

УДК 504.37.05

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВТОРНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
АТМОСФЕРЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГОРОДОВ**

Г.К. Сембина

В работе рассматривается перенос и диффузия газовых примесей, и их химическая трансформация в областях с повышенной антропогенной нагрузкой, характерной для атмосферы крупных промышленных районов. В качестве примера приводится моделирование городского фотохимического смога.

Проблема взаимодействия человеческого общества с природной средой в последние десятилетия вызывает все более возрастающий интерес, а задача борьбы с загрязнением атмосферы и водной среды выдвигается в настоящее время на первый план. Интенсивное развитие промышленности и связанный с этим процессом рост промышленных выбросов, загрязняющих окружающую среду, становятся ощутимыми в экологическом балансе многих индустриальных районов. Это обусловлено тем, что именно в крупных городах расположены промышленные комплексы, «выбрасывающие» в атмосферу большое количество газообразных и твердых отходов производства.

Попадающие в воздух примеси загрязняющих веществ в значительной мере подвергаются физическим и химическим преобразованиям в атмосфере. Эти процессы идут параллельно их распространению по пространству. Очень часто токсичные примеси, испытав частичное или полное химическое превращение, выпадают в осадок, изменив, таким образом, свое агрегатное состояние. Это приводит к отрицательным последствиям, так как даже малоопасные для окружающей среды вещества в атмосфере превращаются в агрессивные, вредные для биосферы соединения, которые могут седиментировать на поверхность земли. Вредные последствия могут быть получены и из-за часто следующих за химическими реакциями атмосферных изменений агрегатного состояния (изменения фазы). Быстро выпадающие в осадок пылевые загрязнения обычно попадают в воздух, где частично преобразуются в соединения, способные к конденсации. В процессе конденсации при изменении фазы возникают мелкие

капли или твердые частицы (аэрозоль), которые, как известно, влияют на баланс излучения, а также на формирование облаков и туманов.

Рассмотрение случая интенсивного загрязнения воздуха показывает, что часть их относится к периодам продолжительных туманов. Вредное воздействие дымовых и газовых примесей при туманах обнаруживается более остро, чем при других погодных условиях, усиливается неприятное ощущение, наличие примесей в туманах дополнительно ухудшает прозрачность атмосферы. Отмечается и обратный эффект, когда наличие дыма способствует конденсации атмосферной влаги. Выбросы промышленных производств и автотранспорта в городах создают условия для возникновения так называемых смоговых ситуаций, которые отрицательно влияют на природную среду. Особую роль при формировании смога играет солнечное излучение и атмосферная влага [7].

Существенный интерес представляет исследование влияния влаги на диффузию сернистого газа, относящегося к наиболее распространенным в атмосфере вредным примесям. Растворение сернистого газа в каплях водяного пара приводит к образованию аэрозоля сернистой кислоты. Последняя по сравнению с сернистым газом обладает большей токсичностью, при ее наличии в атмосфере существенно увеличивается заболеваемость населения. Кроме того, сернистый газ, растворенный в каплях тумана, значительно быстрее, чем сернистый газ в газообразном состоянии окисляется до серного ангидрида. Этот механизм появления серной кислоты в каплях тумана характерен для так называемых «сернокислотно-сульфатных» смогов некоторых промышленных районов. Сильное загрязнение воздушного бассейна может изменить радиационный режим, и тем самым повлиять на динамику атмосферных процессов в пограничном слое.

Атмосферные примеси представляют собой многокомпонентную среду, и различные ингредиенты взаимодействуют с атмосферой и между собой. В зависимости от конкретной физической задачи и преследуемых в ней целей можно использовать описание превращений веществ в различной степени детализации. В обобщенном виде этот опыт представлен в ряде работ [1, 7, 8, 11].

В настоящей работе рассматриваются способы описания трансформации токсикантов под влиянием фотохимических реакций и водяных капель туманов с помощью математических моделей.

