目　　录

第一章　大气环境化学的基本特征 ……（ 1 ）
一、动态的复杂的化学系统 ……（ 1 ）
二、环境中物质的归宿 ……（ 2 ）
三、敏感而易变的化学系统 ……（ 3 ）
参考文献 ……（ 4 ）
第二章　大气化学的基本理论 ……（ 5 ）
一、系统论 ……（ 5 ）
二、光化学理论 ……（ 10 ）
三、胶体化学基本理论 ……（ 25 ）
参考文献 ……（ 50 ）
第三章　大气环境化学研究的基本方法 ……（ 51 ）
一、系统分析法 ……（ 51 ）
二、化学反应系统模式建造方法 ……（ 81 ）
参考文献 ……（ 160 ）
第四章　大气化学组成 ……（ 162 ）
一、大气圈的结构 ……（ 162 ）
二、大气的基本组成 ……（ 165 ）
三、平流层及更高层的大气化学 ……（ 169 ）
四、对流层的化学组成 ……（ 183 ）
参考文献 ……（ 200 ）
第五章　碳的化合物及其转化 ……（ 201 ）
一、一氧化碳 ……（ 201 ）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、二氧化碳 ……（205）
三、碳氢化合物及其衍生物 ……（211）
参考文献 ……（265）
第六章　硫的化合物及其转化 ……（267）
一、二氧化硫 ……（267）
二、硫酸和硫酸雾 ……（292）
三、硫化氢和有机硫 ……（295）
四、酸雨 ……（303）
参考文献 ……（319）
第七章　氮的化合物及其转化 ……（320）
一、氮的氧化物 ……（320）
二、有机氮化合物 ……（332）
三、光化学烟雾 ……（347）
参考文献 ……（374）
第八章　气溶胶 ……（375）
一、物理性质 ……（375）
二、化学组成 ……（381）
三、微粒的危害 ……（402）
四、微粒的来源 ……（405）
五、悬浮颗粒物的含量 ……（421）
六、气溶胶与大气环境 ……（422）
参考文献 ……（424）
第九章　大气环境质量的改善和提高 ……（425）
一、突出的大气环境问题 ……（425）
二、中国环境保护的方针 ……（425）
三、提高大气环境质量的措施 ……（426）
四、防治大气环境污染的基本方法 ……（427）
参考文献 ……（451）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第一章　大气环境化学的基本特征

一、动态的复杂的化学系统

大气的化学组成比较简单，氮和氧占绝对优势，组成比例十分稳定，因此长期以来认为没有必要对其进行深入研究。自20世纪50年代以来，由于工业发达国家出现过多次严重的烟雾事件，许多国家才开始对大气化学，特别是对大气污染化学进行较全面和系统的研究，大气化学逐渐成为独立学科。这段时间的研究领域限于城市大气化学组成、分布和变化，并着重研究了硫酸烟雾和光化学烟雾。近20年来对气溶胶的组成、分布和变化及其形成机理进行了实验研究，同时对酸雨来源、组成、分布和形成机理也进行了调查研究。大气化学的研究领域不断扩大，研究内容不断深入，从孤立地静态地研究大气圈的化学组成和分布，到近年来着重把大气圈当做地球的一个重要组成部分，从大气圈和其他圈层间物质和能量交换，来研究大气圈物质的变化过程，发展为大气环境化学。

地球是一个十分复杂的化学系统 (chemical system)，大气圈是这个系统中的一个组成部分。它主要由N_2和O_2组成，看来十分简单，却左右着地球这个复杂化学系统中的无机和有机系统，特别是生物系统中的物质转化。N_2在大气圈中很“老实”，但它却是极重要的生命元素，是蛋白质的组成元素。N_2经过豆科植物及其共生的固氮菌，将大气中 N_2 转入生物圈中。反硝化作用又会从生物圈将 N_2 归入大气中。O_2是活跃成分，参与岩石风化与陆上

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

和海中有机物质分解、降解以及生物体内的新陈代谢，结果形成CO_2排至大气中。绿色植物进行光合作用，利用CO_2作为原料，合成有机物质，并将O_2排放至大气中。可见地球是复杂的反馈系统(feedback system)。上述大气圈与地球各圈层间进行的物质循环，是这个动态反馈系统重要的具体表现。

二、环境中物质的归宿

大气和海洋相似，是环境中各种物质转化后的归宿。陆上和海中的不少物质，常以气态、气溶胶和颗粒物形态散发至大气中，如水汽、氧气、甲烷、二氧化碳、氮、盐沫和尘埃等。这些物质在地球各圈层逸散而来，其中主要来自生物圈。大气圈有广大的空间，是各种气体和气溶胶汇集的场所，当然也是地球各圈层需要的物质的来源。在反馈系统中，源和汇是一种辩证关系，特别它在陆地和海洋之间的物质迁移中起着“桥梁”作用。例如大陆尘埃经过大气输送降落在海中；海水中水汽和盐沫经过大气输送降至大陆。

由于海洋和大气在地球化学系统中主要起着“汇”的作用，进入其中物质绝大部分的残留时间远比地球年龄短，在漫长地质时间内，进入海洋和大气中的物质有充分时间混合，因此它们的化学组成相当均一。不过，太阳光穿过大气层时，光波组成在不同层次发生了本质变化，光能等级自然有很大差异。又由于重力作用，各层密度也不同。在100km以下的大气层中，几乎集中了大气的全部质量，化学组成也相当均匀。在100km以上，空气异常稀薄，除分子态外，还有原子态、离子态和自由基。大气圈上层发生的化学反应，在整个大气中起着重要作用。例如形成的臭氧层，能强烈吸收紫外线，对地表生物起着保护作用。生物产物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

排至大气虽是少量，但它是大气组成发生变异的重要因素。此外，大气上层具有使氢和氦免于逸出地球的临界条件。

三、敏感而易变的化学系统

除了某些低等生物外，生物和人类不能脱离大气而生存（宇宙航行员、潜水员和潜水艇中的工作人员靠氧气瓶释放出的氧气而生活）。因此，大气化学组成发生某些变化，甚至微量变化，在生物的生态、生理和生化以及人群健康上，会引起这样那样的反应。

由于人类生活和生产活动，产生各种气体（如 CO、NO_x、SO_2、CH_4 等）和含有各种重金属和有机化合物的颗粒物，排至大气中，引起其化学组成发生微量、甚至痕量的变化。这一变化不仅使城市，而且使广大农村；不仅使大气圈下层，而且使大气圈上层，即整个大气圈均受到影响，并发生系列连锁化学反应。例如在大气圈下层，SO_2 转化可形成硫酸气溶胶，NO_x、CO、碳氢化合物在阳光作用下，可转化为如臭氧等强氧化剂。在大气圈上层，由于 NO_x、甲烷和含氯有机化合物［如 Freon-II氟里昂($CFCl_3$)、四氯化碳(CCl_4)和氯甲烷(CH_3Cl)］与臭氧发生作用，可引起平流臭氧层的破坏。

在大气圈下层由于硫酸气溶胶和强氧化剂的形成，曾在工业发达国家的某些大城市，出现过严重烟雾事件，如英国伦敦1952年出现的硫酸烟雾，美国洛杉矶1948年出现的光化学烟雾，50年代日本东京出现的硫酸和光化学混合烟雾，对人群健康有很大影响，并使林木和蔬菜等作物受到损害，也因硫酸气溶胶形成，在世界较大范围内出现了酸雨，危害甚大。

平流层中的臭氧层如果一旦被破坏，大气层会丧失遮蔽阳光

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中紫外线的能力，这样全人类和整个生物界有可能受到“毁灭性”的打击。

参 考 文 献

[1] Seinfeld J H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. A Wiley-Interscience Publication, 1986

[2] Stern A C. Air Pollution. Vol. 1～5, Third Edition. Academic Press, 1976

[3] Holland H D. The chemistry of the atmesphere and oceans. A Wiley-Interscience Publication, 1978

[4] Heicklen J. 著，大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981

[5] 唐永銮、刘育民编著。环境学导论。北京：高等教育出版社，1988

[6] 唐永銮、曾星舟编著。大气环境学。广州：中山大学出版社，1988

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二章　大气化学的基本理论

一、系统论

地球是一个复杂的化学系统，大气圈是其中一个子系统，与地球各圈层间不断进行物质交换，所以应将大气圈看作开放的、动态的、不稳定的、反馈的化学系统进行研究。

（一）系统

把地球作为一个大系统来看，则大气圈为其中一个子系统。如果把大气圈看作完整的系统看待，则地球其他圈层为该系统的外在环境。

由于本书研究大气圈的化学过程及其与地球其他圈层（以下简称为环境）物质交换，把大气圈当做开放的“反应器”看待，故研究的思路与通常不同，不能采用“黑箱”模式（black box model），而是从两条线路进行分析研究。

1. 封闭系统

在这里暂不考虑周围环境对大气圈化学过程的作用，只研究大气圈内部化学组成、各种化学组分的时空变化。即把大气圈看作一封闭系统——自我调节系统（autonomous system）。如果该系统中状态随时间来变化。例如大气层各种化合物浓度空间分布随时间而变化，以 $c(t)$ 表示化合物的浓度，上标“·”表示 d/dt，则可表示为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\dot{c}(t) = f[c(t), t] \qquad (2\text{-}1)$$

式中：f 描述该系统的向量场（vector field），由观测资料可推导出 f。

积分(2-1)式可知该系统状态如何随时间而变化，即各种化合物浓度分布如何随时间而变化。

如果在流场稳定的条件下，考虑流速(u)对化合物浓度分布的影响，则(2-1)式变为

$$\dot{c}(t) = f[c(t), u, t] \qquad (2\text{-}2)$$

此常认为系统处于稳定状态。事实上，大气层湍流活动频繁，流场常处于不均匀状态，即流场随时间而变化。(2-2)式应表示为

$$\dot{c}(t) = f[c(t), u(t), t] \qquad (2\text{-}3)$$

此常视为动态系统（dynamical system）。湍流影响的扰动系统（distributed system）中状态变化常用偏微分方程表示。此在大气扩散有关著作中有详细分析。

2. 开放系统

从大气圈与环境之间物质交换研究大气圈中物质的来源、组成和化学反应及其浓度的时空变化。如果从环境输入物质以 $s(t)$ 表示，从大气圈输至环境中物质以 $c(t)$ 表示，在稳态平衡下，则可以下式表示该系统变化：

$$\dot{s}(t) = f[s(t), u(t), t] \qquad (2\text{-}4)$$

$$\dot{c}(t) = g[s(t), u(t), t] \qquad (2\text{-}5)$$

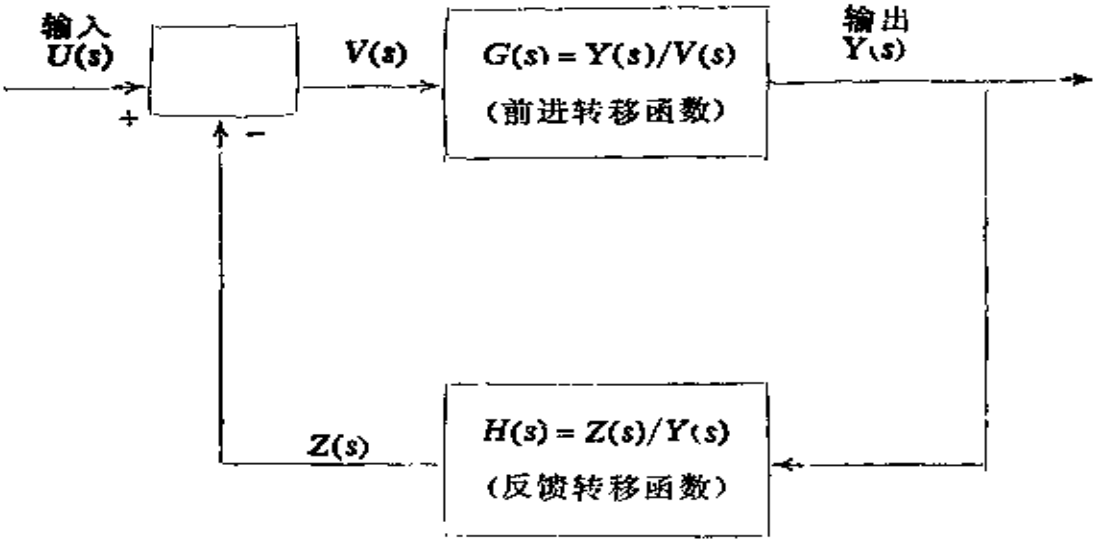
式中 g 有给定函数，此表示系统与环境之间有反馈作用，通称为反馈系统。

（二） 反馈系统

在系统论中，反馈系统可以图2-1表示。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

由图2-1可见，反馈系统中系统的输入和输出之间，或者系



[G(s), H(s)视为开放螺旋转移函数]

图 2－1　反馈系统示意

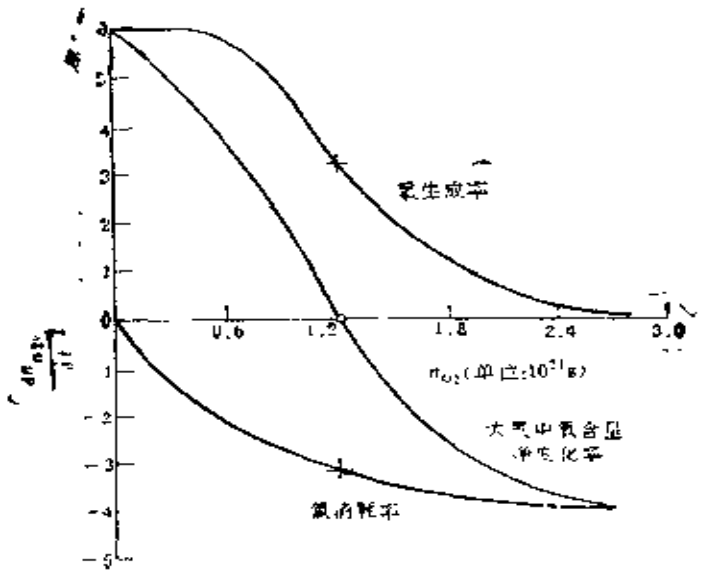


图2-2　大气中氧的含量、成氧速率、耗氧速率和大气中氧净变化速率之间的关系图解

（引自 H.D. Holland, 1978）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

统和环境之间存在螺旋式循环。例如大气层中氧的变化，反馈过程在其中起决定性作用。岩石风化和有机物质分解及生物呼吸作用消耗大气中的氧，绿色植物光合作用把氧释放归还给大气，它们决定着大气中氧的含量及其变化。

图2-2的上方为成氧速率曲线，下方为耗氧速率曲线，其间为大气中氧含量净变化曲线。氧的分压（p_{O_2}）低时，成氧速率与耗氧速率之间差值为正，p_{O_2}高时，差值为负。大气中氧净变化曲线与横坐标的交点，反映成氧和耗氧速率相近，大气中氧的含量处于动态平衡中，即大气中氧含量为正常值。

成氧速率和耗氧速率的增减决定于生物和环境参数的变化。在大气中氧含量净变化曲线与横坐标的交点附近，该曲线可近似地以直线表示。大气中氧含量（n_{O_2}）的变化，以下式表示：

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} \approx a - bn_{O_2} \qquad (2-6)$$

$a \to 0$，积分得，

$$n_{O_2} = e^{-bt} \qquad (2-7)$$

式中：a，b 为成氧和耗氧速率有关的参数，e 为自然对数的底。

从式(2-7)可看出，由于 a 值增减引起交点上 n_{O_2}的变动值决定于 e^{-bt}，氧化反应曲线（即大气中氧净变化速率曲线）的斜率愈陡，即 b 值愈大，e^{-bt}愈小，用参数 a 的变动来调控大气中氧含量接近正常值愈快。

上述大气圈和环境间 O_2循环情况，以图 2-3 来表示更为明确。

利用反馈系统研究大气圈的化学，须注意两条原理：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

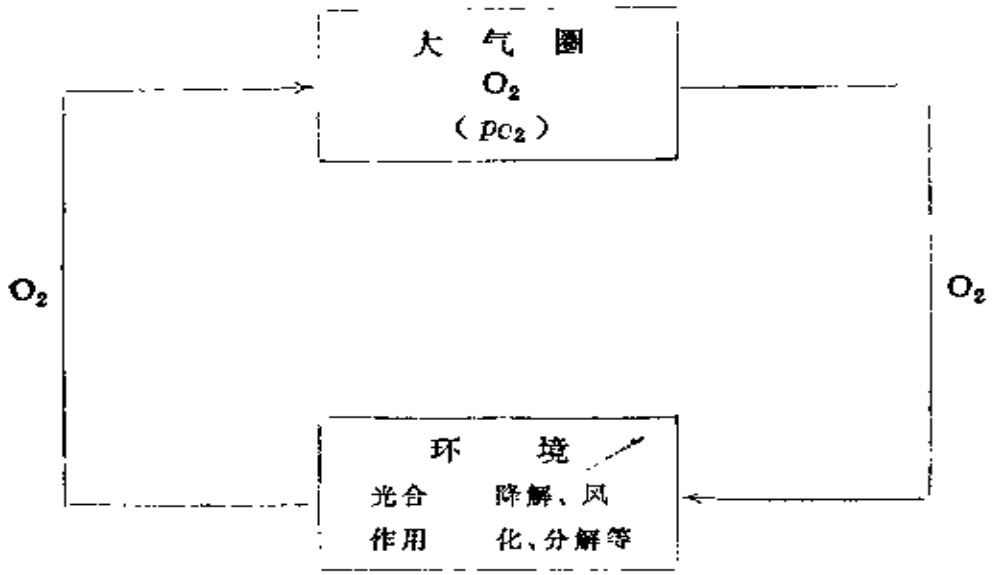


图 2－3　大气圈与环境间反馈系统示意

1．两稳定点理论（two fixed-point theorems）

如果一个系统在反馈过程中有一个以上交会点，不是每个交会点都表示系统稳定控制点，一般只有两点。例如图 2-4 所示，交会点 1 和 3 是稳定控制点，而点 2 却不是。系统的扰动，促使

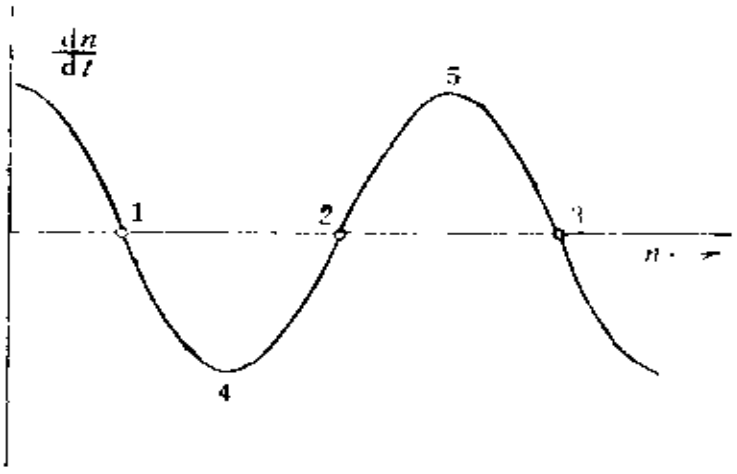


图2-4　有 3 个交会点的反馈系统

（点 1 和点 3 表示稳定控制点，点 2 不是稳定控制点）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

系统由点 2 向点 1 或点 3 移动，系统本身可“自我调控”。发生大的扰动时，系统会经过点 2 向一定方向移动，由点 1 向点 3 移动，或由点 3 向点 1 移动。该系统在两个稳定控制点之间摆动的频率，决定于有足够大能使系统位移越过点 2 的扰动频率。

2. 螺旋循环与调和平衡

大气圈和环境之间形成的反馈系统，不会造成物质封闭循环，而是螺旋式循环，在输入和输出系统间达到调和平衡(harmonic balance)。

二、光化学理论

大气中发生的化学反应，阳光是引起这些反应的动力。因此，要弄清这些反应机理必须掌握光化学基本理论。

（一） 光的二象性理论

光具有二象性：波性和微粒性。即具有电磁波性质，同时是由具有能量微粒或量子组成。光作用于物质时，带有能量的量子与相遇物质中的电子相碰，将能量转移给电子，从而可引起光化学反应。

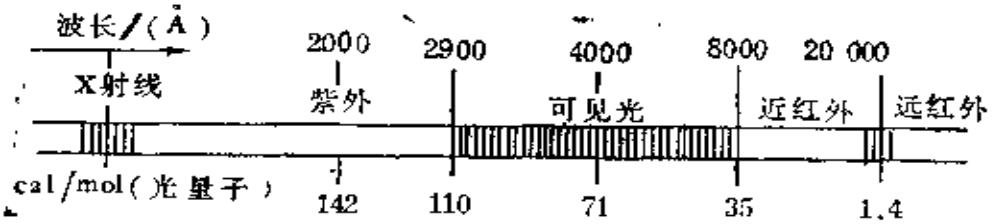


图2-5 光波分级示意

*卡(cal)为非法定计量单位，应改用焦耳(J)，1cal=4.1868J

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从图2-5可以看出，波长愈短，具有的能量愈大。紫外线为460.55J/mol（光量子）以上，能引起各种化学反应，如能使氧分子分解为原子。可见光为146.54～460.55J/mol，可引起化合物中键发生变化，绝大多数化学键能量在167.47J/mol以上，可见光照射如能引起化合物键断裂，随之产生一系列的化学变化。红外线能量在167.47J/mol以下，只能产生分子倒转的频率，不会引起光化学反应。

（二）光化学第一和第二定律

1.第一定律

阳光照射大气中的化合物，其分子吸收太阳光，从而在该分子中引起光化学变化，此为光化学的第一定律。

首先产生光解作用（photdecomposition），形成“活跃分子”，如原子和自由基等，继而导致更复杂的化学反应。

光解作用可表示为

$$A \xrightarrow{h\nu} B \qquad (2\text{-}8)$$

式中：B表示A光解后的产物。h是普郎克常数（Planck constant），为6.6256×10^{-34}J·s；ν为光波的频率，等于光速（c）除以波长(λ)；$h\nu$表示光能。光中具有$h\nu$能量的单位微粒，称为量子（quanta或photons）。

2.第二定律

一个分子对光的吸收是一次一个量子化过程。因此，在初级吸收过程中，量子效率总和φ应等于1，即

$$\Sigma\varphi_i = 1.00 \qquad (2\text{-}9)$$

式中：φ_i是i次初级吸收过程的量子效率。

光化反应过程包括离解、异构化、荧光、磷光、无辐射转换以及引起激发分子分解或钝化等。此为光化学第二定律。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（三） 量子理论

参加反应的物质，由许多分子组成。在光化学反应过程中，根据量子理论，引入一个量子所引起的反应，称为全过程量子效率 ϕ，它决定于一定的光化学反应，按(2-8)式，定义 ϕ_B为

$$\phi_B = \frac{\text{形成B的分子数}}{\text{A吸收光量子数}} \qquad (2-10)$$

上式中，物质B的分子数可由分析化学方法求得，分母按测定吸收波长（λ）的总能量计算。在不同反应系统中，ϕ 值变动很大，由0.0000～10^6。

化学物质在大气中处于高度分散状态，其浓度变化决定于太阳辐射的吸收和化学种间的反应和扩散过程。

（四） 吸收理论

均匀吸收系统对单色光的吸收可以比尔-兰伯特吸收率（Beer-Lambert law）表示。即

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l} \qquad (2-11)$$

式中：I为光在物质中经过厚度为 l 吸收层以后的强度；I_0为入射光的强度；l 为光经过吸收层的厚度（cm）；ϵ 为分子消光系数（molar extinction coefficient）或吸收系数，在一定波长下，纯粹吸收化学种的吸收系数为常数。

当有更多化合物存在于均匀混合系数中时，则比尔-兰伯特吸收律可写为

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \cdots) l} \qquad (2-12)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式中：c_1，c_2，c_3…分别代表化合物1，2，3…的浓度；ϵ_1，ϵ_2，ϵ_3…分别为各特定波长下的消光系数。

（五） 光化学反应

大气中化合物吸收太阳辐射，从光量子获得能量，引起光化学反应，与通常热反应系统截然不同。

参加热反应系统的反应物，其分子中的电子能阶处于基态，有振动、旋转和平移能。其能量分布，服从于马克斯韦尔-博尔茨曼律（Maxwell-Boltzman law），即服从于均分定律（equipartition theorem）。任何分子只要具有的能量高于反应需要的能量最小值，就可能发生反应。热解和其他热反应过程中，可形成唯一的热力学上不稳定、结构变形的正常热解产物，但完全不同于“黑暗”化学。一个复杂化合物发生热分解，可形成自由基和分子片，它们存在的时间是短暂的。

在光化学系统中，一个给定的分子只吸收一个光量子，量子的能量只决定于采用的辐射的波长，即

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad (2\text{-}13)$$

在任何初始温度下，反应物的分子可发生化学反应。甚至当在液态氮或液态氦温度下将反应物冻结为固体，分子的光解作用仍可发生。

1. 量子效率

在研究光化学反应机理中，量子效率是最有用的初级基础量之一。在光化学反应中，存在有几类量子效率：初级量子效率（φ）、产物量子效率（ϕ）和荧光、分解、重排等过程量子效率等。

（1）初级量子效率

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

分子M经过光解作用，主要反应为

$$M \xrightarrow{h\nu} A + B \qquad (2\text{-}14)$$

$$M \xrightarrow{h\nu} C + D \qquad (2\text{-}15)$$

式中：A，B，C，D为分子M吸收光后形成的稳定分子或反应分子断片（fragment）。

式（2-14）过程的初级量子效率φ_1为

$$\varphi_1 = \frac{d[A]/dt}{I_a} = \frac{\text{形成A的分子、原子团或离子数}}{\text{M吸收的量子数}} \qquad (2\text{-}16)$$

同样，式（2-15）初级量子效率为

$$\varphi_2 = \frac{d[C]/dt}{I_a} = \frac{\text{形成C的分子、原子团或离子数}}{\text{M吸收的量子数}} \qquad (2\text{-}17)$$

当部分分子吸收光引起 i 次光解过程时，i 次初级光解的初级量子效率为φ_i。按光化学第二定律，n个不同的初级过程的n次初级量子效率的总和不能超过 1 。即

$$\sum_{i=1}^{n} \varphi_i \leqslant 1 \qquad (2\text{-}18)$$

如果A，B，C，D是自由基或原子，估计初级过程量子效率是困难的。

单位体积、单位时间内分子吸收量子总数I_a可按下式求取：

$$I_a = \frac{E_i Q_m \lambda}{Vhc} \qquad (2\text{-}19)$$

式中：E_i为每秒入射系统的总能量，Q_m（其值为$1-10^{-\varepsilon cl}$）为分子M吸收能量部分，V为照射系统体积。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2．产物量子效率和荧光等过程的量子效率

由分子M光解形成任何稳定产物X，量子效率ϕ_x定义为

$$\phi_x = \frac{d[X]/dt}{I_a} = \frac{\text{形成 X 的分子或离子数}}{\text{分子 M 吸收量子数}} \tag{2-20}$$

荧光、分解和异构化过程等的量子效率可表示为式(2-20)类似形式。

3．量子效率与光化学反应机理之间的关系

量子效率大小与光化学反应机理之间有着密切关系。如果所有分解产物的量子效率小，即 $\phi' \ll 1$，表示重要钝化、荧光过程或其他过程没有引起净化学反应。例如邻（或o-）-羟基二苯甲酮（o-hydroxy-benzophenone）在溶液中是属于这类的稳定化合物。在许多商品中加2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮（2-hydroxy-4-methoxybenzophenone）作为拼料，是为了增加对紫外线的稳定性。

如量子效率大，即 $\phi' \gg 1$，表示形成产物的链反应重要。例如在室温下，纯氯气和氢气经可见光照射发生光化学反应，形成氯化氢，其量子效率可高达$10^6 \sim 10^7/cm^3 \cdot s$。氯吸收每一个光量子可形成100万个氯化氢分子。其链反应为

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl \tag{2-21}$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \tag{2-22}$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \tag{2-23}$$

如果反应产生的连锁传递物被除去，如氯原子合并为氯分子，氢原子合并为氢分子，或者氯原子与氢原子化合为氯化氢。这种链反应的循环就会终止。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如果产物量子效率有限并随外界条件而变化，表示这类光化学反应受外界条件的影响，并且不会产生链反应。例如二异丙基甲酮（diisopropyl ketone）经过光作用后，形成 CO：

$$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2 \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_2CHCO\cdot + (CH_3)_2CH \quad (2-24)$$

$$(CH_3)_2CHCO\cdot \longrightarrow (CH_3)_2CH + CO \quad (2-25)$$

此反应先形成自由基，然后发生转变，排出CO。其反应随温度增高而加强，至60℃时，ϕ_{co}接近于1，以后随着温度增高，ϕ_{co}值继续增大，至150℃均是如此。此反应受式（2-24）初级光化学过程所控制。

（六） 光化学反应机理

化学动力学和反应速率理论在研究光化学反应机理中是非常重要的。

1. 基本化学动力学理论

基本的或第一步化学反应式可简单表示为

$$aA + bB + \cdots \longrightarrow 产物 \quad (2-26)$$

式中：A，B…为反应物，a，b…为其反应式中系数。其反应速率

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b\cdots \quad (2-27)$$

式中：k为反应速率常数。其单位决定于浓度和时间单位及反应的等级，在一定温度下为常数，其大小是特定反应的特征值。括号表示浓度。

根据a,b,…值确定反应等级。对反应物而言，如（$a+b$）为1，2，3，则反应分别称为一级、二级、三级反应。反应速率常数k

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

根据实验资料利用阿列纽斯方程（Arrhenius equation）确定：

$$k = A\exp\frac{-E_a}{RT} \qquad (2\text{-}28)$$

式中：A为指数前因子或频率因子，E_a为反应活化能，T为热力学温度（单位：K），R为气体常数（8.314×10^7 J/mol·K）。

2. 双分子反应的碰撞理论

凡·霍夫（J. H. van't Hoff，1884）和阿列纽斯（S. Arrhenius，1889）、刘易斯（W. C. Mcc. Lewis，1918）等早已提出双分子反应的理论。双分子反应可表示为：

$$A + B \longrightarrow 产物 \qquad (2\text{-}29)$$

该理论假定A、B反应物分别为直径d_A和d_B的刚球。两球接触定义为碰撞。依此，根据分子运动理论和马克斯韦尔分子速度分布律，两个A、B不同分子每秒每立方厘米中碰撞次数 n_{AB}为

$$n_{AB} = \left[\frac{8\pi RT}{\mu}\right]^{1/2} d^2_{AB}[A][B] \qquad (2\text{-}30)$$

相同分子每秒每立方厘米中碰撞次数，如 n_{AA}：

$$n_{AA} = 2\left[\frac{\pi RT}{M_A}\right] d_A^2[A][A] \qquad (2\text{-}31)$$

式中：$\mu = M_AM_B/(M_A+M_B)$，M_A和M_B分别为A和B的摩尔质量；R为气体常数，T为热力学温度（单位：K）；$d_{AB} = (d_A+d_B)/2$，（单位为cm）；括号表示A和B的浓度（单位为mol/cm³）。

为了便于计算反应速率，将碰撞次数N_{AB}和N_{AA}分别定义为

$$N_{AB} = \frac{n_{AB}}{[A][B]} \qquad (2\text{-}32)$$

$$N_{AA} = \frac{n_{AA}}{[A][A]} \qquad (2\text{-}33)$$

双分子反应速率常数 k_{II}可以下式表示：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$k_{11} = PN \exp \frac{-E_a}{RT} \qquad (2\text{-}34)$$

式中：P为空间因数（steric factor）。

与式（2-28）比较，即A等于P和N的乘积。

3．双分子反应的过渡态或绝对反应速率理论

碰撞理论把反应分子视为硬的固态球体是不符合实际的，因此利用该理论来说明反应能力和分子结构有严重的缺项。只有当P接近于1，E_a接近于零时，才可能利用该理论计算很少几种原子和简单分子间反应的化学反应速率。绝大多数反应，甚至稍复杂的分子间反应都不能利用该理论来预测反应速率。

化学热力学在反应速率理论发展中也没有提出解决的办法，因为利用化学热力学只能预测反应物和产物之间的最后平衡浓度，并不能指出反应速率。虽说反应速率k_1知道后，利用平衡常数K_{eq}可求出逆反应速率k_2，因

$$K_{eq} = k_1/k_2 \qquad (2\text{-}35)$$

自然出现过渡态理论。根据分子包含能态来预测反应速率。该理论主要考虑反应化学种振动和转动的内在运动及过渡态（translation state）或活化态（activated state）。

过渡态理论认为如原子X和分子YZ起下列反应：

$$X + YZ \longrightarrow XY + Z \qquad (2\text{-}36)$$

要发生上述反应，首先必须把YZ分开成为Y和Z，形成X…Y…Z过渡态，或称为活化络合物（activated complex）。

从图2-6可看出，形成X…Y…Z活化络合物须克服($E + \Delta H$)能垒。ΔH是反应物和产物的热函之差，即恒压时的反应热效应。如A和B分子发生双分子反应，亦会先形成活化络合物，再转变为产物，即

$$A + B \rightleftharpoons AB^* \longrightarrow 产物 \qquad (2\text{-}37)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

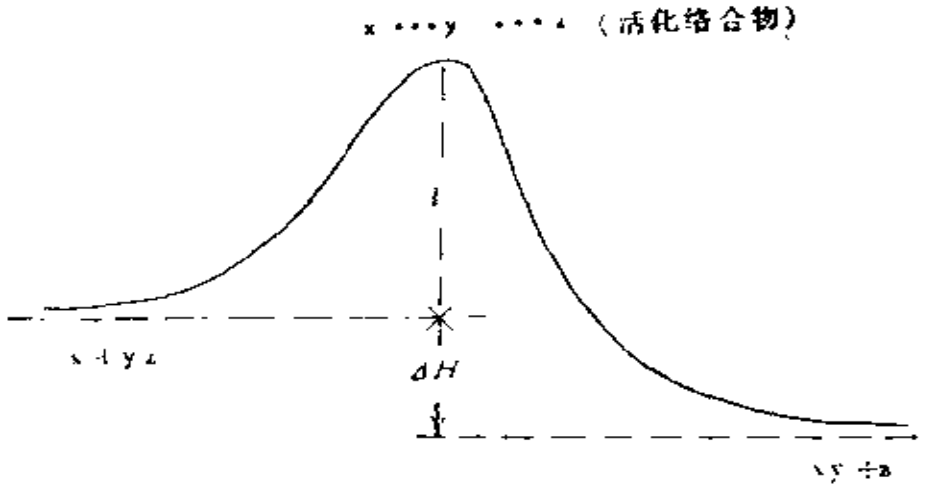


图2-6　反应能量变化示意

在反应过程中，反应物与活化络合物处于平衡状态。其平衡常数（K^*）为

$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \qquad (2\text{-}38)$$

式中：$[AB^*]$为活化络合物。反应速率即每秒钟形成活化络合物的数量，此为过渡态理论的主要论点。

由统计热力学，平衡常数 K^*可以下式计算：

$$K^* = \frac{Q'_{AB}{}^*}{Q'_A Q'_B} \exp \frac{-E_0}{RT} \qquad (2\text{-}39)$$

式中：Q'为分子化学种的分配函数（partition function），等于Q除以N之商（Q/N），N为分子数目，Q为分子的分配函数。Q定义为

$$Q = \Sigma g_i \exp \frac{-E_i}{bT} \qquad (2\text{-}40)$$

式中：E_i 为分子变性（degeneracy）的可能能态，包括各种不同的平移、振动、转动和电子能态。在式（2-39）中，E_0为零点能量差（Zero-point energy difference）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

通常双分子反应速率常数k_{11}可写为

$$k_{11}=\frac{kTpK^*}{h}=\frac{kTp}{h}\frac{Q'^*_{AB}}{Q'_AQ'_B}\exp\frac{-E_a}{RT}$$

