

Модели распространения атмосферных примесей для расчета рисков химических аварий

А.П. Кузнецов

Введение

Развитие экономики сопровождается ухудшением аварийной обстановки в результате функционирования объектов техносферы. Одним из видов аварий на объектах техносферы являются аварии с выбросом химически опасных веществ, сопровождающиеся повышением уровня и масштабов загрязнения окружающей среды. С нарушением естественного химического баланса в составе атмосферы связывают такие явления, как потепление климата, изменение озонового слоя, кислотные дожди, угнетение и гибель лесов, смоговые явления в загрязненных промышленных районах [1]. Появление значительных количеств токсикантов в атмосфере неизбежно сказывается на экосистеме в целом [2]. Адекватное описание химических процессов, протекающих в таком сложном реакторе, каким является атмосфера, возможно лишь с привлечением математических моделей, способных в сочетании с системами мониторинга, отобразить все многообразие явлений и их взаимодействие и позволяющих оценить последствия химических возмущений естественного состава атмосферы разными источниками [3].

Совокупности частиц, играющих существенную роль в превращениях химических элементов, для удобства объединены в семейства О-, Н-, N-, S-, C-, Cl-, Вг-, I-содержащих соединений [4]. Экспериментальные данные по химической кинетике и фотохимии газофазных реакций в последнее время обобщаются группой экспертов в рамках подкомитета ИЮПАК по газофазной кинетике, который периодически издает сборники кинетических и фотохимических данных, касающихся химии атмосферы [5].

Распространение поллютантов в окружающей среде при химических авариях чаще всего происходит в результате их поступления в атмосферу и последующего их переноса. При этом возможны химические реакции поллютанта с компонентами атмосферы и образование вторичных поллютантов. Наряду с этим при переносе поллютантов в атмосфере происходит ряд сопутствующих явлений: гравитационное оседание частиц, сухое и влажное осаждение, отражение от поверхности земли.

Перенос поллютантов в атмосфере определяется, прежде всего, свойствами преобладающей воздушной фазы. Она отличается нестабильностью, пространственно-временной неустойчивостью различных её показателей. Вариации последних носят случайный характер (Рис. 1).