Пусть имеется n газовых компонент примесей с концентрациями:

$$C_j = C_j(\vec{x}, t), \vec{x} = (x, y, z) \in R^3, j = 1, 2, \dots, n.$$

Обозначим через $\vec{C}_j = \{C_j\}$, $j = 1, 2, \dots, n$ вектор, составленный из значений этих концентраций. Общим основанием для моделей качества воздуха является система адвективно-диффузионных уравнений:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \vec{u} \nabla C_j = \nabla (K \nabla C_j) + R_j + f_j, \quad (1)$$

где $\vec{u} = (u, v, w)$ – вектор скорости ветра; K – тензор коэффициентов турбулентного обмена; R_j – член, учитывающий повторное загрязнение примесей; $f_j = f_j(\vec{x}, t)$ – источниковый член.

Уравнение (1) будем решать в области

$$Q_t^n = \{Qx[t_i, t_{i+1}]\}, Q = \{|x| \leq X; |y| \leq Y; 0 \leq z \leq z_T\},$$

при следующих начальных и краевых условиях:

$$K_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = (\omega_j - \beta_j) C_j = f_{s_j} \quad \text{при } z = z_0 \quad \text{над сушей}; \quad (2)$$

$$C_j = 0 \quad \text{при } z = z_6 \quad \text{над водой}; \quad (3)$$

$$K_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad \text{при } z = z_T; \quad (4)$$

$$K_x \frac{\partial C_j}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = \pm X; \quad K_y \frac{\partial C_j}{\partial y} = 0 \quad \text{при } y = \pm Y; \quad (5)$$

$$C_j = C^0(\vec{x}) \quad \text{при } t = 0, \quad (6)$$

где z_0 и z_6 – параметры шероховатости над сушей и водой соответственно; f_{s_j} – наземные источники; β_j – коэффициент, характеризующий взаимодействие загрязняющих веществ с поверхностью; $K = (K_x, K_y, K_z)$; ω_j – скорость седиментации частиц.

Уравнение (1) с краевыми условиями (2) – (6) совместно реализуется моделью термогидродинамики локальных атмосферных процессов [7]. Следуя [1, 7, 10], будем рассматривать описание модели трансформации примесей и схему ее реализации.

В рамках общей схемы расщепления задачи (1) с краевыми условиями (2) – (6) процесс трансформации

$$\frac{\partial \vec{C}}{\partial t} + B \vec{C} = \vec{F}_C, \quad R_j = -B \vec{C} \quad (7)$$

реализуется на интервале времени $[t_i, t_{i+1}]$ длиной Δt_i и оператор трансформации B имеет матричную структуру [1, 5]. Он определяет скорость изменения концентрации примесей вследствие трансформации. Химические реакции в общем случае нелинейны и элементы оператора B зависят не только от пространственных координат и времени, но и от самих концентраций примесей и от состояния гидрометеорологического режима атмосферы, в первую очередь, от температуры. Формально это можно записать следующим образом:

$$B(\vec{x}, t, \vec{c}, \theta) \equiv \{B_{ij}(\vec{x}, t, \vec{c}, \theta)\}, \quad i, j = \overline{1, n}, \quad (8)$$

где θ – температура воздуха $0 \leq t \leq T$; $\vec{x} \in Q$.

Обозначим через Ω множество узлов сетки Q^h в области Q , на которой дискретизируется модель, и в зависимости от упорядочения узлов сетки ($\vec{x}_\alpha \in Q^h$, $\alpha \in \Omega$) упорядочим и векторы сеточных функций. Например, для вектора концентрации примесей в любой момент времени $t = t_i$ имеем

$$\vec{C}^i = \{\vec{C}_\alpha^i \equiv \{C_j(\vec{x}_\alpha, t_i)\}, j = \overline{1, n}, \vec{x}_\alpha \in Q^h, \alpha \in \Omega\}. \quad (9)$$

Система (7) рассматривается в каждой точке трехмерной области $\vec{x}_\alpha \in Q^h \subset R^3$ независимо от других точек, т.е.

$$\frac{\partial \vec{C}_\alpha}{\partial t} + B_\alpha(\vec{C}, \theta) \vec{C}_\alpha = \vec{F}, \quad \alpha \in \Omega, \quad (10)$$

при начальных условиях

$$\vec{C}_\alpha \Big|_{t=t_i} = \vec{C}^i(\vec{x}_\alpha), \quad (11)$$

где $\vec{C}^i(\vec{x}_\alpha)$, $\alpha \in \Omega$ получено на предыдущем этапе процесса расщепления системы; $\vec{F} = F_j$, $j = \overline{1, n}$ – источники примесей.

