南京气象学院学报
第15卷 第2期 Journal of Nanjing Institute
1992年6月 of Meteorology
Vol. 15 No. 2
Jun. 1992

云下污染气体清除作用的物理化学因子

刘小红 王明康
（南京大学）

摘要 本文在物理化学模式的基础上讨论了雨滴对云下污染气体 SO_2、H_2O_2、O_3、NH_3、CO_2 的冲刷过程。除了 H_2O_2、O_3 与 S(Ⅳ)的液相化学反应以外，还考虑了 Fe^{3+}、Mn^{2+} 的催化氧化作用。计算结果表明：(1)存在雨滴 SO_4^{2-} 浓度谱和 PH 值谱的可能性；(2)云下气体冲刷决定于下列因子：雨滴内污染物的初始浓度、降水强度和 NH_3 气体浓度等；(3)模式结果可用于解释一些观测现象。

关键词 雨水酸化，雨滴冲刷，云下气相污染物，液相氧化

现有的外场观测和数值模拟结果都表明：雨滴与云下污染气体的相互作用是酸雨的重要成因之一。Overton 等[1]考虑了各种大小的雨滴吸收各种污染气体之后在雨滴内的某些液相化学反应，但是未涉及强氧化剂 H_2O_2 的氧化作用以及 Mn^{2+} 的催化作用。Kumar[2,3]建立了一个 Euler 模式用以讨论气相污染物浓度减少和雨滴中液相污染物浓度积累的相互耦合作用，但未考虑大气温度层结以及其他的物理、化学因子的影响。

本文提出的模式可用于研究在云下某种温度层结下，不同大小雨滴对云下多种污染气体的冲过程，考虑了某些污染气体在雨滴内的液相化学反应。模式的计算结果可用于阐明某些物理、化学参数对云下气体冲刷过程的影响。

1 模式的建立

1.1 物理模式

本文主要考虑雨滴对云下污染气体的清除作用，将大气分为两个区域，即云区和云下污染层。

收稿日期：1991—03—01

雨滴在云区形成，然后以末速度垂直通过云下污染层。在雨滴下降过程中，污染气体不断地向雨滴输送质量。本文假设雨滴内部呈均匀混合，污染气体质量输送的阻力决定于它在大气中的扩散，而液相扩散阻力远小于气相阻力，可忽略不计。气相质量输送系数 k_g 可写成

$$k_g = \frac{D_g}{r}\left[1 + 0.3\left(\frac{2ru(r)}{\gamma}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma}{D_g}\right)^{1/3}\right] \tag{1}$$

式中 Dg 是某种污染气体在空气中的分子扩散系数，γ 是空气粘性系数，其数值取 0.133cm²/s，$u(r)$是雨滴的末速度，r 是雨滴半径。下降速度 u 与 r 的关系式采用 Overton 等[1]所给出的。

设云下污染层由 5 种污染气体 SO_2、H_2O_2、O_3、NH_3 和 CO_2 组成，这些气体不断地被下降的雨滴所吸收，并在雨滴内发生 H_2O_2、O_3 的液相氧化反应和 Fe^{3+}、Mn^{2+}的催化氧化反应生成 S(Ⅵ)。在模式中假设各种污染气体的浓度不随高度和时间而变化，而忽略在云底以下雨滴的蒸发效应。选择如下的大气温度层结：云底温度为 10℃，地面温度为 23℃，垂直温度递减率为 0.65℃/100m。

令 C_{SO_2}、C_{O_3}、$C_{H_2O_2}$、C_{NH_3}和 C_{CO_2}分别表示液相污染物的浓度，在雨滴下降过程中，它们随雨滴下降距离而变化。以 SO_2 为例给出 C_{SO_2}的表示式

$$u(r)\frac{dC_{SO_2}}{dZ} = \frac{3k_{gSO_2}}{rRT}\left[P_{SO_2} - \frac{C_{SO_2}}{H_{SO_2}}\right] - \left(\frac{dC_{SO_2}}{dt}\right)_{BCC} \tag{2}$$

