# 光化学烟雾的箱模式研究

# 余 金 香 (兰州大学大气科学系)

**摘要** 本文利用一个包括光化学反应过程的箱模式,研究了兰州市西固地区光化学烟雾浓度与碳氢类物质和氮氧 化物排放量的关系,指出对该地区而言,通过减少碳氢排放量来降低光化学烟雾的浓度是很困难的,有效的途径是 减少氮氧化物(尤其是上午)的排放量.

三维的大气光化学烟雾模式需要耗费大 量的计算时间,用它来做大规模的模拟试验 或作经常的污染预报存在实际困难.在一些 面积不大的山谷盆地工业区,风速往往不大, 形成一种准封闭状态,盆地内污染物浓度较 均匀.在这种条件下有可能用一个单箱模式 来模拟盆地内污染物平均浓度的时间演变. 本文针对兰州市西固区的情况设计了一个这 样的模式,重点是要研究主要污染物排放量 与光化学烟雾强度的关系.

### 一、 模 式

将面积为 S 的整个区域作为一个箱,以 混合层高度 H 作为箱高,它是时间的函数.设 箱内某种物质的浓度均匀,记为 c<sub>i</sub>,箱外浓度 (背景浓度)记为 c<sup>\*</sup>,平均水平风速为 v. 若 取箱底为一矩形,沿风方向长为 l,宽为 w,略 去垂直方向的通量及水平扩散,根据质量守 恒不难得到

 $S \frac{\partial}{\partial t} (Hc_i) = -v(c_i - c_i^*)wH$ 

 $+ Q_i + HSR_i, i = 1, N$ 

这里,  $Q_i$  为箱内的总排放率,  $R_i$  是化学反应 项. 当水平风速很小时,水平扩散的作用不 可忽略. 为了近似地反映水平扩散的作用, 在水平风速上加一临界风速  $v_0$  (取  $v_0 = 0.2$ 米/秒),并注意到 w = S/l,得到模式方程 为

$$\frac{\partial}{\partial t}(Hc_i) = -(v+v_0)(c_i-c_i^*)H/l$$

 $+Q_i/S + HR_i, \ i=1,N.$ 

化学反应过程采用 Whitten<sup>(1)</sup> 提出的碳键反 应机理,包括 18 个粒种和 32 个反应式.NO, 的光离解速度常数采用李金龙等<sup>(2)</sup> 给出的经 验关系确定. 计算过程是先用 Euler 方法 计算源和输送项造成的浓度变化(时间步长 90 秒),再用自动控制步长的 Runge Kutta-Merson<sup>(3)</sup> 方法解化学反应方程组.

## 二、模拟试验

用模式计算了1983年8月中旬内六天 西固地区的光化学烟雾浓度. 该地区处于黄 河河谷盆地内,四周环山,夏季静风频率约为 50%, 平均风速 1.2米/秒。 盆地东西长约 12公里,南北宽约8公里,盛行东西向风。 计算时取 S = 96 × 10<sup>6</sup> 米<sup>2</sup>. 考虑到模式中 引入了许多近似,将1严格取为水平箱长所 得结果不一定好,1只能被视为箱的水平特 征尺度,在模式中可作适当调整,已期取得较 好的模拟结果。根据试验确定 1 = 7500 米。 模式中采用的源强根据该地区燃料消耗量和 原油加工量推算。 在所计算的时段内,盆地 中部设有一气象观测点,白天每两小时有一 次低空探测,据此给出混合层高度H和平均 风速 ν. 太阳辐射强度也采用该点的地面观 测值. 根据盆地内外污染物浓度监测值所作