式中：k为博尔茨曼常数（Boltzman's constant），为1.380×10^{-23}J/K；h为普郎克常数；p为转移系数（transmission coefficient），定义为活化络合物的分数。

按式（2-41）求k_{11}在理论上是可行的，但在具体的计算上存在很大难度。不过从热力学求k_{11}比较容易。定义活化自由能ΔE^*、活化热函ΔH^*和活化熵ΔS^*如下

$$\Delta E^*=-RT\ln K^* \tag{2-42}$$

$$\Delta H^*=RT^2\frac{d(\ln K^*)}{dT}-(n-1)RT \tag{2-43}$$

$$\Delta S^*=\frac{\Delta H^*-\Delta E^*}{T} \tag{2-44}$$

式中：n为气相反应的分子率（molecularity）。K^*采用浓度单位，相当于速率常数所用单位。ΔE^*、ΔH^*和ΔS^*分别是活化络合物与标准状态反应物的能量、热函和熵之差。

将上列各式和式（2-40）结合分析，则得

$$k_{11}=\frac{kTp}{h}\exp\frac{\Delta S^*}{R}\exp\frac{-\Delta H^*}{RT}$$

如取

$$A=\frac{kTp}{h}\exp\frac{\Delta S^*}{R}\quad\text{即}\quad k_{11}=A\exp\frac{-\Delta H^*}{RT} \tag{2-46}$$

A为式（2-44）的指数前因子，A值小时，表示有一个罕见络合物（ΔS^*为负），A值大时表示有一个很可能出现或松驰的络合物（ΔS^*为正）。

在气相双分子反应中，A值通常介乎某些络合物发生二聚作用时的10^4L/mol·s和自由基与原子，或很简单分子反应时的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

10^{10}L/mol·s之间。

将式（2-41）和(2-46）与式（2-34）比较，并结合热力学中各参数之间关系加以分析，在气相反应中，

$$\Delta H^* = E_a - nRT \tag{2-47}$$

在液相反应中，由于与分子率 n 无关，则

$$\Delta H^* = E_a - RT \tag{2-48}$$

这样，式（2-46）与式(2-34）中，指数项相近，也能证明kTp/h与N同一量级，在标准态（1mol/cm³）下，$P \approx \exp\frac{\Delta S^*}{R}$。由此可见碰撞理论中的空间因子可认为主要是与形成活化络合物有关的熵变的函数，当然也与碰撞时分子指向，和许多其他因素如络合物部分旋转度等有关。

不过，碰撞理论认为，指数前因素与$T^{1/2}$成比例关系；过渡态理论的指数前因素中的T的指数变动在2～－2之间，决定于反应的性质与温度和ΔS^*之间的依存关系。但是，温度对反应速率的影响与对指数前因素影响相比较，通常是轻微的，因此，在处理实验资料时，常可忽略温度对A的影响。

4．三分子反应速率理论

三分子反应过程按过渡态理论可表示为

$$A + B + C \rightleftharpoons ABC^* \longrightarrow 产物 \tag{2-49}$$

其反应速率为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{III}[A][B][C] \tag{2-50}$$

$$k_{III} = \frac{kTp}{h} \exp\frac{\Delta S^*}{R} \exp\frac{-\Delta H^*}{RT}$$

根据碰撞理论，同样可得

$$k_{III} = PN_{III}\exp\frac{-E_a}{RT}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式中：

$$N_{111} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} d_{AB}^2 d_{BC}^2 \delta \sqrt{RT}\left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{AB}}} + \frac{1}{\sqrt{BC}}\right) \tag{2-51}$$

δ 为A和C相碰后，合成 AC 与 B之间距离，通常假定相当分子大小（ 1×10^{-8}cm ）的量级。

许多气相光化学反应属子三分子反应。格希诺威茨（H. Gershinowitz）和艾林（H. Eyring）于1935年利用过渡态理论计算 NO 和 O_2、H_2、D_2（空气）和卤素间三分子反应获得成功。

5. 假单分子反应理论

在稀薄的气相中，吸收辐射后，光激化分子很快发生光解作用。严格说来这是双分子反应，一个分子和一个光量子发生反应，通常把它作为单分子反应的例子。放射性元素的放射性衰减也属单分子反应。许多气相分子热反应也是一级反应。按速率定律，

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \tag{2-52}$$

许多烃基和烃氧基自由基的热分解在很大压力范围内大抵也属于此类型。

碰撞理论适合说明此类反应。林德曼（F. A. Lindemann）于1922年首先应用此理论说明单分子反应。按反应动力学此反应属子二级反应。首先分子A被另一A分子相碰，形成激化态 A^*（振动或其他激发），然后发生反应，即

$$A + A \longrightarrow A^* + A \quad （速率常数为\ k_2） \tag{2-53}$$

$$A^* \longrightarrow 产物 \quad （速率常数为\ k_1） \tag{2-54}$$

在上述反应中，同样也会出现下列反应：

$$A^* + A \longrightarrow 2A \quad （速率常数为\ k_{-2}） \tag{2-55}$$

从上列各式可知

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A^*] \tag{2-56}$$

按过渡态理论认为活化络合物与反应物处于平衡状态，同样也可认为A*形成速率等于其破坏速率，即 $d[A^*]/dt=0$。A反应的最后速率：

$$-\frac{d[A]}{dt}=\frac{k_1k_2[A]^2}{k_1+k_{-2}[A]} \tag{2-57}$$

当[A]值高时，$k_{-2}[A]\gg k_1$，式(2-57)变为：

$$-\frac{d[A]}{dt}=\frac{k_1k_2[A]}{k_{-2}} \tag{2-58}$$

此属于一级反应。[A]值低时，$k_{-2}[A]\ll k_1$，则式(2-57)变为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_2[A]^2 \tag{2-59}$$

此时属二级反应。通常经过实验计算反应速率常数时，以一级反应计，并从式(2-52)可知

$$k_1=\frac{k_2k_1[A]}{k_1+k_{-2}[A]} \tag{2-60}$$

如按过渡态理论，k_1 可表示为

$$k_1=A\exp\frac{-E_a}{RT} \tag{2-61}$$

在一级气相反应中，A值为$10^5/s\sim10^{18}/s$。

在光化学反应系统中，利用反应速率理论主要研究电子激化分子的反应，与热活化系统中发生的反应有本质不同。在光化学反应系统中，振动能态分布在反应物中。在热反应中，高压时，能态近似马克斯韦尔-博尔茨曼平衡分布，只有少数分子保有充分能量进行分解；在低压时，高能分子在钝化前进行分解，不过反应速率受活化速率的限制，即反应成为二级反应。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

许多在气相中进行的光解过程，只在激发态的振动水平时才发生分解，振动水平显然在激化态的热平衡能量水平之上。在吸收光时，能达到高振动态，其水平是量子的波长和反应系统温度的函数。在低压时，振动能很小钝化，在单分子反应过程中，分子有很高的分解几率。高压时，刚刚相反，振动能迅速钝化，在分子中趋于平衡分布，分解速率下降，与在热分解中出现的现象刚刚相反。在光分解低压时为一级反应，高压时属于二级反应。

液相相当于很高压的气相，振动能在分子中平衡分布。不过在溶液中，由于高振动能，可发生光分解。例如重氮苯盐光分解决定于波长。

如果单分子 M 发生下列光解过程，激化后分解为 A 和 B，激化分子与其他分子相碰、钝化，即

$$M + h\nu \longrightarrow M^* \qquad (\varphi I_a) \tag{2-62}$$

$$M^* \longrightarrow A + B \text{（速率常数为 } k_1\text{）} \tag{2-63}$$

$$M^* + M \longrightarrow 2M \text{（速率常数为 } k_2\text{）} \tag{2-64}$$

反应速率可按下式求得：

$$\frac{1}{\phi_A} = 1 + \frac{k_2}{k_1}[M] \tag{2-65}$$

利用上式按一定温度和波长，绘制 $1/\phi_A$ 与[M]之间的关系线，k_2/k_1 为该线的斜率。k_2 可以认为等于碰撞次数 N_2，这样可求出 k_1。

国内外对在气溶胶上发生的光化学反应正在研究中，目前尚乏系统研究成果，已知在通常气相吸收带的波长上下，气溶胶上分子吸收辐射，能发生光分解。例如 NH_4Cl 气溶胶上吸收的氨在波长为3 100～2 400 Å 吸收辐射后，能使其上的吸附剂（如 $CuSO_4$、CdI_2、MgO、Cu 和玻璃）产生光分解。界面上的光化学反应理论将在下节论述。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、胶体化学基本理论

大气由气体组成，但其中也含有液体和固体，它们在气体中分散，形成气溶胶，如天空中云、雾由气溶胶组成。气溶胶形成的胶体化学过程和气溶胶表面上发生的各种化学反应均为大气化学研究的主要内容之一。

（一）成核理论

气溶胶与一般胶体相似，由胶核和电离层组成。大气中所有气溶胶的胶核带电后，会吸收电荷相反的离子，使电荷达到平衡状态，称为博尔茨曼平衡(Boltzmann equilibrium)，或者多一个或更多负电，形成静电场。电力指向与重力方向相反。静电终速堪与重力沉降速度相比拟。

形成气溶胶的关键是成核过程。形成胶核的物质有两种来源，一种是自地球表面或太空进入大气中固体或液体微粒，如尘埃、盐沫和宇宙尘等，经过大气动力作用，分散成直径为 1 ～100nm 的微粒，起着胶核作用；另一种是存在大气中气体和极小微粒经过碰并、相变和化学反应，如图 2-7 所示，形成胶核。可见成核作用包括物理和化学过程。

1．物理过程

经典成核理论是30年代沃奇默（Volmer,M.）等提出的。他们从水的研究开始，因为水在环境条件下易发生相变。大气中云雾的形成，就是水形成气溶胶的过程。

成核过程是可逆反应，要使成核过程能顺利进行，须克服阻

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

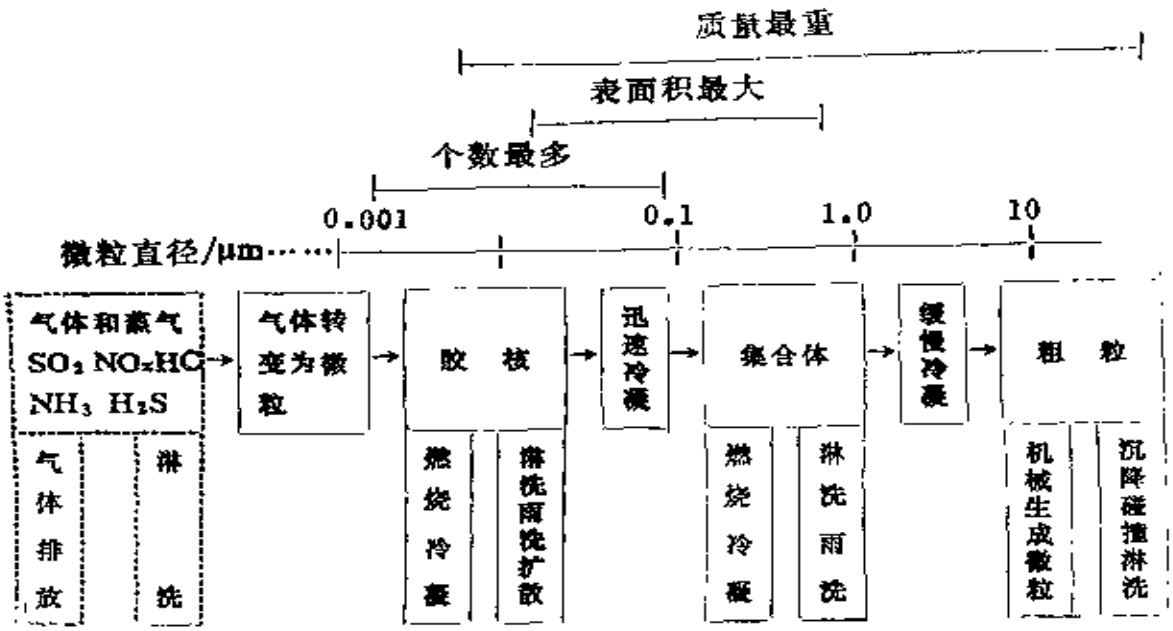


图2-7 大气中气溶胶形成过程示意

碍该过程进行的能量屏障(energy barrier)。

(1) 均匀成核作用

水汽凝结为水滴呈球形，表面成曲面。水滴与微粒结合成为胶核，同样存在曲面，这使它们具有特殊热力学条件。弯曲界面上的蒸汽压常大于同类物质平面上的蒸汽压，此称为凯尔文效应(Kelvin effect)。

大气中水滴常溶解一些物质而成为溶液状态。水溶液液滴上蒸汽压可以大于或小于纯水平面上的蒸汽压，此视溶质效应(solute-effect)大小而定。

根据劳尔特定律(Rault's Law)，稀溶液的蒸汽压降低率等于溶质摩尔分数，而与溶剂和溶质的种类无关。

假定包含 n_A 摩尔的溶剂(水)和 n_B 摩尔的溶质(不挥发的盐类)的溶液滴，其直径为 D_P。溶剂的摩尔分数 $x_A = n_A/(n_A + n_B)$。如果 $\overline{V}_A$ 和 $\overline{V}_B$ 分别为溶液中溶剂和溶质的摩尔体积，则溶液滴总体积 $(\pi/6)\ D_P^3 = n_A\overline{V}_A + n_B\overline{V}_B$，因为溶质是不挥发的，$n_B$ 是固定的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

设 p_A^0 为纯溶剂呈平面时的蒸汽压，r_A 为溶剂在溶液中的活度系数(activity coefficient)，$p_{A,s}^0$ 为溶液呈平面时的溶剂的蒸汽压，则

$$p_{A,s}^0 = r_A x_A p_A^0 \tag{2-66}$$

又设 p_A 为溶剂曲面时的蒸汽压，p_A/p_A^0 称为饱和比(Saturation ratio)（S)。按照凯尔文效应，其数学表达式，即凯尔文方程为

$$\ln S = \ln \frac{p_A}{p_A^0} = \frac{4\sigma \bar{V}_w}{RTD_p} \tag{2-67}$$

式中：σ 为表面张力；$\bar{V}_w$ 为1个水液体分子的体积，即为 $\bar{V}_A$；T 为热力学温度（单位，K），R 为气体常数。

将式(2-66)代入上式，得

$$\ln \frac{p_A}{p_A^0 r_A x_A} = \frac{4\sigma \bar{V}_A}{RTD_p} \tag{2-68}$$

或

$$\ln \frac{p_A}{p_A^0} = \frac{4\sigma \bar{V}_A}{RTD_p} + \ln r_A + \ln x_A \tag{2-69}$$

由于

$$\frac{1}{x_A} = 1 + \frac{n_B}{n_A} = 1 + \frac{n_B \bar{V}_A}{(\pi/6)D_p^3 - n_B \bar{V}_B} \tag{2-70}$$

式(2-69)可变为

$$\ln \frac{p_A}{p_A^0} = \frac{4\sigma \bar{V}_A}{RTD_p} + \ln r_A - \ln \left[1 + \frac{n_B \bar{V}_A}{(\pi/6)D_p^3 - n_B \bar{V}_B} \right] \tag{2-71}$$

如果溶液浓度小，溶质所占的体积与溶液总体积相比可忽略不计，即 $n_B \bar{V}_B \ll (\pi/6)D_p^3$，在稀溶液条件下，可认为 $r_A = 1$，这样式(2-71)变为

$$\ln \frac{p_A}{p_A^0} = \frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3} \tag{2-72}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式中：$A=4\sigma\bar{V}_w/RT$，$B=6n_B\bar{V}_w/\pi$。式(2-72)右边后项称为溶质效应项，前项相当曲度项。如果 $D_P^3A<B$，则$p_A<p_A^0$，水溶液滴与亚饱和环境平衡。

图2-8为 $\ln p_A/p_A^0$ 与 D_P 之间的关系图解，称为科勒曲线(Köhler curves)。在 $p_A=p_A^0$ 处的 D_P 值以 D_{PP} 表示，称为势直径（potential diameter），为$(B/A)^{1/2}$。当 $\ln p_A/p_A^0$ 在曲线上达到最大值时的 D_P，以 D_{PC} 表示，称为临界直径(critical diameter)，等于$(3B/A)^{1/2}$。可见，不论什么溶质或它们的性质怎样，$D_{PC}=\sqrt{3}D_{PP}$。在临界直径处，p_A/p_A^0 最大值为

$$\frac{p_A}{p_A^0}=1+\left(\frac{4A^3}{27B}\right)^{1/2} \qquad (2-73)$$

科勒曲线上升陡的部分表示溶质效应占优势的区域。当 D_P 值增大时，$-B/D_P^3$ 促使 p_A/p_A^0 值急速增大，一直至p_A/p_A^0 等于1为止。当$p_A=p_A^0$，式(2-72)右边两项相等。超越 D_{PP}，p_A/p_A^0 即 S 大于1时，凯尔文效应开始占优势。在科勒曲线上最大点或临界直径处，凯尔文效应对饱和度的贡献为溶质效应项的3倍。自此，科勒曲线与凯尔文方程线（图2-8）上的虚线靠近，即该线是科勒曲线的包线。

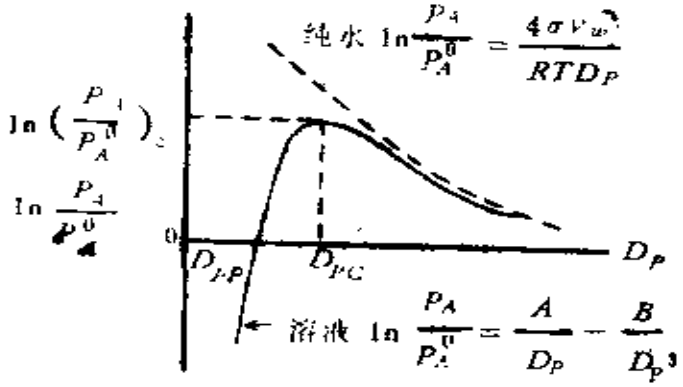


图2-8　科勒曲线(Köhler curves)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在大气圈中，水汽以单分子、2个或3个分子聚集在一起，分散在空气中，水滴稀少。由于凯尔文效应，水滴吸收水汽分子扩大为胶核，其过程是很慢的，可能性也不大。但如果水滴中溶解了不挥发的盐类，就会形成溶液滴。由于溶质效应，溶液滴吸收水汽以加速度进行，此由于水汽加入溶液滴上，不可能使溶液滴上水汽压和周围空气中水汽的分压之间的差减少，水汽分子可从周围空气进入溶液滴内。这样，一个溶液滴增大至10μm大小的云滴，只需几秒钟。在云中，这样溶液滴自然停止增大，由于水汽向增长的溶液滴迁移，水的饱和比不断下降。上述方式的成核作用称为均匀成核作用(homogeneous nuclestion)。

在均匀成核过程中，胶团不断从空气中吸收水汽分子，同时不断将水分子蒸发到空气中。在空气中的水汽十分稀少的情况下，水分子从胶团蒸发的速率只决定于胶团的性质、大小和温度。

设含 g 个分子胶团的平衡浓度为 N_g^*，$g=2,3\cdots$。在相和热平衡下，N_g^* 服从博尔茨曼分布：

$$N_g^* = N_1 \exp\frac{-\Delta G}{kT} \tag{2-74}$$

其中N_1为溶剂分子总数，ΔG 为胶团吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 与纯蒸汽上自由能之差。

即

$$\Delta G = bg^{2/3} - gkT\ln S \tag{2-75}$$

并且

$$b = 3\sigma V_l(4\pi/3V_l)^{1/3} \tag{2-75}$$

式中：k为博尔茨曼常数。将式(2-75)代入式(2-74)，得

$$N_g^* = N_1 \exp\left(g\ln S - \frac{bg^{2/3}}{kT}\right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$= N_1 S^g \exp\frac{-bg^{2/3}}{kT} \qquad (2\text{-}76)$$

须注意，当g值小和很大时，式(2-76)表示的结果偏离实际情况。将N_g^*与S和g之间的函数关系表示在图2-9上，从图中可以明显看出，当gN_g^*乘积累积值开始接近于N_1时，式(2-76)表示的关系无效。当T和N_1与$n(S>1)$为常数时，对式(2-76)进行微分，当$g=g^*$时，N_g^*值最小。g^*为成胶团的临界分子数，即

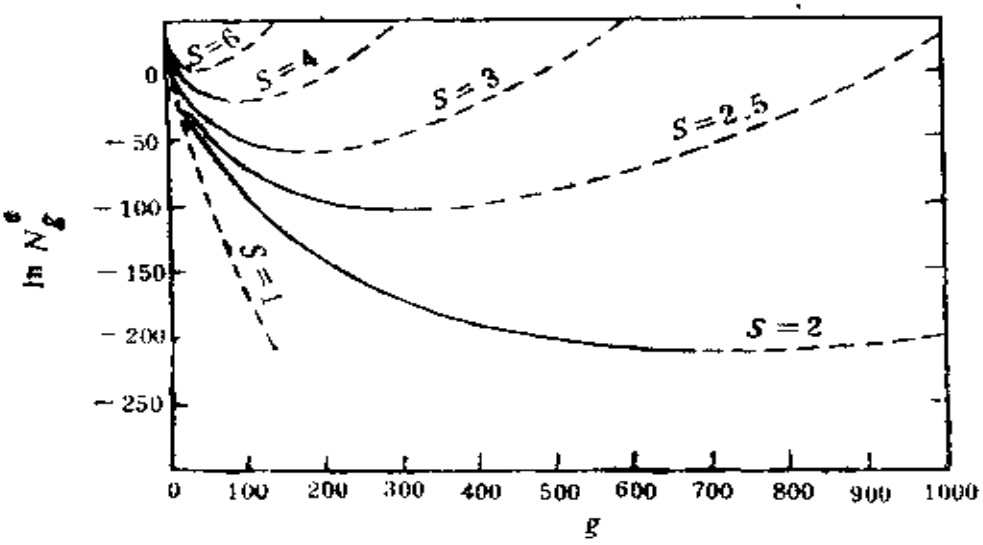


图2-9　N_g^*与g和S的函数关系图解

$$g^* = \left(\frac{\frac{2}{3}b}{kT\ln S}\right) = \frac{32\pi\sigma^3 V_l^2}{3(kT\ln S)^3} \qquad (2\text{-}77)$$

即

$$N_{g^*}^* = N_1 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 V_l^2}{3(kT)^3(\ln S)^2}\right] \qquad (2\text{-}78)$$

此表示在g^*周围，可以认为进行成核作用。

成核速率J可按下列公式计算：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$J = \frac{p_l}{(2\pi m_l kT)^{1/2}} \left[\frac{2\sigma^{1/2}V_l}{(kT)^{1/2}}\right] N_l$$

$$\times \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 V_l^2}{3(kT^3)(\ln S)^2}\right] \qquad (2-79)$$

$\sigma = 72.75 \times 10^{-5}\mathrm{N \cdot cm^{-1}}$

$V_l = 2.99 \times 10^{-23}\mathrm{cm^3}$分子$^{-1}$

$N_l = p^{\circ}_{H_2O} S / kT$

$k = 1.380 \times 10^{-21}\mathrm{N \cdot cm \cdot K^{-1}}$分子$^{-1}$

$m_l = 2.99 \times 10^{-23}\mathrm{g}$·分子$^{-1}$

$P^{\circ}_{H_2O} = 17.525 \times 133.322\mathrm{Pa}$

表2-1　水在293K 以下成核速率和临界胶团大小

S	$J/(\mathrm{cm^3 \cdot s^{-1}})$	g^*/分子数
2	4.91×10^{-54}	525
2.5	4.28×10^{-20}	227
3	3.68×10^{-8}	132
3.5	94	89
4	3.36×10^{6}	66
4.5	4.02×10^{9}	51
5	6.66×10^{11}	42
5.5	3.17×10^{13}	35
6	6.53×10^{14}	30
6.5	7.51×10^{15}	27
7	5.63×10^{16}	24
7.5	3.06×10^{17}	21
8	1.30×10^{18}	19
8.5	4.54×10^{18}	18
9	1.35×10^{19}	16
9.5	3.57×10^{19}	15
10	8.47×10^{19}	14

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

按式(2-77)和(2-79)计算，水在293K和不同饱和比下，成核速率J和临界胶团大小g^*列在表2-1和绘在图2-10中。从该表和图可以看出，饱和比S的值为1.5～10.0时，成核速率J和临界胶团大小g^*值变化甚大，$S=10$时，$J=8.47\times10^{19}cm^3/s$，$g^*=14$；$S=2$时，$J=4.04\times10^{-64}cm^3/s$，$g^*=525$。可见，空气中水汽含量愈接近饱和，需要克服自由能屏障的胶团包含水分子的数目愈小。

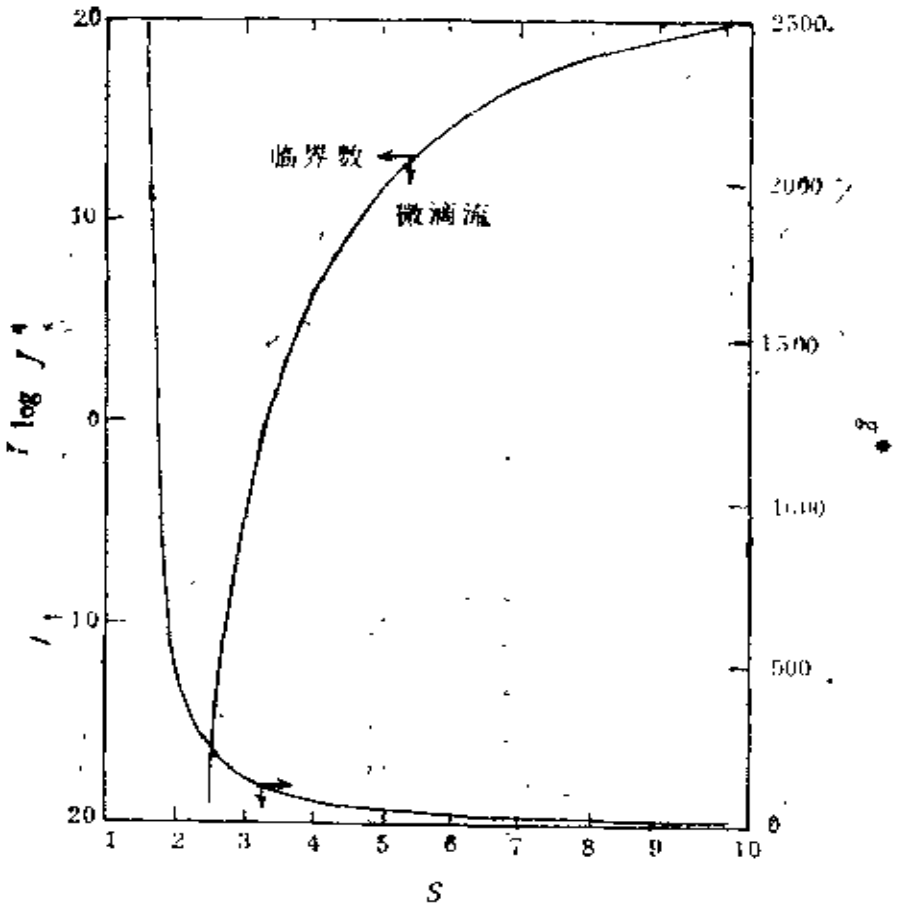


图2-10　大气中均匀成核作用产生的微滴流（胶团）形成速率(293K)和临界胶团大小之间关系

式(2-79)是预测均匀成核作用的一个重要模式。对它进行解剖，发现它右边三项均有重要含义。第一项括号内是单个胶团单位

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表面积的分子数的通量；第二项是临界胶团大小g^*的胶团平衡浓度N_{g^*}，即为式(2-78)。而式(2-79)是假稳定态（pseudosteady state）胶团的成核速率。假稳定态胶团浓度和平衡胶团浓度之间有一定差值；第二项括号就是它们之间的校正系数。式(2-79)有时表示为下列形式：

$$J = C^* Z N^e(g^*) \tag{2-80}$$

其中

$$C^* = \frac{4\pi R_p^{*2} p_1}{(2\pi m_1 kT)^{1/2}} \tag{2-81}$$

式中：C^*为单个胶团分子到达临界胶团上的速率（分子数/s）。

当R_p^*为ΔG达到最大时，水滴的临界半径，即

$$R_p^* = \frac{2\sigma V_1}{kT \ln S} \tag{2-82}$$

$$Z = \frac{\sigma^{1/2} V_1}{2\pi R_p^{*2} (kT)^{1/2}} \tag{2-83}$$

Z称为泽尔多维奇不平衡因子（Zeldovich non-equilibrium factor）。

（2）均匀-异分子成核作用

在自然界，特别在有污染物的空气中，易发生均匀-异分子成核作用，如水和硫酸、水和硝酸混和时就会发生这一作用。

异分子成核作用是弗勒德(Flood H.)于1934年首先进行研究的。1950年赖斯(Reiss, H.)提出了异分子成核理论。

假定空气有A、B两种气体相互混合，形成胶团。其半径为R_p，其中含A气体n_A个分子，含B气体n_B个分子，按理想气体混合，其分压分别为p_A和p_B。它们经过平面溶液蒸汽压分别为p^0_{Asol}和p^0_{Bsol}。ΔG为

$$\Delta G = -n_A kT \ln \frac{p_A}{p^0_{Asol}} - n_B kT \ln \frac{p_B}{p^0_{Bsol}} + 4\pi R_p^2 \sigma \tag{2-84}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

赖斯证明三度空间表面积$\Delta G(n_A n_B)$有一鞍形点，自由能屏障最小，即表2-2中数字下加一横线的数值表示最小自由能的通道，加两条横线的数值是鞍形点。临界胶团的大小和组成实际相当$\Delta G(n_A n_B)$面上鞍形点的胶团状况。因而，成核速率在物理上等价于临界大小的、越过边界的胶团的总通量。多伊尔(Doyle, G. J.)于1961年首先利用赖斯理论研究过水汽和硫酸蒸气混合下的成核

表2-2　不同n_A和n_B值的ΔG值（$\times 10^{12}$尔格）

（A为H_2O；B为H_2SO_4）

（$p_A = 2\times 10^{4}$mmHg；$p_B = 1.15\times 10^{-11}$mmHg）

n_A n_B	75	76	77	78	79	80	81	82
128	5.61	5.82	5.94	6.00	6.02	5.99	5.94	5.86
129	5.51	5.73	5.88	5.97	6.01	6.02	5.98	5.91
130	5.63	5.61	5.80	5.93	6.00	6.02	6.01	5.96
131	5.73	5.53	5.70	5.86	5.96	6.01	6.02	6.00
132	5.91	5.63	5.56	5.77	5.91	5.99	6.02	6.02
133	5.89	5.75	5.57	5.66	5.84	5.95	6.01	6.08
134	5.95	5.83	5.68	5.51	5.74	5.89	5.98	6.02
135	6.00	5.91	5.77	5.60	5.62	5.91	5.93	6.09
136	6.04	5.97	5.85	5.70	5.51	5.71	5.87	5.97
137	6.06	6.01	5.92	5.79	5.63	5.57	5.78	5.91
138	6.08	6.05	5.98	5.87	5.72	5.54	5.67	5.84
139	6.07	6.07	6.02	5.94	5.81	5.64	5.52	5.74

〔注〕：本表采用的尔格为非法定单位，1尔格$=10^{-7}$焦耳；压力单位mmHg，现已废除，1 mmHg$=133.32$Pa

作用。其条件是：$T=298$K，相对湿度为50%。他发现只要H_2SO_4分压超过133.322×10^{-9}Pa，就会迅速发生成核作用。硫酸分压为133.322×10^{-9}Pa，即相当硫酸浓度为10^{-6}ppm，这样少的硫酸却在大气发生的成核过程中起着关键作用。因为SO_2是当前空气中分布最广的污染物，它在大气中极易转化为硫酸，可见空气污

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

聚会使气溶胶大量形成。

在大气中，水汽远多于硫酸。如以A代表水汽，B代表硫酸，即$N_A \gg N_B$。在临界点（即鞍形点），胶团的分子数目浓度为$(N_A + N_B)\exp(-\Delta G^*/kT)$，其中$\Delta G^*$为$R_p = R_p^*$的$\Delta G$值，$R_p^*$为临界胶团的半径。由于$N_A \gg N_B$，临界大小胶团分子数目浓度近似于$N_A \exp(-\Delta G^*/kT)$。新的分子与临界大小胶团结合的速率受到达B分子的速率控制。B分子与临界大小胶团结合的速率为：

$$(4\pi R_p^*)\frac{p_B}{(2\pi M_B kT)^{1/2}}$$

式中：M_B为B的相对分子质量。

成核速率J为该速率乘以平衡临界胶团浓度，即

$$J = 4\pi R_p^{*2}\frac{N_B kT}{(2\pi M_B kT)^{1/2}} N_A \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (2\text{-}85)$$

将式(2-85)与(2-80)比较，上式未包含泽尔多维奇不平衡因子。斯托芬(Stauffer, D.)于1976年提出上式右边需加入泽尔多维奇不平衡因子，使异分子成核作用加快。

2. 化学过程

气体发生化学成核作用不单产生化学变化、还发生相变，即形成的产物，转化为液态或固态，在大气中分散成为气溶胶。

在大气中常见有两个系统参加气溶胶的形成，即为氨(NH_3)和氯化氢(HCl)系统与硝酸、硫酸、氨和水汽系统。后者将在气溶胶一章中详细分析。现以氨和氯化氢系统为例，说明化学成核作用的基本理论和过程。

两种挥发的和不凝结的气体相互作用，形成蒸气压很低的产物，它能在大气中分散成为微粒，即成为胶核。

例如NH_3与HCl反应，形成NH_4Cl，其反应式如下：

$$NH_3(气) + HCl(气) \rightleftharpoons NH_4Cl(气) \rightleftharpoons NH_4Cl(固)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当上列方程达到平衡时，反应式两边化合物的化学势（chemical potential）(μ) 相等，即

$$\mu_{NH_3(气)} + \mu_{HCl(气)} = \mu_{NH_4Cl(气)} = \mu_{NH_4Cl(固)} \qquad (2\text{-}86)$$

一种理想气体i的化学势为

$$\mu_i = \mu^0_i + RT\ln(p_i/p_0) \qquad (2\text{-}87)$$

式中：p_i为气体i的分压，p_0为对照压力（1.01325×10^5Pa）。将式(2-87)代入(2-86)中，得

$$\mu^0_{NH_3}(T) + \mu^0_{HCl}(T) - \mu^0_{NH_4Cl(气)}(T) = -RT\ln\frac{p_{NH_3}p_{HCl}}{p_0 p_{NH_4Cl(气)}} \qquad (2\text{-}88)$$

如果直接考虑两个气体形成固体NH_4Cl的平衡：

$$NH_3(气) + HCl(气) \rightleftharpoons NH_4Cl(固)$$

则

$$\mu_{NH_4Cl(固)} = \mu^0_{NH_3}(T) + \mu^0_{HCl}(T) + RT\ln k_p \qquad (2\text{-}89)$$

式中：$k_p = p_{NH_3}p_{HCl}/p_0^2$。对固体而言，在任何压力下，它的化学势近似于气压为1.01325×10^5Pa的化学势，因为$(\partial\mu_i/\partial p)_T = V_i$，$V_i$为化合物$i$的摩尔体积。这样，对$NH_4Cl$而言，$\mu_{NH_4Cl(固)} = \mu^0_{NH_4Cl(固)}(T)$，式(2-89)可表示为

$$\mu^0_{NH_4Cl(固)}(T) - \mu^0_{NH_3}(T) - \mu^0_{HCl}(T) = RT\ln k_p \qquad (2\text{-}90)$$

为了建立k_p和T的函数关系的模式，T对式(2-90)进行微分，得

$$\frac{d\ln k_p}{dT} = \frac{1}{R}\frac{d}{dT}\left[\frac{\mu^0_{NH_4Cl(固)}(T) - \mu^0_{NH_3}(T) - \mu^0_{HCl}(T)}{T}\right] \qquad (2\text{-}91)$$

