

大气中由 NO_x 形成的 HNO_3 分布的估计*

赵 鸣 莫天麟

(南京大学大气科学系)

提 要

本文根据大气中 NO_x 形成 HNO_3 的主要化学反应求解带有化学反应的扩散方程而得到 HNO_3 生成量的空间分布。 HNO_3 气体形成后边扩散边被降水清洗带至地面。我们又求解了 HNO_3 气体的扩散方程,考虑降水清洗从而得到 HNO_3 被降水带至地面的湿沉降量,得到水平面上 HNO_3 在 24 h 内的分布,可用来大致估计 HNO_3 污染程度及范围。

一、引 言

现今大气科学中正在研究硫和氮的氧化物在大气中的转化过程及其随降水沉降至地面的现象。与这种沉降相联系的酸雨问题涉及广泛、明显的环境效应,已经引起国内外科学工作者的极大关注。通常认为酸雨主要是污染大气中的 SO_2 和 NO_x 分别转化成 H_2SO_4 和 HNO_3 所造成的。显然,阐明 SO_2 和 NO_x 在大气中的氧化过程,并结合其在大气中的扩散传输过程,进一步定量估计形成的 H_2SO_4 和 HNO_3 在大气中和地面上的分布,对于酸雨形成机理,酸雨的分布及其污染的强弱程度的研究是十分重要的。

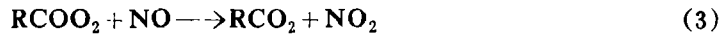
大气中 NO_x 主要组成是 NO_2 和 NO , 它从许多源排放进入对流层,其中人类活动源主要是电厂和交通运输车辆的排放^[1,2]。由于在污染的对流层中, NO 由 HO_2 , RO_2 等转化为 NO_2 (见下文),故本文中 NO_x 都以 NO_2 计量。本文主要介绍由 NO_x 形成的 HNO_3 分布的定量估计。

二、 NO_x 在大气中的化学反应^[3-6]

在污染的对流层中, NO_2 吸收阳光离解而形成活泼的基态氧原子 $\text{O}(^3\text{P})$ 和 NO , 当不存在其它产物时,氧原子与分子氧迅速反应产生 O_3 , O_3 又将 NO 重新氧化产生 NO_2 ; 实际上, NO 还会与过氧基迅速反应形成 NO_2 和其它类型活性物质:



* 本文于 1986 年 1 月 13 日收到, 1986 年 4 月 17 日收到修改稿。



O_3 也能氧化 NO_2 为活跃的瞬态 NO_3 ,后者能导致 N_2O_5 ,或与 NO 作用又重新生成 NO_2 ,即



上面大部分反应是 NO 氧化成 NO_2 ,再由均相反应($2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$)生成 HNO_3 ,但此热反应是很慢的,而大量实验证据表明,对流层中 NO_2 氧化为 HNO_3 的一个主要途径是



另一个重要的均相气相反应途径为^[4]



理论上,在夜间当 NO_3 和 N_2O_5 浓度可以升高时,反应(8)可能是重要的。按化学反应动力学

$$d[\text{NO}_2]/dt = -\alpha[\text{NO}_2] \quad (9)$$

式中 α 为氧化速率常数。

Schwartz(1984)曾指出^[6],反应(7)的 α 值为 $5-10\% \text{h}^{-1}$,而文献[4]指出, NO_2 由各种过程氧化为 HNO_3 的总速率常数 α 在 $20-30\% \text{h}^{-1}$ 之间,显然,这包括了反应(7)、(8)和其它。我们在下面计算中取 α 值为 $10\% \text{h}^{-1}$,主要考虑了主要化学反应(7),如果考虑到(8)或其它反应, α 值增加,则本文方法仍可应用。