表 1 实测值与计算值比较的统计分析\*

日期		8月12日	8月14日	8月17日	8月18日	8月19日	8月20日
非甲烷烃	Z;	0.733	2.082	1.871	1.057	1.207	1.429
	ē,	6.436	3.754	6.015	3.516	1.868	3.111
	,5/i2	0.114	0.554	0.311	0.301	0.421	0.459
	相关系数	0.427	0.465	-0.217	0.686	0.746	0.318
	均方根误差	5.761	1.926	4.652	2.997	1.768	1.967
氮氧化物		0.020	0.015	0.015	0.017	0.018	0.016
	ē,	0.016	0.015	0.017	0.019	0.017	0.014
	ō;/ō,	1.273	0.976	0.897	0.887	1.040	1.131
	相关系数	-0.287	0. +23	0.455	0.226	0.305	0.389
	均方根误差	0.010	0.005	0.001	0.008	0.004	0.006
<b>奥</b> 氧	ē;	0.046	0.039	0.043	0.059	0.074	0.068
	ζ,	0.036	0.036	0.049	0.049	0.079	0.063
	ē;/ē,	1.282	1.078	0.876	1.202	0.947	1.088
	相关系数	0.705	0.528	0.445	0.809	0.911	0.870
	均方根误差	0.017	0.013	0.019	0.021	0.010	0.013
	c*	0.067	0.059	0.056	0.113	0.105	0.115
	C *	0.051	0.053	0.084	0.083	0.110	0.085
	c*/c*	1.314	1.113	0.667	1.361	0.954	1.353

\* c 为日平均浓度, c\* 为日最大浓度,下标 i 为计算值,下标 s 为实测值 (ppm).



的估计,除对氮氧化物取 ci\* = ci 外,其余粒 种均取 ci\* = 0.5 ci. 每天自 7 时(北京时) 计 算到 18 时. 将计算的非甲烷总烃(NMHC)、 氮氧化物和臭氧浓度与每小时一次的实测浓 度(12 个测点的平均值) 作了统计比较,结果 见表 1. 图 1 中还给出了 8 月19日逐时计算 值与观测值的对比.

可以看到,模式对 O, 的时间演变有较好 的模拟能力,计算的日平均浓度和最大浓度 与实况相当接近. 六天中 NO, 的实测平均 浓度变化不大,计算值与实况也无大的差异. NMHC 的计算值与实况有较好的相关,但绝 对值明显偏低.在二维模式的模拟中也有类 似情况<sup>[2]</sup>.造成这一现象的原因可能有两个, 第一是 HC 排放量不够准确;第二是该地区 HC 的排放大都是原油运输和加工过程中挥 发产生的,排放源接近地面,用地面浓度观测 值作为混合层内平均值使结果偏大.

## 三、光化学烟雾与源强的关系

西固区夏季常有明显的光化 学 烟 雾 污染,解决这一问题的根本途径是减少 NO,和



HC 的排放量. 对这一地区而言, 排放强度 应降低到什么程度才会收到明显成效? 作者 根据光化学烟雾最严重的 8 月19日的气象条 件用箱模式作了试验研究。将目前的实际源 强和计算的浓度值当做 1, 改变源强,依次取 其相对值 Q,为 0.1、 0.25、 0.50、 0.75、 1.0、 1.25、1.5 和 2.0, 计算出相应的浓度值 C, (相 对值). 作了三种试验: (a) HC 和 NO<sub>x</sub> 源 强同时改变; (b) 仅改变 NO, 源强; (c)仅 改变 HC 源强,图 2 给出三种试验中 NMHC、 NO<sub>x</sub>和O<sub>2</sub>的日平均浓度与源强的变化情况. 结果表明 NMHC 的浓度与 HC 排放量大体 为正比关系 (比例系数接近于 1), 只是随 NO<sub>x</sub> 排放量的增加浓度略有减少。 NO<sub>x</sub> 的 浓度也与自身的排放强度大体成正比 关系, 但随着 HC 排放量增加浓度明显降低。O<sub>3</sub>浓 度随着 NO, 排放量的减少而减少, NO, 排 放量减少一半时, O3浓度可减少 34%, 而 NO, 排放量增加 50% 时, O<sub>3</sub> 浓度 可 增 加 25%. O<sub>3</sub>浓度与HC排放量的关系较复杂.

HC 排放增加时; O<sub>3</sub> 浓度略有减少. 排放量 减少到当前的 50% 左右时, O<sub>3</sub> 浓度达到最 大值(1.08), 以后 O<sub>3</sub> 浓度随 HC 排放量减少 而减降,但 HC 排放量减少到 25% 时, O<sub>3</sub> 浓 度仍有 0.96, 只有 HC 排放减少到 10% 时, O<sub>3</sub> 浓度才有明显降低(减少 50%). 这表明, 该地区大气中的 HC 浓度远远超过了产生光 化学烟雾的必须值, 欲通过减少 HC 排放量 来降低光化学烟雾浓度很困难, 而首先应减 少 NO<sub>4</sub> 的排放量.