式中 H_{SO_2}为 SO_2 气体的有效 Henry 定律常数，k_{gSO_2}为 SO_2气体的质量输送系数，P_{SO_2}为 SO_2 的气相分压(atm)，R 是普适常数，T 是绝对温度(K)，$\left(\frac{dC_{SO_2}}{dt}\right)_{BCC}$表示液相 SO_2 的反应消耗。对于 C_{O_3}、$C_{H_2O_2}$、C_{NH_3}、C_{CO_2}也有类似的表达式。

1.2　化学模式

污染气体 SO_2、O_3、H_2O_2、NH_3 和 CO_2 在雨滴内发生溶解和电离，它们的溶解和电离平衡常数参见文献[4]。

对于 SO_2 可给出其液相污染物浓度及有效 Henry 定律常数

$$C_{SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \approx [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-]$$

$$H_{SO_2} = K_{HS}\left(1 + \frac{K_{1S}}{[H^+]}\right) \tag{3}$$

式中忽略了$[SO_3^{2-}]$的贡献。K_{HS}、K_{1S}分别表示 SO_2 的溶解平衡常数和一阶电离平衡常数。对于其他气体也可有类似表示式。由(3)式可知 SO_2气体的有效 Henry 定律常数随着酸度的增加而减小，但对于 NH_3 则正好相反。

雨滴内氧化剂 H_2O_2、O_3 与 S(Ⅳ)发生非催化氧化反应，液相氧化的动力学方程分别参见文献[4]、[5]。Fe^{3+}、Mn^{2+} 与 S(Ⅳ) 发生催化氧化并生成 S(Ⅵ)。它们的反应动力学方程分别参见文献[6]、[7]。雨滴内总的[S(Ⅵ)]随雨滴下降距离的变化应为各种氧化机制贡献的总和。雨滴内各离子浓度应满足电中性平衡

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [HCO_3^-] \quad (4)$$

式中忽略了[SO_3^{2-}]、[CO_3^{2-}]和[HO_2^-]的贡献。

为了考虑各种大小雨滴的贡献，本文采用 Best 的雨滴尺度分布密度函数式

$$f(r) = \frac{2n}{a}\left(\frac{2r}{a}\right)^{n-1}\exp\left[-\left(\frac{2r}{a}\right)^n\right] \text{ mm}^{-1} \quad (5)$$

式中 $a=1.3I^{0.232}$，I 为降水强度($mm \cdot h^{-1}$)，$n=2.25$，r 是雨滴半径(mm)。在雨滴下降过程中，雨水中污染物浓度应对各种大小雨滴内污染浓度求平均。

2 计算结果与分析

计算中取云底高度 2km，雨滴谱介于 0.2mm－3mm 之间，更小的雨滴则由于迅速蒸发而消失，故不加考虑。云下污染气体浓度的取值为：$P_{SO_2}=10$ppb，$P_{H_2O_2}=1$ppb，$P_{O_3}=100$ppb，$P_{NH_3}=5$ppb，$P_{CO_2}=320000$ppb。[Fe^{3+}]$=10^{-5}$ mol/l，[Mn^{2+}]$=10^{-6}$mol/l。