因为一种理想气体混合物

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{\mu_i^0(T)}{T}\right] = -\frac{h_i}{T^2} \qquad (2\text{-}92)$$

式中：h_i为纯化合物i在温度T时的热函。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式(2-91)可变为

$$\frac{d\ln k_p}{dT} = \frac{-h_{NH_4Cl(固)} + h_{NH_3} + h_{HCl}}{RT^2}$$

$$= -\frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2}\int_{298}^{T}(C_{P_{NH_3}} + C_{P_{HCl}} - C_{P_{NH_4Cl}})dT' \quad (2-93)$$

式中：ΔH_0为298K的反应热，C_p为定压比热。

式(2-93)积分得：

$$\ln k_p = C - \frac{\Delta H_0}{RT} + \int_{298}^{T}\frac{1}{RT''^2}\int_{298}^{T''}(C_{P_{NH_3}} + C_{P_{HCl}} - C_{P_{NH_4Cl}}) \times dT'dT'' \quad (2-94)$$

由于NH_3(气)和HCl(气)先变为 NH_4Cl(气)，再转化为 NH_4Cl（固），现讨论 NH_4Cl(气)和 NH_4Cl（固)之间关系，如果认为

$$NH_4Cl(气) \rightleftharpoons NH_4Cl(固)$$

是成核的机制，吉布斯自由能变化ΔG应为

$$\Delta G = [\mu_{NH_4Cl(固)} - \mu_{NH_4Cl(气)}]n_{NH_4Cl} + 4\pi R_p^2\sigma \quad (2-95)$$

式中：n_{NH_4Cl}为NH_4Cl由气相转化为固相的物质的量。以n_{NH_4Cl}对式(2-95)微分，得

$$\frac{d\Delta G}{dn_{NH_4Cl}} = \mu_{NH_4Cl(固)} - \mu_{NH_4Cl(气)} + 8\pi R_p\sigma\frac{dR_p}{dn_{NH_4Cl}} \quad (2-96)$$

使

$$\frac{d\Delta G}{dn_{NH_4Cl}} \longrightarrow 0 \text{（最小）}$$

因为 $\frac{4}{3}\pi R_p^3\rho = n_{NH_4Cl}\ M_{NH_4Cl}$，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$R_p = \left[-\frac{3n_{NH_4Cl}M_{NH_4Cl}}{4\pi\rho}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (2\text{-}97)$$

式中：M_{NH_4Cl}为NH_4Cl 的摩尔质量。

式(2-96)为

$$\mu_{NH_4Cl(气)} - \mu_{NH_4Cl(固)} = \frac{2M_{NH_4Cl}\sigma}{R_p\rho} \qquad (2\text{-}98)$$

利用$\mu_{NH_4Cl(气)} = \mu_{NH_3} + \mu_{HCl}$和$\mu_{NH_4Cl(固)} = \mu^0_{NH_4Cl}$，并结合式(2-87)，式(2-98)则变为

$$\mu^0_{NH_4Cl(固)}(T) - \mu^0_{NH_3}(T) - RT\ln\frac{p_{NH_3}p_{HCl}}{p^2_0}$$

$$= -\frac{2M_{NH_4Cl}\sigma}{R_p\rho} \qquad (2\text{-}99)$$

将式(2-90)代入上式，则得

$$\ln\frac{p_{NH_3}p_{HCl}}{p_0^2 k_p} = \frac{2M_{NH_4Cl}\sigma}{RT\rho R_p} \qquad (2\text{-}100)$$

上式为广义凯尔文方程。从式(2-100)可见临界胶团大小决定于NH_3和HCl分压的乘积与平衡常数k_p的比值。p_{NH_3}和p_{HCl}的乘积须超过k_p，临界胶团才会存在。其物理意义是在一定温度下，有固相存在，此时，气相分压乘积必定超过产物平衡分压。这相当于均匀-均匀分子成核过程，当 $S>1$ 的条件下，才存在临界胶团。

康特斯(Couetess, R.)和海克勒(Heicklen, J.)于1973年进行过NH_3和NCl反应形成NH_4Cl胶团的实验，其条件为将60ppmNH_3和60ppmHCl混合气体在293K和气压为1.01325×10^5Pa 氮气中进行，并按式(2-100)计算出NH_4Cl临界胶团半径为 2.316×10^{-8}cm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（二）表面化学

要使气溶胶表面上发生化学反应，首先须将各种物质吸附到表面上，对这种表面化学的研究先从吸附作用谈起。

1．吸附作用

(1) 吸附物质的作用

气溶胶由液体或固体在大气中分散而成，其表面可吸附各种物质。

通常溶液表面发生吸附作用，是由于表面活性物质降低溶液表面张力所致，物质聚集在溶液表面。1877年吉布斯根据热力学理论，导出液体表面张力的变化，和液体表面层所吸附的溶质浓度的关系。其关系式称为吉布斯吸附等温方程式。即为

$$\frac{1}{S} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{d\ln c} \qquad (2-101)$$

式中：S为表面积，$1/S$表示单位面积内溶质的过量，称为吸附量；c 为表面活性物质的浓度。

固体表面能吸附气体，这一点早在17世纪时已发现。兰米尔(Langmuir, I.)认为固体表面有吸附能力是由于剩余化合价力所引起，称之为剩余价力。剩余价力不能超过分子直径的距离，因此，固体表面只能吸住一个单分子层的气体。从而导出等温吸附式：

$$a = \frac{b_1 p}{1 + b_2 p} \qquad (2-102)$$

式中：a为单位固体表面积吸附量，p为气相的压力，b_1和b_2分别为随固体和气体不同而定的常数。

如用于溶液，式(2-102)可表示为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$a = \frac{b_3 c}{1 + b_4 c} \qquad (2\text{-}103)$$

式中：c 为溶质的浓度，b_3 和 b_4 为按溶剂和溶质而定的常数。

由于影响吸附作用的因素很多，上述等温吸附公式有一定局限性。例如兰米尔等温吸附式，当压力与浓度为极小或极大时，它们与表面积吸附量几成直线关系。此外影响因素十分复杂，计算值与实验结果有较大偏离。因此，有关学者利用大量实验资料，经过统计处理，建立了许多吸附经验公式，其中以弗罗因德利希式（Freundlich isotherms）应用比较广。

即为

$$\frac{x}{m} = kc^n \qquad (2\text{-}104)$$

或

$$\log\frac{x}{m} = \log k + n\log c \qquad (2\text{-}105)$$

式中：x 表示吸附气体的数量（可用质量或体积做单位）；m 表示吸附剂的质量；c 为吸附物的平衡浓度；k 和 n 为常数，n 值介乎 0 与 1 之间。

罗思（Roth, W., 1978）曾对气溶胶 200、硅胶和撒哈拉沙在不同温度和压力下对氟氯烷（freons）的吸附进行过研究，发现吸附剂的组成对氟氯烷在吸附表面的密度只有微小影响。测定硅胶上等温吸附量为每平方厘米15个微粒，可以按弗罗因德利希式进行计算。

根据近年研究，吸附作用既具有物理作用的性质，也具有化学作用的特性。即除表面张力等物理作用外，吸附剂和吸附物之间发生化学反应，产生化学吸收作用。如氧气被碳或多种金属所吸附时，氧和吸附剂表面活泼原子之间发生化学反应。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2) 吸收光的作用

物质对光有选择吸收作用，不同物质有不同的吸收光谱。一个均匀吸收系统对单色光束的吸收作用服从比尔-兰伯特定律（Beer-Lambert law），即

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l} \qquad (2\text{-}106)$$

式中各物理量含义同上述。

当物质被气溶胶吸收后，吸收状况会发生变化，即吸收光谱带向波长较长和引起光化学变化的吸收更强的特殊吸收带飘移，吸收物为有机化合物，变化更为明显。如图2-11为纯蒽和吸收在硅胶上蒽的紫外线吸收谱，两者差别很大，后者在波长410nm处有一吸收高峰，在纯蒽吸收谱上没有，硅胶上吸收蒽愈稀，这种差异愈明显。

从图2-12可以看出在已烷溶液中和硅胶上的邻氯酚和邻二氯苯吸收谱显然不同。

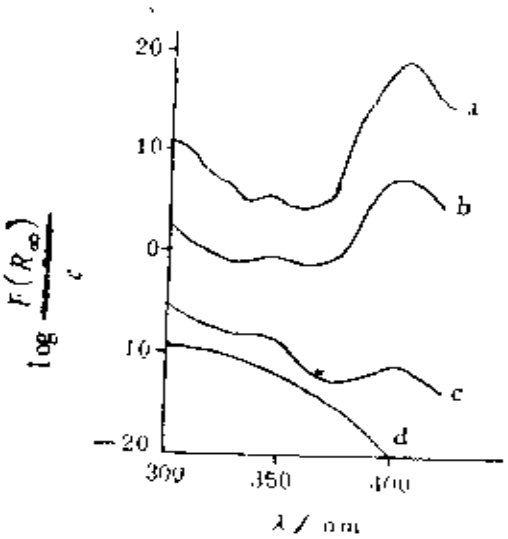


图2-11 纯蒽和硅胶上蒽的紫外线吸收谱

a. 吸附蒽0.001%；b. 吸附蒽0.01%；c. 吸附蒽0.1%；d. 纯蒽

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

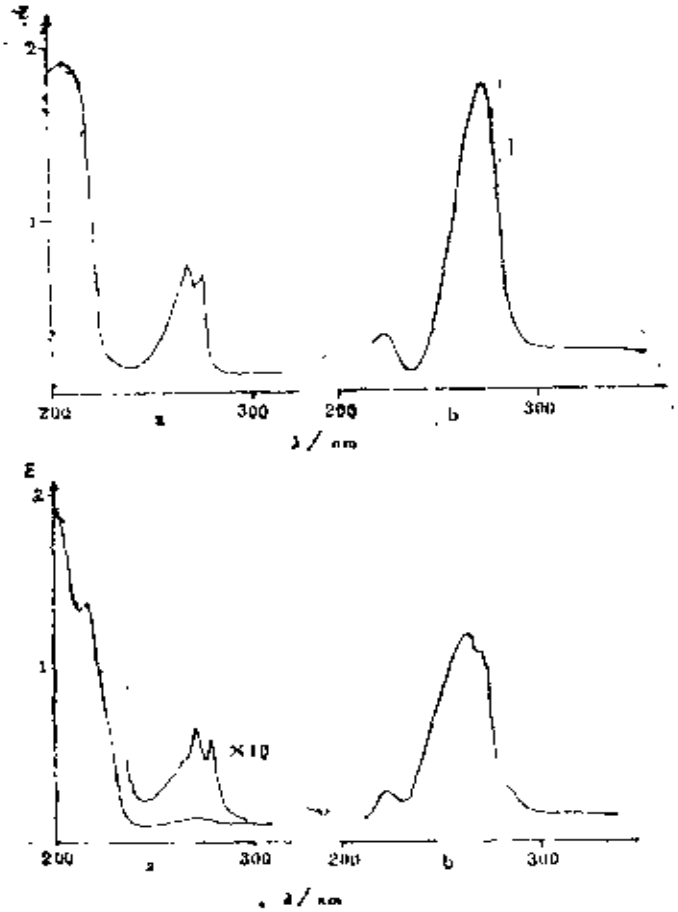


图2-12　在己烷溶液中和硅胶上邻氯酚和邻二氯苯的吸收光谱
a．在己烷溶液中；b．吸附上硅胶上

图2-13表示某些氯代碳氢化合物固态在己烷溶液中与在硅胶上的紫外线吸收谱，它们之间的差异很大，可见吸收状况决定于物质分子所处的状态。

光乙硫磷（photodieldrin）变化更大。在己烷溶液中，于波长193nm处出现吸收峰；吸附在硅胶上，高峰在波长264nm处，吸收带变得很宽，如图2-14所示。显然，光乙硫磷没有发色

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

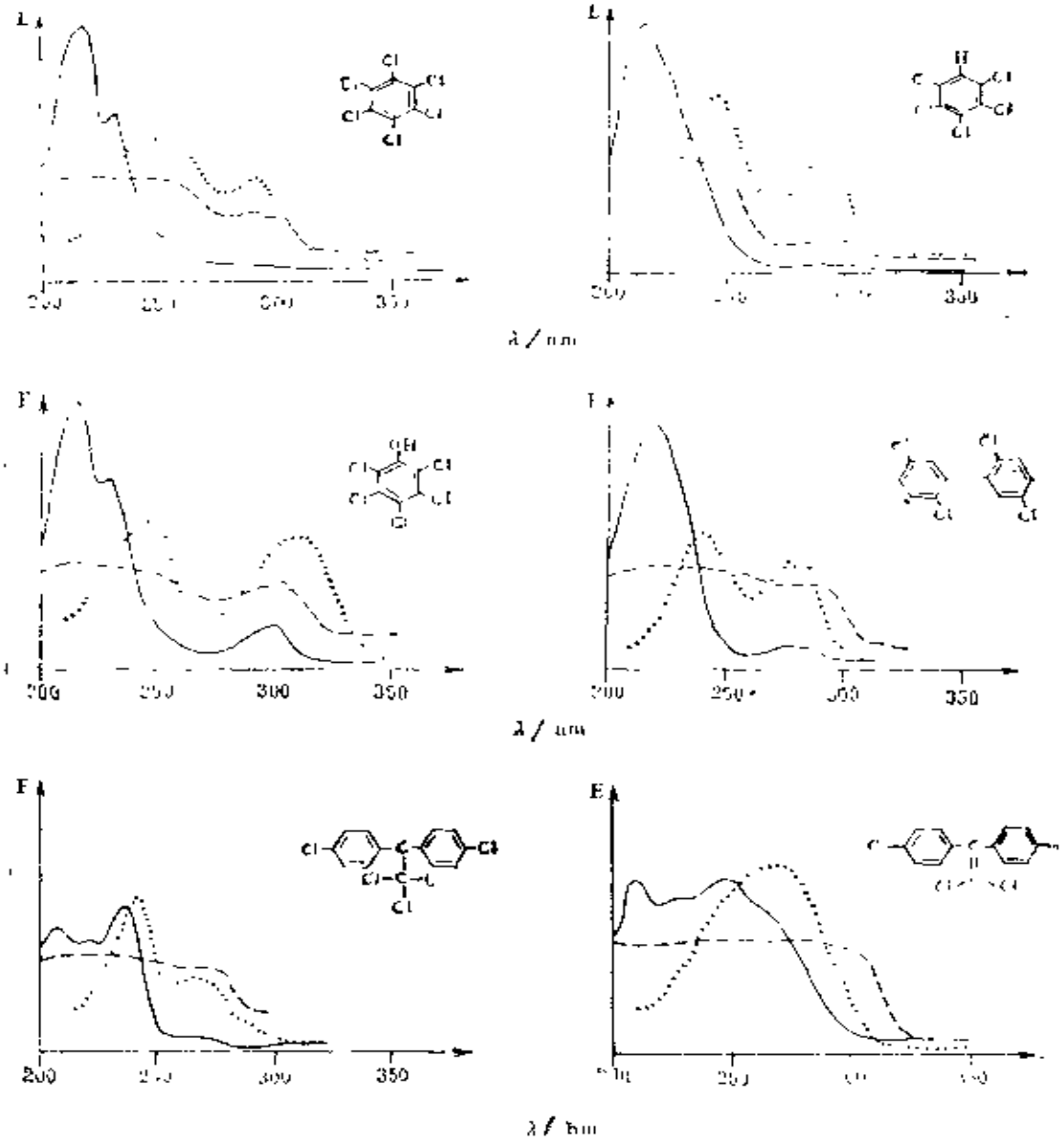


图2-13　某些氯代碳氢化合物固态在已烷溶液中和在硅胶上的紫外线吸收谱

——在已烷溶液中；----固体；……吸附在硅胶上。

团，在吸附态下，能被大于300nm 的波长所激发，即可被可见光激发。这样，由于气溶胶吸附作用的影响，在低层大气的光化学条件下，物质转化和降解似乎无规律可循。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

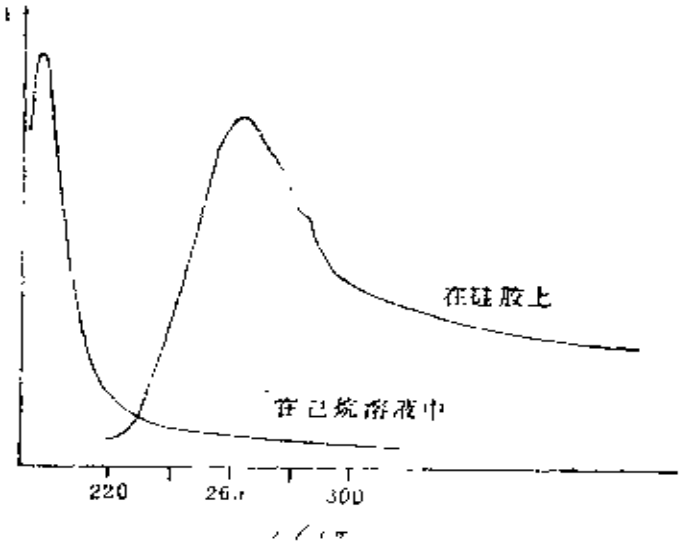


图2-14　光乙硫磷的吸收光谱

从上分析可见在气溶胶上吸附的有机化合物的吸收光状况，不服从比尔-兰伯特定律。库比尔卡（Kubelka, P）和芒克（Munk, I）于1931年提出可用下列关系式来说明：

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \qquad (2\text{-}107)$$

式中：R_{∞} 为样本的反射比（reflectance）与标准样反射比的比值。这是一无限厚层对不吸附标准物（如硅胶或氧化镁）的相对的漫反射（diffuse reflectance）。S 为散射系数（scattering coefficient），与波长无关。K 为有关物质的吸收系数，以下式表示：

$$\phi = \phi_0 e^{-Kd} \qquad (2\text{-}108)$$

式中：ϕ_0 为漫反射前的光能（或光量子数），ϕ 为穿过厚度为 d 的有关物质经过漫反射的光能（或光量子数）。

理论上称之的漫反射，实际测定的结果为总反射，包括漫反射和镜面反射（即单向反射）。镜面反射系指晶体粉末表面似镜一样的反射。漫反射表示穿入晶体粉末的辐射，经过一个晶体或多个晶体多次散射后再进入表面发生的反射。镜面反射（R_{ref}）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

以下式表示：

$$R_{ref}=\frac{J_{ref}}{J_{inc}}=\frac{(n-1)^2+n^2x^2}{(n+1)^2+n^2x^2} \qquad (2\text{-}109)$$

式中：J_{ref} 为辐射反射量，J_{inc} 为入射量，n 为折射率，x 与吸收系数有比例关系。

当强烈吸收时，x 增大，则

$$n^2+1+n^2x^2\gg 2n,$$

$$R_{ref}\longrightarrow 1。$$

2. 表面上的化学反应

气溶胶在大气中分布很广，特别在大气污染区域含量很高，一般为 60～200μg/m³，高者达 2000μg/m³，在大气化学反应上起着重要作用。它将各种气体与液体和固体微粒吸附到表面，由于气溶胶中常含有触媒剂，如铁、锰、铜、镍、钴等化合物，促使吸附到表面上物质之间发生化学反应。例如二氧化硫（SO_2）转化为硫酸盐，就是在气溶胶表面上发生的。由于铁和锰的氧化物起着触媒作用，使 SO_2 发生氧化作用，形成三氧化硫(SO_3)，SO_3 与 H_2O 结合成为硫酸。这是可逆反应。如果硫酸能转变为其他化合物，该反应可继续向形成硫酸方向进行。大气中常存在氨（NH_3），它也可吸附在气溶胶表面上，与硫酸作用形成硫酸铵，其反应式为

$$2SO_2+2H_2O+O_2\xrightarrow{Fe\cdot Mn}2H_2SO_4 \qquad (2\text{-}110)$$

$$2NH_4OH+H_2SO_4\longrightarrow(NH_4)_2SO_4+2H_2O \qquad (2\text{-}111)$$

从上列反应可见二氧化硫氧化速率决定于二氧化硫向气溶胶扩散的快慢，决定于二氧化硫在水滴中的溶解度，也决定于触媒剂的种类。二氧化硫在大气中扩散快慢与气象条件有关。二氧化硫在水滴中溶解度与温度有关，同时决定于水滴中形成的硫酸，因

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

硫酸在稀溶液中离解为 H^+ 和 HSO_4^-，H^+ 浓度增高，会降低SO_2的溶解度。如果有充分的氨存在，使硫酸转变为硫酸盐，这样硫酸累积不会影响 SO_2 氧化作用的进行。

触媒剂对 SO_2 氧化有很大影响，不同触媒剂影响的大小不同，触媒效应的顺序为：

$$MnSO_4 > MnCl_2 > CuSO_4 > NaCl;$$

$$MnCl_2 > CuCl_2 > FeCl_2 > CoCl_2;$$

$$Cu^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$$

触媒剂对 SO_2 的氧化效应列在表2-3中。

表2-3 触媒剂对 SO_2的氧化效应

触媒剂	质量/mg	平均残留时间/min	烟气SO_2浓度/(ppm)	转变部分	有效触媒因子
NaCl	0.36	1.7	14.4	0.069	1.0
$CuSO_4$	0.15	1.7	14.4	0.068	2.4
$MnCl_2$	0.255	0.52	3.3	0.052	3.5
$MnSO_4$	0.51	0.52	3.3	5.565	12.2

不同物质的触媒效率是与 NaCl 比较而言，表2-3中所列有效触媒因子是这样计算的：

有效触媒因子 = 1.0 ×（触媒剂在反应器中的质量比）×（反应器中残留时间比）×（SO_2 在反应器中转变化）

例如 $MnSO_4$ 有效触媒因子为：

$$1.0 \times \frac{0.36}{0.51} \times \frac{1.7}{0.52} \times \frac{0.365}{0.069} = 12.2$$

引起 SO_2 一级反应转化速率 R_{SO_2} 为：

$$R_{SO_2} = 0.67 \times 10^{-2}[SO_2]$$

式中：R_{SO_2} 表示在1mg $MnSO_4$ 的触媒下，每分钟转化 SO_2 的微

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

克数。

据另一研究，Mn^{2+} 参加触媒反应，首先与 SO_2 结合，然后氧化成亚硫酸盐，再水解为硫酸。

3. 表面上的光化学反应

气溶胶表面上发生的光化学反应，光在其中起着触媒作用，称为光触媒作用（photocatalytion）。

物质吸收光以后，光能促使物质活化，加速电子的迁移。电子在原子结构上的分布状态，对化学反应有很大影响。在光化学反应中，光触媒作用常控制着反应物质间电子云密度和电子重新分配，此决定着气溶胶表面的活性。在某些环境中，绝缘或半导触媒剂吸收可见光或紫外线后，能改变触媒活化表面中全部量子状态的载负荷(charge carrier)的分布。其结果引起表面和反应物质之间激化键（excited bond）的指向重新变化，因此决定着气溶胶表面上分子发生化学反应的类型。

异相光触媒作用能引起各种不同反应，包括光量子和半导价电子之间相互作用，引起光电子（photo-electron）的发射、光钝化过程（photoannealing process）、光吸收过程和占有电子状态的相关变化。光触媒反应还在化学变化中，特别在有机化合物反应中起着重要作用。有机化合物在气溶胶活化表面上发生光触媒作用需要下列条件：

① 表面上有许多活化中心；

② 各中心是高效的触媒点；

③ 所有活化点应基本是一致的，因为在所有中心上，基本触媒活动均是通过反应物质和表面间相同的键关系而发生的，在无机粉末表面却不能通过许多相同的键关系而进行；

④ 活化中心和反应物质间有相同的键关系应该是明显的，并为均匀变动。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

某些半导氧化物在紫外线和可见光作用下起着触媒作用。例如芳香烃在上述情况下，发生脱氢作用。氧化锌可促使一氧化碳发生光氧化作用。在室温下，二氧化钛可促使烷烃和烯烃发生光氧化作用。

由于在气溶胶表面发生光触媒作用，使吸附在其表面上难降解的有机化合物较易降解，并加速降解作用的进行。例如含氯碳氢化合物的艾氏剂（aldrin）、狄氏剂（dieldrin）、五氯酚、DDT 和 DDE 等，在紫外线照射下，降解为二氧化碳和氯化氢。从表2-4可以看出，这些化合物吸附在硅胶上，降解的速率比放在硼硅酸盐玻璃杯中快。此由于C—Cl 键在光的作用下易于断裂，新生氯原子对含氯碳氢化合物降解起着引导作用（inducer），加速其降解过程。

被气溶胶吸附的有机化合物，有侧键的比较易于降解，例如

表2-4　吸附在硅胶上和放在硼硅酸盐玻璃杯中的各种含氯碳氢化合物的光降解作用的比较　　（单位：mg）

化合物（每例用80mg）	硅胶上（照射2d）		硼硅酸盐玻璃杯中（照射6d）	
	CO_2	HCl	CO_2	HCl
艾氏剂 狄氏剂 光狄氏剂	51～70	19～29	8～11	3～4
六氯苯 五氯苯 2,2,′4,4′5,5,′- 六氯二苯 2,2,′4,4,′四氯二苯	46～53	19～26	未检出	未检出
五氯酚 DDT DDE			10～15	2～8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

苯，甲苯，邻、间和对二甲苯在紫外光照射下也发生降解，二甲苯降解速率远比苯快，光照 6 天后，苯降解的不及1%，而二甲苯达 2～3%。再如 2，3，7，8-四氯二苯-对二氧芑（TCDD）

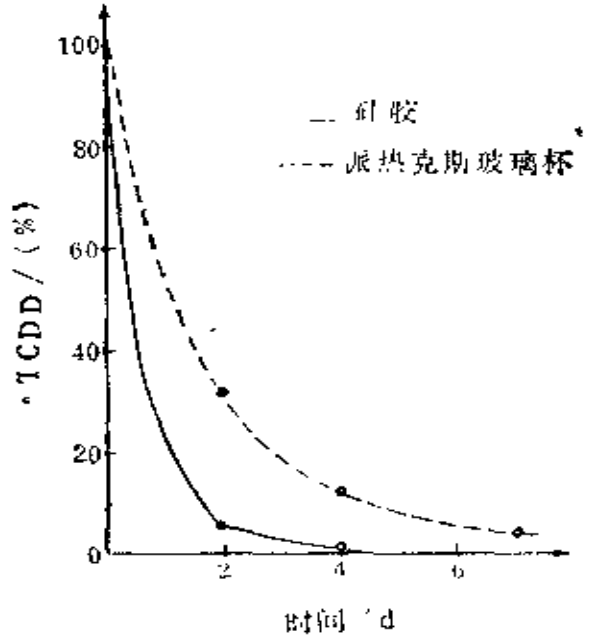


图2-15　被硅胶吸附的 TCDD 经紫外线照射后降解的状况

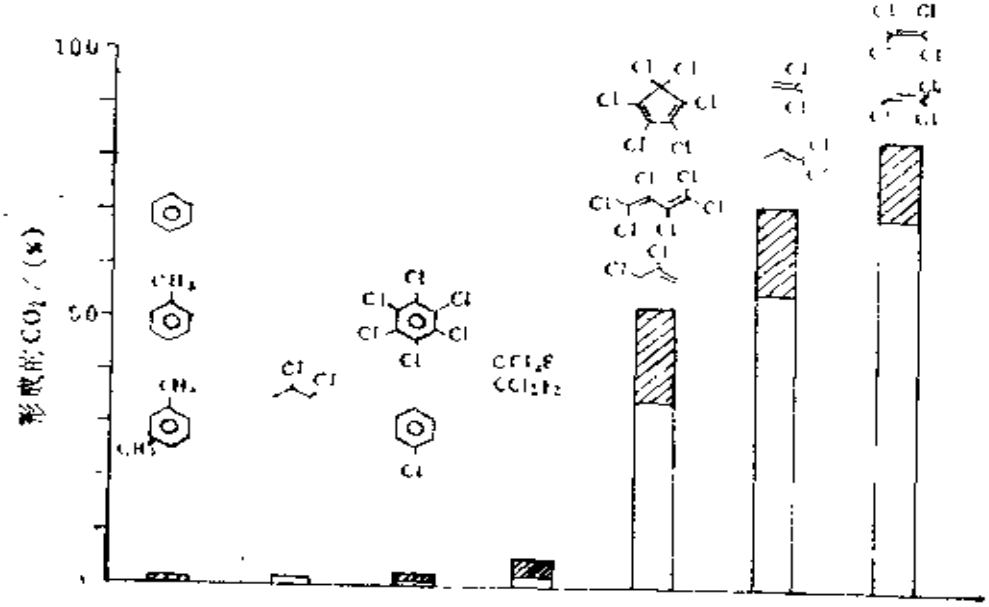


图2-16　某些氯化烯烃、碳氟、氯化烷烃和芳香烃化合物的光降解作用

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

没有侧键，如它被硅胶吸附，经紫外线照射，降解产物形成量在检测线以下，如图2-15所示。

在对流层中气溶胶上吸附的各种稳定化合物，如氯化烯烃、碳氟、氯化烷烃和芳香烃化合物，在可见光照耀下，也发生如上述实验室中所发生的光降解反应，从图2-16所看出，氯化烯烃光降解速率比碳氟快10～20倍。

参 考 文 献

[1] Holland H. D. The Chemistry of the atmosphere and Oceans. New gork, A Wiley-Interscience Publication, 1978

[2] Seinfeld J H. Atmospheric Chemistry and Physics of air Pollution. New gork: John Oiley & Sons, Inc, 1986

[3] Sage A P. Systems engineering: methodology & applications, New gork, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, 1977

[4] Mees A I. Dynamics of feedback Sysfems. New gork: John Wiley & Sony, 1981

[5] Lowe I P. Quantum chemistry. New gork, Academic Press, 1978

[6] Calverf J G, Pitts J N. Photochemistry. New gork: John Wiley & Sons, Inc. 1966

[7] Hidy G M. Aerosols. Orlando, Academic Press, Inc, 1984

[8] gaidler K J. Fro ntiers of Chemistry New york: Pergamon Press, 1982

[9] Smith I W M. Kinetics and dynamics of elementary gas reactions New gork, Butterworths, 1980

[10] 张江树等编.物理化学及胶体化学（修订本）上下册.北京：人民教育出版社，1964

[11] Glasstone S. 电化学概论（上、下册）.贾立德等译.北京：科学出版社，1958

[12] Hutzsnger O. The handbook of environmental chemistry; V.2 Springer-Verlag, 1980

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三章　大气环境化学研究的基本方法

化学分析和仪器分析是研究大气化学和大气环境化学最重要的、最基本的方法。但只掌握这些方法是很不够的。通过化学分析和仪器分析，可测出各种物质在大气中的含量。但要了解和预测其含量的时空变化；各种物质的“来龙去脉”、相互作用及其结果；各种物质对人类生活环境和生物的生态环境的影响和对人群健康的危害，还必须掌握其他研究方法，如系统分析法、化学计量法、时序分析法、优化布点法、烟雾箱模拟法和数学模拟法等。下面对这些方法进行具体的介绍。

一、系统分析法

系统分析法是研究大气环境化学的一项重要方法。系统分析法常包含下列7项基本工作：

① 问题提出；
② 系统设计；
③ 系统合成；
④ 系统分析；
⑤ 模拟和模式；
⑥ 优化或选择序列；
⑦决策；
⑧行动计划。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在大气环境化学研究中，应用系统分析法要得到良好结果，必须做到：

① 掌握影响过去、现在和未来大气环境的所有环境因素的数据和资料；

② 选用能预测任何决定的效应的模式；

③ 采用能定量任何决定的效应的费用函数。

（一） 问题提出

采用系统分析方法之前，必须弄清有什么问题？问题的性质如何？它是怎样产生的？会引起什么变化和产生怎样的影响？需根据现有的数据和资料对这些问题加以概要说明。

研究大气化学，须知道大气中物质的来源，它们进入大气圈会发生什么变化，最后的归宿又如何。

（二） 系统设计

要解决提出的问题，需假定和明确目标是什么？需要的话可设计一个目标函数。例如研究硫酸烟雾问题，需弄清硫酸烟雾形成的机理。这就是目标。

（三） 系统合成

根据提出问题的性质和要求达到的目标，确定采用哪一类控制系统。控制系统一般分为以下5类。

1. 开放螺旋控制系统(open loop control Systems)

该系统是预测控制系统，对结果不起调节作用。如图3-1所

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

示：

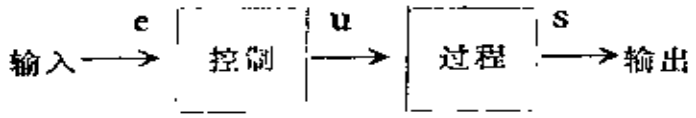


图3-1　开放螺旋控制系统示意

在室内进行烟雾实验，设计一控制器促使 SO_2 不断转化为硫酸烟雾，属于此类系统。研究自然界问题，“控制”一词可广义来理解，当出现某一条件时，反应会向一个方向进行。例如英国伦敦冬季冷空气入侵时，有利于硫酸烟雾形成，可采用此系统来分析。

2．封闭螺旋(closed loop control systems)控制系统

这种系统在输入和输出之间，包含直接联系和反馈联系。控制是控制系统的状态函数，如图3-2所示。

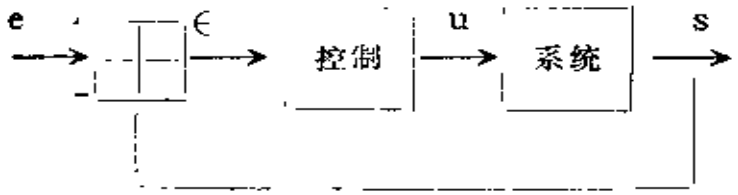


图3-2　封闭螺旋控制系统示意

SO_2 转化为硫酸烟雾是可逆反应。如在室内模拟这种过程，需控制一定的条件，即可用上述系统表示。

3．自适应控制系统（self- adaptive control systems）

自适应控制是指在各种变化的条件下，自动改变控制参数，以保证最好的系统工作状态，如图3-3所示。

大气中氧（O_2）、氮（N_2）等变化过程与自适应控制系统相类似。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

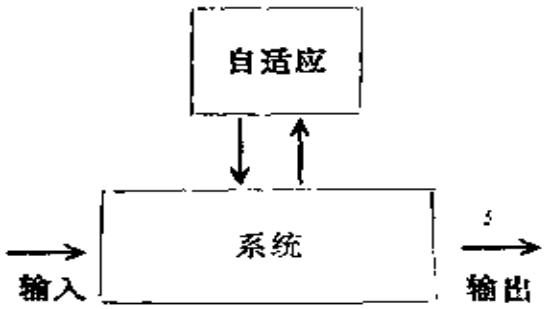


图3-3　自适应控制系统示意

4. 自组织控制系统（self organising control systems）

该系统能根据环境情况并按照一定指令或规则，调整内部的结构和功能。如图3-4所示。

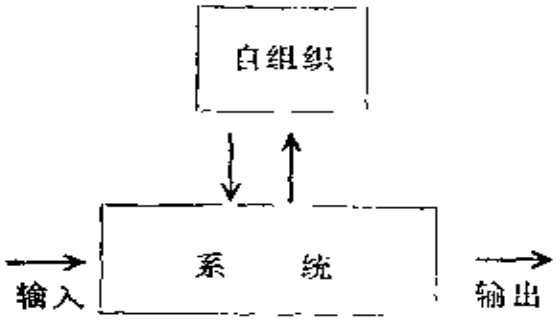


图3-4　自组织控制系统示意

进入大气层中的水汽，发生相态变化，可用该系统模拟。

5. 多层系统（hierarchical or multi-level systems）

整个地球环境是个多层系统。从图3-5可以看出，大气层是物质的来源，也是物质的归宿。大气圈本身也是多层系统，自下而上，有近地面大气层、自由大气层、对流层顶和平流层等。