作者还作了这样的试验:将一天分为上 午(7:00-12:30)和下午(12:30-18:00)两 段,只在其中的一段时间内减少 NO<sub>x</sub>的排放 量.表2是试验的结果(非甲烷烃变化不大, 未列出).显然,上午减少排放比下午减少排 放的收益要大得多,仅仅下午减少 NO<sub>x</sub> 排放 对 O<sub>3</sub>浓度的改变作用很小. 这是因为下午 大气混合层厚度增加,风速加大,大气稀释能 力提高,增加了容量,而高浓度时段主要在上 午.

氮氧化物浓度 臭氧浓度 源 强 ш I П ш П I 0.917 0.1 0.117 0.548 0.850 0.237 0.634 0.25 0.286 0.627 0.875 0.710 0.932 0.435 0.5 0.537 0.755 0.917 0.819 0.957 0.660 0.979 0.75 0.772 0.878 0.959 0.849 0.914

表 2 分段改变 NO、源强的影响\*

\* 1 全天均改变; II 仅上午改变; III 仅下午改变。

(下转第 27 页)

Chinese Journal of Environmental Science

Wang Xunling, Guo Qingxia (Biology Department, Lanzhou University): Chin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 31

The plants, Fuchsia hybrida Voss. and Vicia jaba  $L_n$ , were fumigated with ozone at different concentrations. It was observed that the lower level of ozone would stimulate respiration. Such effect did not easily disappear for a long time after stopping fumigation. However, the higher concentration of ozone inhibited respiration. If the injury caused by ozone was not so severe that the plant respiration could recover to normal.

It is suggested that there might be two kinds of mechanism which control the rise and fall of respiration. These two actions compensate and adjust each other under the conditions of controlling ozone doses, resulting in various phenomena of respiration intensity, such as increasing, decreasing or unremarkable changes, recoverable or irrecoverable, etc.

A Study of Photochemical Pollution with a Box Model. Yu Jinxiang (Department of Armospheric Sciences, Lanzhou University): Chin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 34

A box model for simulating the atmospheric photochemical pollution in a valley region has been developed and verified by using real source emission, meteodological and pollutant concentration data for Xigu district in Lanzhou in August of 1983. The model is utilized to study the impact of source density on the photochemical smog concentration.

Anaerobic Fermentation for Fur Processing Wastewater. Qui Rongchu, Liang Wensheng, Wu Dongfeng (Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway College, Lanzhou): Chin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 37

Batch bioassays have been applied to determine the feasibility of anaerobic treatment for two main flows of wastewater from fur processing: for soaking wastewater and for scouring wastewater. The former does not restrict methanogens and can be biodegraded easily under the anaerobic conditions with the methane production of  $1.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$  while the COD removal percentage as high as 87.6%. In the latter with the methane production of  $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3$ , detergent DG7 can not be biodegraded anaerobically, but can be adsorbed on sludge and shows effects of restriction to methanogens that can be acclimated, even there is no influence on the anaerobic process when the concentration of DG7 is less than 50—100 mg/L. It is

reasonable for the scouring wastewater to be treated anaerobically with the soaking wastewater or other sewage at the same process.

Heat Feedback in the Catalytic Combustion and Safe-Controlling Technology. Su Jianhua, Wang Boduo (The Seven Design and Research Institute of the Ministry of Mechanical-Electronical Engineering Industry, Xi'an): (hin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 41

This paper deals with the problem of heat feedback and safe control in catalytic combustion of organic waste gas. The increase of gas concentration will lead to the increase of temperature in catalyst bed entrance. If ignition temperature is higher than 350°C, normal heat equilibrium will be destroyed. The authors have concluded that in order to guarantee safety of the system, concentration of waste gas entering into the catalyst bed should be controlled by means of continuous quantative detection of the gas.

Analysis of Chemical Composition of Activated Sludge. Liu Lifen, Zhao Shuchang. Deng Yizhao (Dalian University of Technology, Liaoning Province): Chin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 45

This work is to analyse chemical composition and related characteristics of the sludge sampled from Tianjin Sewage Plant with infrared spectrophotometry and thermogravimetry. The activated sludge derived from wastewater treatment process contains the elements of C, H, O, N, S, P, and mainly belongs to aliphatics in structurs. There exist organic groups known as proteins, oil, fibre and humic acid, which will be potential sources of raw material of chemical engineering and alternative fuel.