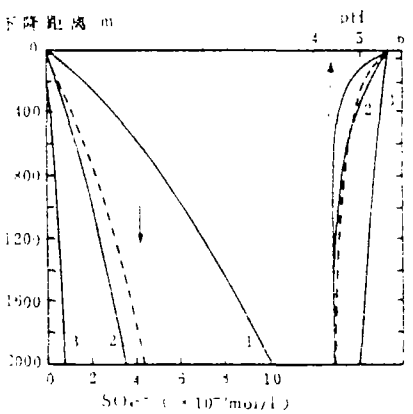

图 1 不同大小雨滴中[SO_3^{2-}]、pH 随下降距离的变化

曲线 1：$r=0.5$mm　2：$r=1.0$mm　3：$r=3.0$mm

图 1 实线给出了 3 种大小的下降雨滴内硫酸盐浓度及 pH 值随雨滴下降距离的变化，虚线表示了雨水中硫酸盐浓度和 pH 值的变化。在计算中取 $I=10.0$mmh^{-1}，雨滴在云底的初始 pH 值为 5.56，即雨水的酸性是由于 CO_2 溶解造成的，其他污染物浓度为零。由图可知：(1)各种大小雨滴内 SO_3^{2-} 浓度随雨滴的下降而不断增加。大雨滴的[H^+]随雨滴的下降而增加，对于小雨滴而言，其[H^+]在下降初期是不断增加，而在下降一定距离后则趋于不变；(2)SO_3^{2-} 浓度随雨滴大小而异。在地面上，对于半径为 0.5、1.0 和 3.0mm 的雨滴，SO_3^{2-} 浓度依次为 10.0×10^{-5}、3.5×10^{-5}、0.78×10^{-5}mol/l；(3)对于雨水来说 其浓度值接近于 1mm 半径雨滴中的浓度，在地面上为[SO_3^{2-}]$=4.47\times10^{-5}$mol/l；(4)[I^-] 随雨滴大小的变化与[SO_3^{2-}]的差别可归结为碱性气体 NH_3 的影响。在地面上，半径为 0.5、1.0 和

3.0mm 雨滴的 pH 值分别为 4.49、4.44、4.98。

为了了解雨滴大小与其污染物浓度的关系，必须考虑以下几种因素：(1)雨滴越小，下降相同距离所需要的时间越长，从化学反应角度来看，反应时间也越长，因而生成的 SO_4^{2-} 也越多，相应地 pH 值也越小，即酸性也越强；(2)雨滴半经越小，气体的质量输送系数越大，面积与体积之比越大。考虑到上述两种因素，则雨滴越小，其中硫酸盐浓度就越高。本文计算了雨滴内 SO_4^{2-} 浓度的谱分布，计算结果表明：随着雨滴的增加，其〔SO_4^{2-}〕很快减少，雨滴大小不同，可使〔SO_4^{2-}〕相差两个量级。

图 2 给出雨滴下降 2km(实线，即到地面时)和 1km(虚线)时，雨滴 pH 值的谱分布。由图可知，雨滴的 pH 值并非随着雨滴的增大而增大，而是在 0.6mm 附近出现一个 pH 值的极小值 。对于半径很大的雨滴($r<0.6$mm)，其酸性却很弱。对于这种现象可以理解如下，半径很小的雨滴，其下降速度越小，下降同样距离所需时间越长。加之，由于小雨滴的质量输送系数较大，进入其中的 NH_3 浓度也越高，由于 NH_3 的中和作用，从而增加了雨滴的 pH 值，所以，在雨滴半径较小时，其酸性也越弱。对于 $r>0.6$mm，雨滴的酸性随半径的增加而减弱，这种现象可以理解为，此时雨滴半径越大，其中污染物浓度越稀，反应生成的 SO_4^{2-} 浓度越小，从而 pH 值越大，即酸性越弱。从图 2 实、虚线对比可以看出：对于 $r>0.6$mm 的雨滴，从 1km 高度下降到地面的过程中，其 pH 值逐渐减小即酸性增强。而 $r<0.6$mm 的雨滴，则在下降过程中 pH 值不断增加，即酸性越来越弱。