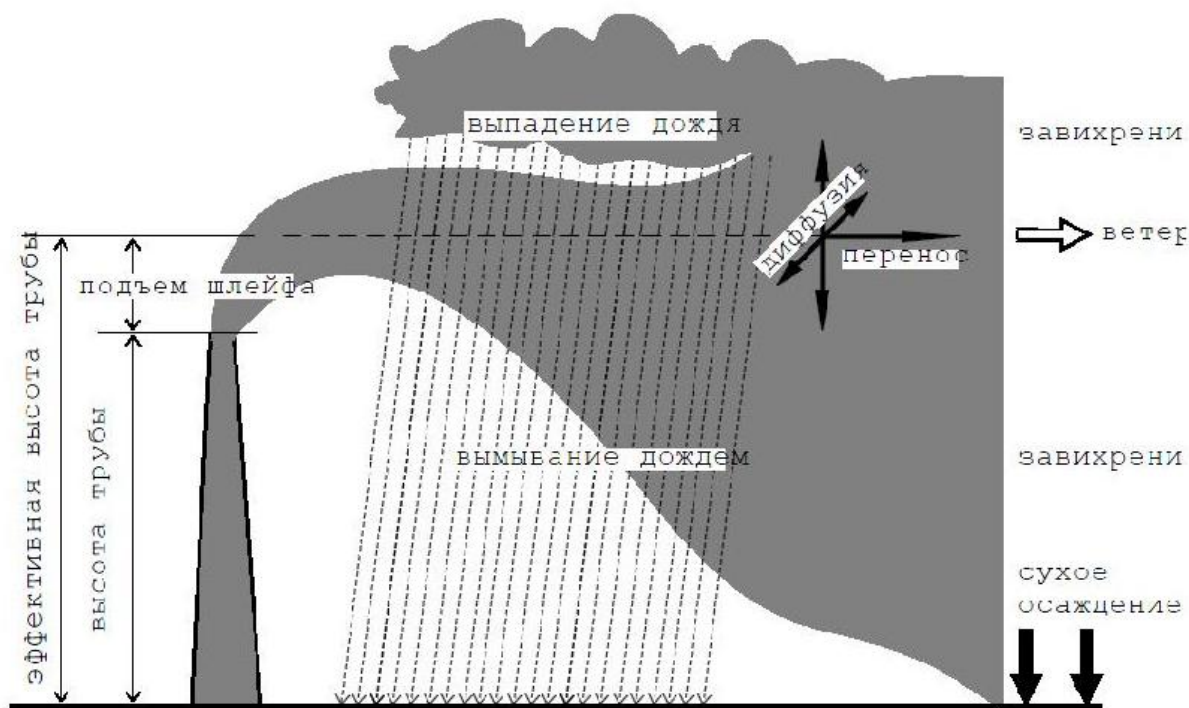


Рис. 1 Поведение загрязнителей в атмосфере

Таким образом, целью работы является разработка моделей переноса загрязнителей при аварийных выбросах химически опасных веществ с учётом их трансформации в окружающей среде.

Модель переноса в атмосфере

Атмосферные модели переноса обычно формулируются на основе фундаментальных законов сохранения массы с учётом закономерностей, описывающих трансформацию загрязнителей и эмпирических зависимостей, отражающих изменение параметров моделей. При построении моделей переноса широко используются вероятностно-статистические представления о рассеянии вещества в пространстве.

В роли выходных переменных обычно выступают пространственно-временное распределение концентраций загрязнителя в пространстве и интенсивность массового потока на подстилающую поверхность.

В зависимости от сложности и назначения различают следующие модели атмосферного переноса:

- - по назначению модели: ретроспективный анализ, текущий анализ или прогноз;
- - по уровню сложности, определяющему возможности применения модели: экспрессный или углублённый анализ.
- - по теоретическому фундаменту: диффузионные, дисперсионные и аэродинамические модели.

В настоящее время для экспресс-прогноза масштабов аварийных выбросов широкое распространение получили дисперсионные гауссовы модели распространения атмосферных примесей. Так в качестве штатной методики для служб ГО и ЧС рекомендована методика [6]. Для составления деклараций безопасности опасных объектов, использующих аварийно опасные химические вещества, применяется методика [7].

Гауссова модель переноса от мгновенного точечного источника проста и понятна. Она имеет солидное теоретическое обоснование, с точностью до обозначений совпадает с аналитическим решением дифференциального уравнения в частных производных, описывающего турбулентную диффузию в атмосфере в условиях однородной и стационарной турбулентности [8].

Нами была выбрана методика прогноза масштабов и последствий загрязнения атмосферы от спонтанных выбросов токсикантов, восполняющая пробелы, имеющиеся в ранее упомянутых методиках [9]. Указанная модель работоспособна при следующих параметрах:

1. Поллютанты могут представлять собой газы или паро-жидкостные смеси с плотностью, не превышающей плотность воздуха.
2. Предполагается, что метеоусловия не изменяются в течение периода времени, пока облако поллютанта не рассеется.
3. Гауссова модель плохо учитывает формирование концентрационного поля поллютанта вблизи источника на расстояниях менее 100 м. Прогноз является удовлетворительным, если расстояние не превышает 10 км.
4. Эмпирические зависимости для дисперсий ограниченно применимы для сильно пересечённой местности.