三、扩散模式

本文主要考虑由点源排放的 NO_x ,对于线源问题,在数学处理上比点源简单,我们在最后简单介绍一下结果。前面已讲过,我们将 NO_x 一律取作 NO_2 处理,因 NO_2 的清除速率由(9)式决定,则 HNO_3 的生成速率应是 $-\frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{NO}_2}} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$, M 为分子量,即

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -\frac{M_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{NO}_2}} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -1.37 \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -1.37 \alpha q \quad (10)$$

q 表示 $[\text{NO}_2]$,空间各点 q 应由 NO_2 的扩散方程决定。为处理简单起见,考虑定常问题的扩散。实际上,对某一连续定常污染源而言,在污染源开始作用一段时间以后,当扩散条件不变时,浓度分布即是定常分布。我们考虑一天内平均的 HNO_3 生成量,可近似认为扩散条件不变(即取一天的平均扩散条件),故解定常问题是可行的。在考虑降水的液态 HNO_3 分布时,因降水时气象要素日变化较小,解定常问题则其近似程度更好些。我们取大气为中性时的风和 K 分布作为模式中的参数,并取如下坐标系,设 x 轴平行于地转风向, y 轴在水平面内与 x 轴垂直, z 轴向上,原点在点源正下方的地面上,源高 h 设为100 m。按大气边界层风的分布规律,此时风速的 x 分量要比 y 分量大得多,且风向随高度而变,湍流交换系数 K 也随高度而变。此风和 K 的分布我们采用边界层气象理论求出的结

果。因风在 x 方向分量较大, 我们略去 x 方向的扩散, 因而对 NO₂ 的浓度 q 而言, 平流扩散方程是¹⁾

$$u \frac{\partial q}{\partial x} + v \frac{\partial q}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} K_y \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_z \frac{\partial q}{\partial z} - aq \quad (11)$$

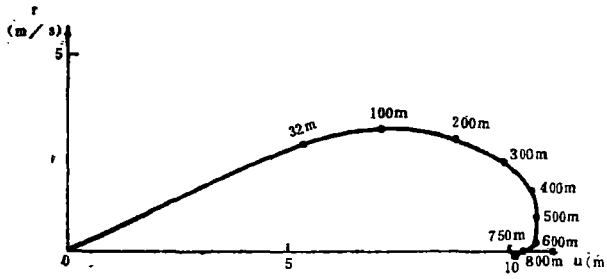


图 1 风随高度的分布
(曲线上点旁数值表示高度(m))

右端第三项为 (9) 式之右端。因 NO₂ 与 H₂O 直接反应很慢, 我们略去由于与 H₂O 反应的清除; K_y, K_z 分别为 y, z 方向扩散系数; u, v 为 x, y 方向风速。设地转风速 $G = 10 \text{ m/s}$ 为一般代表值。按边界层理论^[7,8] 可得风速和 K 的铅直分布, 风分布如图 1 所示, 在求得此风速分布时, 同时得到的 K_z 见图 2, 它是

用如下的表达式(此处我们设风速的 K 与浓度的 K 相同):

$$K_z = l^2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (12)$$

其中 $l = 0.4(z + z_0) / [1 + 0.4(z + z_0) / \lambda]$, $\lambda = 0.0063 u_* / f$, l 为混合长, z_0 为粗糙度(取 1 cm 代表一般平坦地面), f 为地转参数, 取 $f = 0.0001 \text{ s}^{-1}$ 代表中纬地区, 与图 1 相应的 u_* 从边界层理论解出为 0.34 m/s 。我们即用图 1, 2 的 u, v, K_z 来解方程(11), K_z 之取值按文献[9], 在近地层(设 60 m) 以下取

$$K_y = \frac{K_z}{z} h_s \quad (13)$$

h_s 为近地层高, 而 h_s 以上取 $K_y = K_z$ 。

认为 NO₂ 的扩散范围是整个边界层, 设边界层高度 $H = 1000 \text{ m}$, 考虑 H 处及地面处 NO₂ 都不能逾越, 于是得边界条件是

$$\frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{当 } z = H \quad (14)$$

$$\frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad \text{当 } z = 0 \quad (15)$$