（四）系统分析

系统分析是为了达到预期目的、解决问题或满足某种需要，对提出目标、活动、控制或系统之间的相互关系、活动和性质进行

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

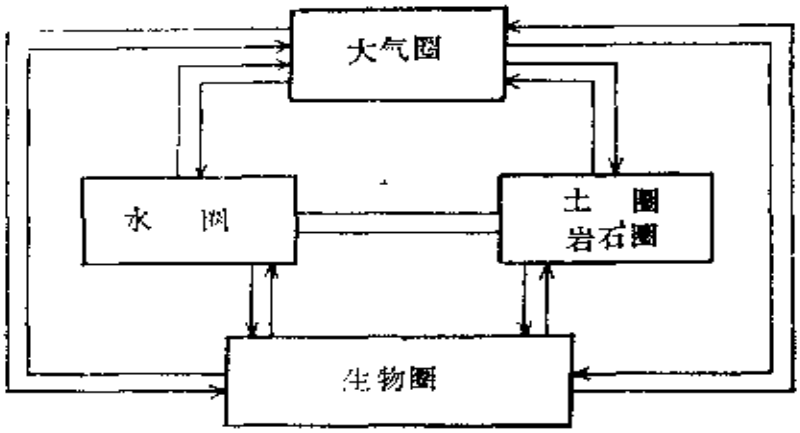


图3-5　地球环境多层系统示意

深入分析。即为了得到某种最佳效果，对一个活动、过程、方式或技术进行全面分析，分析后指出应采取的步骤和所需条件，以及与其他活动之间关系等。

1. 简单系统

对简单系统常采用判定函数（criterion function）和价格函数（cost function）进行分析。

(1) 静态过程

静态系统中，判定函数具有瞬时特性，常用的计有：

$$J_1 = \sum_i C_i x_i \qquad (3-1)$$

式中：J_1是变量的线性函数，C_i为常数。

$$J_2 = \sum_i C_i x_i^2 \qquad (3-2)$$

式(3-2)为平方价格函数（quadratic cost function）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$J_3 = \phi_1(x_1) + \cdots \phi_n(x_n) \qquad (3-3)$$

式（3-3）为可分的价格函数（separable cost function），即$\phi_i x_i$函数中每一个可以是或不是线性函数，而它却是一个简单变量x_i的函数。

$$J_4 = \phi(\underline{x}) \qquad (3-4)$$

式（3-4）是最普通的判定函数的形式，其中J_4为$\underline{x}$（x_1，x_2，$\cdots x_n$）的非线性函数。

（2）动态过程

对动态问题，判定函数决定于控制轨迹（control trajectories）和系统的发展，以积分形式表示：

$$J_5 = \int_0^T dt = T \qquad (3-5)$$

式（3-5）表示最小时间问题，水平界限T是自由的，视采用的优化程序而定。

$$J_6 = \int_0^T (\underline{x} - \underline{\bar{x}})^T Q (\underline{x} - \underline{\bar{x}})\, dt \qquad (3-6)$$

式中水平界限是固定的，此为最小平均平方误差问题。$\underline{\bar{x}}$为对照状态向量、Q为函数。

$$J_7 = \int_0^T dt + \mu \int_0^T (\underline{x} - \underline{\bar{x}})\, Q (\underline{x} - \underline{\bar{x}})\, dt \qquad (3-7)$$

式中：T为自由量，μ为权重因子。

此式为J_5和J_6判定函数的综合。

$$J_8 = \int_0^T L(x, u, t)\, dt \qquad (3-8)$$

式中：x为状态，u为控制，L为一非线性函数（普通）。

$$J = G\left[\underline{x}, \underline{u}, t\right]_{t_0}^{t_f} + \int_{t_0}^{t_f} L(x, \underline{u}, t)\, dt \qquad (3-9)$$

式3-9为通常采用的动态优化问题的通式。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2．复杂系统

复杂系统是高级系统，其中包含一些相互关联的子系统，可能有相互矛盾的目标，分析、分解、聚合和控制这样的系统问题是相当困难的，解决低级系统问题常用的方法不一定可用于解决复杂系统问题。

处理复杂系统问题，要求：

① 复杂系统中维度（dimensionality）很高，需采用新的分析方法。

② 在控制之前，需要有过渡处理阶段，可能是：

A．通过聚合过程，降低问题的维次。降低维次可应用标准技术，如数学程序和动态程序等。

B．利用分解协调法（decomposition–coordination methods）和多层控制结构将复杂系统分解为恰当的子系统。

C．利用分解协调原理进行控制算法合成。合成多层控制结构，有利于有效地解决问题。

进行复杂系统研究的不同阶段之间关系表示在图3-6中。现把每一研究步骤简述于下：

①分析。在高级系统中，一般所有变量相互间没有关系，如果有相关，也只是在变量间的耦合强度中层次间有关系。

分析的目的在于抽出耦合矩阵。以矩阵中单元（i，j）测定量x_i和x_j之间的耦合性，即统计依存关系。利用这样的信息，以便于分解复杂系统。

对连续系统，稳定时耦合性用相关系数表示；动态时则用相关函数表示。所有统计资料分析工具均可用到．如正态主成分分析等。

对离散系统，可以从信息论引入概率性概念。

②聚合。聚合（aggregation）概念的主要观点是：设有两

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

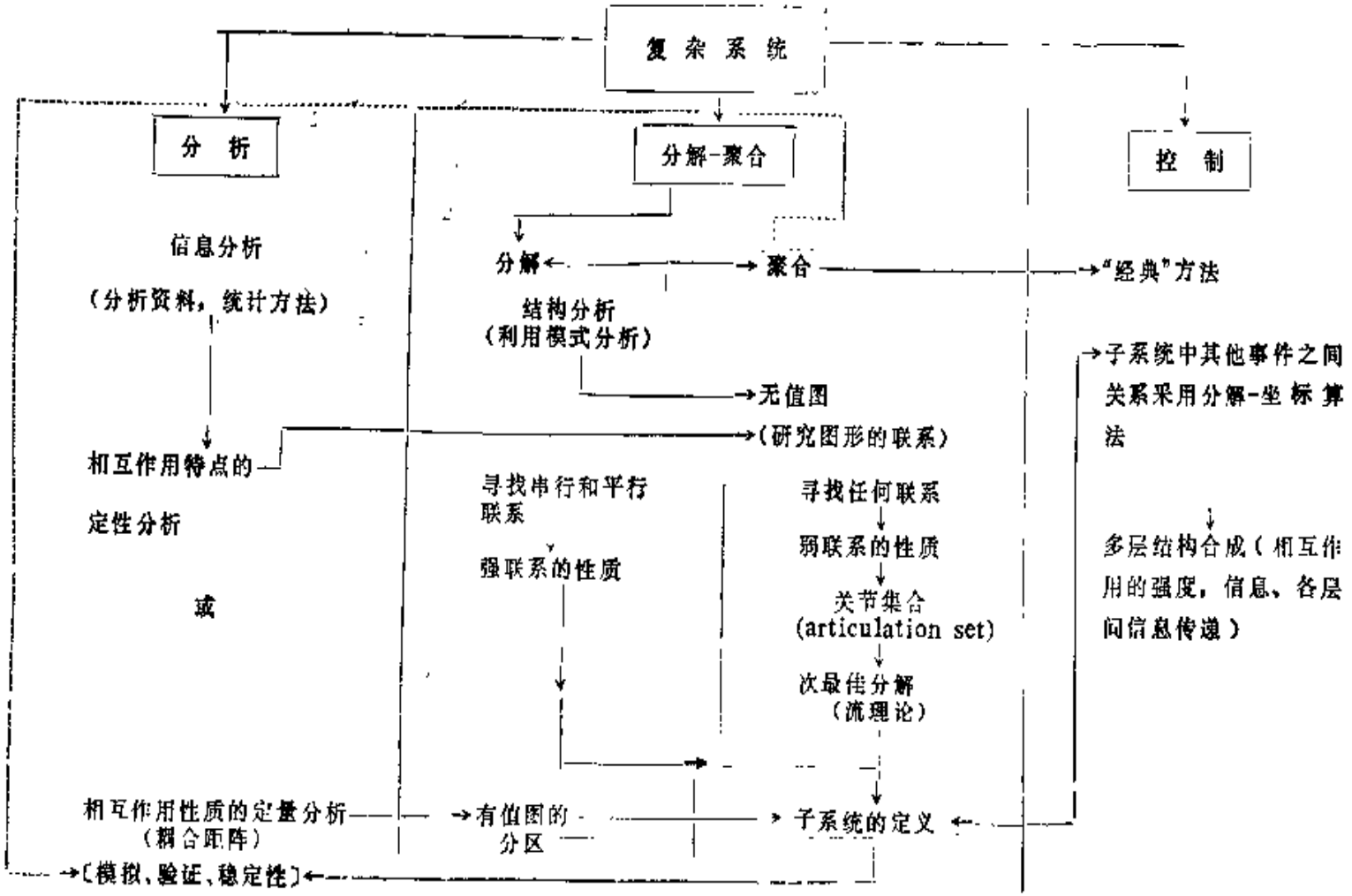


图 3-6　复杂系统的研究图解

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

个动态系统S_1和S_2，S_1的维次为n，S_2为l，$S_1>S_2$，其中S_1是被控制的过程，S_2用于控制的模式，或者S_1和S_2是不同复杂性的两个模式，如为线性聚合，S_1和S_2状态适合下列关系式：

$$\underline{Z}=C\underline{x} \tag{3-10}$$

式中：C为$l\times n$的常数矩阵。

这样，聚合包含C的选取，其决定于控制结构的次最佳性和S_1的稳定性，后者受制于S_2。

③分解。复杂系统用图解表示很方便，通常以下列方式表示：图的极点是变量，图中的线条表示单元系统（无值系统）。

将复杂系统的问题加以分解，把它变为相互联系的许多子系统。

耦合变量相当关节集合（articulation set）。对子系统，不用关节集合，只用小图的成分加以简单联系。

对高级图解，关节集合的数目（和分解的数目）可能会多，必须用某些判据（如相互作用最小等）加以选择。

利用图解的强联系性质划定串联-平行结构的界限。子系统的分级，视表示子系统的每个强联系成分的联系而定。如果可能构成与复杂系统有关的有值图解，问题分解成为图的最佳分化。

（五）模拟和模式

为了预测系统的可能变化，根据分析结果进行模拟，用数学关系式表示，通称为数学模式。计有下列主要数学模式类型：

1．静态线性系统

$$\underline{y}=A\underline{x} \tag{13-11}$$

式中：输入$\underline{x}\in R^n$，输出$\underline{y}\in R^m$，A为$m\times n$矩阵。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2．静态非线性系统

$$\underline{y} = g(\underline{x}) \tag{3-12}$$

式中：$g(\ )$为非线性向量函数。

3．自动线性动态系统

$$\dot{\underline{x}} = A\underline{x}(t) \tag{3-13}$$

式中：输入$\underline{x} \in R^n$，A为$n \times n$常数矩阵。

4．线性动态系统

$$\dot{\underline{x}}(t) = A\underline{x}(t) + B\underline{u}(t) \tag{3-14}$$

式中：控制$\underline{u} \in R^m$，B为$n \times m$矩阵。

5．时变线性系统

$$\dot{\underline{x}}(t) = A(t)\underline{x}(t) + B(t)\underline{u}(t) \tag{3-15}$$

式中：A，B已不是常数，随时间而变化。

6．线性封闭螺旋控制系统

$$\dot{\underline{x}}(t) = A(t)\underline{x}(t) + B(t)\underline{u}[\underline{x}(t)] \tag{3-16}$$

7．非线性系统的线性形式

$$\dot{\underline{x}}(t) = A(t)\underline{x}(t) + B(t)\underline{u}(t) + \underline{g}(\underline{x},t) \tag{3-17}$$

式中：$\underline{g}(\underline{x},t)$为非线性向量函数。

8．非线性动态系统通式

$$\dot{\underline{x}} = \underline{g}(\underline{x},\underline{u},t) \tag{3-18}$$

9．离散时间系统

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\underline{x}_{n+1} = \underline{f}_n(\underline{x}_n, \underline{u}_n, n) \qquad (3\text{-}19)$$

模式运算结果是否可靠，必须利用实测数据和资料加以验证。通常验证包括两方面：结构确定和参数估计，如图3-7所示。

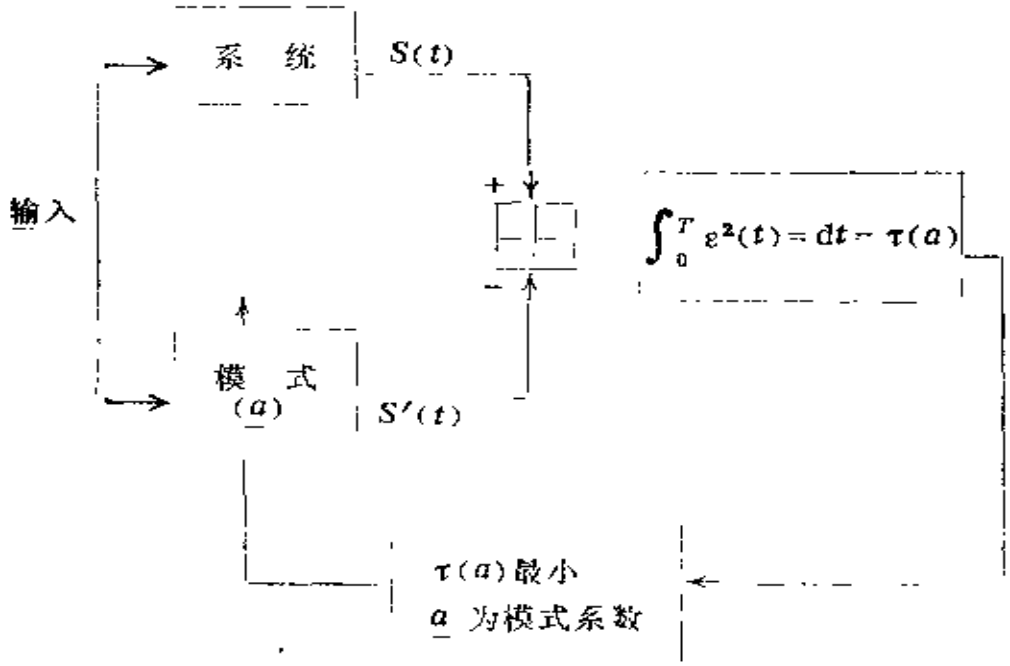


图3-7 模式验证示意

（六）优化和选择序列

为了达到最大效率而设计或改进一个系统，称为优化。优化所寻求的效率依赖于特定的要求，例如时间、空间或价格等。

为了达到优化目的，要进行选择排序，即以递增或递减的次序将项目排成序列。

解决优化问题，就是当优化判据和适合的约束条件确定后，控制适合的调整点(set points)。当优化问题的数学公式可利用时，即数学模式、判定函数和约束条件的数学表达式可利用时，可以经典理论来解决优化问题，一般分为下列3类：

① 数学程序；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

② 动力程序；

③ 变分法（其中包括极大值原理和经典变分法）。

当数学模式难以利用时，可采用直接优化法，如寻找极值法（extremum seeknig methods）。

1. 优化方法的选择

选择优化方法和模式视问题的性质而定，即视其是稳态或动态；线性或非线性；单变量或多变量；有无约束条件等而定。

(1) 稳态过程

对稳态过程，可采用通常的极大和极小原理。

① 无约束问题

$$\max J = J(\underline{x}) \tag{3-20}$$

式中：J（ ）为判定函数，$\underline{x}$为向量。

② 等式约束问题

对此问题的解决可采用拉格兰奇乘式法（Iagrange multiplier method）。

$$\max J = J(\underline{x}) \tag{3-21}$$

$J(\underline{x})$判定函数服从于$\underline{g}(\underline{x}) = 0$（等式约束）。

③ 不等式约束问题

该问题的解决可用库恩-塔克乘式法（Kuhn-Tucker mulfiplier method）。

$$J = J(\underline{x}) \tag{3-22}$$

$J(\underline{x})$判定函数服从于 $\underline{h}(x) \leqslant 0$（不等式约束）。

④ 线性问题

解决该问题可用单形法（simplex method）。

$$J = \sum_i c_i x_i, \qquad i = 1, 2, \cdots, n \tag{3-23}$$

⑤ 一般非线性问题

该问题的解决可采用非线性程序，特别是应用库恩-塔克理

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

论。

$$J = J(\underline{x}) \tag{3-24}$$

式(3-24)服从于$g_i(\underline{x})(\leqslant = \geqslant)b_i$，$j = 1,2,\cdots,m$

(2) 动态系统

① 线性问题

解决线性问题可采用变分法、动态程序和梯度法（gradient method）。

$$J = J(x,u,t) \tag{3-25}$$

式(3-25)服从于 $\underline{\phi} = \dot{\underline{x}} - A(t)\underline{x} - B(t)\underline{u} = 0$

② 非线性问题

解决非线性问题除采用上述线性问题的方法外，还须进行拟线性化工作（quasilinearisation）。

$$J = J(\underline{x},\underline{u},t) \tag{3-26}$$

式(3-26)服从于 $\underline{\phi} = \dot{\underline{x}} - \underline{g}(x,\underline{u},t) = 0$。$J$和$\underline{g}$均为非线性函数。

(3) 复杂稳态或动态系统

复杂系统问题的解决，在数学程序上采用分解-坐标法，在多层控制和优化上需用变分法。

2. 数学和计算水平的要求

(1) 数学水平要求

① 解的存在性。

② 解的唯一性。

③ 优化的必须条件。

④ 优化的充分条件。

⑤ 极值的性质。

(2) 计算水平要求

① 存在数值解近似值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

② 工作需要的计算机的型号和容量。

③ 如果采用迭代程序，要求反映优化问题的公式要收敛。

④ 计算时间。

优化问题的公式和求解的不同阶段列在图3-8中。

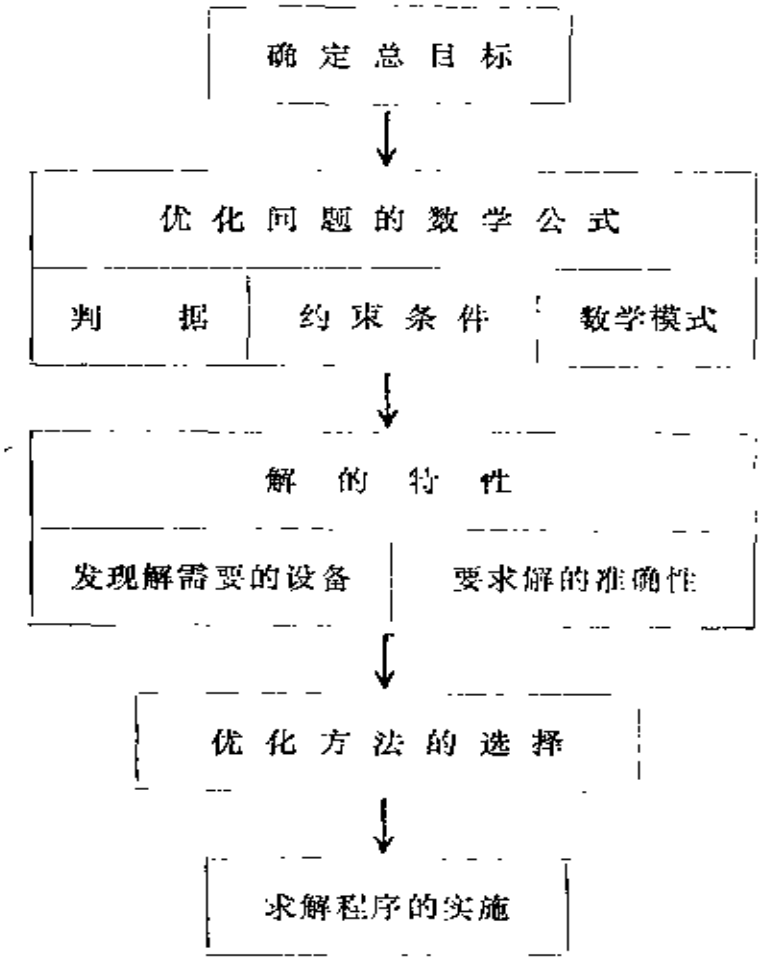


图3-8 优化过程

（七）决策

决策的目的在于已选择的一种或多种政策或系统，进一步估计其价值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

由于影响问题的因素许多，分析、模拟和优化后，可能产生多种、甚至相互矛盾的结果，加之研究者的偏爱和抱有不同目的，对研究后的结果的选择常有很大困难，即做出决策常常不是简单易举的事。所以，在决策方法论的发展中，提出了决策分析这样一个重要概念。它要求将其中问题从4个相互作用方面进行分析：

（1）结构

确定关联的系统单元；在系统单元间建立其关系；求出形式模式；确定可能结果。

（2）概率

确定问题中各种事件出现的概率，并归入关联系统单元。

（3）信息

确定如何降低下列有关重要问题的不确定性：有关的经济价值及其相对应的价格（费用）。

（4）使用

确定对决定结果的特有权威集团给予其价值，及其与此有关的不确定性。

当需要获得另外信息时，一般需在迭代形式中重复上述决策的四个方面分析，确定保证决策可接受的模式，也可能做其他方面分析，如灵敏度确定和迭代等。或许还需要将决策四方面加以精炼，做为一个有机整体加以分析。

（八）行动计划

行动计划一般包括软件和硬件资源分配、调度和管理计划，此外还包括预测和评价。

对于复杂系统须做出分解研究计划，其中包括下列内容：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1. 工作的分割

(1) 水平分工

为了减轻计算困难，在确定了相互联系的系统后，可将整个问题分解为系列低级的子问题（subproblem）分别加以处理。这样可以利用放在多层系统最低层的局部控制来解决每个子问题。

(2) 垂直分工

对单元系统控制的垂直分工如图3-9所示。

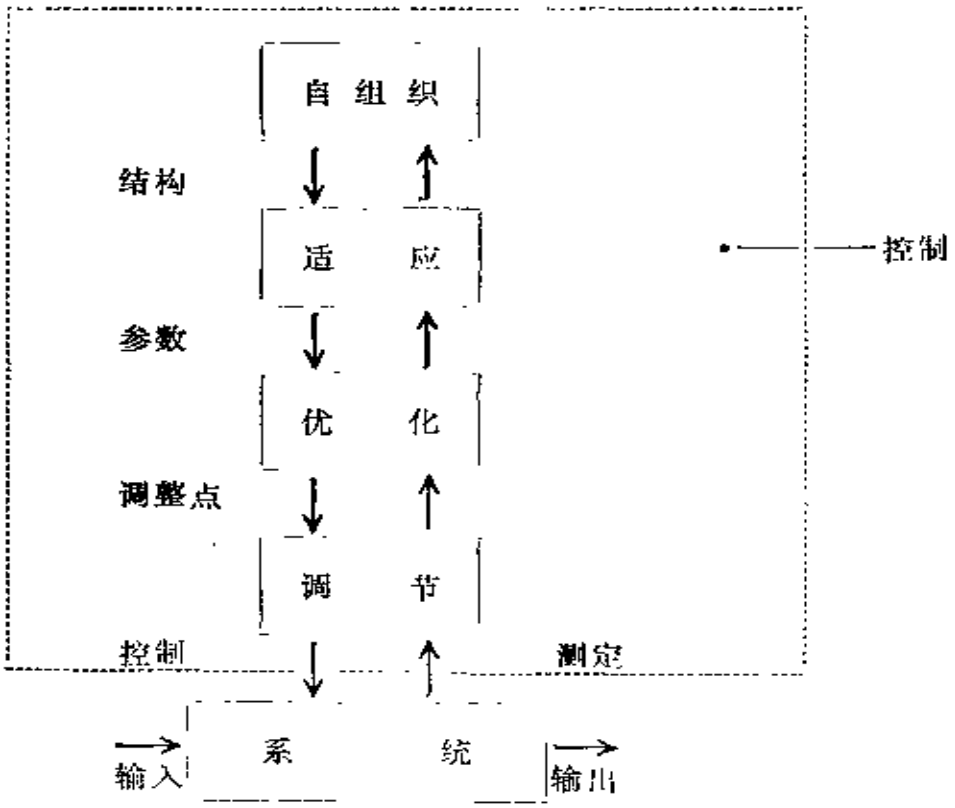


图3-9 单元系统控制的垂直分工

从图3-9自下而上可以看出：

① 调节或直接控制。

② 优化决定调节的调整点。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

③ 适应指定模式和控制律的自适应。

④ 自组织指定模式结构和控制的选择，将其视为变化环境的函数。

(3) 时间的划分或功能的划分

在许多不同情况中可能有一复杂过程，充分估计这些情况，并在不同可能中去“协调”。例如在一个稳定动态系统中，可能采取一种临时的策略，求得有稳定的策略。

将各子问题研究后，集合起来可以解决总的问题。

2. 协调

由于子问题相互作用，其间会出现矛盾，子问题解(P_i)之和不一定会等于总问题的解(P)。所以用下式表示不够准确：

$$\text{解}P = \text{解}[P_1, P_2, \cdots, P_n] \tag{3-27}$$

通常引入协调参数(coordination parameter)或调停向量(intervention vector)λ，以$P_i(\underline{\lambda})$代替P_i。将式(3-27)改为

$$\text{解}[P_1(\underline{\lambda}), P_2(\underline{\lambda}), \cdots, P_n(\underline{\lambda})]_{\underline{\lambda}-\underline{\lambda}^*} \longrightarrow \text{解}\ P \tag{3-28}$$

多层系统优化包括协调参数$\underline{\lambda}$的选择，由某些初值$\underline{\lambda}^0$反复选择为能解决多层控制的协调问题的终值。

协调方法有许多种，常用的有两个原则：

(1) 相互作用预测原则

相互作用预测有两种可能。① 预测子系统的输出，通称协调模式，此方法在于反复协调，接近目标；② 子系统相互作用输入的预测。此法不常用，多与目标协调结合进行，称为混合方法。

如多个子系统定义如下：

$$\underline{y}_i = \underline{P}_i(\underline{m}_i, \underline{u}_i) \text{（局地模式）} \tag{3-29}$$

$$v_i = F_i(\underline{m}_i, \underline{y}_i, \underline{u}_i) \text{（局地目标）} \tag{3-30}$$

式中：$\underline{u}_i$表示子系统间相互作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

较低层次问题Δ_i定义为

$$\Delta_i\begin{cases}\underline{y}_i = \underline{P}_i(\underline{m}_i, \underline{\alpha}_i) & (3\text{-}31)\\ v_i = F_i(\underline{m}_i, \underline{y}_i, \underline{\alpha}_i) & (3\text{-}32)\end{cases}$$

式(3-31)、(3-32)的$\underline{\alpha}_i$预测其相互作用，设较低层次$\underline{\alpha}_i$为已知，用此决定局部控制$\underline{\hat{m}}_i(\alpha_i)$。这些控制$\underline{m}_i$可作为协调工具，校正$\underline{\alpha}_i$值，依此，改正$\underline{\alpha}_i$值便于第二次迭代。

这种协调形式常称为“直接调停”，因为较高控制层次直接作用于模式，产生下列协调原则：“设$\underline{\alpha}_1, \cdots, \underline{\alpha}_n$为协调工具预测的相互作用，$\underline{u}_1[\underline{\hat{m}}(\underline{\alpha})]\cdots\underline{u}_n[\underline{\hat{m}}(\underline{\alpha})]$为给予最优控制时实测的相互作用。当

$$\underline{\alpha}_i = \underline{u}_i[\underline{\hat{m}}(\alpha)] \qquad \forall i \qquad (3\text{-}33)$$

即当实测和预测的相互作用一致时，便获得全部优化。

这样在较高层次问题中发现$\underline{\alpha}_i$后，直接可利用该原则解决其问题，即

$$\underline{\epsilon}_i = \underline{\alpha} - \underline{u}_i[\underline{\hat{m}}(\alpha)] = \underline{0} \qquad \forall i$$

其说明见图3-10。

在这样的程序中，解决较高层次问题不需要知道子系统的详细情况，因为由于应用局部控制$\underline{\hat{m}}(\underline{\alpha})$纯粹为了计算相互作用$\underline{u}_i[\underline{\hat{m}}(\underline{\alpha})]$。此外，较高层次和较低层次之间的信息交换是十分有限的。

(2) 相互作用平衡原则

如较低层次问题Δ_i以下式表示：

$$\Delta_i\begin{cases}\underline{y}_i = \underline{P}_i(\underline{m}_i, \underline{u}_i) & (3\text{-}34)\\ \underline{v}_i = \underline{F}_i(\underline{m}_i, \underline{y}_i, \underline{\beta}_i, \underline{u}_i) & (3\text{-}35)\end{cases}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

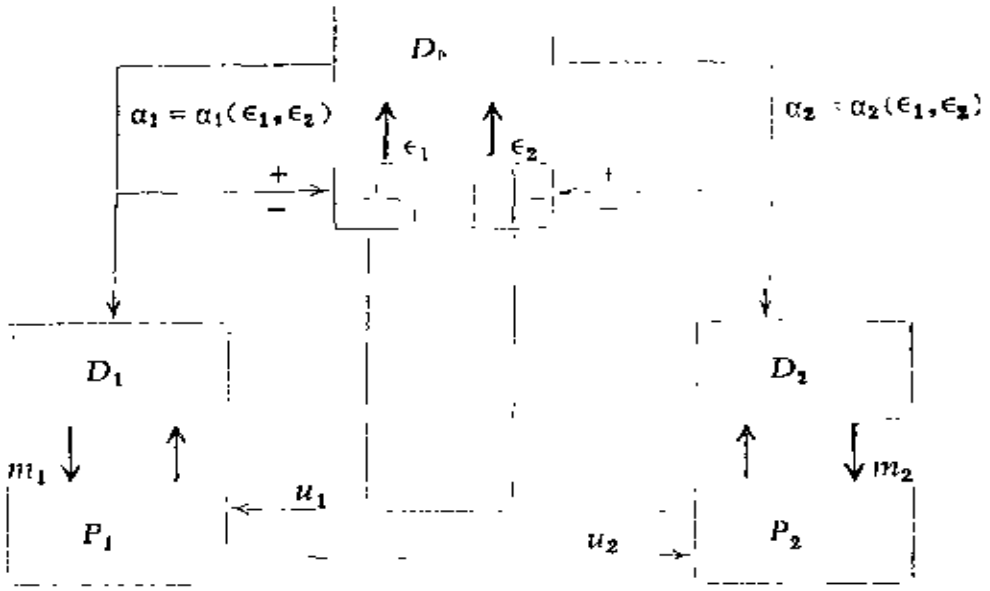


图3-10　相互作用原理图解

式中：β_i称为调停或协调向量。

利用价值函数进行协调，此法也称为目标协调法。显然，协调到最后整个判定式等于零。多层系统最后解相当于一个总解。

在这种情况下，模式$\underline{y}_i$包含两个独立向量$\underline{m}_i$和$\underline{u}_i$，因此，局部问题的解将会是这样形式：

$$\underline{\tilde{u}}_i(\underline{\beta}_i),\quad \underline{\tilde{m}}_i(\underline{\beta}_i)$$

相当的协调原则为：

设$\underline{\tilde{u}}_1(\underline{\beta}),\cdots,\underline{\tilde{u}}_n(\underline{\beta})$是必须的相互作用，用此能使较低层次获得局部最优，并且当实际应用$\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})$时，获得$\underline{u}\left[\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})\right]\cdots$，$u_n\left[\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})\right]$相互作用的这样结果。因此，当

$$\underline{\tilde{u}}_i(\underline{\beta})=\underline{u}_i\left[\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})\right]\qquad \forall i \tag{3-36}$$

时，即当实际相互作用确实是局部优化所必须时，则会得到整个

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

问题的最优。

该原则以图3-11表示。较高层次的问题这样求 $\underline{\beta}$：

$$\underline{\tilde{u}_i}(\underline{\beta}) = \underline{u_i}\left[\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})\right] \tag{3-37}$$

对于上述原则的应用，下面再重复一下。给一定的 $\underline{\beta}$，每个局部控制可解决其局部问题，并且可得到 $\underline{\tilde{u}_i}(\underline{\beta})$ 和 $\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})$，其结果可应用到次一级层次。如果运用控制 $\underline{\tilde{m}}(\underline{\beta})$ 去计算较高层次相互作用的结果，将其结果与 $\underline{\tilde{u}_i}(\underline{\beta})$ 比较，其差可用以改进 $\underline{\beta}$，便于做次级迭代。

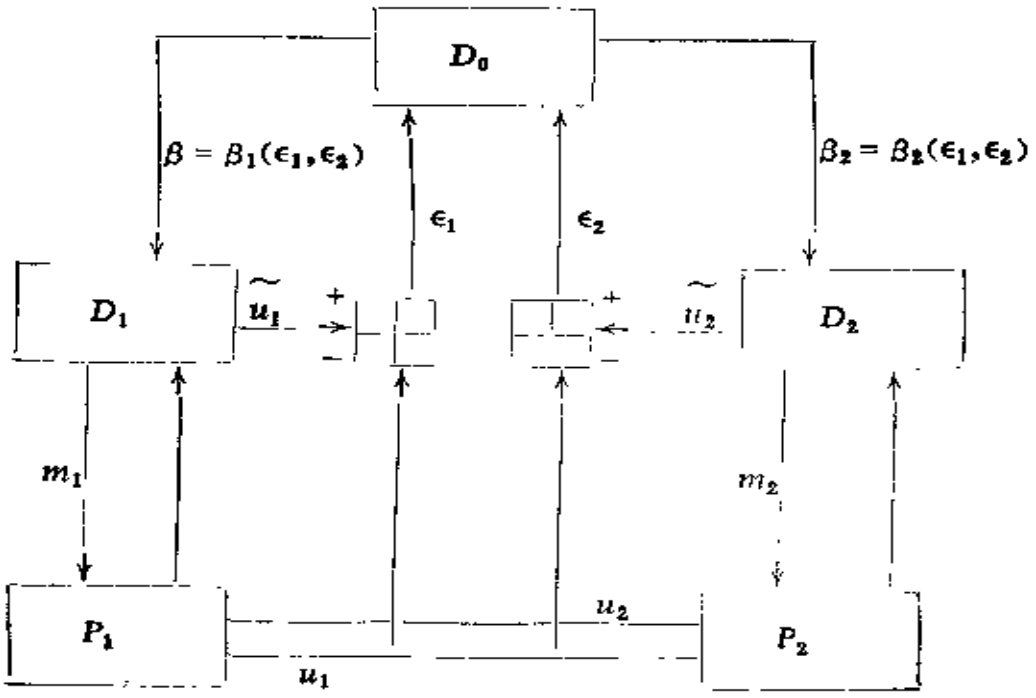


图3-11　相互作用平衡原则

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（九）数学程序的数学相关率

1．应用数学程序的目的

考虑一个标量多变量函数包含组成成分 x_1，x_2，…，x_n，以 $f(x)$ 表示。这种函数是费用函数或目标函数。

$\underline{x}$ 属于一定域 $D\subset R^m$，它以下列约束关系定义：

① 等式型

$$g_i(\underline{x})=0 \quad (i=1,2,\cdots,p) \tag{3-38}$$

或

② 不等式型

$$h_j(\underline{x})\leqslant 0 \quad (j=1,2,\cdots,q) \tag{3-39}$$

如果 $h_j(\underline{x})=0$，表示相当约束已饱和。

如果 $\underline{x}\in D$，则 $\underline{x}$ 是可容许的。

应用数学程序的目的在于在 $\underline{x}\in D$ 之间发现可容许的 $\underline{x}$，在不同情况下给予不同命名。

绝对最小或全局极小值，它满足下式：

$$f(\hat{\underline{x}})\leqslant f(\underline{x}) \quad \forall \quad \underline{x}\in D \tag{3-40}$$

局部最小或相对极小值 $\bar{\underline{x}}$，它满足下式：

$$f(\bar{\underline{x}})\leqslant f(\underline{x}) \quad \forall \underline{x}\in \downarrow(\bar{\underline{x}})\subset D \tag{3-41}$$