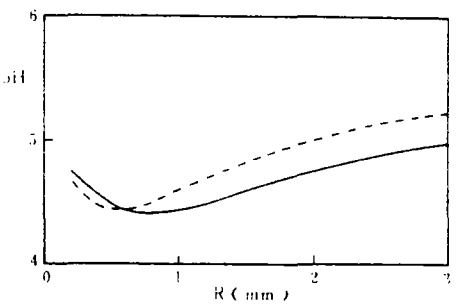

图 2　地面及 1km 高度处雨滴的 pH 值谱

图 3 给出了云底雨滴的初始污染物浓度对云下气体清除的影响。实线表示雨滴的初始 pH 值为 5.56，其酸性来自 CO_2 的溶解，虚线表示云底雨滴已经历了云内酸化过程，此时雨滴的酸度及各污染物浓度为〔S(Ⅵ)〕$=6.7\times10^{-5}$mol/l，$C_{SO_2}=5.77\times10^{-6}$mol/l，$C_{H_2O_2}=4.94\times10^{-8}$mol/l，$C_{O_3}=2.19\times10^{-9}$mol/l，$C_{NH_3}=8.36\times10^{-5}$mol/l，$C_{CO_2}=1.76\times10^{-5}$mol/l，pH$=4.26$，这些数值来自云内酸化过程的计算。降水强度取 10mm·h^{-1}。图中给出了雨水中〔SO_4^{2-}〕、pH 值的变化。由实线可知，雨水〔SO_4^{2-}〕由云底的零增加到地面的 4.47×10^{-5}mol/l，而 pH 值从 5.56 变成 4.50。说明此时云下过程使雨水酸性有较大的增加。但由虚线可知，当雨滴经历了云内酸化过程以后，雨水〔SO_4^{2-}〕从初始的 6.7×10^{-5} mol/l 增加到 9.7×10^{-5}mol/l，而 pH 值从 4.26 变成 4.27，即云下过程对雨水酸化的影响可忽略不计。显然，由于此时雨滴的酸度已相当大，云下 SO_2 的有效 Henry 定律常数势必

减小，氧化速率与反应生成的 SO_4^{2-} 相应地减少，酸度的增加趋于缓和。另一方面，还必须指出，此时 NH_3 的有效 Henry 定律常数由于高酸性而增加，因而进入雨滴的 NH_3 就相应地增加，NH_3 的中和作用使雨滴在云下的酸化作用变得不明显，甚至还会出现酸度下降的现象。

本文还计算了降水强度对云下冲刷过程的影响。初始雨滴 pH 值都取为 5.56，计算结果表明，当 $I=1mm \cdot h^{-1}$ 时，雨水〔SO_4^{2-}〕和 pH 值分别由云底的零和 5.56 变成地面的 $8.7\times10^{-5}mol/l$ 和 4.46；当 $I=10mm \cdot h^{-1}$ 时，地面雨水的〔SO_4^{2-}〕和 pH 值分别为 $4.47\times10^{-5}mol/l$ 和 4.50。这说明了：(1)降水强度越小，越有利于云下 SO_4^{2-} 的生成；(2)当降水强度由 1.0 增到 10.0mm · h^{-1} 时，雨水的酸度减弱。

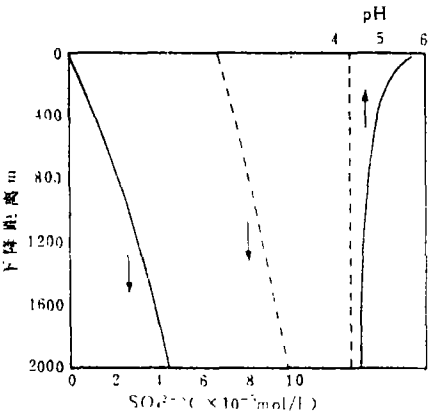

图 3 云底云滴的污染物浓度对云下雨水〔SO_4^{2-}〕、pH 值的影响

本文还计算了大气温度层结的影响。取三种温度层结：1、3 表示等温大气，温度分别为 23℃和 10℃，2 表示地面温度为 23℃，云底(2km 高)温度为 10℃，此时温度递减率为 0.65℃/100m。在地面雨水中，1、2、3 三种温度层结所对应的 SO_4^{2-} 浓度分别为 4.28×10^{-5}、4.47×10^{-5}、$4.85\times10^{-5}mol/l$，pH 值分别为 4.53、4.50、4.41。可见温度越低越有利于雨水〔SO_4^{2-}〕的生成与酸性的增强。众所周知，污染气体的溶解度、电离平衡常数、液相氧化 S(Ⅳ)反应速率及气体在气相的质量输送系数都与温度有关，在这几个因子的综合作用下，温度对云下污染气体清除的影响并不明显。