Detection of Trace PCDFs in China-made Pentachlorophenol. Jiang Ke et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing); Deng Lin, Li Zhongmin (Beijing Institute of Technology): Chin. J. Environ. Sci., 11(2), 1990, pp. 48

Extremely toxic PCDFs (polychlorinated dibenzofurans) can be formed in the production of pentachlorophenol as by-products. PCDFs including 4-8 chlorine atoms have been identified in China-made Pentachloro-Phenol using MS/MS method It is considered as one of the main sources of PCDFs contamination in china. This analytical method has been recommended for application 时刻测站观测到的示踪剂浓度见表1. 试求 测站所在断面的纵向弥散系数和主流流速.

根据表1数据作出 ci-ti 曲线(图1).

由图 1 可以看出,作出的 *ci-ti* 曲线比较 光滑,因此,直接采用表 1 中的数据应用式 (7)和式 (8)分别计算 *Gi+<sup>1</sup>/<sub>2</sub>* 和 *Ti+<sup>1</sup>/<sub>2</sub>* 的值, 计算结果见表 2.

利用表 2 中的  $G_{i+\frac{1}{2}}$  和  $T_{i+\frac{1}{2}}$  值, 点绘 在直角坐标纸上,作出的  $G_{i+\frac{1}{2}}$ - $T_{i+\frac{1}{2}}$  关系直 线如图 2 所示. 从图上量得该直线的斜率与 纵截距分别为 -0.142 和 40.6.

D和 # 分别计算如下:

$$D = \frac{x^2}{2b} = \frac{500^2}{2 \times 40.6} = 3078.8(\text{m}^2/\text{min})$$
  
= 51.3(m<sup>2</sup>/sec)

 $u = \sqrt{-2aD} = \sqrt{2 \times 0.142 \times 3078.8}$ = 29.6(m/min) = 0.49(m/sec)

另外,还利用线性回归法计算了 *a*、*b* 的 值,回归计算过程见表 3.

采用式(9)和(10)分别计算 *a* 和 *b* 的值 为 -0.142 和 40.4.

由此求得的D和 " 值分别为:

$$D = 3091.8 \,\mathrm{m^2/min} = 51.5 \,\mathrm{m^2/sec}$$

 $u = 29.6 \,\mathrm{m/min} = 0.49 \,\mathrm{m/sec}$ .

从以上算例可以看出,利用作图法求出 的 *D*、*u* 值和由线性回归法得到的结果是非 常相近的.因此,只要作图准确,由直线图解

(上接第36页)

#### 四、小 结

在处于准封闭状态的狭小盆地内,箱模 式有能力模拟污染物浓度时间演变的基本特 征.在兰州市西固区所作的数值试验表明, 对这一地区而言,减轻光化学烟雾污染的有 效途径是减少氮氧化物排放量,尤其是减少 法可以得出满意的结果.

榮

## 四、结束语

直线图解法较之以前的水团示踪法在求 解河流弥散系数计算中的优越性 主 要 表 现 为:

 本方法不仅能够求出河流纵向弥散系数,而且还可同时求出河流主流流速,因此, 也就为测量河流主流流速提出了一种新的途径.

 由于在计算过程中能够比较充分地利用试验观测数据,因此可以消除人为因素对 计算结果精确性的影响。

3. 可以将计算过程编制程序,在微型计算机上运算,节省人力和时间.

 4.可分别分析多个测站的观测数据,由 同一试验得到不同断面上的纵向弥散系数和 主流流速.

因此,直线图解法是分析水团示踪试验, 确定河流纵向弥散系数的有效方法。

#### 参考文献

- [1] W. 金士博著,水环境数学模型,第18页,中国建筑 工业出版社,1987年.
- [2] WANG, H. Q. et al., Journal of Hydrology, 95 (1/2), (1987).
- [3] 傅国伟等,水污染控制系统规划,第110页,清华大学 出版社,1985年.

(收稿日期: 1989年4月21日)

上午的排放量.

#### 参考文献

- Whitten, G.Z., et al., Environ. Sci. Technol., 14, 690-709 (1980).
- [2] 李金龙等,环境科学学报,8,125-130(1988).
- [3] 南京大学数学系计算数学专业,常微分方程数值解 法,第124--126页,科学出版社,1979年.

(收稿日期: 1989年1月4日)