式中：$\downarrow$ 表示与 $\underline{x}$ 相邻的一个小值。

严格说，极小值，如果是不等式，必须满足这样的条件：$\forall\ \underline{x}\neq\hat{\underline{x}}$ 或 $\bar{\underline{x}}$。否则称为弱极小（weak minimum）。一个简单变量 x，可能出现不同的极小值，如图3-12所示。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

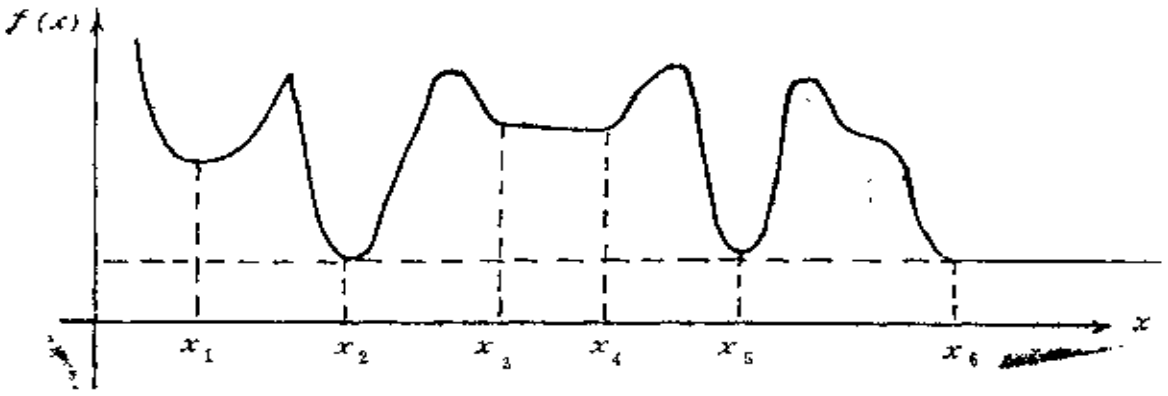


图3-12　一个简单变量出现的极小值

在图3-12中，x_1 为强相对极小值；x_2 和 x_6 为弱全局极小值；$x\in[x_3, x_4]$ 表示弱局部极小值；x_6 为弱全局极小值。

可见，绝对极小值并不需要只有一个。

如果 $f(x)$ 有许多极值点，$f(\underline{x})$ 称为多模态 (multimodal)，否则，$f(\underline{x})$ 称为唯一模态。

一般对一个多模态函数很难找到绝对极小值。面对这样问题，主要是把其中所有不同的局部极小值 $\underline{x}_i$ 选出来，从中找出最小值。即

$$f(\hat{\underline{x}}) = \min_i\left[f(\underline{\tilde{x}}_i)\right] \tag{3-42}$$

只有很特殊情况，可能找到绝对极小值，如图3-13所示。

在上述情况下，找绝对极小值的方法是找这样的一个函数 $\psi(\xi)$，只有在 $f(x)$ 的绝对极小点为零，因此，要寻找 $\psi(\xi)$ 为零的函数。实际上，在这种简单情况下，如图3-13所示，取 $\psi = a + b$，$\psi(\xi) = 0$

不过，在多变量情况中，求得函数 ψ 是困难的，好在单一模态函数（即一个极值）分布十分广泛，特别是常限于研究领域内的物理原因，几乎是单一模态函数。

较严格说，如果

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

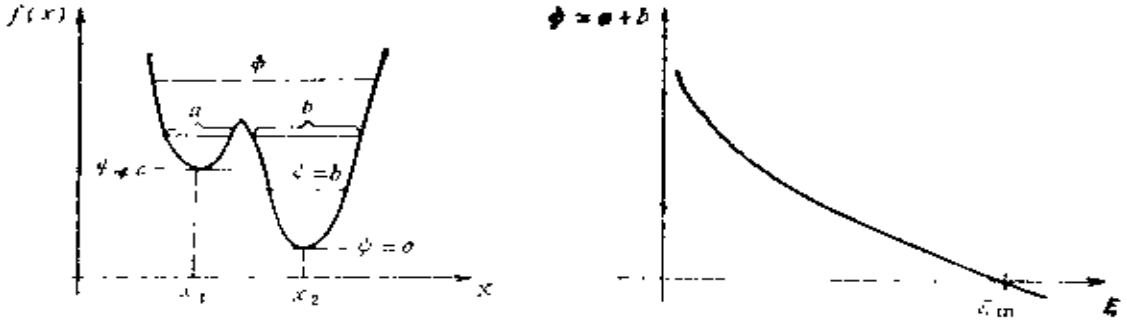


图3-13　找绝对极小值的一种特殊方法

① $\exists \hat{x}$ 的这样函数 $f(\hat{x}) \leqslant f(x) \quad \forall \quad x \in [a,b]$；

② 设 $y_1 = f(x_1)$，$y_2 = f(x_2)$，$x_1 < x_2$

则　$x_2 < \hat{x}$，$y_1 > y_2$，　　(3-43)

$x_1 > \hat{x}$，$y_1 < y_2$，

$f(x)$ 在$[a,b]$间隔内是单一模态函数。

这样看来，单一模态函数有时可以跳跃，是不连续函数，甚至在某些区间不是单一模态函数。

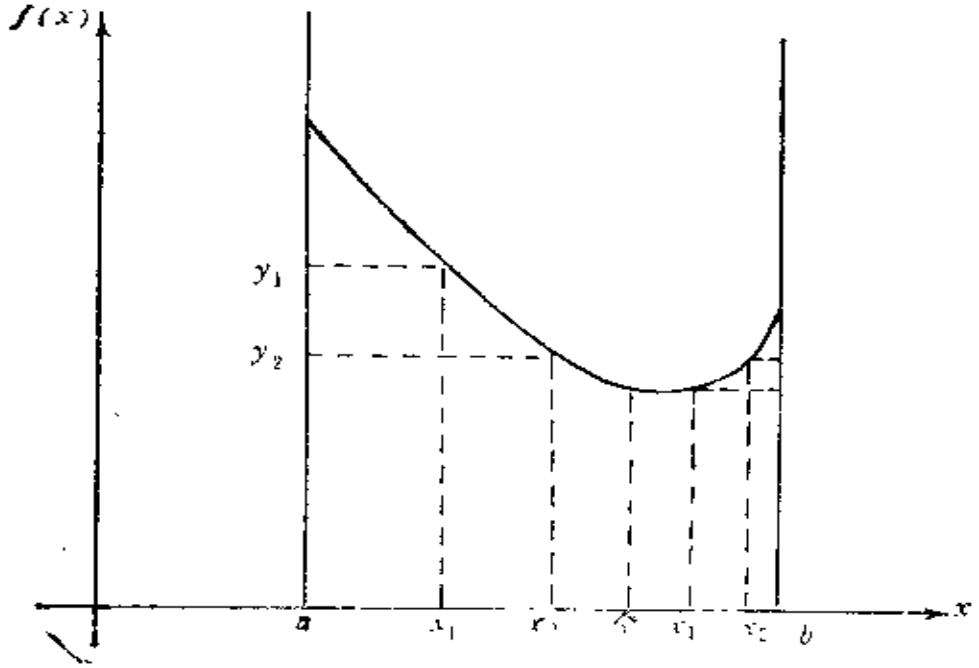


图3-14　连续函数的单一极值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如果函数是连续的，b在(3-43)关系式中可用图3-14来表示。从图3-14可以看出，$f(x)$在$[a, \hat{x}]$区间下降，在$[\hat{x}, b]$区间上升。

数学程序问题的类型决定于$f(x)$的性质和规定约束域的范围。主要类型表示在图3-15和表3-1中。

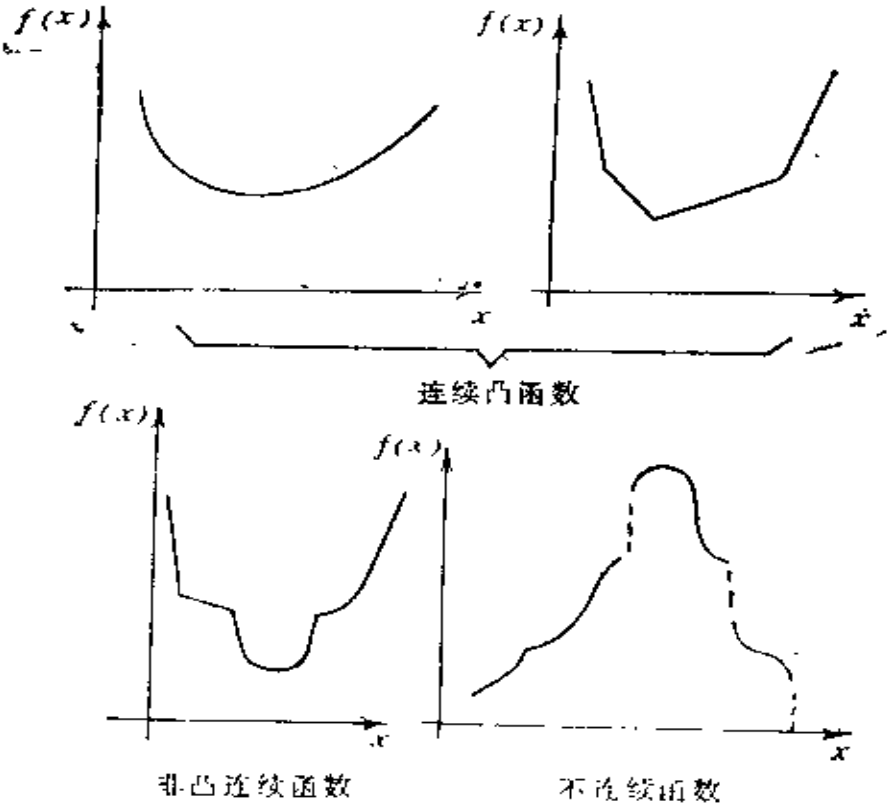


图3-15　某些单一模态函数

表3-1　数学程序的类型

$f(x)$	约束条件	x	程序类型
线　性	线　性	实　数	线性程序
线　性	线　性	积　分	积分线性程序
二　次	线　性	实　数	二次函数
凸	凸	实　数	凸 程 序
非线性	非线性	实　数	非线性程序

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（十）凸集合和凸函数

凸集合和凸函数在优化理论中起着主要作用。

1．定义

如果集合 C 与 x 和协调参数 λ 有下列关系：

$\forall \underline{x}_1, \underline{x}_2 \in C, \lambda \in [0,1]$

则 $\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda)\underline{x}_2 \in C$ (3-44)

集合 C 为凸集合。

在几何上，凸集合具有这样的性质，联接集合 C 域内两点的线段在此域内。否则为非凸集合，如图3-16所示。



凸集合　　非凸集合

图3-16　凸集合和非凸集合

凸集合具有下列两点重要性质：

① 凸集合所有网络是凸的。

② 所有线性变换后，保存凸性。

2．凸函数

如果

$$\left.\begin{matrix}\forall \underline{x}_1, \underline{x}_2 \in C \\ 0 \leqslant \lambda \leqslant 1\end{matrix}\right\} f\left[\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda)\underline{x}_2\right] \leqslant \lambda f(\underline{x}_1) + (1-\lambda) f(x_2) \quad (3\text{-}45)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在凸集合内函数 $f(\underline{x})$ 为凸函数。其性质表示在图3-17中。

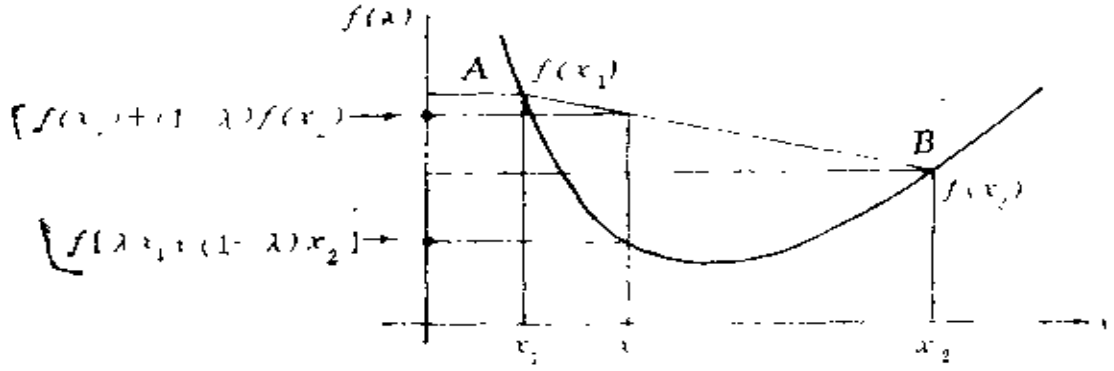


图3-17　凸函数的性质

在几何上，图3-17A，B间曲线上所有点有一纵坐标小于或等于A B线段上相同横坐标的点。

如果 $-f$ 是凸函数，f 称为凹函数，并定义为

$$\left.\begin{matrix}\forall x_1, x_2 \in C \\ 0 \leqslant \lambda \leqslant 1\end{matrix}\right\} f\left[\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda)\underline{x}_2\right] \geqslant \lambda f(\underline{x}_1) + (1-\lambda) f(\underline{x}_2) \tag{3-46}$$

一个线函数可同时兼有凸函数和凹函数。

如果式(3-45)和(3-46)不等式绝对满足，该函数称为绝对凸函数（或凹函数）。

凸函数具有下列重要性质：

① 凸函数的系数线性组合形成的一个函数，如果大于零，也是凸函数。

② 如果 $f(\underline{x})$ 是凸函数，并且 $x_1, x_2 \in C$，则 $f[\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda)\underline{x}_2]$ 在 λ 处于[0,1]之间是一个凸函数。

③ 如果 $f(x)$ 是凸函数，则满足 $f(\underline{x}) \leqslant 0$ 的点的集合 P 也是凸集合。

此外，在数学程序中③的性质是重要的，因为由此可推导出这样的结论：如果约束关系 $h_i(x)$ 均是凸函数，用 $\underline{h_i}(\underline{x}) \leqslant \underline{0}$ 定

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

义的可容许的集合D也是凸集合。

3．凸系统的基本性质

设 $f(x)$是一个封闭凸集合 $C\subset R^m$ 上的一个凸函数（所谓封闭指边界各点构成该集合的一部分），则所有相对极小值也是集合C上绝对最小值。此论点可做如下证明：

设 $\underline{x}^*$为相对极小，$\hat{\underline{x}}$为绝对极小，则

$$f(\hat{\underline{x}})<f(\underline{x}^*)$$

按凸函数定义，有

$$f(\underline{x})=f(\lambda\underline{x}^*+(1-\lambda)\hat{\underline{x}}\leqslant f(\underline{x}^*)+(1-\lambda)f(\hat{\underline{x}})$$

$$<\lambda f(\underline{x}^*)+(1-\lambda)f(\underline{x}^*)=f(x^*)$$

因而

$$\forall\ \underline{x}\in\left[x^*,\ \hat{\underline{x}}\right]$$

这样与 $f(\underline{x})<f(\underline{x}^*)$有矛盾，必然会是上述论点。

这种函数的另一重要性质是：设 $f(x)$ 是一两次可微的连续函数。将 $f(x)$展开为泰勒级数，围绕 $\underline{x}$ 到二阶为止，即

$$f(\underline{x}+\underline{\delta})=f(\underline{x})+\sum_i\frac{\partial f}{\partial x_i}\cdot\delta_i+\frac{1}{2}\sum_i\sum_j\frac{\partial^2 f}{\partial x_i x_j}\delta_i\delta_j+0(\|\delta\|^3)\qquad(3\text{-}47)$$

该方程可表示为向量形式：

$$f(\underline{x}+\underline{\delta})=f(\underline{x})+\underline{f}_x^T\underline{\delta}+\frac{1}{2}\delta^T F_{xx}\underline{\delta}+0(\|\delta\|^3)\qquad(3\text{-}48)$$

式中：$\underline{f}_x$为 $f(\underline{x})_{w,r,t}$ 的梯度，$\underline{x}$ 和 F_{xx} 为 $f(\underline{x})_{w,r,t}$ 二次微分的矩阵。$\underline{x}F_{xx}$ 通称赫辛式 (Hessian equation)。

设 $f(\underline{x})$是D域内的凸函数。取 $\underline{x}_1$ 和 $\underline{x}_2$，使 $\underline{x}_2=\underline{x}_1+\underline{\delta}$，其中$\|\underline{\delta}\|$为很小值，并且 $\underline{x}_1,\underline{x}_2\in D$。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

取 $\underline{x}=\lambda\underline{x}_1+(1-\lambda)\underline{x}_2=\lambda\underline{x}_1+(1-\lambda)(\underline{x}_1+\underline{\delta})=\underline{x}_1+(1-\lambda)\underline{\delta}$

式中：λ 区间为 $0\leqslant\lambda\leqslant1$。

因为假设 $f(x)$ 为凸函数，

$$f(\underline{x})\leqslant\lambda f(\underline{x}_1)+(1-\lambda)f(\underline{x}_2)$$

但

$$f(\underline{x})=f[\underline{x}_1+(1-\lambda)\underline{\delta}]=f(\underline{x}_1)+(1-\lambda)\underline{f}_x^T(\underline{x}_1)\underline{\delta}$$

$$+\frac{(1-\lambda)^2}{2}\underline{\delta}^T\underline{F}_{xx}(\underline{x}_1)\underline{\delta}+(1-\lambda)^3 0[\|\underline{\delta}\|^3]$$

并且

$$f(\underline{x})\leqslant\lambda f(\underline{x}_1)+(1-\lambda)f(x_1+\delta)=\lambda f(\underline{x}_1)+(1-\lambda)f(x_1)$$

$$+\left\{\underline{f}_x^T(x_1)\underline{\delta}+\frac{1}{2}\underline{\delta}^T\underline{F}_{xx}(\underline{x}_1)\underline{\delta}+0[\|\delta\|^3]\right\}$$

由此，得

$$\frac{1}{2}\underline{\delta}^T\underline{F}_{xx}(\underline{x}_1)\underline{\delta}[(1-\lambda)-(1-\lambda)^2]+0[\|\delta\|^3]$$
$$\times[(1-\lambda)-(1-\lambda)^2]\geqslant0$$

忽略 3 阶和更高阶的项，并注意 $[(1-\lambda)-(1-\lambda)^2]\geqslant0$，因为 $\lambda\in[0,1]$，于是求得：

$$\frac{1}{2}\underline{\delta}^T\underline{F}_{xx}(\underline{x}_1)\underline{\delta}\geqslant0\quad\forall\delta \tag{3-49}$$

如 $x_1,x_2\in D$ 一样，即 F_{xx} 在 D 界限上非负定域 (definite)。

4. 正确定矩阵

(1) 定义

如果 $\underline{V}^T\underline{M}\underline{V}\geqslant0\quad\forall\ \underline{V}\in R^m$，则 $m\times m$ 正方对称矩阵 M 为非负确定矩阵 (non negative definite matrices)。

如果 $\underline{V}^T\underline{M}\underline{V}>0\quad\forall\underline{V}\neq0$ 和 $\underline{V}\in R^m$，则 $m\times m$ 正方对称矩阵 M 为正确定矩阵 (positive definite matrices)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

考虑子空间 ξCR^m，如果 $\underline{V}^T M \underline{V} \geqslant 0 \quad \forall \underline{V} \in \xi CR^m$，则 M 在子空间 ξ 上的界限是非负定域；如果 $\underline{V}^T M \underline{V} > 0 \quad \forall \underline{V} \neq 0$，$\underline{V} \in \xi CR^m$，则为正定域。

如果改变不等式的方向，则得非正确定矩阵和负确定矩阵。

(2) 无界限确定性的判定

无界限确定性的判定是很简单的，与特征值或连续取主要行列式有关，如表3-2所示。

表3-2 特征值或主要行列式的选取

如果	于是	$M>0$	$M\geqslant 0$	$M<0$	$M\leqslant 0$
特征值 $\omega_i=1\sim m$		$\omega_i>0$	$\omega_i\geqslant 0$	$\omega_i<0$	$\omega_i\leqslant 0$
或：主要行列式		连续取 $D_i>0$	$D_i\geqslant 0$	连续取 $(-1)^i D_i>0$	$(-1)^i D_i\geqslant 0$

如何理解表3-2，下面举例加以说明。如果所有 M 的特征值 $\omega_i(i-1\sim m)>0$，或成功选取了所有主要行列式 $D_i>0$，则 $M>0$。

特征值是方程 $|M-\omega I|=0$ 的根，其中 I 为 m 阶单位矩阵。

考虑矩阵 $M=\begin{vmatrix} m_{11}\cdots m_{1m} \\ m_{21}\cdots m_{2m} \\ m_{m1}\cdots m_{mm} \end{vmatrix}$，连续取的主要行列式为：

$$D_1=m_{11},\quad D_2=\begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{vmatrix},\quad D_3=\begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix},\cdots$$

$$D_m=|M|$$

主要行列式是有对角矩阵的子式。

例如：

$$M=\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 5 \end{vmatrix}$$

$$|M-\omega I|=\begin{vmatrix} 1-\omega & 2 \\ 2 & 5-\omega \end{vmatrix}=\omega^2-6\omega+1=0$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

或

$$\omega = 3 \pm \sqrt{8} > 0$$

$\omega_1 > 0$，$\omega_2 > 0$，该矩阵是正确定矩阵，利用主要行列式，获得相同结果。即

$$D_1 = |1| > 0, \quad D_2 = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 5 \end{vmatrix} = 1 > 0$$

（3）有界限的判定

现介绍一种判定方法。子空间 ξ 定义为

$$\xi = \{ \underline{x} / A\underline{x} = \underline{0} \} \tag{3-50}$$

式中：A 为 p 排的 $p \times m$ 矩阵。

如果 $m-p$ 次的特征值中多项式的根均是实数并为正，在 ξ 界限上的 M 为正确定矩阵，其行列式为

$$\det \begin{vmatrix} \omega I - MA^T \\ A \quad 0 \end{vmatrix} = 0$$

如果 $\omega_i < 0$，$i = 1$ 至 $m-p$，M 在 ξ 界限上为负确定矩阵。

例如：$M = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{vmatrix}$，$A = [1, 2]$　$m = 2$，$p = 1$

含 ω 的 $(m-p) = 1$ 次的方程为

$$\det \begin{vmatrix} \omega - 1 & -2 & 1 \\ -2 & \omega - 1 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

利用最后一行各项将上式展开，得

$$[-4 - (\omega - 1)] - 2[2(\omega - 1) + 2] = 0$$

或　　$5\omega + 3 = 0$，或 $\omega = -3/5 < 0$

可见 M 在 ξ 上为负确定矩阵。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、化学反应系统模式建造方法

对大气中化学物质反应机理的研究，和预测其反应后产物以及反应剂、产物浓度的时空变化，常采用数学模式。数学模式是研究大气化学的一项重要工具，化学反应系统模式建造方法是研究大气化学重要方法之一。

1786年，哲学家康德（Kant，I）认为化学决不能成为一门科学，在人类思维的全部历史中，它的预测性很差。到1887年，即100年以后，德国化学家温克勒（Winkler，C. A.）提供论证，肯定俄国化学家门德列夫（Mendeleev，D.）的元素周期表的价值，成为奠定化学科学的基石。

此后再过100年直到现在，将数学模式引入化学中，在化学学科发展过程中起着重要作用，例如利普斯科姆（Lipscomb，W. N.）利用数学模式精确确定构成分子的诸原子间空间相互关系，从而发现了硼烷族中分子的新类型，于1976年获得诺贝尔化学奖金。

目前在化学反应模式建造中，已应用的数学方法计有扰动理论、图论、灵敏度分析与矩阵、行列式及线性和非线性方程组的解法、数值积分法等。这些方法在研究大气化学中也已运用。

（一）化学计量

在化学反应系统中，物质会发生化学变化，不过除核反应外，组成物质分子的原子在化学反应中是守恒的[2]可按质量守恒的原则，建立物质反应平衡方程，在此基础上，建立数学模式。

例如大气中污染物质绝大部分是在生产过程中产生的。铁矿冶炼会有许多含铁粉尘进入大气中。下面利用这种生产过程中一

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

种化学反应，说明化学平衡方程的建立：

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O \qquad (3\text{-}51)$$

化学平衡方程一个最重要特点是，方程两边相同元素的原子数必需相等。由于方程两边化合物不同，为了平衡方程，在每一化合物前需增加系数，称为化学计量数(stoichiometric coefficient)。该系数为有理数，常取整数。产物的化学计量数取正值；反应物的则取负值。以方程(3-51)为例，反应物化学计量数，Fe_3O_4为－1，H_2为－4；产物 Fe 为 3，H_2O 为 4。化学平衡方程可表示为下列通式：

$$\sum_{j=1}^{N_0} v_j m_{jK} = 0 \qquad (K = 1, 2, \cdots, N_c) \qquad (3\text{-}52)$$

式中：v_j为第 j 位化合物的化学计量数，m_{jK}为第 K 个元素的第 j 位化合物中原子数。

化学反应式如比较简单，可通过直观加以平衡；如果复杂，则需利用矩阵法来平衡。

例如铬铁矿 [$Fe(CrO_2)_2$] 与碳酸钠作用，其反应如下：

$$Fe(CrO_2)_2 + O_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + Na_2CrO_4 + CO_2$$

平衡上列方程，可表示为下列形式：

$$v_1(FeCr_2O_4) + v_2(O_2) + v_3(Na_2CO_3) + v_4(Fe_2O_3) + v_5(Na_2CrO_4) + v_6(CO_2) = 0$$

为了简化，采用这样的代号：

化合物	代号(j)	元素	代号(K)
$Fe(CrO_2)_2$	1	Fe	1
O_2	2	Cr	2
Na_2CO_3	3	O	3
Fe_2O_3	4	Na	4
Na_2CrO_4	5	C	5
CO_2	6		

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

据式（3-52)可按每元素写成系列方程：

元素	K	方程（3-52）
Fe	1	$v_1 + 2v_4 = 0$
Cr	2	$2v_1 + v_5 = 0$
O	3	$4v_1 + 2v_2 + 3v_3 + 3v_4 + 4v_5 + 2v_6 = 0$
Na	4	$2v_3 + 2v_5 = 0$
C	5	$v_3 + v_6 = 0$

上述各式中有 6 个未知数（v_j，$j=1$，2，…，6），只有 5 个方程，一般无法求解。不过，这些是线性齐次代数方程，其解可用其中一个系数 v_1 表示，即

$$v_2 = \frac{7}{4}v_1$$

$$v_3 = 2v_1$$

$$v_4 = -\frac{1}{2}v_1$$

$$v_5 = -2v_1$$

$$v_6 = -2v_1$$

v_1值是不定的。习惯上取 v_1的最小值，更精确些说，取绝对最小值，显然，其值会为分数。在此情况下，为了避免分数，以便化学方程可以在分子水平上说得通，用 4 乘之，$v_1 = -4$，则

$$v_1 = -4$$

$$v_2 = -7$$

$$v_3 = -8$$

$$v_4 = 2$$

$$v_5 = 8$$

$$v_6 = 8$$

平衡的化学反应为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$4Fe(CrO_2)_2 + 7O_2 + 8Na_2CO_3 = 2Fe_2O_3 + 8NaCrO_4 + 8CO_2$$

上述各方程的解以矩阵表示会更精炼。5个方程组的系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 3 & 3 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

用高斯-乔丹法(Gauss-Jordan method)将以上5×6矩阵降为下列形式(高斯-乔丹法以后详加介绍)。

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 7/8 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

按照齐次线性方程的理论，可证明

$$\begin{Bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_6 \end{Bmatrix} = -\begin{Bmatrix} 1/2 \\ 7/8 \\ 1 \\ -1/4 \\ -1 \end{Bmatrix} [v_6]$$

可求出$v_6 = 8$。

如果化学反应处于平衡状态，即处于稳态，物质平衡方程组为

$$\sum_{i=1}^{N_s} F_i x_{ij} = 0 \qquad (J = 1,\ 2,\ \cdots,\ N_c) \qquad (3\text{-}53)$$

式中：F_i为i种物质流的摩尔流速，进流为正，离开反应过程的物质流流速F_i为负，x_{ij}为化合物j在i物质流中的摩尔分数。式左

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

边表示 j 种化合物在过程边界内累积的速率，在稳定状态为零。

如只有一种化学反应，其速率可根据 j 种化合物产生（或消耗）的净速率测定：

$$r=\frac{1}{v_j}\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} \tag{3-54}$$

反之，任何化合物产生速率可用化学反应速率表示：

$$\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}=rv_j \tag{3-55}$$

从上式可见，j 种化合物产生（或消耗）速率（$\mathrm{d}n_j/\mathrm{d}t$）与化学计量数数值（$v_j$）成正比，如果 j 种化合物是反应的产物，$\mathrm{d}n_j/\mathrm{d}t$ 和 v_j 为正；如果 j 种化合物是反应剂，$\mathrm{d}n_j/\mathrm{d}t$ 和 v_j 为负。如果反应过程向前进方向进行，则 r 为正。在稳定状态条件下，r 为正的常数。

在稳态反应器中，j 种化合物形成的净速率为

$$\sum_{i=1}^{N_c}F_ix_{ij}+rv_j=0,\quad (J=1,\ 2,\ \cdots,\ N_c) \tag{3-56}$$

式3-56表示 j 种化合物在反应器中累积速率为：i 种物质流进入过程中的净速率（ΣF_ix_{ij}）和化学反应形成的速率（rv_j）之和，它在稳态时接近于零。

在化学反应器中是根据化学元素守恒原则建立物质平衡。K 种元素净产生率为 j 种化合物的产生率[式(3-56)]和元素 K 在化合物 j 中的原子数的乘积，再加入所有化合物中 K 元素的原子数。而 K 元素净产生率必定等于零，即

$$\sum_{j=1}^{N_c}\sum_{i=1}^{N_c}F_ix_{ij}m_{jK}+r\sum_{j=1}^{N_c}v_jm_{jK}=0 \tag{3-57}$$

按式（3-52），上式中第二项可消除，即为

$$\sum_{j=1}^{N_c}\sum_{i=1}^{N_c}F_ix_{ij}m_{jK}=0\quad (K=1,\ 2,\ \cdots,\ N_c) \tag{3-58}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式（3-58）称为化学计量方程（stoichiometric equation）。没有速率数据，物质平衡方程是不能解的，否则，只能提供反应程度的信息。根据热力学，产物最大生成量可以平衡常数表示。如果所有化合物是气体，可应用完全气体律（perfect gas laws)得知平衡常数（k）是产物流的组成和压力的简单函数：

$$k = p^{\sum v_j} \prod x_j^{v_j} \qquad (3\text{-}59)$$

式中：p为压力（大气压），x_j为参加反应的化合物 j 在平衡混合物中的摩尔分数。在反应器中，当处于稳定状态时，x_j是气体产物流中摩尔分数。符号$\prod$表示参加反应的所有气体化学种的摩尔分数的化学计量数的幂数乘积。例如氮气和氢气反应形成氨：

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

式中：N_2、H_2和NH_3分别以x_1、x_2和x_3表示。

假定低压时，其平衡常数 k 按（3-59)式计算为

$$k = (p)^{2-1-3}\frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} = p^{-2}\frac{x_3^2}{x_1 x_2^3}$$

平衡常数 k 是温度的函数。当温度一定时，k 是常数，与混合物的压力和组成无关。

所有化学反应可以按 k 值进行下列分类：

k 值	反应类型
$k \ll 1$	不易进行的反应
$k \simeq 1$	可逆反应
$k \gg 1$	不可逆反应

例如甲烷燃烧，其化学反应式为：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

k 值以10的 100 次方量级计，反应是速度很快的不可逆反应。其逆反应

$$CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 2O_2$$

k 值小于10的负100次方，因此，此反应不能进行。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

产物的平衡生成量（equlibrium yield）可以根据平衡常数（k）计算，产物实际生成量常小于平衡生成量。某些反应是很慢的。确实，某些反应当没有加入适当催化剂时，其反应速度慢得无法检出。因此，在化学反应器中获得产物的实际生成量决定于两个因素：

① 平衡常数（k）；

② 反应速率。

这两个因素相互作用对反应产生影响，其影响程度见表3-3。

表 3-3 平衡常数和反应速率对反应影响程度

平衡常数值	反应速率	反应剂转变为产物的转化率/(%)
$k \gg 1$	很快	$\simeq 100$
	很慢	$\simeq 0$
$k \simeq 1$	很快	平衡转换
	很慢	$\simeq 0$
$k \ll 1$	很快	$\simeq 0$
	很慢	~ 0

表3-3表明当一个反应是不可逆的（$k \gg 1$），但混合后的反应进行十分慢。由此也可看出，平衡常数（k）值大是获得产物好的生成量的必要条件，但不是充分条件。

1．迅速进行的不可逆反应

例如，用丙烷的燃烧炉，完全燃烧的平衡化学反应为：

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

这是一个迅速的不可逆反应（$k \gg 1$），其过程如图3-18所示。假定燃料是纯丙烷，空气中的O_2占21%，N_2占79%，燃烧的结果，最后的生成物和排气速率怎样？这是在研究污染物来源时必须弄清的问题。

解决这种问题常采用化学计量法：首先将反应物和生成物编

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

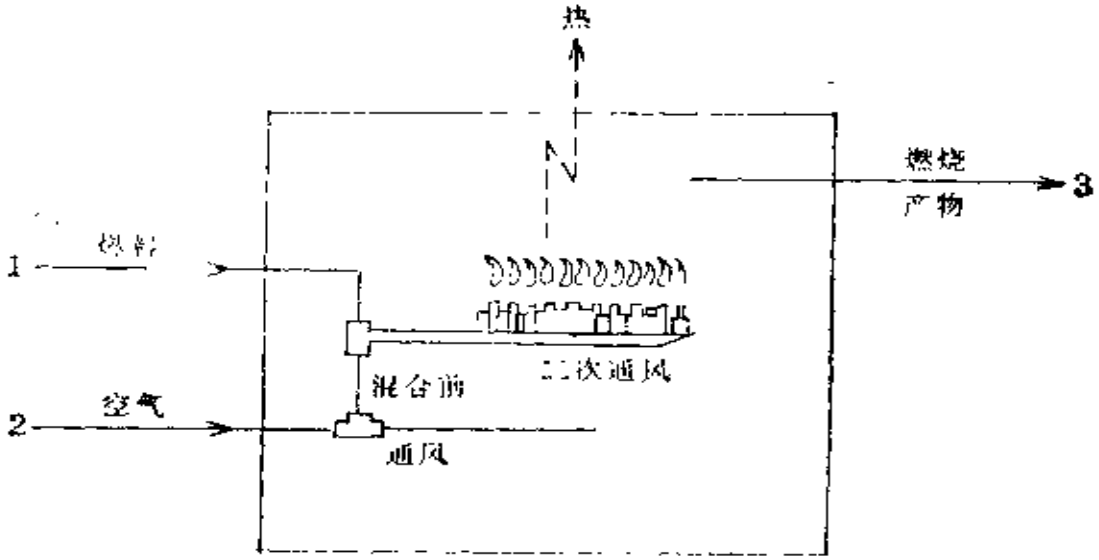


图3-18　工业气燃烧炉

号，即 C_3H_8、O_2、CO_2、H_2O 和 N_2 分别以1，2，3，4，5表示。

其次按下列步骤进行计算：

(1) 方程和约束条件

①装置约束因素

燃烧火焰温度为2200K

$$\text{平衡常数 } k = p\frac{x_{33}^3 x_{34}^4}{x_{31} x_{32}^2} \approx 10^{100}$$

式中：p 为大气压

由于燃料和空气不断进入燃烧炉，空气常是过量的，反应不断迅速进行，不会停滞在平衡状态，平衡常数不好采用。为了计算方便，引入空气-燃料比（α），即

$$\alpha = \frac{F_2}{F_1} \qquad (3\text{-}60)$$

② 物质平衡方程

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

按方程(3-58)，反应化学种：

元素 C：$3F_1 = F_3x_{33}$ (3-61)