图 4 给出了 NH_3 的气相浓度对云下冲刷过程的影响。图中给出了雨水中〔SO_4^{2-}〕和 pH 值的变化。取初始雨滴 pH 值为 5.56。NH_3 的浓度分别取为 0、5、10ppb。当 NH_3 浓度为零时，地面雨水中〔SO_4^{2-}〕$=2.98\times10^{-5}mol/l$，pH＝4.21；当 NH_3 浓度为 5ppb 时，〔SO_4^{2-}〕$=4.47\times10^{-5}mol/l$，pH＝4.50；；当 NH_3 浓度为 10ppb 时，〔SO_4^{2-}〕$=6.62\times10^{-5}mol/l$，pH＝4.84。因此，NH_3 的气体浓度越高，雨水〔SO_4^{2-}〕也越高，酸性也越小。因此，NH_3 不仅起中和酸性的作用，还可以促进液相 SO_4^{2-} 的生成。这一作用可理解为，NH_3 浓度越高，雨水 pH 值越大，酸性越弱，从而使 SO_2 的有效 Henry 定律常数增加，因此，液相反应生成的 SO_4^{2-} 浓度也越高。从 NH_3 气相浓度的增加可减少雨水酸度的事实出发，我们可以解释在某些地区观测到的现象，即云水的酸性很强，但地面的雨水却不具有酸性。其原因之一是云下 NH_3 的中和作用。由此可见，在研究雨水酸化问题时，云下的气体清除过

程是值得深入分析的一个重要因子。

3 结　语

本文得到以下几点结论：(1)云下气体的清除作用使雨滴内 SO_4^{2-} 浓度和 pH 值存在一个谱分布，其中 pH 值谱的形状与 NH_3 气相浓度有很大关系；(2)云内发生的酸化过程制约着云下气体的冲刷作用，当云水的酸化过程很微弱时，通过云下气体冲刷过程，雨水可以达到酸化；反之，云下气体的冲刷作用就不明显；(3)降水强度是影响云下冲刷过程的重要因子之一；(4)大气温度层结对云下气体冲刷的影响并不显著；(5)NH_3不仅起中和酸性的作用，还可以促进雨水 SO_4^{2-} 的生成。NH_3 的中和作用可使云底已酸化的雨滴在到达地面时不再保持酸性，甚至变成碱性，从而可以解释云水酸性而地面雨水不酸的观测现象。

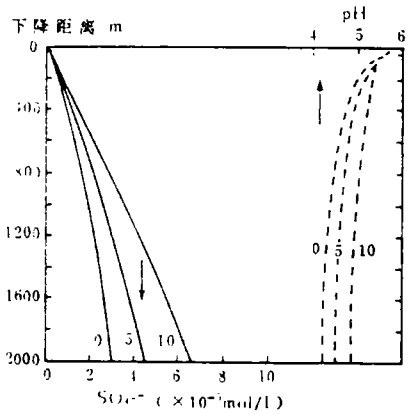

图 4　NH_3 气相浓度对云下雨水 $[SO_4^{2-}]$、pH 值的影响

参　考　文　献

1　Overton J H, Aneja V P. Atmos Environ, 1973; 13: 355－367

2　Kumar S. Atmos Environ, 1985; 19(5): 769－778

3　Kumar S. Atmos Environ, 1986; 20(5): 1015－1024

4　Walcek C J, Taylor G R. JAS, 1986; 43(4): 339－355

5　李如祥等. 环境科学学报, 1988; 8(3): 257－265

6　Seinfild J H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York: Wiley－interscience, 1986: 227

7　Seigneur C et al. Modeling studies of acid rain chemistry. For presentation at the 76th annual meeting of the Acid Pollution Control Association. 1983; 30(6): 1－16

PHYSICO—CHEMICAL SCAVENGING FACTORS IN THE GASEOUS POLLUTANTS BELOW CLOUDS

Liu Xiaohong Wang Mingkang

(Nanjing University)

Abstract The process of scavenging below—cloud pollutants (SO_2, H_2O_2, O_3, NH_3, CO_2) by raindrops is studied, based on a physico—chemical model. Besides the aqueous oxidations of S(Ⅳ) by H_2O_2 and O_3, the catalyic oxidations of S(Ⅳ) by Fe^{3+} and Mn^{2+} in the falling drops are also considered. Results indicate: (1)the$[SO_4^{2-}]$ and pH spectra can be de developed; (2)the scavenging process below clouds is influenced by a number of factors: initial concentration of pollutants in the raindrops, precipitation intensity and NH_3 concentration, and (3) this study can be uded for explaining some phenomena observed from field measurements.

Key words raindrop acidification, raindrop scavenging, gaseous pollutants below the cloud base, aqueous oxidation