$x = 0$, 则

$$\begin{cases} q = Q / \{ [u^2(h) + v^2(h)]^{1/2} \Delta z \Delta y \} & \text{当 } y = 0, z = h \\ q = 0 & \text{在其它网格点} \end{cases} \quad (16)$$

式中 Q 为源强, $\Delta z, \Delta y$ 为 z 及 y 方向格距。求解方程时 y 方向范围选取如下, 考虑到 u 比 v 大得多, 且大部分高度范围内 v 均大于零, 只在边界层上部才小于零, 而 $v < 0$ 时, $|v|$ 又很小, 故在 $y < 0$ 方向平流很小, 主要是扩散, 而 $y > 0$ 方向主要是平流; 故在 $y < 0$ 方向取边界在 $y = -10 \text{ km}$, 并足够精确地取该处浓度为零, 得侧向边界条件为

$$q = 0 \quad \text{当 } y = -10 \text{ km} \quad (17)$$

$y > 0$ 方向取 $y = 70 \text{ km}$ 为求解边界, 如图 3 是 xy 平面内求解区域图。 x 方向求解区域取至 160 km 。当然, 本文方法可应用到更远处。NO₂ 源强取中等发电厂值, 按文献[10]

1) 铅直平流项一般较小, 不予考虑。

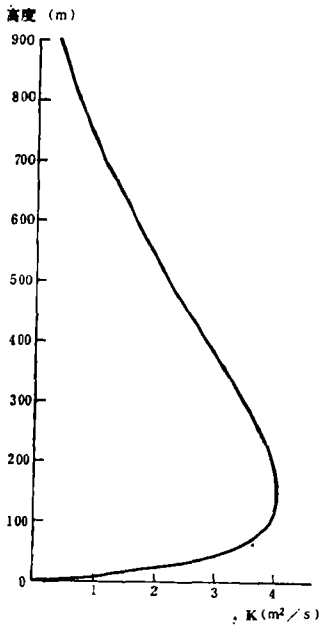


图 2 K 随高度的分布

推算,发电量 10 万kw 的电厂,等价 NO₂排放量为 150 g/s, 以此作源强,因方程为线性方程,浓度与源强成正比,若源强不同于上述,则求出的 HNO₃ 生成量按比例变化。

格距如下,Δx=Δy=2 km, 铅直方向 100 m 以上至 1000 m 取 19 点,间距 50 m,100m 以下取 5 点,具体高度见表 1。故计算区域共有 80×40×24 个点。上述的 NO₂ 扩散方程,由其解可得 q 的空间分布,因而也可得 HNO₃ 气体的单位时间生成率的空间分布即是 1.37 αq。HNO₃ 气体生成后一方面继续扩散,一方面被降水带至地面而形成酸沉降。我们考虑 HNO₃ 及 NO₂ 仅在边界层内扩散,略去其在云内的清除(假定云底高于 1000 m),其主要清除是降水。按一般理论,降水清除 HNO₃ 的速率是

$$dC/dt = -AC \tag{18}$$

C 为气体 HNO₃ 浓度。显然 A 既与降水强度有关也与气体性质有关。按[11],在降水强度 1—25 mmh⁻¹ 时,HNO₃ 气体的 A 值可从 1.3×10⁻⁵s⁻¹ 至 1.5×10⁻³s⁻¹, 我们取这两个 A 值分别代表弱、强二种降水,于是得 HNO₃ 气体的扩散

方程是

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} K, \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K, \frac{\partial C}{\partial z} + 1.37 \alpha q - AC \tag{19}$$

右端第三项是 HNO₃ 的生成项,其中 q 即用方程(11)的解,第四项表示降水清除项,在(19)解得 C 后则即可得单位时间单位体积被降水带至地面的 HNO₃ 量,最后即可求得地面上总的 HNO₃ 湿沉积量。