H：$8F_1 = 2F_3x_{34}$ (3-62)

O：$2F_2x_{22} = 2F_3x_{32} + 2F_3x_{33} + F_3x_{34}$ (3-63)

惰性化学种：

N：$F_2x_{25} = F_3x_{35}$ (3-64)

③摩尔分数约束条件：

$$x_{32} + x_{33} + x_{34} + x_{35} = 1 \quad (3-65)$$

(2) 变量数

$N_v = 10$，其中 3 个物质流速率，6个摩尔分数变量和 1 个参数。

(3) 设计或决定变量

$N_d = N_v - N_c = 10 - 6 = 4$。其中 N_c 为 6 个摩尔分数变量、F_2 和 α 为便于设计变量，在大气环境中的空气组成是一定的，即 $x_{22} = 0.21$，$x_{25} = 0.79$。

(4) 方程的解

从式(3-60)可直接获得

$$F_2 = \alpha F_1$$

这样余下 5 个方程式(3-61)至(3-65) 和 5 个未知数（F_3，x_{32}，x_{33}，x_{34}，x_{35}）。这些方程是非线性方程，加以简单代换，使其线性化。即取

$$n_{ij} = F_ix_{ij}$$

式中：n_{ij} 为成分 j 的物质流 i 的摩尔流流速。

这样，式(3-61)至(3-65)变为：

$$n_{33} = 3F_1$$

$$2n_{34} = 8F_1$$

$$2n_{32} + 2n_{33} + 2n_{34} = 2\alpha F_1x_{22}$$

$$n_{35} = \alpha F_1x_{25}$$

上列各式中 n_{ij} 可直接算出。于是，利用方程(3-65)可得：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\sum_{j=1}^{N} n_{ij} = \Sigma F_i x_{ij} = F_i \Sigma x_{ij} = F_i$$

$$F_3 = n_{32} + n_{33} + n_{34} + n_{35} = (2+\alpha)F_1$$

$$x_{32} = \frac{n_{32}}{F_3} = \frac{\alpha x_{22} - 5}{2+\alpha}$$

$$x_{33} = \frac{n_{33}}{F_3} = 2\frac{3}{2+\alpha}$$

$$x_{34} = \frac{n_{34}}{F_3} = 2\frac{4}{2+\alpha}$$

$$x_{35} = \frac{n_{35}}{F_3} = \frac{\alpha x_{25}}{2+\alpha}$$

从上列各式可以看出，因为 x_{32}不可能为负，

$$\alpha \geqslant \frac{5}{x_{22}}.$$

空气-燃料比等于或大于 5/0.21 = 23.8，其解才有效。丙烷能完全燃烧时，α 最小值相当 5 个分子氧和一个分子丙烷的化学计量比。

例如 $F_1 = 0.4536$kg·mol/h和 $\alpha = 28$，其解列在表3-4中。

表3-4　当 $F_1 = 0.4536$kg·mol/h 和$\alpha = 28$时，丙烷燃烧炉排出物的摩尔分数

物质流编号	F_i/(kg·mol·h^{-1})	摩尔分数				
		C_3H_8	O_2	CO_2	H_2O	N_2
1	0.4536	1	0	0	0	0
2	12.7008	0	0.21	0	0	0.79
3	13.6080	0	0.0293	0.1000	0.1333	0.7374

表中结果是否正确，可按下列方法验证。当燃烧过程趋于稳定时，进出物质流速率应相等。设 F_i'为物质流速率，其单位为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

kg/h。即 $F_1' + F_2' = F_3'$

也即 $$F_1\overline{M}_1 + F_2\overline{M}_2 = F_3\overline{M}_3$$

其中 $\overline{M}_i$ 为 i 物质流的物质平均分子质量，将表3-4中数值代入上式：

$$(0.4536)(44.10) + (12.7008)(28.85) = (13.6080)(28.40)$$

等号两边数值相等，为386.4672。

2. 可逆反应

可逆反应形成物生成量受化学平衡常数值（k）的限制，须将非线性引入物质平衡方程中。例如氨氧化为二氧化氮，包含两个反应：

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

反应过程如图3-19所示。

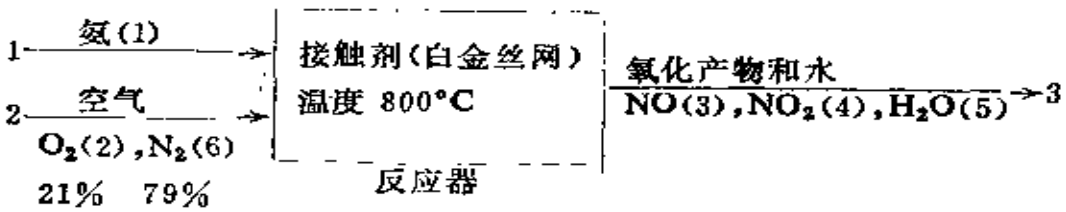


图3-19 氨氧化为二氧化氮过程示意

该反应的氧化产物的物质流流速和组成的计算如下：

(1) 方程和约束条件

①装置约束条件

因为第一反应为不可逆反应，如果供氧量和氨量的摩尔比超过5/4，平衡时氨会完全消耗，即

$$x_{31} = 0$$

二次反应的平衡常数 k' 为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$k' = kp = \frac{x_{34}^2}{x_{33}^2 x_{32}} \qquad (p \text{ 以大气压计}) \tag{3-66}$$

为了计算方便，引入一参数，即空气与氮比(α)，即

$$\alpha = \frac{F_2}{F_1} \tag{3-67}$$

②物质平衡方程

A．反应化学种

按式(3-58)

元素N：$F_1 = F_3x_{33} + F_3x_{34}$ (3-68)

O：$2F_2x_{22} = 2F_3x_{32} + F_3x_{33} + 2F_3x_{34} + F_3x_{35}$ (3-69)

H：$3F_1 = 2F_3x_{35}$ (3-70)

B．惰性化学种

N_2：$F_2x_{26} = F_3x_{36}$ (3-71)

C．摩尔分数约束条件

$$x_{32} + x_{33} + x_{34} + x_{35} + x_{36} = 1 \tag{3-72}$$

(2) 变量数

变量数 $N_v = 12$，其中 3 个物质流速率，7 个摩尔分数变量，2 个参数。

(3) 设计或决定变量

$$N_d = N_v - N_c = 12 - 7 = 5$$

F_1，α，和 k'为选定的变量，如设计变量。$x_{22} = 0.21$，$x_{26} = 0.79$，是大气环境固有的。

(4) 方程的解

由式(3-67)可知

$$F_2 = \alpha F_1$$

这样，6 个方程包含 6 个未知数（F_3，x_{32}，x_{33}，x_{34}，x_{35}，x_{36}）。其中方程(3-66)是一个非线性方程，经过代换，不能线性化，利用方程(3-70)和(3-71)对 x_{35}和 x_{36}分别加以代换，6 个方

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

程可简化为下列 4 个方程：

$$k' = \frac{x_{34}^2}{x_{33}^2 x_{32}}$$

$$F_1 = F_3(x_{33} + x_{34})$$

$$C_1 = F_2(2x_{32} + x_{33} + 2x_{34})$$

$$x_{32} + x_{33} + x_{34} + \frac{C_3}{F_3} = 1$$

其中

$$C_1 = 2F_2x_{22} - \frac{3F_1}{2}$$

$$C_2 = \frac{3F_1}{2} + F_2x_{26}$$

利用优先排序技术（Precedence-ordering techniques）将上列 4 个方程转变为一个方程，其中含 x_{33} 的立方。优先排序技术将在下面详细介绍。即

$$k' = \frac{(C_3x_{33} + C_4)^2}{x_{33}^2(C_5 + C_6x_{33})}$$

其中

$$C_3 = -\frac{5F_1 + 4F_2}{3F_1 + 4F_2}$$

$$C_4 = \frac{4F_1}{3F_1 + 4F_2}$$

$$C_5 = \frac{-7F_1 + 4F_2x_{22}}{3F_1 + 4F_2}$$

$$C_6 = \frac{5F_1 + 2F_2x_{26}}{3F_1 + 4F_2}$$

其余未知量可按下列各式计算：

$$x_{34} = C_3x_{33} + C_4$$

$$x_{32} = C_6x_{33} + C_5$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$F_3 = \frac{F_1}{x_{33} + x_{34}}$$

$$x_{35} = \frac{3F_1}{2F_3}$$

$$x_{36} = \frac{F_2 x_{26}}{F_3}$$

如设计变量值

$$F_1 = 4.536\text{kg}\cdot\text{mol/h}$$

$$\alpha = 10$$

$$k' = 0.75$$

其他变量解列在表3-5中。

表3-5 氨氧化过程中化学计量计算结果

物质流编号 (i)	F_i/(kg·mol·h^{-1})	摩尔分数					
		NH_3	O_2	NO	NO_2	H_2O	N_2
1	4.536	1	0	0	0	0	0
2	45.36	0	0.21	0	0	0	0.79
3	50.62	0	0.0680	0.0731	0.0165	0.1344	0.7080

3. 不平衡反应

如果反应剂需要反应的时间比在反应器中残留时间短，平衡常数可为反应形成量提供上限，不会比实际生成量高多少。

如果反应速率慢，即反应需要的时间比在反应器中残留时间长，生成量决定于反应速率。由于速率限制反应，产物生成量比按平衡常数（k）计算出的量小得多。因此，需引入新的参数——反应转变率（degree of conversion)(γ)，即反应物之一转变的分数。设反应物质为化合物 j，化合物 j 从物质流 1 进入反应器中的分子流速率以 F_1x_{1j} 表示，由反应器排出的分子流速率以 F_2x_{2j}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表示，则转变率(γ_j)为

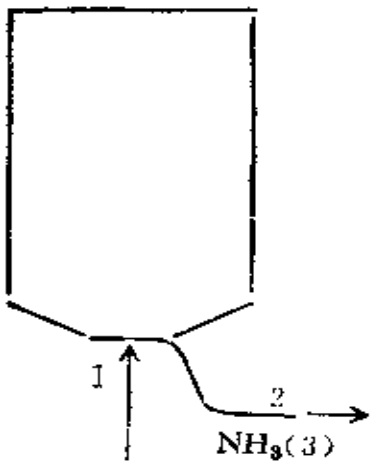
$$\gamma_j = \frac{F_1 x_{1j} - F_2 x_{2j}}{F_1 x_{1j}} \qquad (3\text{-}73)$$

如果 $\gamma_j = 0$，表示反应物 j 未起反应；如果 $\gamma_j = 1$，表示反应物 j 在化学反应中全部消耗。当在输入物质流中两种反应物的分子比等于化学计量数的比(ν)，两种反应物的转变率相同。如果存在的各种反应剂量不是按化学计量比例，则它们的转变率会有差异。

例如氮和氢合成氨的反应：

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

其流程图如图3-20所示。



反应物：$N_2(1)$，$H_2(2)$

惰性气体：$Ar(4)$，$CH_4(5)$

回流氨：NH_3

图3-20　氨形成的流程

(1) 氨平衡形成量

①方程和约束条件

A．装置约束条件

假定压力不太高，平衡常数 k 为

$$k = p^{-2} \cdot \frac{x_{23}^2}{x_{21} x_{22}^3}$$

式中：p以大气压计。

在固定压力下，

$$\frac{k}{p^{-2}} = k' = \frac{x_{23}^2}{x_{21} x_{22}^3} \qquad (3\text{-}74)$$

反应物的化学计量比值的约束条件为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\frac{x_{12}}{x_{11}} = 3 \tag{3-75}$$

B．摩尔分数的约束条件

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} = 1 \tag{3-76}$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1 \tag{3-77}$$

C．物质平衡方程

(a) 反应化学种

元素N：$2F_1x_{11} + F_1x_{13} = 2F_2x_{21} + F_2x_{23}$ (3-78)

H：$2F_1x_{12} + 3F_1x_{13} = 2F_2x_{22} + 3F_2x_{23}$ (3-79)

(b) 惰性化学种

Ar：$F_1x_{14} = F_2x_{24}$ (3-80)

CH_4：$F_1x_{15} = F_2x_{25}$ (3-81)

②变量数目

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p = 2(5 + 1) + 1 = 13$$

其中 N_v 为变量数，N_s 为物质流的数目，N_p 为装置参数数目。k'为参数。

③设计或决定变量

$$N_d = N_v - N_e = 13 - 8 = 5$$

此组变量选定为 F_1，x_{11}，x_{14}，x_{15} 和 k'，其中 N_d 为设计变量数，N_e为方程数。

④方程的解

由式(3-75)、(3-78)和(3-77)，得

$$x_{22} = 3x_{21} \tag{3-82}$$

如果参加反应剂量是按化学计量比例，则在产物物质流中未利用的反应剂量也会是成化学计量比例。x_{12} 和 x_{13} 可分别直接由式(3-75)和(3-76)求出。将式(3-82)代入式(3-79)中，并将式(3-74)与式(3-82)结合，则得

$$x_{23} = x_{21}^2\sqrt{27k'} \tag{3-83}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

将式(3-78)和式(3-80)结合，则

$$x_{24}=x_{14}\frac{(2x_{21}+x_{23})}{(2x_{11}+x_{13})} \tag{3-84}$$

将式(3-78)与式(3-81)结合，则得

$$x_{25}=x_{15}\frac{(2x_{21}+x_{23})}{(2x_{11}+x_{13})} \tag{3-85}$$

将式(3-82)、(3-84)和(3-85)代入式(3-77)中，得

$$4x_{21}+x_{23}+\frac{(x_{14}+x_{15})}{(2x_{11}+x_{13})}(2x_{21}+x_{23})=1 \tag{3-86}$$

如果$F_1=45.36\text{kg}\cdot\text{mol/h}$，$x_{11}=0.230$，$x_{14}=0.008$，$x_{15}=0.018$，$k'=0.25$。上列各方程的解列在表3-6中。

表3-6　氢与氮合成氨的平衡形成量

物质流编号(i)	F_i /kg·mol·h^{-1}	摩尔分数				
		N_2	H_2	NH_3	Ar	CH_4
1	45.36	0.230	0.690	0.054	0.008	0.018
2	42.75	0.2135	0.6405	0.1184	0.0085	0.0191

从表3-6可求出氮进入反应器和由反应器排出物质流速率：

进入速率 $=45.36\times0.230=10.43\text{kg}\cdot\text{mol/h}$

排出速率 $=42.75\times0.2135=9.13\text{kg}\cdot\text{mol/h}$

$$\text{平衡转变率}=\frac{\text{反应数量}}{\text{进入反应器量}}=\frac{10.43-9.13}{10.43}$$

$$=0.125=12.5\%$$

因为氮和氢按化学计量比进入反应器，氢的平衡转变率亦为12.5%。

(2) 实际转变率

除方程(3-74)外，①,②,③计算步骤与氮平衡形成量相同。氮转变为氨的实际转变率(r)为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\gamma = \frac{F_1 x_{11} - F_2 x_{21}}{F_1 x_{11}} \qquad (3\text{-}87)$$

即 $F_2 x_{21} = (1-\gamma) F_1 x_{11}$

亦即装备参数 k' 以 γ 代换。按氨平衡形成量计算方法，获得下列6个方程，包含6个未知量（$F_2, x_{21}, x_{22}, x_{23}, x_{24}, x_{25}$）。即为

$$F_2 x_{21} = (1-\gamma) F_1 x_{11}$$

$$2F_2 x_{21} + F_2 x_{23} = 2F_1 x_{11} + F_1 x_{13}$$

$$F_2 x_{24} = F_1 x_{14}$$

$$F_2 x_{25} = F_1 x_{15}$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1$$

$$x_{22} = 3x_{21}$$

根据简单代换方法将其中非线性方程线性化，以 n_{ij} 代换 $F_i x_{ij}$，n_{ij} 为物质流 i 中 j 成分的摩尔流速率。即

$$n_{21} = (1-\gamma) F_1 x_{11}$$

$$2n_{21} + n_{23} = F_1 (2x_{11} + x_{13})$$

$$n_{24} = F_1 x_{14}$$

$$n_{25} = F_1 x_{15}$$

上列线性方程，可直接求出 n_{ij}：

$$n_{22} = 3n_{21}$$

$$F_2 = n_{21} + n_{22} + n_{23} + n_{24} + n_{25}$$

$$x_{21} = \frac{n_{21}}{F_2}, \qquad x_{22} = \frac{n_{22}}{F_2} \text{ 等}$$

如果 $F_1 = 45.36\,\text{kg·mol/h}$，$x_{11} = 0.23$，$x_{14} = 0.008$，$x_{15} = 0.018$，$\gamma = 0.10$，则其他未知量的解列在表3-7中。

4. 物质平衡的直观计算法

当转变率为已知，不需要系统分析，可用直观法进行物质平衡计算。例如石油提炼，使丁烷转变为汽油，其中一个反应为正

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表3-7　　氢转化为氨的实际形成量

物质流编号 i	F_i/kg·mol·h^{-1}	摩尔分数				
		N_2	H_2	NH_3	Ar	CH_4
1	45.36	0.230	0.690	0.054	0.008	0.018
2	43.27	0.2170	0.6509	0.1048	0.0084	0.0189

丁烷脱氢转变为丁烯：

$$n\text{-}C_4H_{10} \xrightarrow[\text{催化剂}]{537.8℃\ (1000F)\ Cr_2O_3/Al_2O_3} C_4H_8 + H_2$$

在此反应中，大约有30%正丁烷转变为丁烯。

当有HF催化剂时，发生烷基化作用（alkylation），在低温下，异丁烷和丁烯合成汽油：

$$i\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \xrightarrow{HF催化剂} C_8H_{18}$$

异丁烷　丁烯　　异辛烷

异辛烷即为2,2,4-三甲基戊烷，为了避免丁烯聚合，使异丁烷和丁烯摩尔比为10比1，这样丁烯在烷基化过程中可以完全消耗。

例：每小时有453.6kg正丁烷（包括回流）进入脱氢反应器中，问丁烯和氢的物质流速率是多少？在脱氢反应器中形成全部丁烯转入烷基化反应器中，汽油生成速率又是多少？

解：各种化合物的相对分子质量：H_2为2.02，C_4H_{10}为58.12，C_4H_8为56.10，C_8H_{18}为114.22。

$$\text{正丁烷物质流速率} = \frac{453.6}{58.12} = 78.01\ (\text{kg·mol/h})$$

由于正丁烷30%发生脱氢作用，

$$\text{丁烯物质流速率} = H_2\text{的物质流速率} = (0.3)(78.01)$$
$$= 23.4(\text{kg·mol/h})$$
$$H_2\text{ 生成速率} = (23.4)(2.02) = 47.2(\text{kg/h})$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

丁烯生成速率 = (23.4)(56.10) = 1317.0(kg/h)

因为全部丁烯转化为异辛烷，

汽油生成速率 = (23.4)(114.22) = 2673.0(kg/h)

5. 连续搅拌反应器的物质平衡

化学反应速率决定于催化剂的活性、反应物通过反应器的速度、反应器大小和特点、温度、压力和其他影响因素。上述各例反应器中温度和浓度有空间差异，因而物质反应是相当复杂的。

在连续搅拌反应器中，如图3-21所示，物质浓度分布是均一的，因此产物物质流的浓度会与连续搅拌反应器内的保持液体浓度相同。

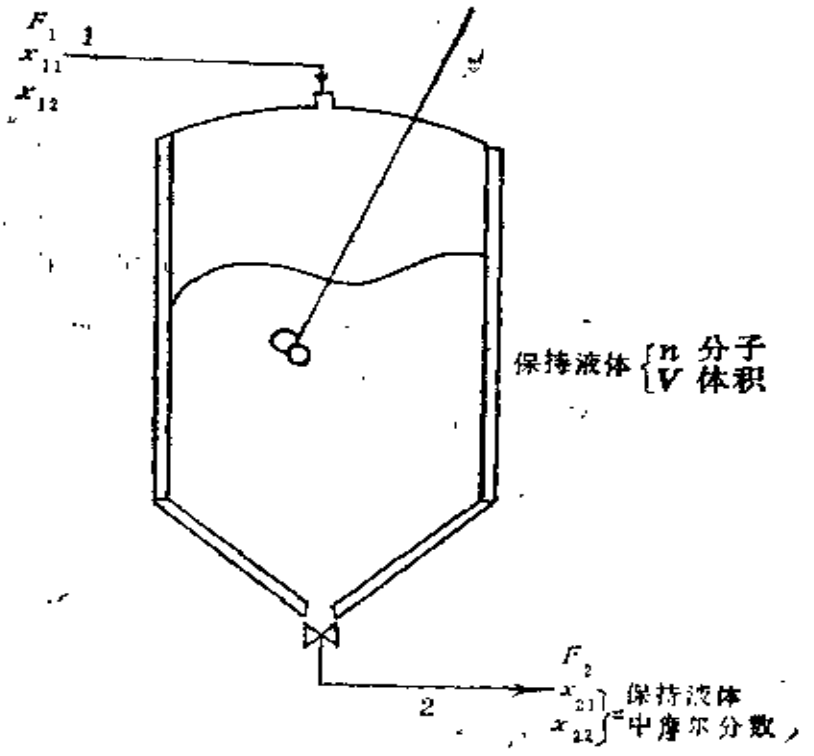


图3-21 连续搅拌反应器图示

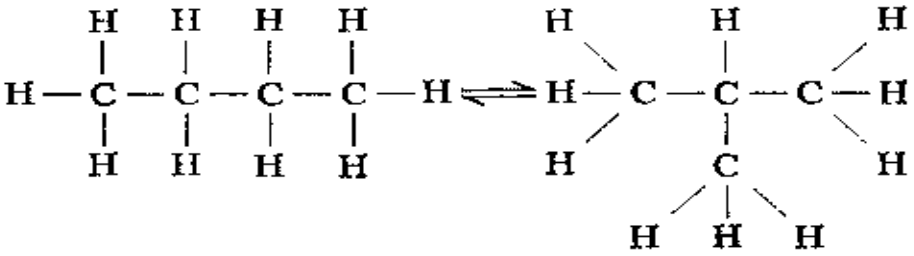
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例如正丁烷异构化化学反应

$$n\text{-}C_4H_{10} \underset{k'_r}{\overset{k_r}{\rightleftharpoons}} i\text{-}C_4H_{10} \qquad (3\text{-}88)$$

代表符号 C_2 C_1

它们的原子数目相等，但结构不同，即



正丁烷 异丁烷

上述两种反应（正反应和逆反应）在连续搅拌反应器中均存在。单一分子反应的速率（单位体积）将直接与反应物浓度（n_2/V）成比例关系。就正反应而言，

$$r'_f \quad \left[\frac{n_2}{V}\right] \qquad (3\text{-}89)$$

式中：n_2为正丁烷在体积V的连续搅拌反应器中的物质的量；r'_f为连续搅拌反应器中保持液体内正反应单位体积反应速率（单位体积单位时间的物质的量）；k_r为正反应的速率常数，是温度的强函数，与浓度无关。同样对逆反应，

$$r'_r = k'_r \left[\frac{n_1}{V}\right] \qquad (3\text{-}90)$$

式中：n_1为在连续搅拌反应器中形成的异丁烷物质的量；r'_r为连续搅拌反应器中保持液体内逆反应单位体积反应速率。

异丁烷形成的净速率r'_n为正反应和逆反应的速率差，即为

$$r'_n = r'_f - r'_r = k_r\left(\frac{n_2}{V}\right) - k'_r\left(\frac{n_1}{V}\right) \qquad (3\text{-}91)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

由于连续搅拌反应器内浓度等于产物物质流(2)内的浓度，即

$$r'_2 = \frac{n}{V}[k_r x_{22} - k'_r x_{21}] \qquad (3\text{-}92)$$

式中：n 为连续搅拌反应器内保持液体物质的总量。

在这种反应器内不会处于平衡状态进行反应。因为正反应和逆反应完全平衡，产物净速率将等于零，即

$$r'_2 = 0 \qquad (3\text{-}93)$$

将式(3-92)代入式(3-93)中，则得

$$\frac{k_r}{k'_r} = \frac{x_{21}}{x_{22}} \qquad (3\text{-}94)$$

假定由一种理想液体溶液形成异构体，式(3-88)反应的化学平衡常数为 k，即

$$k = \frac{x_{21}}{x_{22}} \qquad (3\text{-}95)$$

比较式(3-94)和(3-95)，可证明

$$k = \frac{k_r}{k'_r} \qquad (3\text{-}96)$$

不管式(3-93)至(3-96)由反应平衡来推导，k_r、k'_r和 k 这些量是常数，因此，式(3-96)是平衡常数和速率常数之间相关通式。不论在连续搅拌反应器可否产生平衡形成量，式(3-96)都是有效的。将由式(3-96)求出k'_r代入式(3-92)中，并利用$x_{22} = 1 - x_{21}$的约束条件，

$$r'_2 = \left(\frac{nk_r}{V}\right)\left[1 - \left(1 + \frac{1}{k}\right)x_{21}\right] \qquad (3\text{-}97)$$

根据式(3-56)，依

$$r = F_2 x_{21} - F_1 x_{11} \qquad (3\text{-}98)$$

可求出异丁烷生成速率。其中 r 为化学反应速率。由于

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$r' = \frac{r}{V} \tag{3-99}$$

将式(3-97)至(3-99)结合，则得

$$nk_r\left[1-\left(1+\frac{1}{k}\right)x_{21}\right] = F_2x_{21} - F_1x_{11} \tag{3-100}$$

由于反应是异构化反应，输入和输出物质流的物质的量是一样的，并且

$$F_1 = F_2 \tag{3-101}$$

将式(3-101)代入式(3-100)中，并求x_{21}解为

$$x_{21} = \frac{1+(F_1x_{11}/nk_r)}{1+(1/k)+(F_1/nk_r)} \tag{3-102}$$

这反映在连续搅拌反应器中进行异构化反应的式(3-102)含有 k 和 nk_r。其中 n 为连续搅拌反应器内保持液体的物质的量，直接与反应器大小成比例关系。

如果平衡常数很小（$k \ll 1$），$x_{21}=0$，即没有产品。如果平衡常数很大，反应是不可逆的，并在 $k \to \infty$ 极限下，则

$$x_{21} = \frac{x_{11}+(nk_r/F_1)}{1+(nk_r/F_1)} \tag{3-103}$$

如果输入物质流中没有产物，即$x_{11}=0$，则

$$x_{21} = \frac{1}{1+(F_1/nk_r)} \tag{3-104}$$

可见，如为不可逆反应，产物（x_{21}）的摩尔分数随着输入物质流速率(F_1)增加而减少，并随着速率常数(k_r)值增大而增大。

如果是可逆反应（$k \simeq 1$），产物(x_{21})的摩尔分数不可能超过平衡值。

设输入物质流中产物(x_{11})为零，从式(3-102)可得

$$x_{21} = \frac{1}{1+(1/k)+(F_1/nk_r)} \tag{3-105}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

按表(3-3)中所列的限制条件：

① 不可逆反应（ $k \gg 1$ ），式(3-105)变为

$$x_{21} = \frac{1}{1 + (F_1/nk_1)}$$

② 反应迅速（ $k_1 \gg F_1/n$ ）时，式(3-105)变为：

$$x_{21} = \frac{1}{1 + (1/k)} = k\frac{k}{+1} \qquad (3\text{-}106)$$

从上式可见反应迅速时，产物生成量由平衡常数决定。

③ 迅速的不可逆反应（ $k_1 \gg F_1/n, k \gg 1$ ），式(3-105)变为：

$$x_{21} = 1 \qquad (3\text{-}107)$$

即所有反应剂转变为产物。

例如纯正丁烷在 121.1°C(250°F)、气压为 50.6623×10^5Pa 时，利用催化剂使它转变为异丁烷。在此条件下正丁烷和异丁烷均为液体。反应在连续搅拌反应器内进行。试将异丁烷生成速率作为输入物质流速率的函数，求异丁烷生成速率。

(1) 方程和约束条件

① 装置约束条件。从式(3-56)可知反应速率为

$$r = F_2 x_{21} - F_1 x_{11}$$

从式(3-92)可知单一分子反应的反应动力学，

$$r = n[k_1 x_{22} - k_1' x_{21}]$$

将上列两个方程加以合并，得

$$F_2 x_{21} - F_1 x_{11} = n[k_1 x_{22} - k_1' x_{21}] \qquad (3\text{-}108)$$

式(3-108)表示反应器中反应的运行状态。此外，正反应和逆反应的速率常数和平衡常数之间有如下关系：

$$\frac{k_1}{k_1'} = k \qquad (3\text{-}109)$$

② 摩尔分数的约束条件：

$$x_{11} + x_{12} = 1 \qquad (3\text{-}110)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$x_{21}+x_{22}=1 \tag{3-111}$$

③ 物质平衡方程。只有一个独立物质平衡方程，碳原子的平衡：

$$4F_1x_{11}+4F_1x_{12}=4F_2x_{21}+4F_2x_{22} \tag{3-112}$$

(2) 变量数

$$N_v=N_s(N_c+1)+N_p=2(2+1)+4=10$$

N_p装置参数为k_r、k_r'、n和k。

(3) 设计或决定变量

$$N_d=N_v-N_e=10-5=5$$

F_1、x_{11}、k_r、n和k选定为设计变量。

(4) 方程的解

由于$F_1=F_2$

与上列各式结合

$$x_{21}=\frac{1+(F_1x_{11}/nk_r)}{1+(1/k)+(F_1/nk_r)}$$

如设计变量选用：

$x_{11}=0$，$k=1.17$(平衡常数)，$k_r=7.2\times10^{-4}s^{-1}$（正反应速率常数），$n=8.85kg\cdot mol$，为连续搅拌反应器中保持量，$0<F_1<\infty$（视问题状态而定）。当$x_{11}=0$，产物物质流速率为

$$n_{21}=F_2x_{21}-F_1x_{21}=\frac{F_1}{1+(1/k)+(F_1/nk_r)} \tag{3-113}$$

按式(3-112)和(3-113)求出的x_{21}和F_2x_{21}值，点成图3-22。

从图3-22可以看出，当正丁烷物质流输入速率近于零时，异丁烷产物摩尔分数最大。在式(3-106)中已给出x_{21}的极限值是平衡值，当输入物质流速率(F_1)增大时，产物物质流速率亦随之增加，但产物的浓度愈来愈小。在输入物质流速率趋向无限大的极限下（即F_1很大时），在理论上，产物(x_{21})的摩尔分数会趋向

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

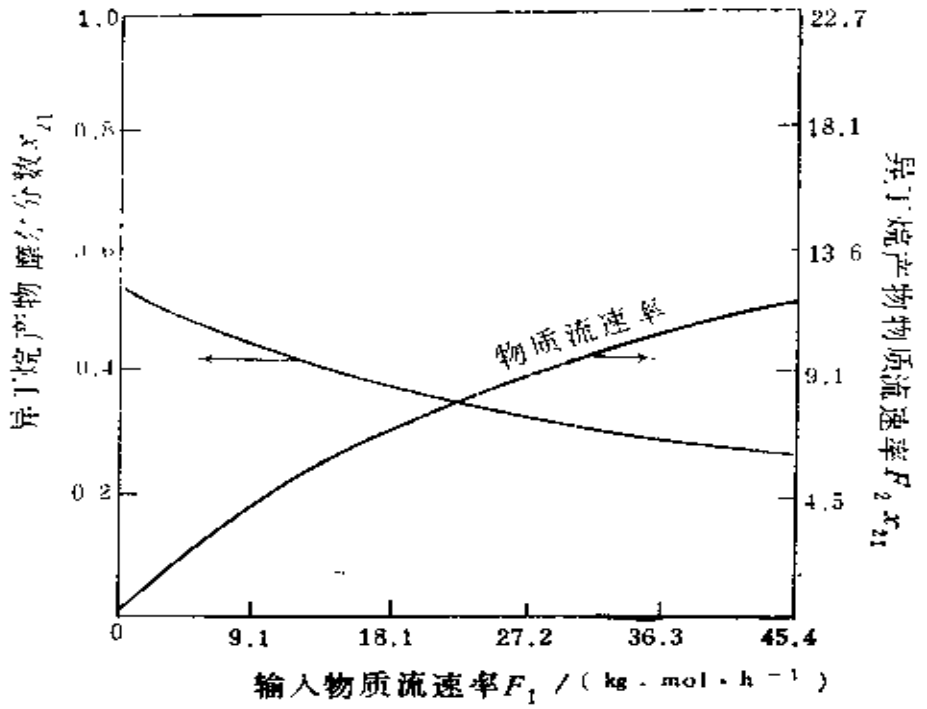


图3-22　连续搅拌反应器内正丁烷转为异丁烷的异构化过程中x_{21}和F_2x_{21}与F_1之间的函数关系

于零，但在无限大极限下，F_2x_{21}是有限值。即为

$$\lim_{F_1\to\infty}(F_2x_{21}) = \lim_{F_1\to\infty}\left[\frac{F_1}{1+(1/k)+(F_1/nk_r)}\right]$$

$$= nk_r$$

在此情况下，根据设计变量可求出产物物质流的最大速率：

$$nk_r = 8.85\text{kg}\cdot\text{mol}\times 7.2\times 10^{-4}\text{s}^{-1}\left[\frac{3600\ \text{s}}{\text{h}}\right]$$

$$= 22.94\text{kg}\cdot\text{mol/h}$$

6．操作单元系统的物质平衡

从事环境科学研究的工作者常面对整个工厂。一个工厂由许多车间组成，每一车间有一定工种。例如一个化工厂，进行的化

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

学过程包括系列基本单元：反应器、吸收器、蒸馏塔、结晶器、电解槽和许多其他装置等。完成一定的化学操作，称为单元操作(unit operation)。以上各节提出的物质平衡化学计量算法是对单元操作而言。如果将一个化工厂的各单元联系起来，会发现每单元物质流状况，不只是各单元间有相互影响，而且影响着工厂整个化学流程。因此，对工厂整个化学过程进行物质平衡计算，须将各个操作单元联系起来计算。

(1) 循环流

一次化学过程的流程很少是由进料到产品的一次单程。常是副产品和剩余的反应物再循环到进料物质流中，或至中间过程物质流中。在化学过程中循环流引起反馈，反馈的结果，最后的操作单元状况就会影响到以前各操作单元。

化学工业需要使物质流循环运行，可充分使用未反应的剩余反应物和副产品，也可避免这些物质排入环境中引起污染。以上述的正丁烷异构化为例，有无循环流其结果是大不相同的。

①无循环流的正丁烷异构化

正丁烷在催化反应器中转变为异丁烷，其异构化过程如图3-23所示。转化为异丁烷是不完全的，经过蒸馏将从反应器中来的物质（物质流2）分离为异丁烷（物质流3）和未反应的正丁烷（物质流4）。由于异丁烷比正丁烷更易挥发，通过蒸馏便可将它们分离开来。

