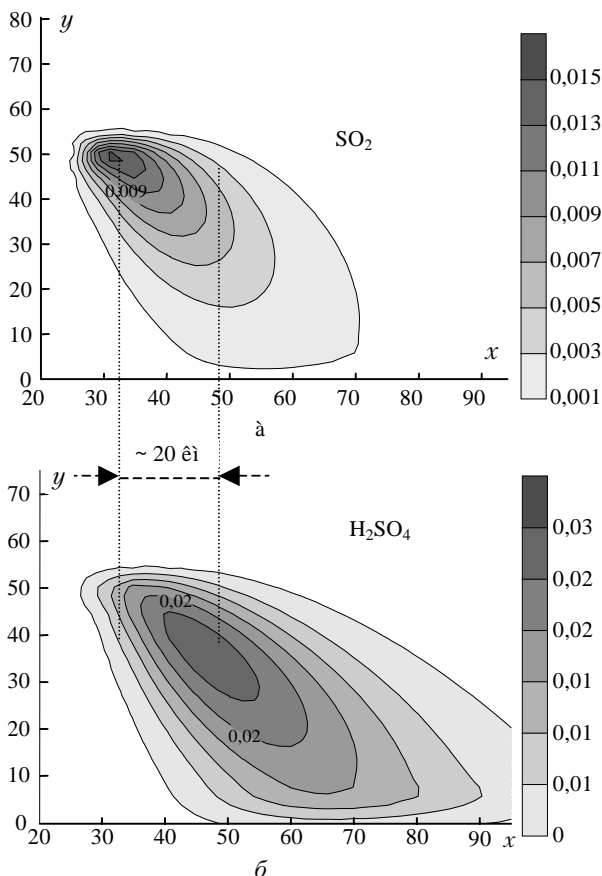


Рис. 3. Пространственное распределение диоксида серы (а) и серной кислоты (б). Стационарное решение трехмерной задачи, горизонтальный срез на уровне поверхности земли, по осям расстояние в километрах, источник диоксида серы в точке ($x = 25$ км, $y = 50$ км) на высоте $z = 300$ м

Стационарное распределение по пространству устанавливается примерно через 6 ч для диоксида серы и примерно через 7 ч для серной кислоты.

Расчет функций чувствительности

Провести диагностику и оптимизацию численной модели по химическому блоку невозможно без исследования чувствительности функции состояния к входным параметрам модели. Влияние вариаций констант скоростей химических реакций на изменение качества воздуха изучалось с помощью алгоритмов теории чувствительности моделей [2]. А именно, были рассчитаны функции чувствительности целевых функционалов, отвечающих за качество атмосферы, к вариациям всех параметров блока химических превращений.

Параметрами блока химических превращений являются константы скоростей химических реакций и параметры источников. Для этого использовались три

метода: прямое моделирование, уравнения в вариациях и вариационный подход.

Значения функций чувствительности, рассчитанных вторым и третьим методом, совпали, но отличались от первого. Это можно объяснить недостатками первого метода, который целесообразно применять лишь при больших вариациях.

В таблице приведены значения нормированных функций чувствительности Φ_{ij}^* , связывающих относительные изменения параметров и концентраций (3):

$$\frac{\Delta \phi_i}{\phi_i} = \frac{\Delta Y_j}{Y_j} \Phi_{ij}^* \quad (3)$$

Значения нормированных функций чувствительности компонентов химической системы к константам скоростей реакций для схемы химических превращений соединений серы

Реакция	Компонент	
	SO ₂	H ₂ SO ₄
Окисление SO ₂	-0,93	0,82
Вымывание SO ₂	-0,12	-0,05
Вымывание H ₂ SO ₄	0	-0,10
Нейтрализация H ₂ SO ₄	0	-0,22
Источник выбросов SO ₂	1	0,75

Анализ полученных значений показал, что для диоксида серы и серной кислоты наиболее высокие значения функции чувствительности характерны по отношению к процессу окисления и функции источника диоксида серы.

Функции чувствительности, полученные методом вариаций или методом с использованием соотношений чувствительности для интегрального тождества, дают дополнительную информацию для исследования моделей химической кинетики. Это особенно важно для многокомпонентных смесей с присутствием большого числа параметров, определяющих поведение атмосферной химической системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 98-05-63318 и 00-15-48543) и ИГ СО РАН-2000 № 64.

1. Пененко В.В. Методы численного моделирования атмосферных процессов. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 352 с.
2. Пененко В.В., Алоян А.Е. Модели и методы для задач охраны окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1985. 256 с.
3. Алоян А.Е., Бажин Н.М., Пененко В.В., Скубневская Г.И. Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных регионов. Препр. / Вычислительный центр СО АН СССР, Новосибирск, 1987. № 772. 38 с.
4. Пененко В.В. Численные схемы для адвективно-диффузионных уравнений с использованием локальных сопряженных задач. Препр. / Вычислительный центр СО РАН, Новосибирск, 1993. № 984. 50 с.

N.S. Pozdnyakova, G.I. Skubnevskaya. Study of sensitivity of the numerical model describing photochemical oxidation of sulfur to sulfuric acid and ammonium sulfates in the atmosphere of Siberia.

The problem of atmosphere contamination by secondary pollutants is especially urgent now for nature protection tasks. This problem considers sulfuric acid as an example, as most typical and toxic secondary pollutant. The results demonstrating behavior of pollutants in an atmosphere are given. The account of sensitivity functions of concentration of chemical components to parameters of the chemical transformations is carried out.