求解(19)时,u,v,K,K_s 同方程(11)所用的值,C 的边界条件:

$$\partial C / \partial z = 0 \quad \text{当 } z = H \tag{20}$$

下界考虑到 HNO₃ 气体极易溶于水,因此地面对 HNO₃ 气体而言是一个“汇”,HNO₃ 遇到地面即被潮湿地面所吸收,此时边界条件可写成^[12]

$$K_s \frac{\partial C}{\partial z} = v_s C \quad \text{当 } z = 0 \tag{21}$$

v_s 称沉积速度(Deposition velocity),而 v_s 取^[12]

$$v_s = u_*^2 / u_a \tag{22}$$

u_a 为铅直差分网格中最近地点一点处风速,u_a 可用对数律计算,x=0 处

$$\begin{cases} C = 1.37 \alpha q & \text{在 } y=0, z=h \\ C = 0 & \text{在其它网格点} \end{cases} \tag{23}$$

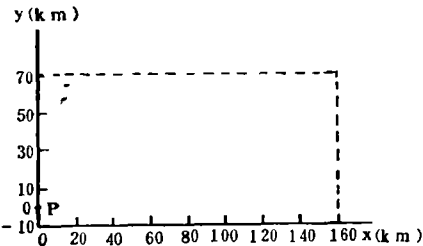


图 3 xy 平面内求解区域图 (P 为源在 xy 平面上的投影位置)

表 1 100 m 以下铅直方向格点分布

No	1	2	3	4	5
高度 (m)	0	6	16	32	64

网格系统同方程(11)。

用 Peaceman-Rashford 方法对方程(11)、(19)求解。在求出 C 后,我们即可得单位时间单位体积空气内 HNO₃ 被降水带至地面的值,进一步可算地面单位面积 24 h 内总的降酸量,从而得到其在水平面上的分布。

四、计算结果分析

图 4 是由源至 x 处(在我们考虑范围内)地面上 24 h 内沉降的总酸量。由图可见,在 $A=1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 时,此总酸量比 $A=1.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 时大得多,物理上是显然的,近源处约大二个量级。此总酸量显然随 x 增加而增加,增加速率先快后慢。大 x 时,二个 A 时的

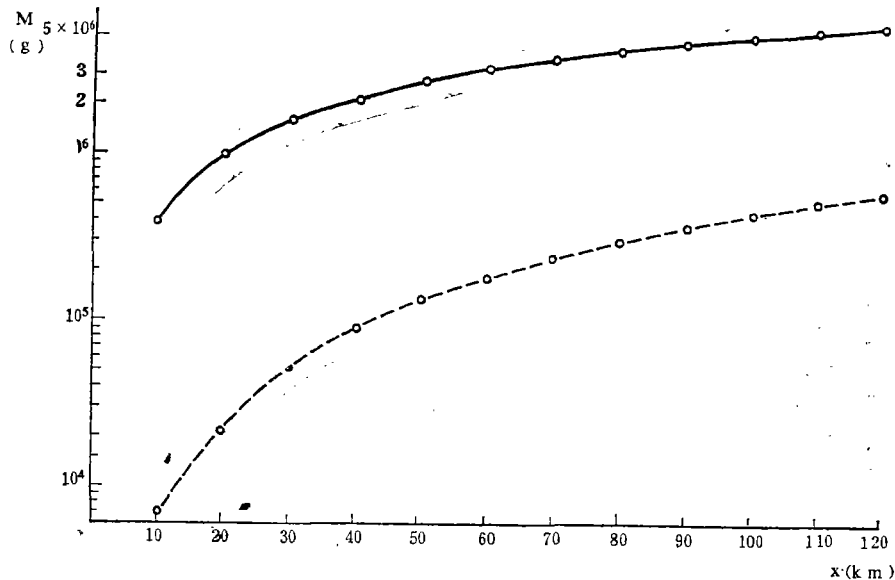


图 4 地面上 24 h 内由 0 至 x 处沉降的总酸量 M 随 x 的变化

差别渐趋减小,造成这一现象的原因是小雨强时近源处 HNO₃ 被降水带至地面的毕竟是少数,大部分仍在扩散,但随着距离增大,这些 HNO₃ 气体最终仍被带至地面,故 x 增大时二者差别愈来愈小。