Отметим, что модель химической трансформации (10) – (11) используется независимо от этапа переноса и диффузии при фиксированных условиях в отдельных точках области Q^h , для обработки методических вопросов кинетического анализа и выбора оптимальной схемы реакций.

Опишем кратко схему алгоритма вычислительного процесса. Пусть необходимо решать систему n нелинейных алгебраических уравнений с n неизвестными [6]:

$$\xi_j(\vec{C}, \theta) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad (12)$$

где $\xi_j(\vec{C}, \theta)$ – функциональное выражение неявной по времени аппроксимации задачи (10) – (11) в точке $x_\alpha \in Q^h$, $\alpha \in \Omega$ для загрязняющих веществ с индексом j .

Для решения системы (12) составим выпуклый функционал

$$I(\vec{C}) = \sum_{j=1}^n \xi_j^2(\vec{C}, \theta), \quad (13)$$

для которого отыскивается минимальное значение. Теперь необходимо найти такой вектор \vec{C} из допустимого решения, который бы доставил минимум функционалу (13), т.е. на котором $I(\vec{C})$ достигает своего наименьшего значения:

$$\inf_{\vec{C}} (I(\vec{C})) = I(\vec{C}^*) \equiv I^*. \quad (14)$$

Оптимум функционала (13) находится с помощью метода проекции субградиента [3], который для данной задачи быстро сходится.

Предположим, что в атмосферу промышленного центра выбрасываются антропогенные газовые компоненты: SO_2 (диоксид серы), NO_2 (диоксид азота), CO (монооксид углерода), O_3 (озон), NO (оксид азота). Некоторые из этих газов, например, SO_2 , NO_2 , O_3 , селективно поглощая солнечные лучи в ультрафиолетовом диапазоне, переходят в электронно-возбужденное состояние, что способствует протеканию быстрых фотохимических превращений [4].

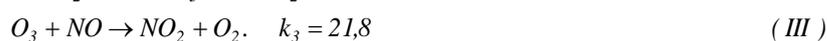
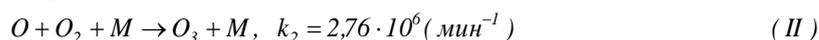
В результате возникает ряд новых химически активных атомов, свободных радикалов и других веществ, которые имеют вид:

$$\{NO, NO_2, SO_2, O(^1D), O(^3D), CO, HNO_3, CHO, OH, NO_3\}. \quad (15)$$

В этом случае вектор \vec{C} состоит из концентрации элементов (15), заданных в узлах сеточной области Q^h . В соответствии с последовательностью (15):

$$\vec{C} = \{C_1 = [NO], C_2 = [NO_2], \dots\}. \quad (16)$$

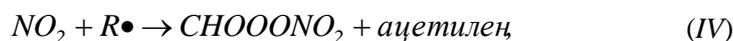
Заметим, одна из этих реакций приводит к образованию озона O_3 . Она происходит при фотохимическом расщеплении двуокиси азота, которая в свою очередь получается в результате высокотемпературных процессов, идущих, например, в двигателях автомобилей:



где h – постоянная Планка; ν – частота излучения; $h\nu$ – солнечные кванты; M – катализатор реакций; k_i – константы реакций млн⁻¹·мин⁻¹.

Эта реакция представлена в виде цепи последовательных взаимодействий. Озон, в высшей степени активный газ, участвует и в других реакциях, приводящих к образованию фотохимического смога. В этих реакциях обычно принимает участие большое количество атмосферных примесей, в частности такие продукты сжигания, как CO, SO₂, NO, NO₂. Водяной пар, содержащийся в воздухе, и вода, выделяющаяся при сжигании углеводорода, тоже вступают в реакцию, ведущую к созданию смога (через образования радикала OH).

Одним из основных конечных продуктов реакции с участием диоксида азота (NO₂) и различных радикалов является пероксиацетилнитрат (ПАН).