下面介绍计算这个流程中的各个过程物质流速率和摩尔分数的方法。异丁烷和正丁烷编号分别为1和2。

A. 方程和约束条件

(a) 物质平衡方程和装置约束条件

ⓐ 反应器

从上面介绍连续搅拌反应器正丁烷异构化过程计算中，已知

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

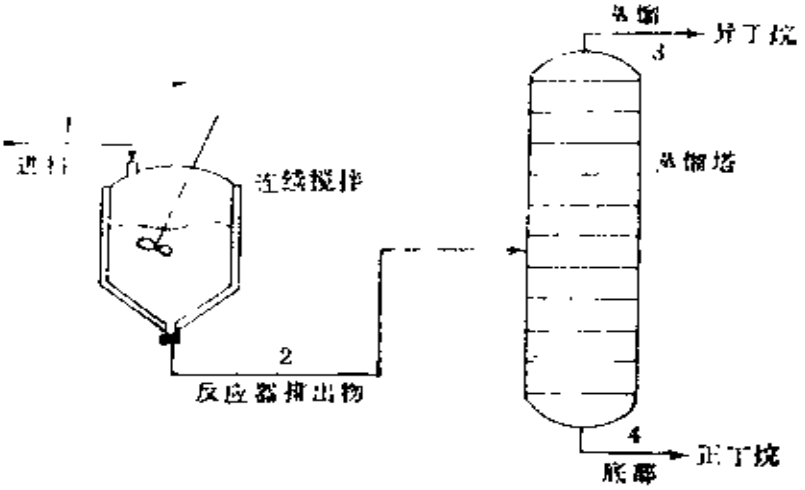


图3-23　正丁烷异构化过程

$$x_{21}=\frac{1+(F_1x_{11}/nk_r)}{1+(1/k)+(F_1/nkr)} \tag{3-102}$$

碳原子平衡为

$$4F_1(x_{11}+x_{12})=4F_2(x_{21}+x_{22}) \tag{3-112}$$

⑥ 蒸馏塔

$$F_2x_{21}=F_3x_{31}+F_4x_{41} \tag{3-114}$$

$$F_2x_{22}=F_3x_{32}+F_4x_{42} \tag{3-115}$$

(b) 摩尔分数的约束条件

$$x_{11}+x_{12}=1 \tag{3-110}$$

$$x_{21}+x_{22}=1 \tag{3-111}$$

$$x_{31}+x_{32}=1 \tag{3-116}$$

$$x_{41}+x_{42}=1 \tag{3-117}$$

B. 变量数

$$N_v=N_s(N_c+1)+N_p=4(2+1)+2=14$$

C. 计设或决定变量

$$N_d=N_v-N_e=14-8=6$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

设计变量为nk_r、k,F_1、x_{11}、x_{31}、x_{41}。

D. 方程的解

从方程(3-102)可求出x_{21}。由于是单一分子反应，供料和产物的物质流速率相等，即

$$F_2 = F_1$$

由方程(3-110)、(3-111)、(3-116)、(3-117)可直接求出x_{12}、x_{22}、x_{32}和x_{42}。这样，余下两个未知数的两个线性方程：

$$F_2x_{21} = F_3x_{31} + F_4x_{41}$$

$$F_2x_{22} = F_3x_{32} + F_4x_{42}$$

假设$F_1 = 45.36\text{kg·mol/h}$,$nk_r = 17.24\text{kg·mol/h}$，$k = 0.728$，$x_{11} = 0$，$x_{31} = 1$，$x_{41} = 0$。

其解的结果列在表3-8中。

表3-8 正丁烷经过异构化和蒸馏分离过程的物质流速率，正丁烷和异丁烷摩尔分数计算结果

物质流编号	物质流速率/(kg·mol·h^{-1})	摩尔分数	
		异丁烷	正丁烷
1	45.36	0	1
2	45.36	0.2	0.8
3	9.07	1	1
4	36.29	0	0

从上表可知，正丁烷只有20%转化为异丁烷，80%未反应的正丁烷会从塔底流出，应如何处理？是否如图3-23所示，搞系列同样异构化的小装置？这是不经济也是不现实的。通常采用图3-24所示，采用循环流装置。

②有循环流的正丁烷异构化

按图3-25所示的工艺流程进行物料变化状况计算。其步骤是：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

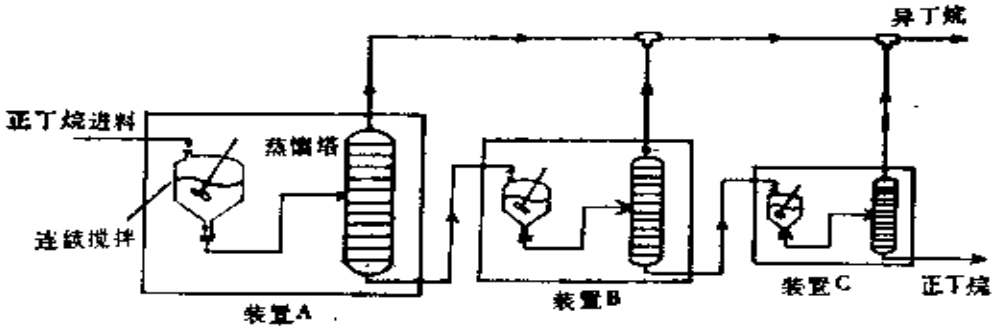


图3-24　系列正丁烷异构化装置

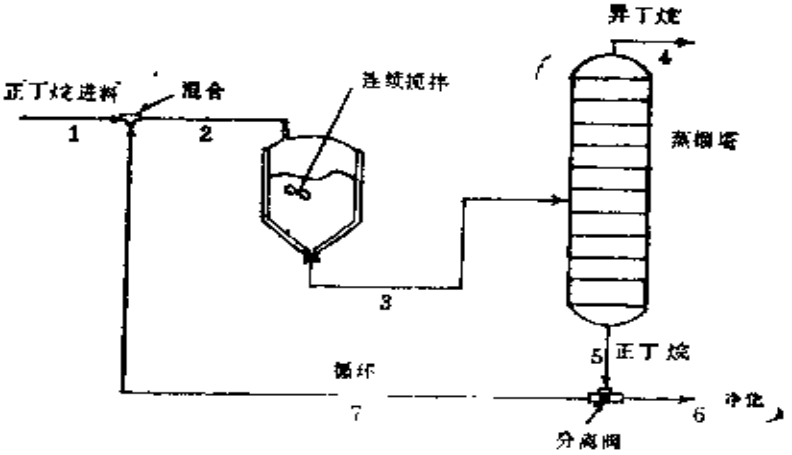


图3-25　有循环流的正丁烷异构化装置

A. 方程和约束条件

(a) 物质平衡方程和装置约束条件

② 反应器

$$x_{31} = \frac{1 + (F_2 x_{21}/nk_r)}{1 + (1/k) + (F_2/nk_r)} \tag{3-102}$$

或

$$\left.\begin{aligned} 4F_3(x_{31} + x_{32}) &= 4F_2(x_{21} + x_{22}) \\ F_2 &= F_3 \end{aligned}\right\} \tag{3-112}$$

⑥ 蒸塔馏

$$F_3 x_{31} = F_4 x_{41} + F_5 x_{51} \tag{3-118}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\left.\begin{aligned} F_3x_{32} &= F_4x_{42} + F_5x_{52} \\ F_3 &= F_4 + F_5 \end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}119)$$

或

ⓒ 分离

$$\alpha = F_7/F_5 \quad (3\text{-}120)$$

式中：α 为由蒸馏塔底回流至进料流中的物质的量。

$$x_{71} = x_{51} \quad (3\text{-}121)$$

$$x_{61} = x_{51} \quad (3\text{-}122)$$

$$F_6 = F_5 + F_7 \quad (3\text{-}123)$$

ⓓ 混合

$$F_7x_{71} + F_1x_{11} = F_2x_{21} \quad (3\text{-}124)$$

$$\left.\begin{aligned} F_7x_{72} + F_1x_{12} &= F_2x_{22} \\ F_7 + F_1 &= F_2 \end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}125)$$

或

(b) 摩尔分数的约束条件

$$x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3\text{-}110)$$

$$x_{21} + x_{22} = 1 \quad (3\text{-}111)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (3\text{-}116)$$

$$x_{41} + x_{42} = 1 \quad (3\text{-}117)$$

$$x_{51} + x_{52} = 1 \quad (3\text{-}126)$$

$$x_{61} + x_{62} = 1 \quad (3\text{-}127)$$

$$x_{71} + x_{72} = 1 \quad (3\text{-}128)$$

B. 变量数

$$N_u = N_s(N_s + 1) + N_p = 7(2 + 1) + 3 = 24$$

装置参数：α为分离器参数；nk_r和k为反应器的参数。

C. 设计或决定变量

$$N_d = N_u - N_e = 24 - 17 = 7$$

选定下列参数：F_1、x_{11}、x_{41}、x_{51}、α、nk_r和k_5。

D. 方程的解

分别以反应器、蒸馏塔和混合器的全部物质平衡方程代换方

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

程(3-129)、(3-130)和(3-131)，则得

$$F_2 = F_3 \qquad (3\text{-}129)$$

$$F_3 = F_4 + F_6 \qquad (3\text{-}130)$$

$$F_1 + F_7 = F_2 \qquad (3\text{-}131)$$

利用优先排位法可解上列方程，其目的在于说明循环流的效果。分析下列特例：

$$x_{11} = x_{51} = 0$$

$$x_{41} = 1$$

这样，进料物质流和蒸馏塔底部物质流中为纯正丁烷，蒸馏塔上流出的物质为异丁烷，并且

$$x_{12} = x_{41} = x_{52} = x_{62} = x_{72} = x_{22} = 1$$

和

$$x_{21} = 0$$

余下的方程可简化为

$$x_{31} = \frac{1}{1 + 1/k + F_1/nk_r}$$

$$F_2 = F_3 + F_7$$

$$F_4 = F_2 x_{31}$$

$$F_5 = F_2 - F_4$$

$$F_7 = \alpha F_5$$

$$F_6 = F_5 - F_7$$

上列为一组包含6个未知数(F_3、F_4、F_5、F_6、F_7和x_{31})的6个方程。将它们结合起来，可获得下式：

$$x_{31} = \frac{1}{1 + 1/k + [F_1/nk_r/(1 - \alpha - \alpha x_{31})]}$$

将上式重排，得

$$\alpha\left(1 + \frac{1}{k}\right)x_{31}^2 + \left[\left(1 + \frac{1}{k}\right)(1 - \alpha) + \frac{F_1}{nk_r} - \right]$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\times x_{31} - (1-\alpha) = 0$$

上式为平方方程，其解形式为

$$x_{31} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

其中：$a = \alpha\left(1 + \frac{1}{k}\right)$，

$$b = -\left[\left(1 + \frac{1}{k}\right)(1-\alpha) + \frac{F_1}{nk_r} - \alpha\right],$$

$$c = -(1-\alpha)。$$

按上式可求F_{31}。由于

$$F_2 = \frac{F_1}{(1 + \alpha + \alpha x_{31})}$$

F_{31}已知，F_2即可求出。由其他各式可求出F_4、F_5、F_6和F_7。

E．讨论

由于工艺流程采用循环装置，在物质平衡方程中引入了非线性。在平方方程中，对F_1、α、k和nk_r的容许值有一定限制条件，即

$$b^2 - 4ac \geqslant 0$$

这样才获得有物理意义的实解。在$\alpha = 1$，即全部进料进行循环的特例的情况下，平方方程降为线性方程

$$\left(1 + \frac{1}{k}\right)x^2_{31} + \left(\frac{F_1}{nk_r} - 1\right)x_{31} = 0$$

x_{31}的解为

$$x_{31} = \frac{1 - (F_1/nk_r)}{1 + 1/k}$$

该解表明进料速率F_1不能超过nk_r，因为$F_1 > nk_r$时，x_{31}为负，这样便没有异丁烷形成。

假设$nk_r = 17.24\text{kg·mol/h}$，$k = 0.728$，$\alpha = 1.0$，$F_1$为变量

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

[$0 \leqslant F_1 \leqslant nk$]。这样的假设是不实际的，其目的在于说明循环作用。利用上列方程，将反应器中产物（x_{31}）的摩尔分数和物质经过反应器的速率（$F_2 = F_3$）与进料速率（F_1）之间关系点绘成图3-26。

全循环意味着进料速率与产物生成速率相等，即 $F_1 = F_4$。从图3-26可以看出，当装置特别大，进料速率向最大值增加时，产物生成量亦会以同样速率增加，经过反应器速率（F_2）愈来愈大。经过反应器速率高，会消耗动能和热能多，亦即运行费用大，因为运行费用大致与 F_2 成正比关系。对一定装置来说，如果要生产速率增加1倍，则运行费用就会增加3倍。

（2）清除

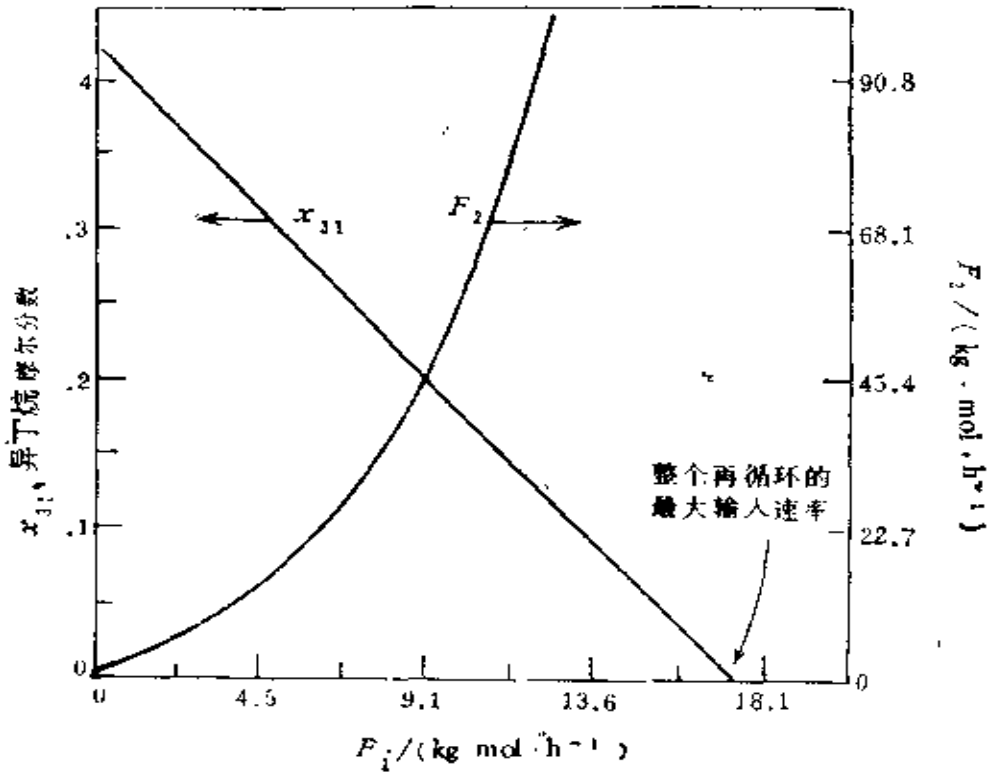


图3-26　全循环时产物（x_{31}）中异丁烷摩尔分数和经过反应器的物质流速率（F_2）与进料速率（F_1）之间关系

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

工艺流程中采用产物循环，在于充分利用未反应的原料。一般原料含少量杂质，杂质常形成污染物，在化学反应中还可能形成一些中间产物。污染物和中间产物可能影响企望的化学反应进程，也有时会与反应中物质作用，有潜在爆炸的危险，常需从反应中清除。

例如正丁烷常含有少量乙硫醇(C_2H_5SH)杂质，在异构化过程中形成污染物，需加以清除，如图3-25所示，从蒸馏器底部排出，还需设装置加以处理，否则会污染环境。清除效果如何？可通过化学计量方法获得数据。下面作具体介绍。

设异丁烷、正丁烷和乙硫醇的编号分别为1，2，3。

① 方程和约束条件

A．物质平衡方程和装置约束条件

(a) 反应器

假如进料中没有异丁烷，由反应器形成的异丁烷进入蒸馏塔的物质流中，异丁烷摩尔分数 x_{31} 为

$$x_{31}=\frac{1-x_{23}}{1+(1/k)+[F_2/(nk_1)]} \tag{3-132}$$

反应器中物质平衡方程为

$$\left.\begin{aligned}&4F_3(x_{31}+x_{32})=4F_2x_{22}\\&F_2=F_3\end{aligned}\right\} \tag{3-133}$$

或

$$F_2x_{23}=F_3x_{33} \tag{3-134}$$

(b) 蒸馏塔

$$F_3x_{31}=F_4x_{41} \tag{3-135}$$

$$F_3x_{32}=F_5x_{52} \tag{3-136}$$

$$F_3x_{33}=F_6x_{63} \tag{3-137}$$

(c) 分离器

设 β 为清除分数，即

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\beta = \frac{F}{F_6} \tag{3-138}$$

$$x_{72} = x_{32} \tag{3-139}$$

$$x_{62} = x_{52} \tag{3-140}$$

$$F_5 = F_6 + F_7 \tag{3-141}$$

(d) 混合器

$$F_1 x_{12} + x_7 x_{72} = F_2 x_{22} \tag{3-142}$$

$$F_1 x_{13} + F_7 x_{73} = F_2 x_{23} \tag{3-143}$$

或

$$F_2 = F_1 + F_7$$

B. 摩尔分数的约束条件

$$x_{12} + x_{13} = 1 \tag{3-144}$$

$$x_{22} + x_{23} = 1 \tag{3-145}$$

$$x_{31} + x_{32} + x_{33} = 1 \tag{3-146}$$

$$x_{52} + x_{53} = 1 \tag{3-147}$$

$$x_{62} + x_{63} = 1 \tag{3-148}$$

$$x_{72} + x_{73} = 1 \tag{3-149}$$

② 变量数

$N_v = 23$（其中摩尔分数13个，物质流速率 7 个和 3 个 参数）。反应器的设备参数为 nk_r 和 k，分离器的清除分数为 β。

③ 设计或决定参数

$N_d = N_v - N_e = 23 - 18 = 5$。

选用的变量和参数为 F_1、x_{13}、nk_r、k 和 β。

④ 方程的解

采用优先排序法，选用下列方程：

$$x_{12} = 1 - x_{13} \tag{3-150}$$

$$(1 - x_{33})\left[1 - \frac{1}{1 + (1/k) + (F_1 x_{13}/\beta n k_r x_{33})}\right] - \frac{1}{1-\beta} + \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)\left(\frac{x_{12} x_{33}}{x_{13}}\right) = 0 \tag{3-151}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$x_{52}=\frac{x_{13}-(x_{13}+x_{12}\beta)x_{33}}{x_{13}-\beta x_{33}} \tag{3-152}$$

$$F_2=\left(\frac{F_1x_{13}}{\beta}\right)\frac{1}{x_{33}} \tag{3-153}$$

$$F_5=\frac{F_2x_{33}}{(1-x_{52})} \tag{3-154}$$

$$F_3=F_2 \tag{3-133}$$

$$x_{31}=\frac{1-x_{33}}{1+(1/k)+(F_2/nk_r)} \tag{3-132}$$

$$x_{32}=1-x_{31}-x_{33} \tag{3-155}$$

$$F_7=(1-\beta)F_5 \tag{3-156}$$

$$x_{73}=1-x_{52} \tag{3-157}$$

$$x_{72}=x_{52} \tag{3-158}$$

$$x_{53}=1-x_{52} \tag{3-159}$$

$$x_{22}=1-x_{23} \tag{3-160}$$

$$F_6=\beta F_5 \tag{3-161}$$

$$x_{62}=x_{52} \tag{3-162}$$

$$x_{63}=1-x_{62} \tag{3-163}$$

$$F_4=F_3x_{31} \tag{3-164}$$

假设：$F_1=9.07\text{kg}\cdot\text{mol/h}$，$k=0.728$

$nk_r=17.24\text{kg}\cdot\text{mol/h}$，$x_{13}=0.005$

$0\leqslant\beta\leqslant0.02$

将上列数值代入方程中，求得反应器中乙硫醇的浓度和清除分数之间关系（图3-27）。

从图3-27可以看出，当清除分数减小时，流程内物质流环流中的乙硫醇含量急剧增加。反应器中乙硫醇的浓度也可能比进料中的高几个数量级。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

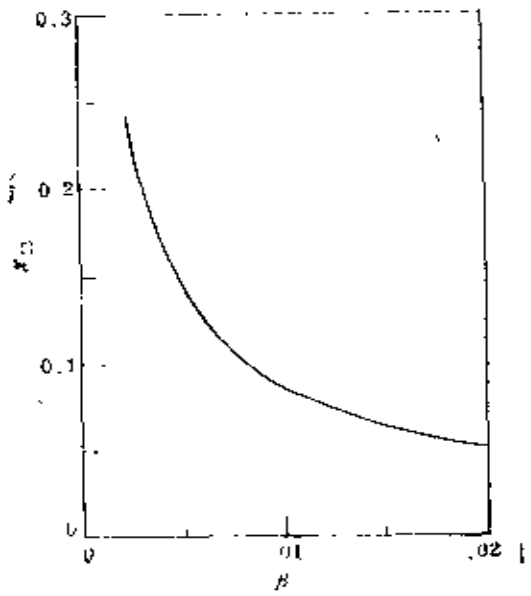


图3-27　反应器中乙硫醇摩尔分数（x_{33}）与清除分数(β)之间的关系(进料中 $x_{13}=0.005$)

（二）模式建造

查明污染源，就是要弄清一个企业或一个工业区排出污染物的种类和数量。解决这样的问题，须明了各种污染物是通过什么途径产生的，通过物料平衡，利用化学计算方法，计算污染物排放量。关于这个问题上面已有分析。

前已指出，一个企业由许多操作单元组成。它的整个化学过程是各操作单元发生的化学过程的复杂组合。在研究各单元之间相互作用和整个化学过程之前，必须研究操作单元的化学过程物质输入和输出及其量的变化。操作单元好比化学过程的构件，模拟全化学过程，须首先模拟操作单元。这是建模的基本思路。

分析各化学过程在于确定操作单元运行对全过程形成量、产品纯度、排出污染物量和成本等影响。往往须分析其弱点或短

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

点，便于操作单元的改进。

在建模过程中，须分析每个操作单元。一个单元模式实际是采用一种算法去建立物质平衡方程。在一定约束条件下，给设计变量以一定值，对该方程求解。该模式可认为是物料转变的转移函数（transfer function），将设计变量变为未知量的信息。当设计变量是进料流参数，经过模式的信息流和经过操作单元的物质流的方向是平行的。当设计变量是产物流参数，信息转移方向和物质转移方向是相反的。

各个操作单元模式建立后，将其联系为一个总模式，将各种化学过程进行总体分析，也就是将所有方程和变量同一化和选定设计变量。模块这样组合可视为一个解方程的程序，利用单元模式解系列子方程。

例如正丁烷异构化过程，当没有循环流时，其模式如图3-28所示。从图中可以看出，总模式由两个单元模式组成，即反应和蒸馏模式。其中反应模式包括8个变量和与该变量有关的4个方程，在变量中选取了4个：F_1、x_{11}、(nk_r)和k。此模式可单独处理。蒸馏模式包括9个变量和5个方程，其中选取4个变量（F_2、x_{21}、x_{31}和x_{41}）。此模式附属于反应模式，不能通过物质平衡单独加以处理。将两个单元模式结合起来，总模式包括6个变量［F_1、x_{11}、x_{31}、x_{41}、(nk_r)和k］。按变量状况编排计算程序。

如果将正丁烷异构化过程工艺流程中未反应的正丁烷回流，问题便复杂化，没有一个操作单元可以达到物质平衡。其模拟办法如图3-29所示。

在有循环流条件下，各操作单元相互影响，由于一个或多个设计变量为未知量，操作单元模式不便分别求解。简便办法是使操作单元模式包含最少的不明显隐式设计变量，而提供猜想值(guess values)。操作单元中这类未知设计变量称为剃除变量(tear

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

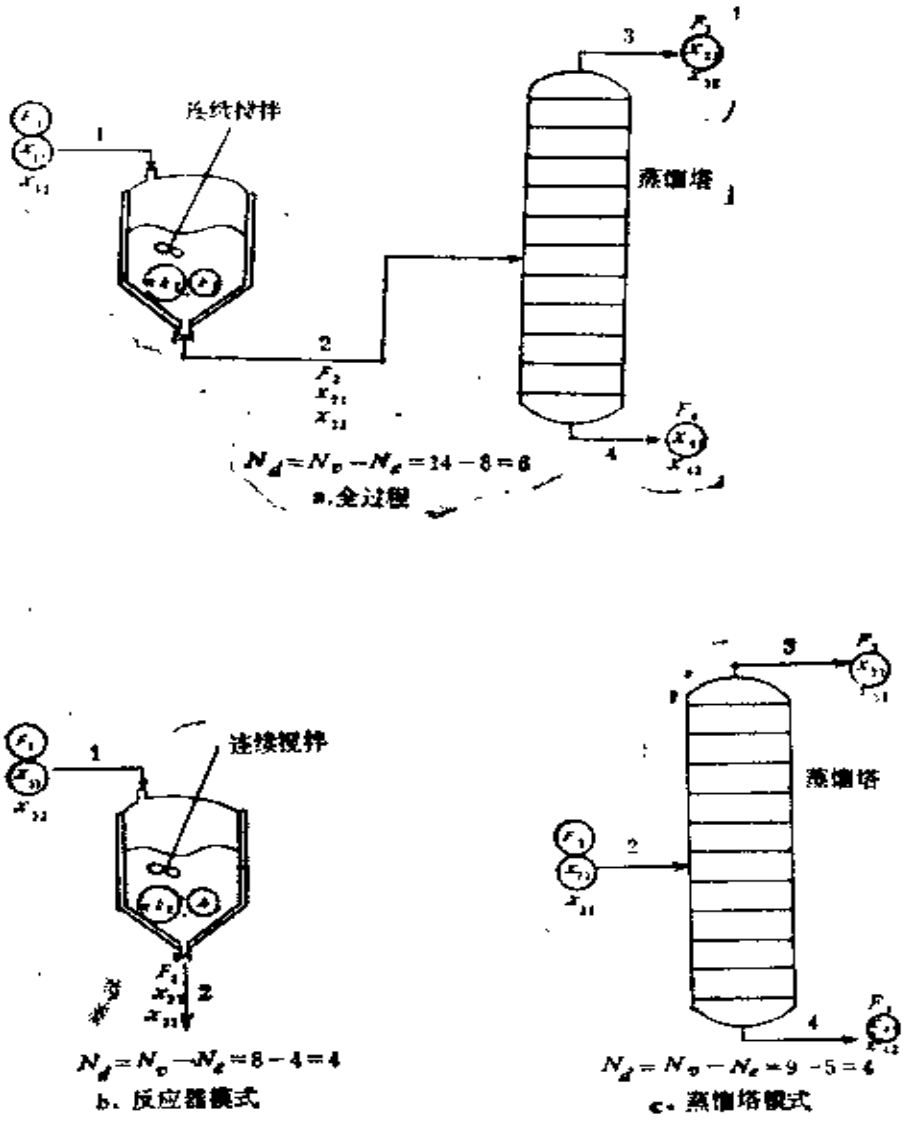


图3-28　正丁烷异构化过程的操作模式

（无循环流）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

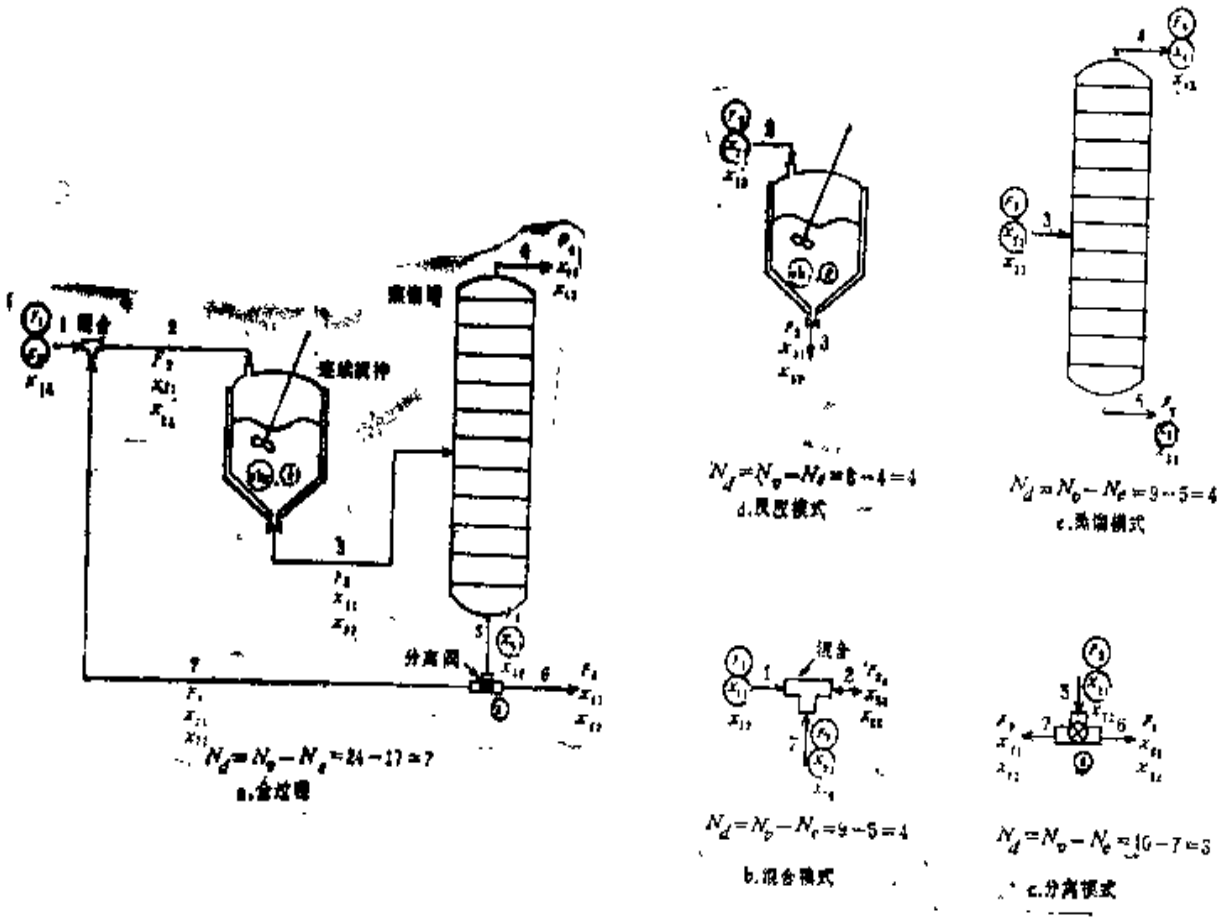


图3-29　正丁烷异构化过程的操作模式

（有循环流）

variables)。从图3-29中可见，在分离的物质流中只有一个不明显的设计变量 F_5。可给 F_5一猜想值(F_5^*)，这样可以首先解分离模式的物质平衡方程。根据 F_5 猜想值可顺序地计算混合、反应和蒸馏模式的物质平衡。最后根据蒸馏塔物质平衡，重新计算 F_5 值，与原给予 F_5的猜想值对比。如果两者不一致，采用连续置换法或某些其他迭代法改进猜想值。按相同程序重复计算，及至收敛为止。即

$$\left|\frac{F_5 - F_5^*}{F_5^*}\right| \leqslant \epsilon$$

式中：ϵ 为最小值。

上述例子是比较简单的。如果更复杂，不能采用置换法，则需采用其他更好方法。

例如在化肥工业中常采用哈伯法，将氮气和氢气合成氨，合成的工艺流程如图3-30所示。进料为干氢气和含有氩和甲烷杂质的氮气。在气压为10.1325×10^5Pa下输入，与低压回流混合后，压缩到为202.65×10^5Pa。压缩气体与高压回流相混合，进入催化反应器，大约在500℃下进行反应：

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

按勒夏特列（Le Chatelier）原则，反应向右进行。但如果没有高压推动反应进行，氨形成量低，甚至在500℃温度下，没有催化剂时反应进行得很慢，用铁做催化剂可加速此反应进行。催化反应接近平衡产量，大约有10%的氨经冷却、凝结，使其与未反应的组合气体相分离。在回流至反应器的未反应气体中累积的杂质，通过清除物质流除去。由高压分离器中分出的液态氨，其中含有溶解的气体，当压力减至10.1325×10^6Pa时，溶解的气体从挥发罐中挥发逸去。气体再回流至反应器中，液态氨作为产品流出。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

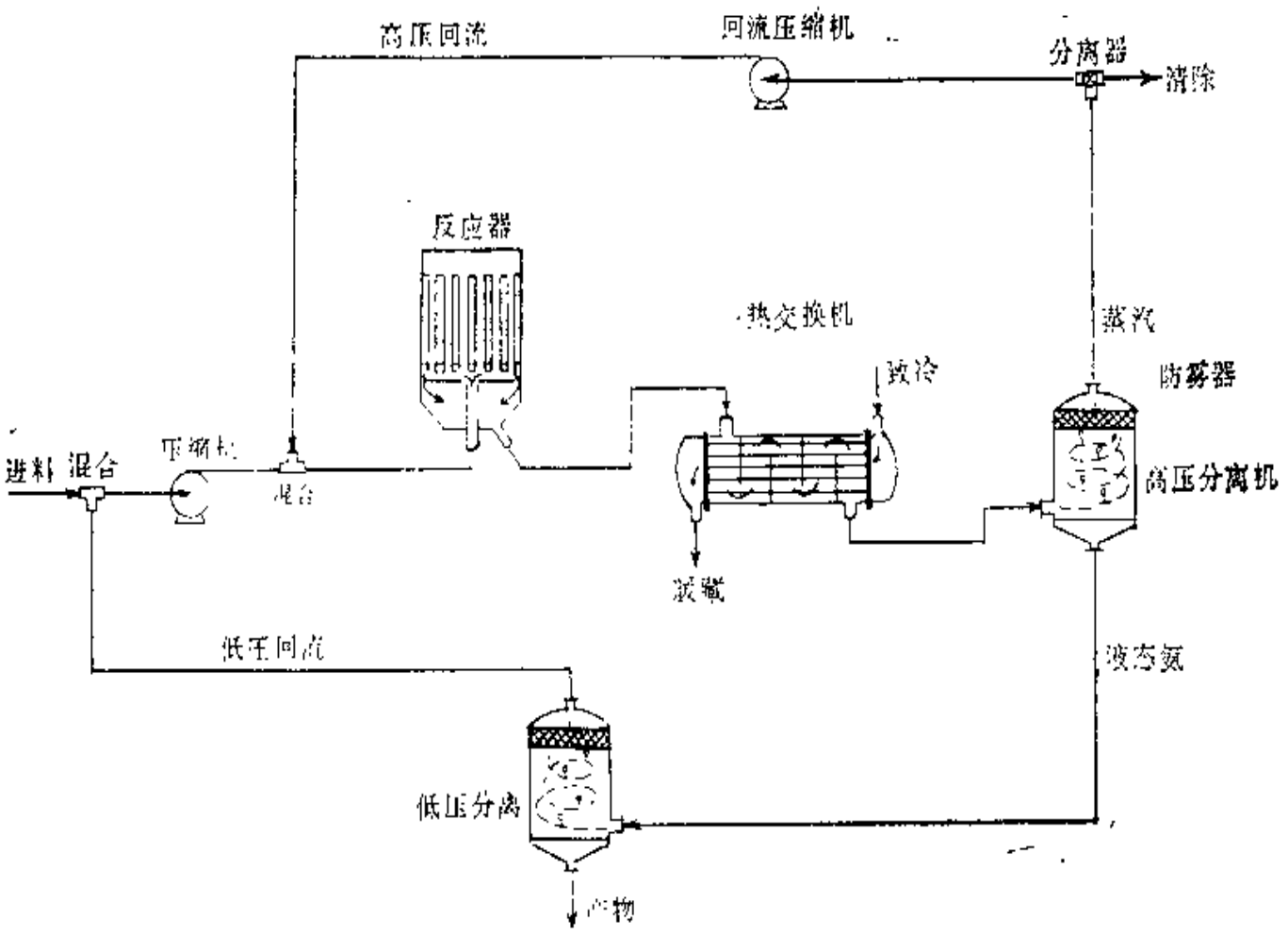


图3-30　氨合成过程

模拟此反应的物质平衡，可将图3-30简化为图3-31合成氨流程模式。

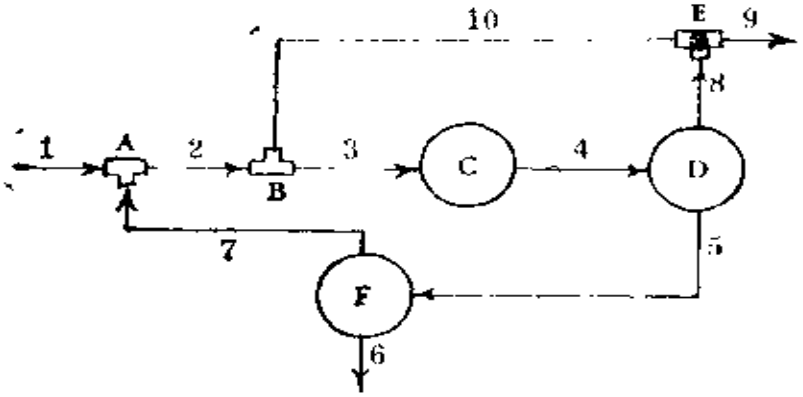


图3-31　合成氨物质平衡模式

图　例

操　作　单　元	物　质　流
A．低压混合器	1．进料
B．高压混合器	2．低压进料和回流
C．反应器	3．高压进料和回流
D．高压分离器	4．反应器排出产物
E．杂质分离器	5．高压液态氨
F．低压分离器	6．产物
	7．低压回流
	8．高压回流
	9．清除杂质
	10．高压回流