从水平面上总酸量讲,平均来说,大雨强时的总酸量要比小雨强时大一个量级。

我们计算了大气中 24 h 内形成的 HNO₃ 气体的总量,算得 0—50 km 内形成的总量为 $7 \times 10^6 \text{g}$,当 $A=1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 时,在 50 km 内 24 h 内降到地面的总酸量为 $6 \times 10^6 \text{g}$,即

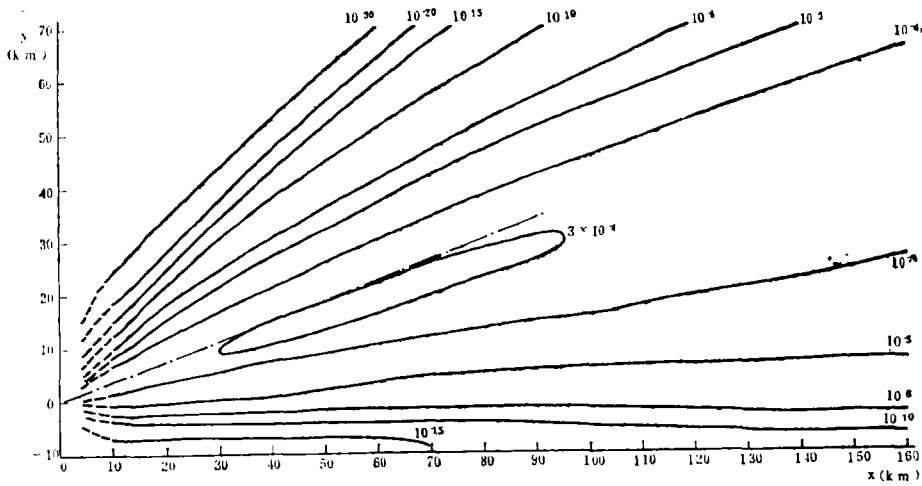


图 5 $A=1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 时单位面积上 24 h 内酸湿沉积量的水平分布
(图中等值线单位为 $\text{g}/24 \text{ h} \cdot \text{m}^2$, - - - 线为 100 m 高处风向)

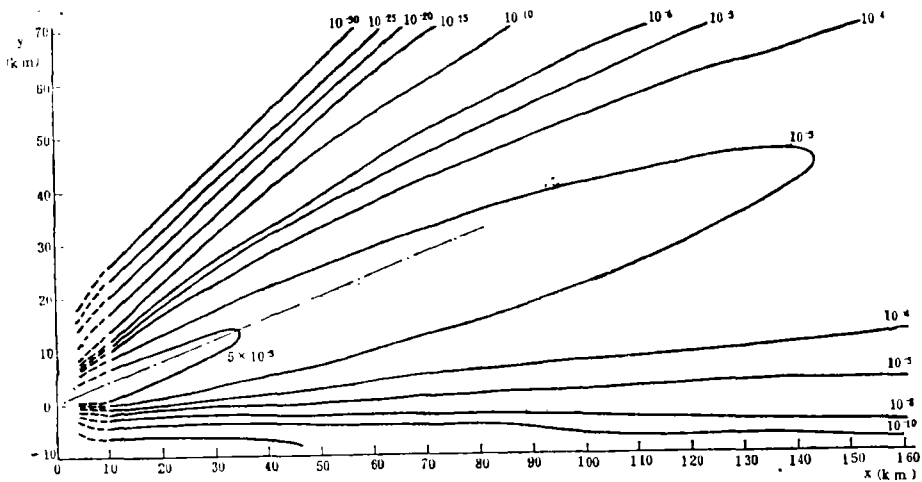


图 6 $A=1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时单位面积上 24 h 内酸湿沉积量的水平分布
(图例同图 5)