ПАН является раздражающим газом со слезоточивым действием, при смоге он раздражает глаза [5, 11]. Для примера моделируем процесс образования фотохимического смога с помощью цепочки химических реакций, приведенных в [10], которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав реакции фотохимического смога

Номер	Реакция	Константы реакций, млн ⁻¹ мин ⁻¹
1	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	0,355 (мин ⁻¹)
2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$2,76 \cdot 10^6$ (мин ⁻¹)
3	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	21,8
4	$O_3 + NO_2 \xrightarrow{NO_2} 2HNO_3$	$6 \cdot 10^{-3}$
5	$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
6	$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH\bullet$	$5 \cdot 10^{-3}$ (мин ⁻¹)
7	$CO + OH\bullet \xrightarrow{O_2} CO_2 + HO_2\bullet$	200
8	$HO_2\bullet + NO_2 \rightarrow HNO_2 + O_2$	10
9	$HC + O \rightarrow \alpha RO_2\bullet$	$3,1 \cdot 10^4$ ($\alpha = 5$)
10	$HC + O_3 \rightarrow \beta RO_2\bullet + \gamma RCHO$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ ($\beta = 1,9$)

Номер	Реакция	Константы реакций, млн ⁻¹ мин ⁻¹
11	$HC + OH \rightarrow \delta RO_2 \bullet + \varepsilon RCHO$	$1 \cdot 10^4$ ($\delta = 0,2$; $\varepsilon = 0,22$)
12	$RO_2 \bullet + NO \rightarrow NO_2 + \theta OH$	$1,8 \cdot 10^3$
13	$RO_2 \bullet + NO_2 \rightarrow \text{продукт реакции}$	10
14	$HO_2 \bullet + NO \rightarrow NO_2 + OH \bullet$	$1,8 \cdot 10^3$

Взаимодействие примесей с поверхностью земли параметризуется по способу, описанному в [2] с учетом их гравитационного оседания и поверхностных источников при следующих значениях входных параметров: $X = Y = 60$ км; $Z_T = 2000$ м; $\Delta Z_i = a$ ($\kappa_i + b$); $C_p = 0,24$ кал/град; $L_w = 536$ кал/г; $\lambda = 0,035$ м/(с²·град); $\kappa_x = \kappa_y = 700$ м²/с; $U_\phi = 4$ м/с; $V_\phi = 0$; $\beta_{c,i} = 0,5$ м/с; $\Delta t = 600$ с; $T_F = T_S = 283,15$ К; $\rho_w = 1,3$ г/см³; $[N_2] = 2 \cdot 10^{19}$ част/см³; $\Delta x = \Delta y = 2000$ м; $[O_2] = 4,8 \cdot 10^{18}$ част/см³; $[H_2] = 2,6 \cdot 10^{13}$ част/см³. Источник предполагается одиночным, точечным, непрерывно действующим и расположенным в центральной части города. Высота источника $z = 130$ м. Выбрасываемые из источника примеси равномерно распределены в одной элементарной ячейке дискретной области. В каждом кубическом сантиметре этой элементарной области за одну секунду находятся следующие значения концентрации газовых компонент SO₂, NO₂, CO, NO

$$[C_j, j = \overline{1,4}] \equiv [1,2 \cdot 10^{10}; 1,4 \cdot 10^{12}; 1,6 \cdot 10^{12}; 1,3 \cdot 10^{14}],$$

где C_j [част/(см³·с)]. Распределения фоновых концентраций в атмосфере указаны в табл. 2.

Таблица 2

Концентрации примесей, характерные для фоновой атмосферы и интенсивности антропогенного источника

Примесь	Химическая формула	Фон, част/см ³	Выброс антропогенным источником 0,1 частиц/(см ³ ·мин)
Моноксид углерода	CO	$3 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12} - 1,7 \cdot 10^{13}$
Диоксид углерода	CO ₂	$4,2 \cdot 10^{15}$	—
Оксид азота	NO	$3,1 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^7 - 1,8 \cdot 10^{13}$
Диоксид азота	NO ₂	$2,8 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^7 - 10 \cdot 10^{13}$
Диоксид серы	SO ₂	$1,9 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^{11}$

В результате химических и фотохимических реакций получается концентрация следующих реагентов: $[\text{OH}]$, $[\text{HO}_2]$, $[\text{HNO}_2]$, $[\text{HNO}_3]$, $[\text{CO}_2]$, которые присутствуют в фотохимическом смоге.