Концентрационное поле поллютанта, порождаемого мгновенным точечным источником в атмосфере, может быть описано выражением:

$$c(\underline{x}, t) = \frac{M}{(2\pi)^{3/2} \sigma_{(1)}(u_1 t) \sigma_{(2)}(u_1 t) \sigma_{(3)}(u_1 t)} \exp \left[-\frac{(x_1 - u_1 t)^2}{2\sigma_{(1)}^2(u_1 t)} - \frac{x_2^2}{2\sigma_{(2)}^2(u_1 t)} \right] \times \left\{ \exp \left[-\frac{(x_3 - x_{30})^2}{2\sigma_{(3)}^2(u_1 t)} \right] + \exp \left[-\frac{(x_3 + x_{30})^2}{2\sigma_{(3)}^2(u_1 t)} \right] \right\} f_p(t) \cdot f_{oc}(t) \quad (1.1)$$

Эта зависимость отражает распределение поллютанта в пространстве и изменение во времени при следующих условиях:

- масса поллютанта M выброшена из источника, находящегося в точке $(0, 0, x_{30})$, мгновенно в момент времени $t=t_0=0$;
- ветер со скоростью u_1 направлен вдоль оси x_1 ;

- дисперсии $\sigma_{(i)}^2$ являются функциями аргумента $u_1 t$;
- $f_p(t), f_{oc}(t)$ - функции истощения облака, обусловленные соответственно химическим превращением поллютанта и оседанием, выражаются формулами:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_p(t) = e^{-kt}, \\ f_{oc}(t) = \exp \left\{ -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v_d}{u_1} \int_0^{u_1 t} \frac{d\beta}{\sigma_3(\beta) * \exp \left[x_{30}^2 / 2\sigma_3^2(\beta) \right]} \right\} \end{array} \right. \quad (1.2)$$

где k - константа скорости деградации поллютанта;

v_d - скорость оседания.

Дисперсии $\sigma_{(i)}^2$ в формуле (1.2), исходя из того, что объем облака поллютанта в начальный момент времени $t=0$ не равен нулю, можно записать в виде следующих выражений

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{(1)}^2(u_1 t) = \sigma_1^2(u_1 t) + \sigma_0^2, \\ \sigma_{(2)}^2(u_1 t) = \sigma_2^2(u_1 t) + \sigma_0^2, \\ \sigma_{(3)}^2(u_1 t) = \sigma_3^2(u_1 t) + \sigma_0^2, \end{array} \right. \quad (1.3)$$

где поправка σ_0 выражается формулой

$$\sigma_0 = \left[M / (2^{1/2} \cdot \pi^{3/2} \rho) \right]^{1/3} \quad (1.4)$$

где ρ - плотность паров поллютанта.

Важно отметить, что данная поправка введена как в дисперсии, входящие в сомножитель $\frac{M}{(2\pi)^{3/2} \sigma_{(1)}(u_1 t) \sigma_{(2)}(u_1 t) \sigma_{(3)}(u_1 t)}$ так и в дисперсиях, содержащихся в показателях

экспонент. В силу этого не нарушается условие материального баланса

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} c(\underline{x}, t) dx_1 dx_2 dx_3 = 1. \quad (1.5)$$

В качестве дисперсионных зависимостей $\sigma_i^2(u_1 t)$ используем формулы Смита-Хоскера [7, 8], которые отражают влияние на дисперсию расстояния центра клуба от источника, класса устойчивости атмосферы и параметра шероховатости подстилающей поверхности.

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{c_3 \cdot u_1 t}{\sqrt{1 + 0,0001(u_1 t)}} \quad (1.6)$$

где коэффициент c_3 зависит от категорий (классов) устойчивости атмосферы.

Таблица 1. Зависимость коэффициента σ_3 от категорий (классов) устойчивости атмосферы

Категория (класс) устойчивости атмосферы	A =1	B =2	C =3	D =4	E =5	F =6
Значение σ_3	0,22	0,16	0,11	0,08	0,06	0,04

Класс А соответствует сильно неустойчивой атмосфере с преобладанием конвективных процессов. Класс В – умеренно неустойчивой атмосфере, С – слабо неустойчивой атмосфере. Класс D отвечает нейтральной стратификации атмосферы. Класс E означает, что атмосфера слабо устойчива, наблюдается инверсия. Наконец, класс F соответствует умеренно устойчивой атмосфере.