当雨强大时能将空气中形成的 HNO_3 的 85% 清洗到地面。

再看水平面上酸湿沉积量的分布,如图 5 和 6 分别是上述二个 A 值时水平面上单位面积 24 h 内酸的分布。可见大 A 时水平酸量分布也差不多比小 A 时大 1—2 个量级,当然污染范围要比小 A 时大得多,从这个水平分布,我们可以根据一定的酸量标准,估计相应的污染范围。从图可见,酸量分布沿 100 m 高风向在下风方向有峰值地带出现,这主要是平流的结果,由于 y 方向扩散,因此向 y 方向酸量很快减少。在 A 不同时的重要差别是大 A 时酸量向下风方向单调减少,但小 A 则在下风方 30—100 km 范围内出现一个极大的封闭中心。这现象的原因是由于 HNO_3 气体的扩散不同于 NO_2 的扩散,后者只有点源处是排放源,而前者在空间每一点均有源项,在小 A 时被清除的 HNO_3 少,则空

间各点源项大,它们再向下风方平流扩散,这些新产生的 HNO_3 与点源处扩散来的 HNO_3 一起在下风某距离内产生极大。故雨强不同时,在水平面上酸量分布是不同的。

考虑 NO_2 的线源排放如高速公路,则可用线源扩散模式加上化学反应及降水清洗来估计由线源产生的 HNO_3 酸量随下风方向距离的分布。处理方法是(11)及(19)式化为线源扩散方程即可, x 轴取为地转风方向,线源在 y 方向,源高 1 m,其余处理同前,源强设为 $0.002 \text{ g/s}\cdot\text{m}$,代表大流量汽车的高速公路源强,计算结果在 0—50 km 内, y 方向 1m 宽的范围内 24 h 总酸量;大 Δ 时为 36 g,小 Δ 时约为 8 g,但在小距离上,此总酸量在不 Δ 时差别就大得多,理由同前。

五、结 语

本文考虑 NO_2 排放后在扩散过程中由化学反应生成 HNO_3 气体,后者继续扩散同时受降水清洗而降至地面,求解 NO_2 及 HNO_3 的扩散方程,从而计算了由点源 NO_2 产生的 HNO_3 的湿沉积量及其在水平面上的分布。求解时用的扩散参数及气象参数均是中性大气时理论上解得的结果,它具有一般性。在具体气象情况不同时,可用当时具体的风速及 K 来解方程,方法完全与本文一样。因此,本文方法具有一般性,在源强不同时则湿沉积量应随源强增加而增加,可间接估计。这些参数不同时算出的酸分布与本文不同,但基本分布特征相同。本文用 1 和 25 mm h^{-1} 雨强的二个 Δ 值,对其它雨强也可将结果内插而得。总之,本文提供了一个根据 NO_2 源强定量估计 HNO_3 湿沉积量的方法。在没有足够多的 HNO_3 监测资料情况下,可用来大致估计硝酸污染的范围。当然,本文结果在数量上的正确程度还有待实际观测的验证。由于模式是理想化的,也并未计及云内清除,因此,对本文结果我们也只能在整体平均的概念上去认识它。