Коэффициенты пересчета концентраций в приземно-пограничном слое даются соотношением [1, 7]:

$$1 \text{ ppm} = 2,46 \cdot 10^{13} \text{ част} / \text{см}^3 = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot M_g \text{ мг} / \text{м}^3,$$

где M_g – молекулярный вес.

На рис. 1 приведено изменение выбросов над источником в течение дня. Хотя источник работает с постоянной скоростью, нелинейность в накоплении CO , NO , NO_2 , HNO_2 вызвана фотохимическими реакциями с участием этих частиц. Из рисунка видно, что около источника получается квазистационарный режим с небольшими отклонениями, обусловленными пространственно-временными изменениями микроклиматических характеристик промышленного района.

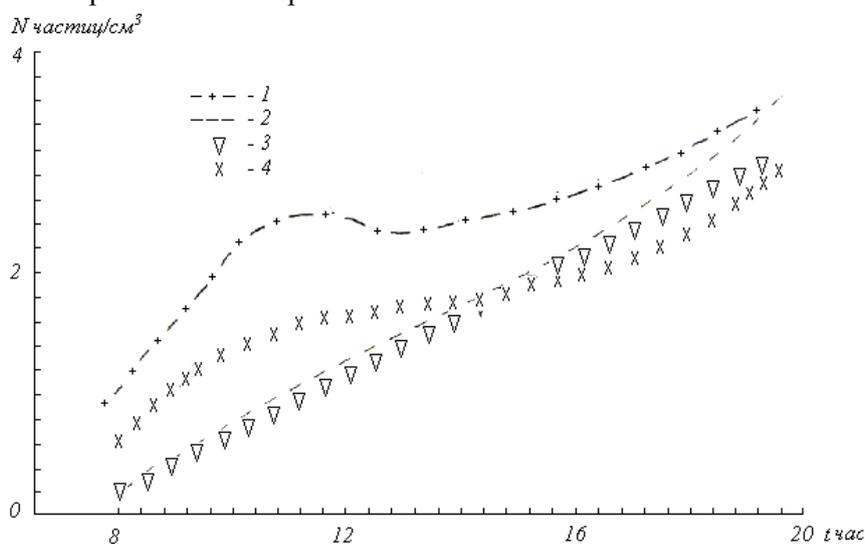


Рис. 1. Изменение концентрации NO , NO_2 , CO , CO_2 во времени:

1 – $[\text{NO}] \times 10^{-13}$; 2 – $[\text{NO}_2] \times 10^{-13}$; 3 – $\text{CO} \times 10^{-4}$; 4 – $\text{CO}_2 \times 10^{-15}$.

Рис. 2 (а, б) иллюстрирует поле нормированной концентрации CO в момент времени $t = 9$ час и $t = 13$ час в плоскости (x, y) при $z = 100$ м. Градации загрязнения показаны внизу (числовые значения).