Таблица 2. Классы устойчивости атмосферы по Паскуиллу

Скорость [м/с]	День)			Ночь	
	Солнечная радиация			Облачность	Ясно
	Сильная	Умеренная	Слабая	Обл > 4/8	Обл < 3/8
<2	A = 1	A- B = 2	B =2		
2-3	A-B	B	C =3	E = 5	F =6
3-5	B	B-C	C	D = 4	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

Выражение для вычисления величины σ_3 :

$$\sigma_3 = \begin{cases} F(u_1t, Z_0) \cdot g(u_1t) & \text{при } F(u_1t, Z_0) \cdot g(u_1t) \leq \sigma_3^{\max} \\ \sigma_3^{\max} & \text{при } F(u_1t, Z_0) \cdot g(u_1t) \geq \sigma_3^{\max} \end{cases} \quad (1.7)$$

где σ_3^{\max} есть максимально возможное значение среднеквадратического отклонения σ_3 , которое задается таблицей 3.

Таблица 3. Максимально возможное значение величины σ_3 .

Категория (класс) устойчивости атмосферы	A	B	C	D	E	F
Значение σ_3	1600	920	640	400	220	100

$F(Z_0, u_1t_0)$ - корректирующий фактор, учитывающий влияние шероховатости подстилающей поверхности; $g(u_1t)$ - функция, отражающая влияние аргумента u_1t при разных категориях устойчивости атмосферы.

Функция $F(u_1t, Z_0)$ представляется в виде

$$F(u_1 t, Z_0) = \begin{cases} \ln \left\{ c_1 (u_1 t)^{d_1} \left[1 + \left[c_2^* (u_1 t)^{d_2^*} \right]^{-1} \right]^1 \right\} & \text{при } Z_0 > 0,1 \text{ м.} \\ \ln \left\{ c_1 (u_1 t)^{d_1} \left[1 + c_2^* (u_1 t)^{d_2^*} \right]^{-1} \right\} & \text{при } Z_0 < 0,1 \text{ м.} \end{cases} \quad (1.8)$$

Численные значения коэффициентов c_1, d_1, c_2^* и d_2^* представлены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты функции $F(u_1 t, Z_0)$

Параметр шероховатости $Z_0, \text{м}$	c_1	d_1	c_2^*	d_2^*
0,01	1,56	0,048	$6,75 \cdot 10^{-4}$	0,45
0,04	2,02	0,0269	$7,76 \cdot 10^{-4}$	0,37
0,1	2,72	0	0	0
0,4	5,16	- 0,098	18,6	-0,225
1	7,37	- 0,096	$4,29 \cdot 10^3$	- 0,60
4	11,7	- 0,128	$4,59 \cdot 10^4$	- 0,78

Функция $g(u_1 t)$ для вычисления σ_3 имеет вид:

$$g(u_1 t) = \frac{a_1 (u_1 t)^{b_1}}{1 + a_2 (u_1 t)^{b_2}} \quad (1.9)$$

Коэффициенты a_1, a_2, b_1, b_2 зависят от категорий (классов) устойчивости атмосферы. Их численные значения представлены в таблице 5.

Таблица 5. Значения коэффициентов a_1, a_2, b_1, b_2 .

Категория (класс) устойчивости атмосферы	Значения коэффициентов			
	a_1	a_2	b_1	b_2
A	0,112	$5,38 \cdot 10^{-4}$	1,06	0,815
B	0,130	$6,52 \cdot 10^{-4}$	0,95	0,750
C	0,112	$9,05 \cdot 10^{-4}$	0,92	0,718
D	0,098	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,889	0,688
E	0,0609	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,895	0,684
F	0,0638	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,783	0,672