参 考 文 献

- [1] Record, F. A. et al., Acid rain information book, 31—76, Noyor Data Corporation, 1982.
- [2] Kley, D. et al., Chemiluminescence detector for NO and NO_2 , *Atmos. Tech.*, 12,63—69,1980.
- [3] 莫天麟, 酸雨研究进展, 南京气象学院学报, 1984年第一期,121—128.
- [4] Environmental studies board commission on physical sciences, mathematics and Resources et al., Acid deposition atmospheric processes in Eastern North America, 155—201, National Academy Press, 1983.
- [5] Cox, R. A., et al., Kinetics of the reaction of nitrogen dioxide with ozone, *J. Atmos. Chem.*, 1, 53—63,1983.
- [6] Schwartz, S. E., Both sides now: The chemistry of clouds, presented at New York Academy of sciences section of environmental sciences, March 21, 1984 and to be published in the Annals of the Academy.
- [7] Estoque, M. A., Numerical modelling of the planetary boundary layer, in Workshop on Micrometeorology, 217—270, Amer. Meteor. Soc., 1973.
- [8] Blackadar, A. K., High resolution models of the planetary boundary layer, in J. R. Pfafflin and E. N. Eiegler (eds.), *Advances in Environmental Sciences*, 1,50-85, Gordon and Breach, 1979.
- [9] Lange, R., ADPIC-A three dimensional practics in cell model for the dispersion of atmospheric pollutants and its comparison to regional tracer studies, *J. Appl. Meteor.*, 17,320-329,1979.
- [10] Wark, K., and C. F. Warner, Air pollution, its origin and control, 361, A Dun-Donnellery Publisher, 1976.
- [11] Levine, S. Z., and S. E. Schwartz, In cloud and below cloud scavenging of nitric acid vapor,

Atmos. Environ., 16, 1725-1734, 1982.

[12] Pasquill, F., *Atmospheric diffusion*, 232, Van Norstrand, 1962.

AN ESTIMATION OF HNO_3 DISTRIBUTION FORMED BY NO_x IN THE ATMOSPHERE

Zhao Ming Mo Tianlin

(*Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University*)

Abstract

According to the main chemical reaction by which the HNO_3 is formed from NO_x in the atmosphere, the NO_2 diffusion equation involving the chemical reaction is solved to obtain the distribution of HNO_3 vapor. The HNO_3 vapor is scavenged and precipitated to the ground by rain at the same time of its diffusion. Then, the diffusion equation of HNO_3 vapor is solved incorporating the washout of rain to obtain the distribution of precipitated HNO_3 on the ground in the 24 hours, by which we can estimate the level and domain size of the pollution of HNO_3 approximately.

(上接第436页)

辐射计遥感大气特性、水面油污和土壤湿度》，周晓平等的《中国长江流域暴雨预报的中尺度数值模式》以及吕达仁的《中高平流层中大气小尺度运动的时空谱》等。这些均可说明，近四年来我国在大气科学研究方面所取得的进展是较显著的。

大会期间除进行学术交流外，IAMAP召开了两次全体会议，由IAMAP主席H·J·Bolle对近四年来的协会工作和活动作了总结，改选了执委会，研究了今后的学术活动。我国周秀骥同志当选为IAMAP执委。

总的看来，第十九届IUGG大会交流的学术成就内容是极为丰富的。在一定程度上，这是近年来一些国际研究计划的促进结果。本届大会的一个主要特点是非常重视跨学科的研究，这也反映了当前世界科学的发展趋势。正如IAMAP主席H·J·Bolle在这次会议中指出的：“下个世纪大气科学的研究重点是构成气候系统的不同介质之间的相互作用，如果不考虑出现在大气与水圈、冰圈、生物圈以及陆面之间的过程，就难于想像未来的大气研究会取得成就，在认识我们的环境系统方面的重大进展只有通过多学科的研究才有可能得到”。为此，IAMAP将建立跨学科委员会的工作组，以适应当前这种科研综合化的发展形势。此外，从会议交流的学术内容看，多学科的气候学研究以及中尺度气象学研究内容最为丰富，提出了一些新的观点和方法，这也反映了当前大气科学研究正在向“两极”发展这一重要趋势。

殷显曦

1987年9月9日