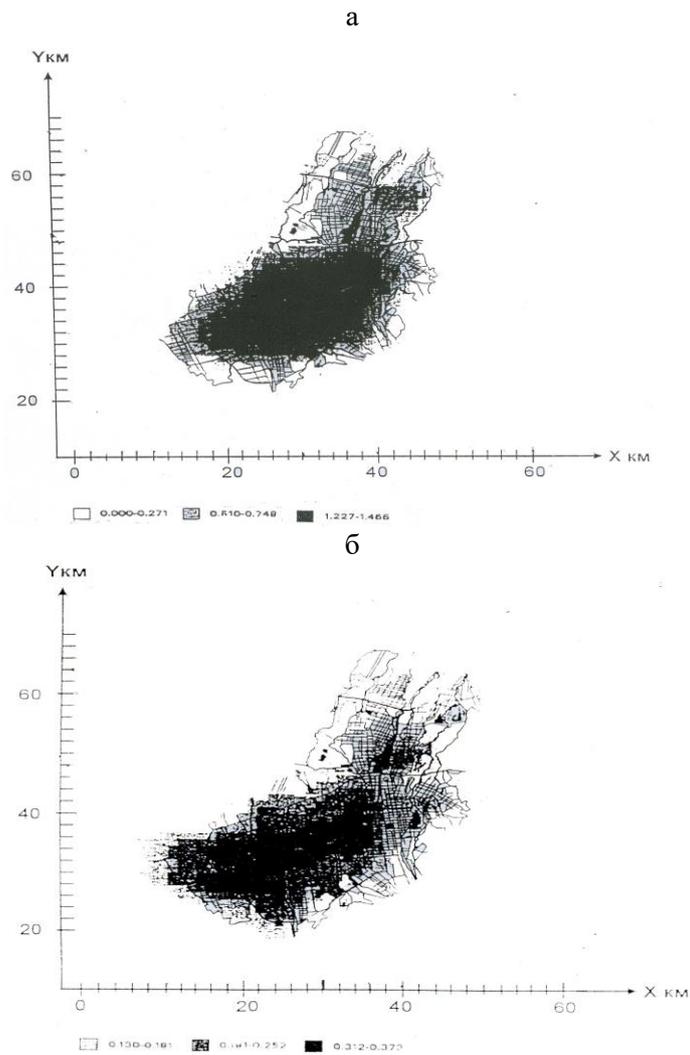


Рис. 2. Распределение концентрации CO. а – в момент времени $t = 9$ час, б – в момент времени $t = 13$ час.

В заключение можно отметить, что уровень повторного загрязнения существенно неодинаков как в течение суток, так и при разных уровнях антропогенной нагрузки. Такой анализ позволяет выявить наиболее неблагоприятные ситуации, приводящие к сильному фотохимическому смогу над промышленным районом. Учет токсичности всех компонентов и эффектов суммирования позволяет обоснованно выделить наиболее неблагоприятные экологические ситуации. Выводы, полученные в рамках расчета фотохимической трансформации загрязняющих токсикантов, можно совместить с расче-

том этого блока в гидродинамической модели локальных атмосферных процессов, учитывающей и микроклимат в промышленном районе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алоян А.Е., Бажин Н.М., Пененко В.В., Скубневская Г.И. Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов. Препринт. 772, Новосибирск, 1987. – 35 с.
2. Бакирбаев Б., Данаев Н.Т. Математическое моделирование процессов изменения климата под влиянием естественных и антропогенных факторов. – Алматы: «Қазақ университеті». – 2002. – 326 с.
3. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1988. – 540 с.
4. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. – 350 с.
5. Марчук Г.И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. – М.: Наука, 1982. – 319 с.
6. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. – М.: Мир, 1985. – 480 с.
7. Пененко В.В., Алоян А.Е., Бажин Н.М., Скубневская Г.И. Численная модель гидрометеорологического режима и загрязнения промышленных районов // Метеорология и гидрология. – 1984, №4. – С. 5-15.
8. Скубневская Г.И., Бажин Н.М. Фотохимические реакции в атмосфере с участием двуокиси серы // Метеорология и гидрология. – 1982, №9. – С. 113-121.
9. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1974. – 223 с.
10. Lamb R.G., Seinfeld J.H. Mathematical modeling of urban air pollution // Environ. Sci. Technol., 1973. N7. P.253-261
11. Zabel F. Niki H. FTIR spectroscopic study of the gas – phase reactions of OH with H₂CO // Chem.. Phys. Lett. – 1985. V.5, N1. – P. 1-8

Таразский Государственный университет им. М.Х. Дулати

ӨНЕРКӘСІПТІК АУДАНДАРДЫҢ АТМОСФЕРАСЫНДАҒЫ ЛАС ЗАТТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӨЗГЕРУІНІҢ САҢДЫҚ ҮЛГІСІ

Г.К. Сембина

Бұл жұмыста ірі өнеркәсіптік аудандарға тән жоғары антропогенді деңгейлі аумақтардың газдық қоспаларының тасымалдануы мен диффузиялары және олардың химиялық

өзгеруі қарастырылады. Мысал ретінде қалалық фотохимиялық ысты математикалық үлгілеу қарастырылады.