Химические реакции в клубе облака поллютанта

В атмосферу выбрасывается большое количество химических веществ, находящихся в газовом и аэрозольном состояниях. Здесь они претерпевают ряд физико-химических изменений за счет механизмов фотохимической трансформации, нуклеации, конденсации/испарения и коагуляции. Все эти механизмы взаимосвязаны между собой, и каждый из них является частью общей комплексной экологической задачи. Из всех физико-химических процессов в атмосфере нами, в настоящей момент учитываются только химические реакции трансформации поллютанта в атмосфере. В применяемой модели элементы гидрометеорологического режима атмосферной циркуляции предполагаются известными, и исследуется протекание химических реакций на фоне атмосферных движений. При этом выделяют три случая в зависимости от соотношения между характерными химическими и динамическими (t_x, t_d) масштабами времени. Если ($t_x < t_d$) (например, для короткоживущих атомов и свободных радикалов), то химические реакции можно рассматривать независимо от атмосферной динамики. В случае же ($t_x > t_d$) роль динамики велика (что имеет место, например, при рассмотрении таких примесей, как хлорфторметан, карбонилсульфид, гемииоксид азота и др.). Случай ($t_x = t_d$) наиболее сложен. При этом, чтобы описать поведение (изменение концентрации) данной примеси и оценить время ее пребывания в атмосфере, как правило, требуется совместный анализ гидрометеорологических, физических и химических процессов. Анализ пространственно-временных масштабов определяет постановку задач химии атмосферы.

Таким образом, можно выделить два крайних случая химической трансформации примеси.

1. Скорость химических реакций больше скорости переноса вещества ($t_x < t_d$). В этом случае происходит быстрая трансформация поллютанта под действием компонентов атмосферы и рассеянию подвергается смесь продуктов реакций, для каждого из которых справедлива гауссова модель. При этом предполагается, что физические свойства исходного вещества и продуктов его превращения (в частности плотность) существенно не изменяются.
2. Скорость химических реакций меньше скорости переноса вещества ($t_x > t_d$). В этом случае можно считать, что химическая трансформация примеси начинается после того, как установилось пространственное распределение концентраций поллютанта. Основой для расчёта концентраций будет служить начальная концентрация поллютанта в исследуемой точке.

В качестве характеристического времени t_x удобно взять период полупревращения вещества, который в случае реакций первого порядка (и в частности фотохимических) не

зависит от концентрации вещества. Для оценки t_d , таким образом, следует принять время, за которое концентрация вещества упадёт вдвое за счёт процессов переноса.

Модели химии атмосферы в областях с повышенной антропогенной нагрузкой, характерной для индустриально развитых районов, позволяют описывать динамику возникновения и развитие смоговых ситуаций. Помимо оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы и углеводородов, присутствующих в повышенных концентрациях в выбросах автотранспорта, факелах ТЭЦ и других объектах, были зарегистрированы также вещества, которые не присущи первичным промышленным выбросам, например пероксинитраты, органические серо- и азотсодержащие соединения, органические кислоты и пероксиды. Кроме того, были обнаружены аномалии суточного хода концентраций озона [10]. В связи с многообразием химических реакций предлагается из основных циклов превращений наиболее важных поллютантов выбрать наиболее быстропротекающие реакции, отвечающие за трансформацию основной массы атмосферной примеси.

Основные циклы химических реакций в приземном слое атмосферы приведены ниже (рис 2-4).

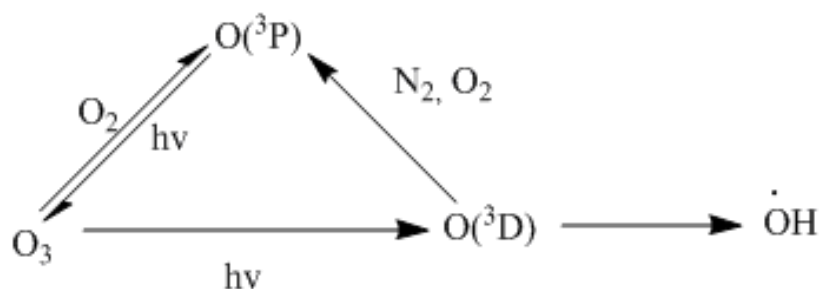


Рис. 2. Кислородно-озоновый цикл

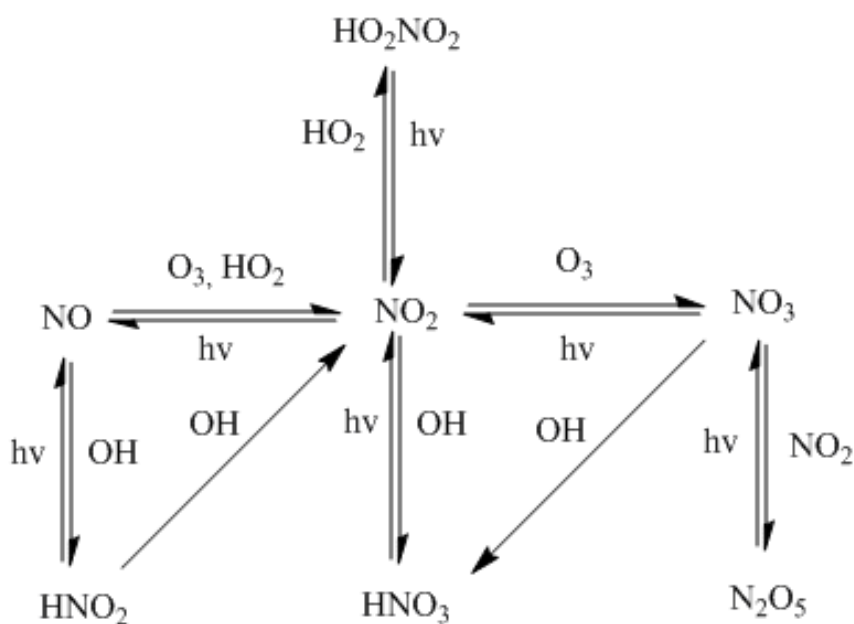


Рис. 3. Цикл соединений азота

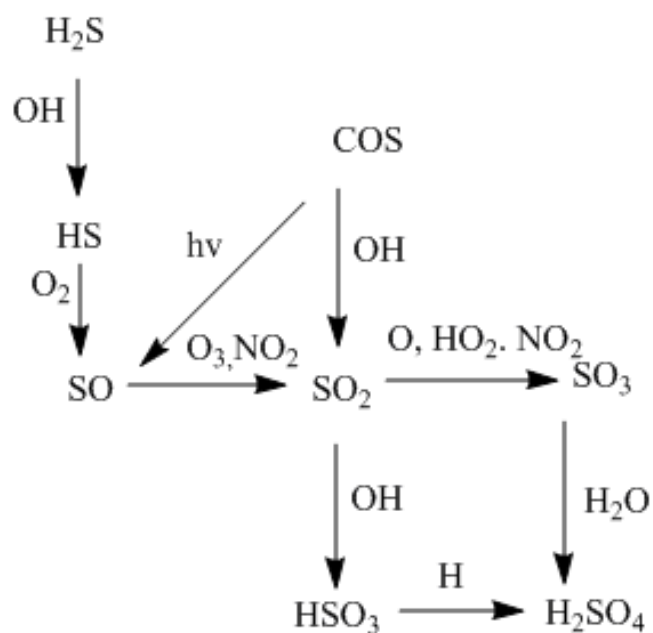


Рис. 4 Цикл соединений серы

Модель химической трансформации примеси в атмосфере

Модель химической трансформации примеси в атмосфере основана на решении системы кинетических уравнений, записанных для реакций разложения исходной примеси и взаимодействия продуктов разложения и исходного вещества с компонентами атмосферы. Построение кинетических уравнений основано на построении стехиометрических матриц для реагентов и продуктов и столбца V , определяющего полный набор участвующих в реакциях веществ. В результате набор химических реакций запишется следующим образом:



где k – столбец коэффициентов скоростей реакция, S^r, S^p стехиометрические матрицы реагентов и продуктов соответственно размерности $n \times m$, где n – число веществ, m – число реакций/

Эта запись позволит представить систему кинетических уравнений в виде

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{i=1}^n (m_{ij}^p - m_{ij}^r) k_i \prod_{l=1}^m C_l^{m_{li}^r} \quad (1.11)$$

Здесь C_i – концентрация i -го вещества из столбца V ; s_{ij} – матричные элементы соответствующих стехиометрических матриц. В задачах химии атмосферы встречаются реакции трёх типов: фотолизные, имеющие первый кинетический порядок и термические, первого, второго и реже третьего порядка.

Для нахождения законов сохранения строится молекулярная матрица M , число строк которой равно числу веществ, а число столбцов – числу элементов. Элемент m_{ij} –

показывает с каким весом входит j -й элемент в i -е соединение. Закон сохранения числа атомов примет вид:

$$MV = C_i \quad (1.12)$$

Число законов сохранения равно числу химических элементов. Законы сохранения позволяют уменьшить число уравнений на число химических элементов. Благодаря произволу в выборе исключаемых уравнений можно избавиться от медленно меняющихся переменных, таких как основные компоненты атмосферы N_2 или O_2 .

Построение математических уравнений в рамках химической кинетики разделяется на последовательность действий, в число которых входят:

1. Вывод символьных кинетических уравнений и их корректировка для открытых систем;
2. Задание атмосферных условий, при которых проводится анализ (высота, температура, давление, солнечная постоянная, статистическая модель атмосферы, альbedo отражающей поверхности);
3. Для открытой химической системы – задание источников и стоков для веществ;
4. Исключение веществ и с помощью законов сохранения;
5. Вычисление коэффициентов скорости реакций;
6. Построение редуцированной системы кинетических уравнений.

Расчет констант скоростей химических реакций

Для большинства термических реакций второго и третьего порядка формат представления кинетических данных имеет вид трехпараметрического уравнения Аррениуса

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) \left(\frac{T}{300}\right)^{-n} \quad (2.1)$$

При таком описании для определения коэффициента скорости необходимо хранить несколько числовых констант, а именно: A , $-E/R$ и n .

Для реакций диссоциации и рекомбинации для умеренно сложных молекул в области не очень высоких температур применимо приближенное выражение:

$$k = \frac{k_0 k_\infty}{k_0 + k_\infty} F, \quad (2.2)$$

где первые члены представляют собой выражение Линдемана — Хиншельвуда, а дополнительный расширяющий множитель F при не очень высоких температурах задается:

$$\lg F = \frac{\lg F_c}{1 + \left[\lg \frac{k_0}{k_\infty} \right]^2}, \quad (2.3)$$

k_0, k_∞ - предельные значения константы скорости при низком и высоком давлении соответственно. Каждое из этих значений константы скорости зависит от температуры по закону Аррениуса (2.1).

Константа скорости фотохимической реакции определяется следующим образом:

$$k(\lambda, T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda, T) \Phi(\lambda, T) I(\lambda) d\lambda, \quad (2.4)$$

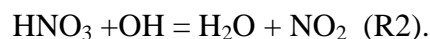
где $\sigma(\lambda, T)$ - сечение поглощения, $\Phi(\lambda, T)$ - квантовый выход реакции, $I(\lambda)$ - интенсивность излучения. Первые две величины табулированы в справочных таблицах ИУРАС. Последняя величина вычисляется исходя из выбранной модели атмосферы.

В численных расчетах уравнение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** записывается в приближенном виде:

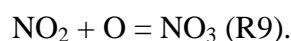
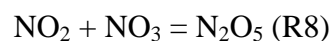
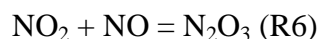
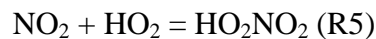
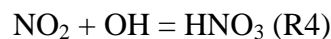
$$k(\lambda, T) \approx \sum_i \sigma_i(\lambda, T) \Phi_i(\lambda, T) I_i(\lambda) \Delta\lambda_i \quad (2.5)$$

Пример модели – химическая трансформация азотной кислоты

Рассматриваются два основных пути трансформации исходного вещества - термический и фотохимический. В термическом пути распада принимает участие активный радикал OH, постоянно присутствующий в атмосфере.

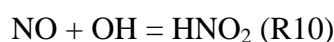


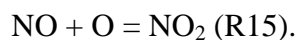
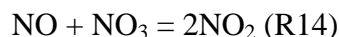
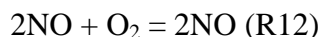
Общий продукт реакций NO_2 подвергается дальнейшему превращению



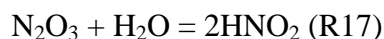
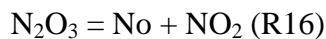
Вновь образовавшиеся соединения азота начинают третью цепочку превращений, замыкая цикл превращений азотсодержащих веществ.

Трансформация NO:

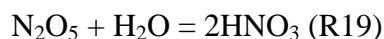
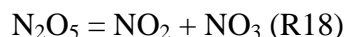




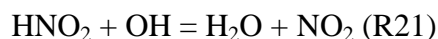
Трансформация N_2O_3 :



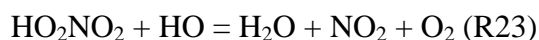
Трансформация N_2O_5 :



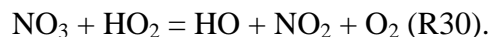
Трансформация HNO_2 :



Трансформация HO_2NO_2 :



Трансформация NO_3 :



Таким образом, цикл азота включает в себя 30 реакций. Кроме того, в расчетную схему должны быть включены реакции, описывающие эволюцию основных компонентов атмосферы OH , HO_2 , H_2O , H_2O_2 , O_3 , O , H и H_2 , включая возбуждённые состояния молекул (в первую очередь это касается молекул O и O_2).

Реакции отбираются по справочным таблицам IUPAC по атмосферной химии. Из приведённых в справочных таблицах фотохимических реакций отбрасываются те, которые идут при длине волны $\lambda < 290$ нм.

Структура сервиса «Химическая авария»

Модуль по расчёту рисков химических аварий должен включать в себя следующие структурные блоки (части):

1. Блок расчёта пространственно-временного распределения полей концентрации поллютантов. В первую очередь, для экспресс-оценок аварийной ситуации реализуется гауссова модель переноса в атмосфере.
2. Блок выбора модели химической трансформации для конкретного выброшенного в атмосферу вещества.
3. Блок расчёта концентраций первичного и вторичных поллютантов на основе уравнений химической кинетики.
4. Блоки расчёта вероятности поражения людей данным токсическим веществом при заданном времени воздействия.

Для обслуживания сервиса необходимы базы данных по моделям химической трансформации, кинетическим данным атмосферных реакций и токсическим свойствам веществ.

Список литературы

1. Химия окружающей среды./Под ред. Дж. О. М. Бокриса. М.: Химия, 1982. 671 с.
2. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
3. Берлянд М. Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 272 с.
4. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 413 с.
5. Керр Дж. А. Экспертные оценки кинетических данных для применения в исследованиях по атмосферному моделированию.// Успехи химии, 1990, т.59, вып. 10, С. 1627.
6. Руководство по организации контроля состояния природной среды в районе расположения АЭС/ Под ред. К.П. Махонько. Л.: Гидрометеиздат. 1990. 264 с.
7. Методика оценки последствий химических аварий (Методика “ТОКСИ”. Вторая редакция). М.: НТЦ ”Промышленная безопасность”, 1999, 83с
8. Горский В.Г., Моткин Г.А., Петрунин В.А., Терещенко Г.Ф., Шаталов А.А., Швецова-Шиловская Т.Н. Научно-методические аспекты анализа аварийного риска. М. Экономика и информатика. 2002. 260 с.
9. Количественная оценка риска химических аварий./Под. ред. В.М. Колодкина., Ижевск, 2001, 228 с.
10. Пененко В.В. Скубневская Г. И. Математическое моделирование в задачах химии атмосферы // Успехи химии, 1990, т 59, вып. 11, с. 1757