将总模式分解为几个操作单元模式，如图3-32 a所示。

各操作单元模式和总模式计算程序如下：

首先将参加反应物料和产物，如氮、氢、氨、氩和甲烷分别编号为1，2，3，4和5。参加反应的物质流编号方法与上述各例同。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

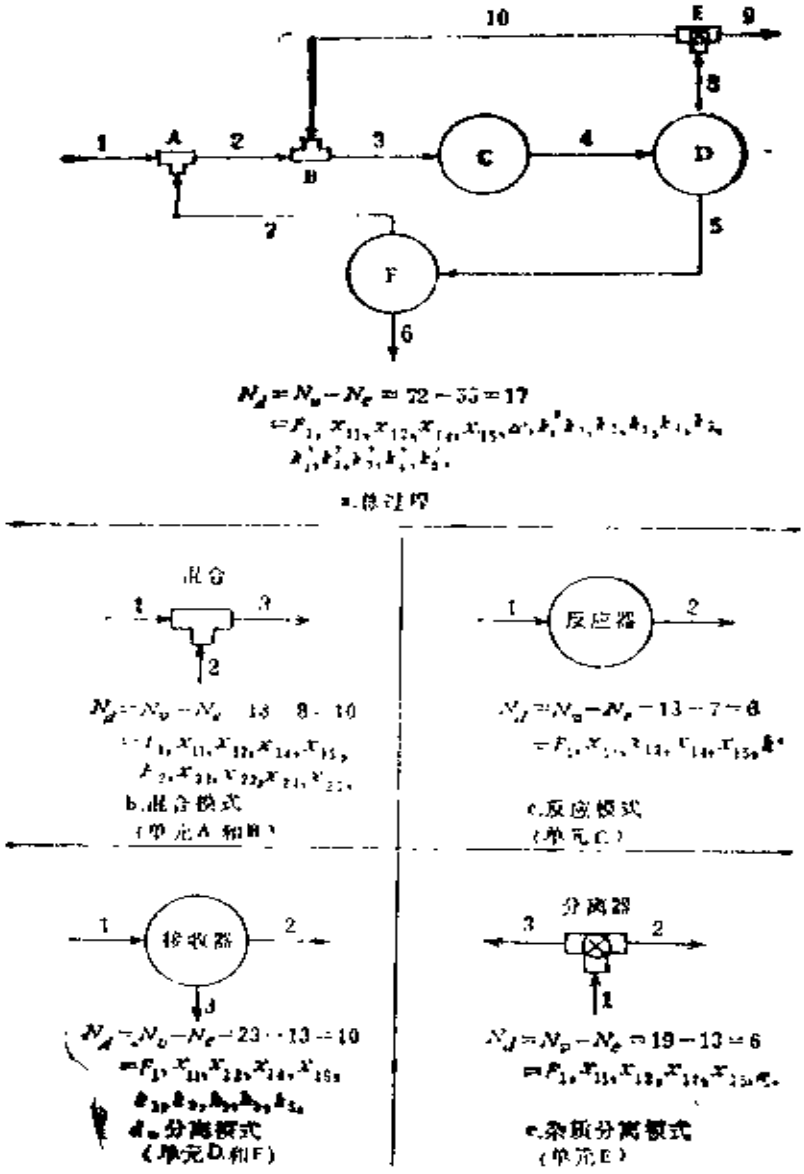


图3-32　氨合成总模式的分解

1. 方程和约束条件

(1) 物质平衡方程和装置约束条件

① 低压混合器

$$F_1x_{11}+F_7x_{71}=F_2x_{21} \tag{3-165}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$F_1x_{12} + F_7x_{72} = F_2x_{22} \tag{3-166}$$

$$F_1x_{13} + F_7x_{73} = F_2x_{23} \tag{3-167}$$

$$F_1x_{14} + F_7x_{74} = F_2x_{24} \tag{3-168}$$

$$F_1x_{15} + F_7x_{75} = F_2x_{25} \tag{3-169}$$

② 高压混合器

$$F_2x_{21} + F_{10}x_{10.1} = F_3x_{31} \tag{3-170}$$

$$F_2x_{22} + F_{10}x_{10.2} = F_3x_{32} \tag{3-171}$$

$$F_2x_{23} + F_{10}x_{10.3} = F_3x_{33} \tag{3-172}$$

$$F_2x_{24} + F_{10}x_{10.4} = F_3x_{34}$$

$$F_2x_{25} + F_{10}x_{10.5} = F_3x_{35} \tag{3-173}$$

③ 反应器

进入反应器物质形成的 4 个平衡方程：

$$\mathrm{N}:\ 2F_3x_{31} + F_3x_{33} = 2F_4x_{41} + F_4x_{43} \tag{3-174}$$

$$\mathrm{H}:\ 2F_3x_{32} + 3F_3x_{33} = 2F_4x_{42} + 3F_4x_{43}$$

$$\mathrm{Ar}:\ F_3x_{34} = F_4x_{44} \tag{3-175}$$

$$\mathrm{CH_4}:\ F_3x_{35} = F_4x_{45} \tag{3-176}$$

利用式(3-59)使化学平衡特殊化

$$k = p^{-2}\frac{x_{43}^2}{x_{41}x_{42}^3}$$

在压力大时，利用上式对不完全反应气相的计算值偏低，不过，为了计算简化，省略了提纯，当压力固定，可引入新的化学平衡常数 k'，即

$$k' = k/p^{-2} = kp^2$$

亦即

$$x_{43}^2 = k'x_{41}x_{42}^3 \tag{3-177}$$

④ 高压分离器

$$F_4x_{41} = F_5x_{51} + F_8x_{81} \tag{3-178}$$

$$F_4x_{42} = F_5x_{52} + F_8x_{82} \tag{3-179}$$

$$F_4x_{43} = F_5x_{53} + F_8x_{83} \tag{3-180}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$F_4x_{44} - F_5x_{54} + F_8x_{84} \quad (3\text{-}181)$$

$$F_4x_{45} = F_5x_{55} + F_8x_{85}$$

$$x_{81}/x_{51} = k_1 \quad (3\text{-}182)$$

$$x_{82}/x_{52} = k_2 \quad (3\text{-}183)$$

$$x_{83}/x_{53} = k_3 \quad (3\text{-}184)$$

$$x_{84}/x_{54} = k_4 \quad (3\text{-}185)$$

$$x_{85}/x_{65} = k_5 \quad (3\text{-}186)$$

式中：k_1、k_2、k_3、k_4和k_5为气-液相平衡常数。

⑤ 杂质分离器

$$F_8 = F_9 + F_{10} \quad (3\text{-}187)$$

$$x_{10.1} = x_{81} \quad (3\text{-}188)$$

$$x_{10.2} = x_{82} \quad (3\text{-}189)$$

$$x_{10.3} = x_{83} \quad (3\text{-}190)$$

$$x_{10.4} = x_{84} \quad (3\text{-}191)$$

$$x_{91} = x_{81} \quad (3\text{-}192)$$

$$x_{92} = x_{82} \quad (3\text{-}193)$$

$$x_{93} = x_{83} \quad (3\text{-}194)$$

$$x_{94} = x_{84} \quad (3\text{-}195)$$

$$F_9 = \alpha F_8 \quad (3\text{-}196)$$

式中：α 为杂质清除率。

⑥ 低压分离器

$$F_5x_{51} = F_6x_{61} + F_7x_{71} \quad (3\text{-}197)$$

$$F_5x_{52} = F_6x_{62} + F_7x_{72} \quad (3\text{-}198)$$

$$F_5x_{53} = F_6x_{63} + F_7x_{73} \quad (3\text{-}199)$$

$$F_5x_{54} = F_6x_{64} + F_7x_{74} \quad (3\text{-}200)$$

$$F_5x_{55} = F_6x_{65} + F_7x_{75} \quad (3\text{-}201)$$

$$x_{71}/x_{61} = k_1' \quad (3\text{-}202)$$

$$x_{72}/x_{62} = k_2' \quad (3\text{-}203)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$x_{73}/x_{83} = k_3' \tag{3-204}$$

$$x_{74}/x_{84} = k_4' \tag{3-205}$$

$$x_{75}/x_{85} = k_5' \tag{3-206}$$

式中：k_1'、k_2'、k_3'、k_4'和k_5'为液-气相平衡常数。

（2）摩尔分数约束条件

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} = 1 \tag{3-207}$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1 \tag{3-208}$$

$$x_{31} + x_{32} + x_{33} + x_{34} + x_{35} = 1 \tag{3-209}$$

$$x_{41} + x_{42} + x_{43} + x_{44} + x_{45} = 1 \tag{3-210}$$

$$x_{51} + x_{52} + x_{53} + x_{54} + x_{55} = 1 \tag{3-211}$$

$$x_{61} + x_{62} + x_{63} + x_{64} + x_{65} = 1 \tag{3-212}$$

$$x_{71} + x_{72} + x_{73} + x_{74} + x_{75} = 1 \tag{3-213}$$

$$x_{81} + x_{82} + x_{83} + x_{84} + x_{85} = 1 \tag{3-214}$$

$$x_{91} + x_{92} + x_{93} + x_{94} + x_{95} = 1 \tag{3-215}$$

$$x_{10,1} + x_{10,2} + x_{10,3} + x_{10,4} + x_{10,5} = 1 \tag{3-216}$$

2. 变量数

$$N_v = N_s(N_c + 1) + N_p = 10(5 + 1) + 12 = 72$$

其中装置参数计有 k'，α，k_1，k_2，k_3，k_4，k_5和 k_1'，k_2'，k_3'，k_4'，k_5'。

3. 设计或决定变量

$$N_d = N_v - N_c = 72 - 55 = 17$$

即为 F_1、x_{11}、x_{12}、x_{14}、x_{15}、k'、α、k_1、k_2、k_3、k_4、k_5、k_1'、k_2'、k_3'、k_4'和k_5'。

4. 方程求解

本例包括55个方程，利用优先排序法求解是不可能的。需利

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用计算机进行模式计算，因为化学模式比物理模式复杂，包括物质和能量的变化。通常将化学工业中典型的操作单元，如反应器、凝结器、混合器、分离器和杂质分离器等的流程制成操作单元模式如图3-33所示，将其存储在计算机中，以供调用。

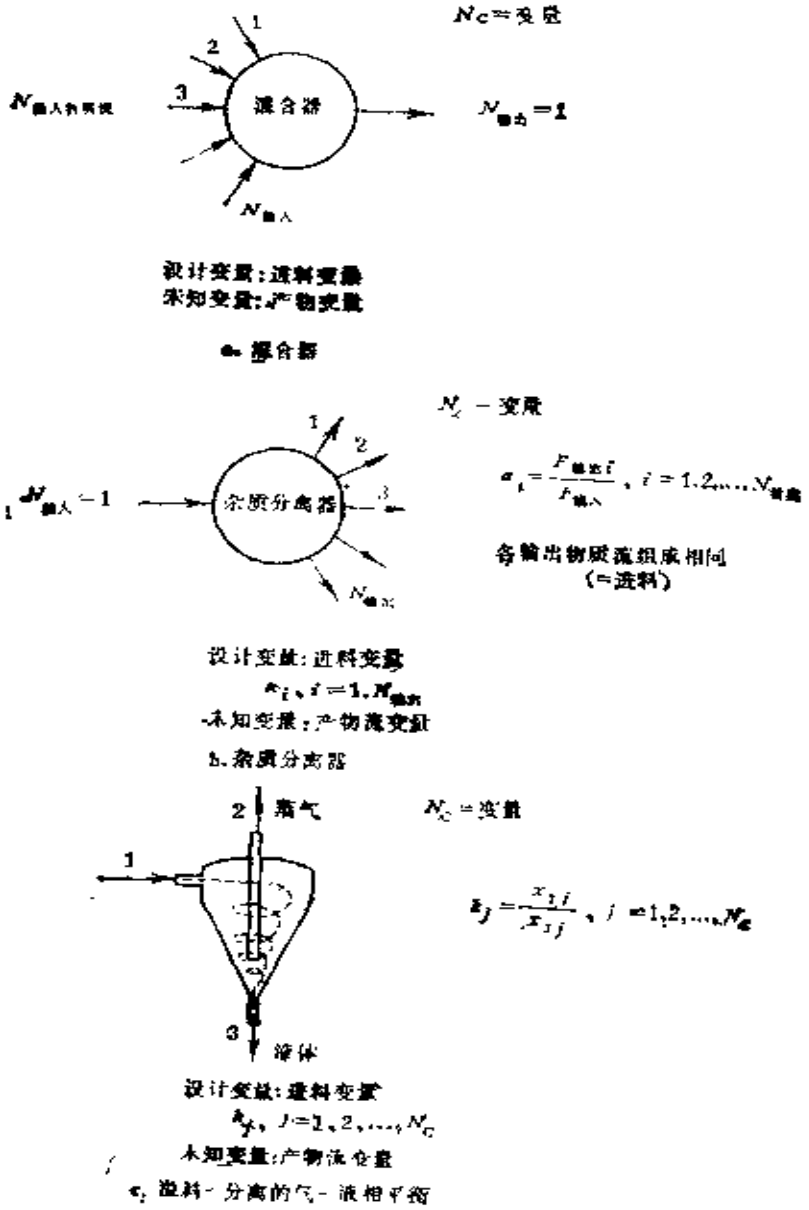


图3-33　一般操作单元模式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

每个操作单元模式中物质流的输入和输出表示在拓扑矩阵中。矩阵中有物质流编号和温度、压力、物质流速率、热函、熵和物质（或元素）组成分数。

对化学工业中化学反应过程编成执行程序，把储存在计算机中的操作单元模式组织起来，如有新的单元模式，插入适当位置，编成程序，输入计算机，进行计算。

佩塞（Pacer, U. B.）于1970年在美国宾夕法尼亚大学曾对氨合成过程(物质平衡)进行过模式计算。利用猜想值代入模式中运算，经过102次迭代，才获得收敛，其结果列在图3-34中。随着杂质清除率（α）降低，氨形成速率（F_6）增大，当$\alpha \to 0$时，$F_6 \to$最高值。循环流速率（F_{10}）也是一样，随着杂质清除率（α）减小而增大，当$\alpha \to 0$时，$F_{10} \to \infty$。

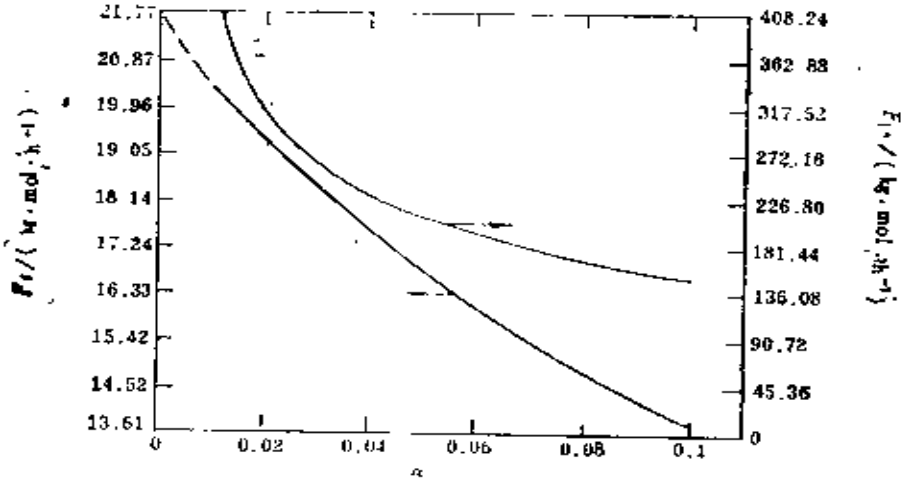


图3-34　氨合成过程中，氨形成速率（F_6）和循环流速率（F_{10}）与杂质清除率（α）之间关系

当今研究大气环境化学首先要弄清大气中物质的来源（包括自然源和人为源），特别是工业污染源。上面是介绍模拟工业排出污染物的种类和数量的方法。大气环境化学研究的重点在于研究进入大气中物质发生的化学过程。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大气中发生的化学反应，有无机反应，也有有机反应；有较简单的分解反应，也有十分复杂的合成反应；许多是瞬时的自由基反应，连锁进行的。模拟这些反应是十分困难的，不过，近几十年这类工作进展甚速，对复杂的光化学过程已能进行模拟。其反应模式计算结果与实际实验资料越来越吻合。

（三） 模式计算中常用的几种方法

1. 简单方程求解

(1) 图解法

简单方程可写成下列形式：

$$f(x)=0 \tag{3-217}$$

将$f(x)$作为纵坐标，x为横坐标，它们之间函数关系如图3-35所示。

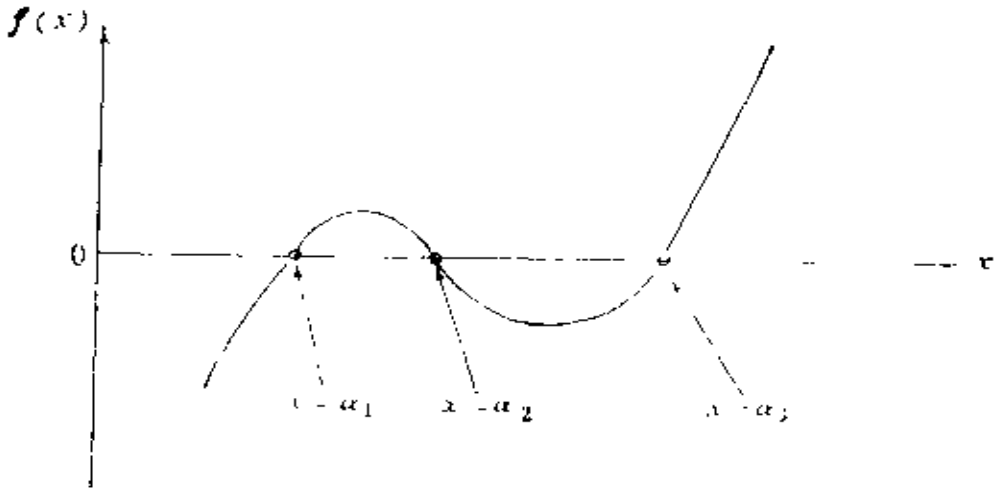


图3-35 图解法

在图3-35中，有3个解。通常只有一个解有物理意义，其他的解

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

屏弃不用。

(2) 连续迭代法

连续迭代法有时称为尝试法（trial and error procedure），为简单方程解的一种数值方法。可表示为这样形式：

$$x = F(x) \tag{3-218}$$

首先取一猜想值x_1，代入上式中，得

$$x_2 = F(x_1)$$

如果x_2和x_1之间的差异，不在预先特定的容许值ϵ的范围内，即

$$\left| \frac{x_2 - x_1}{x_1} \right| \leqslant \epsilon$$

则将x_2代入式（3-218）中，得

$$x_3 = F(x_2)$$

如果x_3和x_2之间的差异仍不在预先特定容许值ϵ的范围内，则继续迭代，一直达到在预先特定容许值ϵ为止。

迭代法一般以下式表示

$$x_{(k+1)} = F(x_k) \quad (k = 1, 2, \cdots) \tag{3-219}$$

其收敛判据为

$$\left| \frac{x_{(k+1)} - x_k}{x_k} \right| \leqslant \epsilon$$

式中$x_{(k+1)}$为简单方程的近似解。如果解趋向于零，则以$|x_{(k+1)} - x_k| \leqslant \epsilon$为收敛判据。

不是所有方程用连续迭代法可迅速求解，能否采用该法，常以其导数$F'(x)$做为判据。如果

$$|F'(x)| < 1 \tag{3-220}$$

表示用连续迭代法可收敛到一个解，即可求出一近似解。如果

$$|F'(x)| > 1 \tag{3-221}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表示连续代换值远离于解，即为发散。下面用图3-36加以说明。

图3-36中的(a)，表示用连续迭代法，可对$F_1(x)$求得一近似解。(b)图表示用该法对$F_2(x)$不能求得一近似解。从此可知$F(x)$的斜率绝对值$|F'(x)|$小于1是该函数收敛的充分条件。

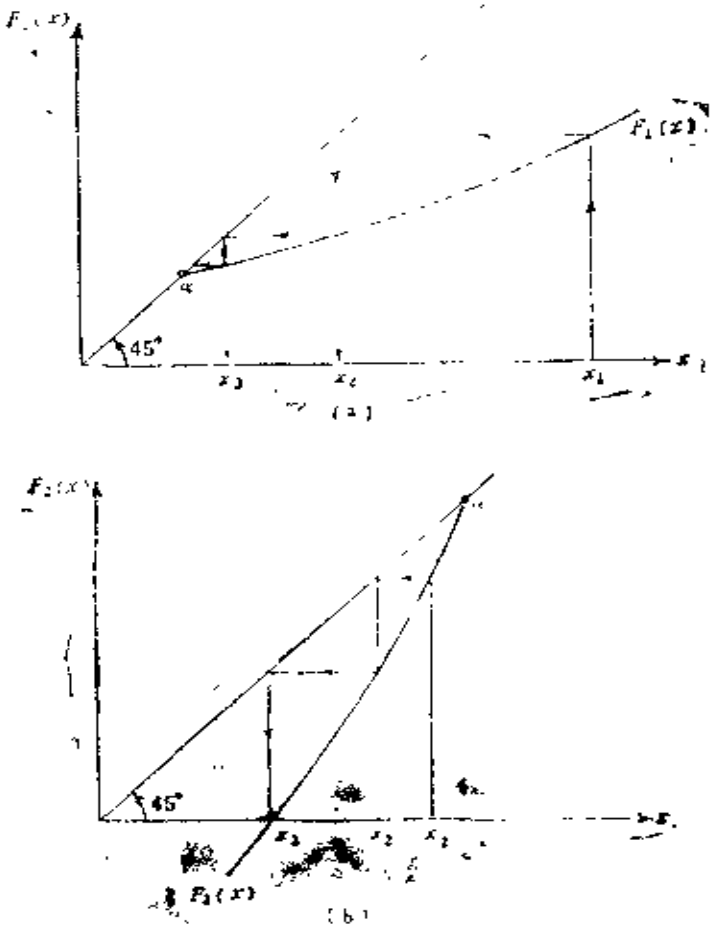


图3-36 连续迭代法图解

(a) $|F_1'(x)|<1$：收敛

(b) $|F_2'(x)|>1$：发散

(3) 韦格斯坦法

韦格斯坦法（Wegstein's method）与连续迭代法相似，但较小趋向于发散，当收敛时，猜想值（估计值）接近于解值速率比连续迭代法快。第一次和第二次猜想值代入式（3-213）中的形

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式与连续迭代法相同：

$$x_1 = F(x)$$

$$x_2 = F(x_1)$$

但第三次代换与连续迭代法不同，则为

$$x_3 = tF(x_2) + (1-t)x_2$$

其中

$$t = \frac{1}{1-s}$$

$$s = \frac{F(x_2) - F(x_1)}{x_2 - x_1}$$

该方法可用图3-37作具体说明。

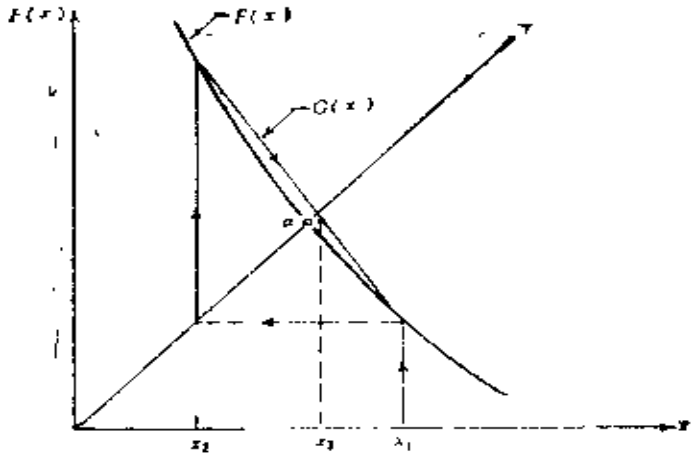


图3-37　韦格斯坦法图解

从图3-37可以看出，函数$F(x)$的导数（绝对值）大于1。x_3位于45°线与x_1至x_2的$F(x)$曲线的割线交点，s为该割线的斜率。

韦格斯坦法的通式为

$$x_{(k+1)} = tF(x_k) + (1-t)x_k \qquad (k = 2,\ 3,\ \cdots) \quad (3\text{-}222)$$

式中：

$$t = \frac{1}{1-s}$$

$$s = \frac{F(x_k) - F(x_{k-1})}{x_k - x_{k-1}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

只在第一次代换，采用连续迭代法。

将式（3-222）微分，可推导出通过点[x_2、$F(x_2)$]的割线方程：

$$G(x) = F(x_2) + s(x - x_2)$$

在割线与45°分角线交点[x_3、$F(x_3)$]

$$G(x_3) = x_3 = F(x_2) + s(x_3 - x_2)$$

上式重排，

$$x_3 = \frac{1}{1-s}F(x_2) - \frac{s}{1-s}x_2$$

即 $$x_3 = tF(x_2) + (1-t)x_2$$

其通式就是式（3-222）。从图3-37可以看出，x_{k+1}位于x_k和x_{k-1}之间时，$-\infty < s < 0$和$0 < t < 1$。当$s = -\infty$，$t = 0$，从式（3-222）可知，$x_{k+1} = x_k$；当$s = 0$，$t = 1$，$x_{k+1} = F(x_k)$，此即为连续迭代法的模式。因此，对$0 < t < 1$，可看作在一个极值猜想值不变和在另一极值的连续迭代法之间，t可看作是线性内插部分。

当x_{k+1}不在x_k和x_{k-1}之间，用韦格斯坦法外插，当$0 < s < \infty$和$-\infty < t < 0$或$1 < t < \infty$时，是这种情况。$s = 1$，t值不定，不能用韦格斯坦法外插。因此，许多计算程序用下列办法限制外插：当$t > t_{最大}$，取$t = t_{最大}$；当$t < -t_{最大}$，取$t = -t_{最大}$。$t_{最大}$典型值为10。

（4）牛顿法

牛顿法（Newton's method）通常收敛比连续迭代法更快。将方程写为下列形式：

$$f(x) = 0 \qquad (3\text{-}217)$$

其具体做法，参看图3-38。

在图3-38中，x_1为第一猜想值。x_2是取$f(x)$曲线的切线与横轴的交点，即为图中$\bar{x}$。$f'(x_1)$为$f(x)$曲线在x_1的正切斜率，即

$$\mathrm{tg}\theta = f'(x_1) = \frac{f(x_1) - 0}{x_1 - \bar{x}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

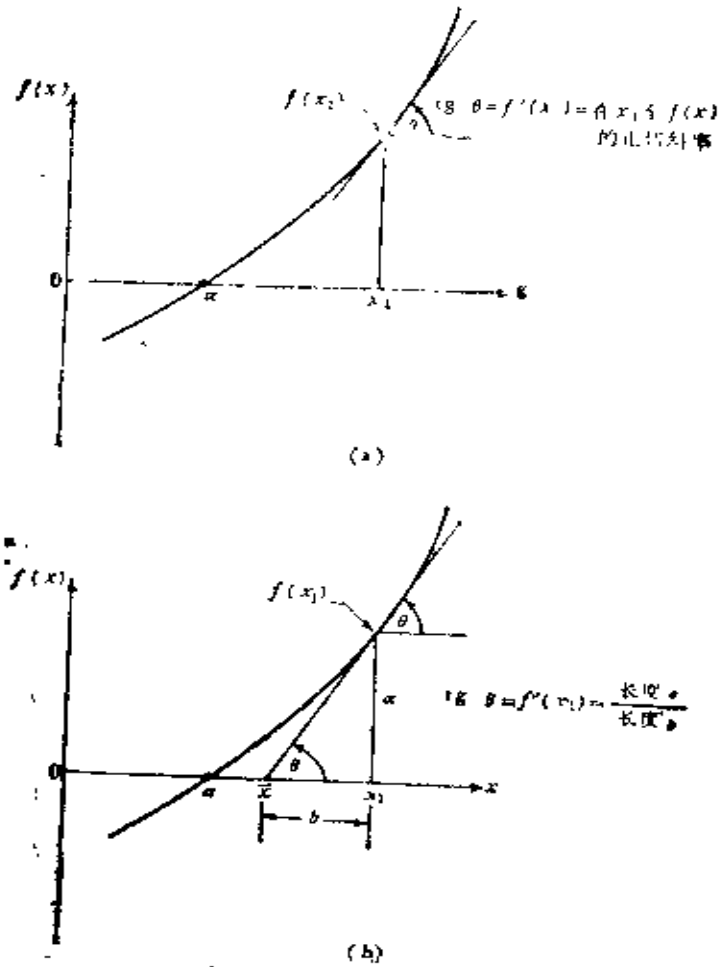


图3-38　牛顿法图解
(a) 正切斜率　(b) 外插

重排　$\bar{x} = x_1 - \dfrac{f(x_1)}{f'(x_1)}$

牛顿法根据上述结果，发现 $\bar{x}$ 通常（但不是常常）比 x_1 更接近方程的解（α）。所以取 $\bar{x}$ 为 x_2，作为第二猜想值，即

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

一般可将上述表示为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$x_{(k+1)}=x_k-\frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \qquad (k=1,\ 2,\ \cdots) \qquad (3-223)$$

收敛的判据为

$$\left|\frac{x_{(k+1)}-x_k}{x_k}\right|\leqslant\epsilon \qquad (3-224)$$

从式（3-223）可以看出，每次代换，方程右边所有量为已知或能算出。其中

$$f'(x_k)=\frac{f(x_{k+\delta})-f(x_k)}{\delta}$$

式中：δ 为很小量；

$$\delta\ll|x_{k+1}-x_k|$$

牛顿法要求迭代次数通常只有连续迭代法的 1/2 或 1/3。不过，牛顿法要求估算函数的导数，每次计算运算次数更多，牛顿法出现发散，往往比连续迭代法少。

(5) 半区间法

用半区间法(half-interval method）解下列方程：$f(x)=0$，其解法表示在图3-39中。

图3-39表示解在 x_1 和 x_r 之间。求解的程序是，在 x_1 和 x_r 间距中间选一猜想值 x^*，如果 $f(x^*)$与 $f(x_{1r})$符号相同，如图3-40(b)所示，则 $x^*\to x_{2r}$。在二次代换中，解在新间距 x_{2r} 与 x_{1l} 之间，$x_{1l}\to x_{2l}$。若 $f(x^*)$与 $f(x_{1l})$符号相同，如图3-39(c)所示，则 $x^*\to x_{2l}$。在新的间距内，$x_{1r}\to x_{2r}$。这样，每次代换，缩短包含解的间距一半。假定经过 N 次代换，包含解的间距只有原来间距的 $1/\gamma$，即

$$\gamma=(1/2)^N$$

或

$$N=-1.44\ln\gamma \qquad (3-225)$$

此法不需要进行收敛试验，企望精度决定代换次数，并由式（3-225）决定。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

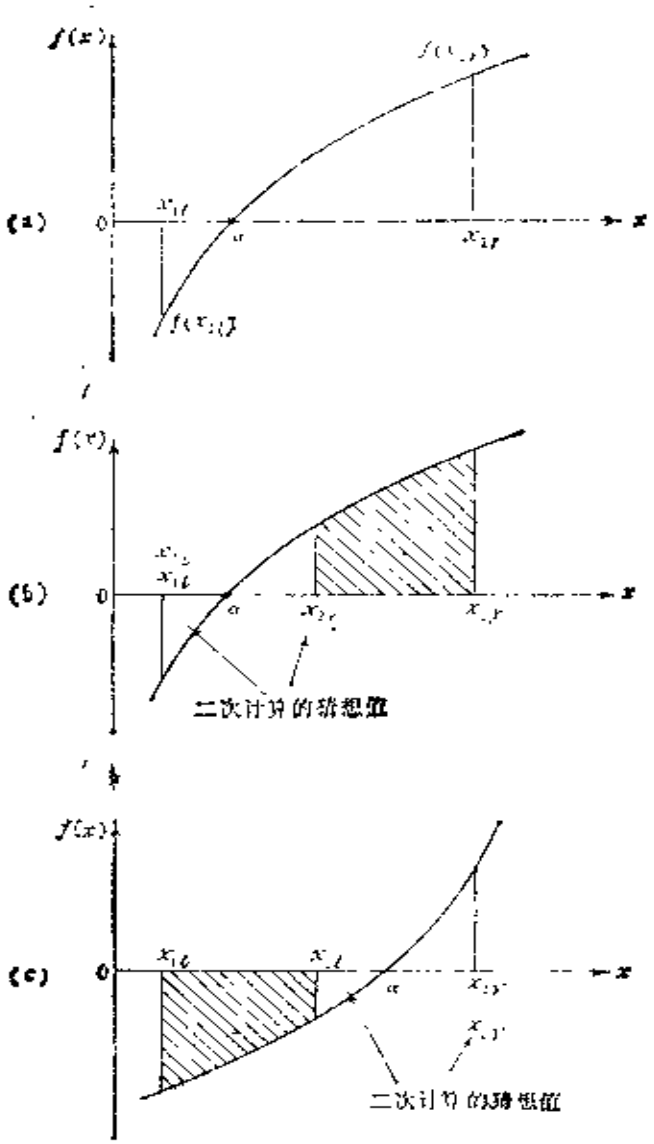


图3-39　半区间法图解

2．联立线性方程

分析化学过程中，常形成系列联立方程。联立线性方程可用矩阵代数法求解。现介绍高斯-乔丹消去法 (Gauss–Jordan Reduction)。该法是解系列联立线性方程的方法之一。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

采用该法计算分为 3 步：

第一步将线性方程中的系数和常数形成 $m \times n$ 的系数矩阵。其中 m 为方程个数，n 等于 $(m+1)$。如线性方程组为

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij}x_j = a_{j,m+1} \quad (i = 1,2,\cdots,n)$$

其系数矩阵 a 为

$$a = (a_{ij}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12}\cdots a_{1m} & a_{1,m+1} \\ a_{21} & a_{22}\cdots a_{2m} & a_{2,m+1} \\ \cdots & \cdots \cdots \cdots & \cdots \cdots \\ a_{n1} & a_{n2}\cdots a_{nm} & a_{m,m+1} \end{pmatrix}$$

第二步在系数矩阵中找出主元素 (pivot element)a_{kk}。采用对角主元素战略选取主元素。主元素所在的行称为主元素行，所在的列称为主元素列。自然第一个主元素为 a_{11}，主元素用正方形框住。

第三步按上列程序运算：

① 规化主元素行

将主元素除主元素行中所有元素，即使 a_{11} 变为 1。

② 主元素列零化

在主元素列中，除主元素外，使其他元素变为零。即用主元素列中 a_{ik} 分别乘主元素行的元素，其乘积分别减 i 行中相应元素，作为 i 行中各元素的新值，即对 i 行 j 元素而言，新的 a_{ij} = a_{ij}(原有) $- a_{ik} \cdot a_{kj}$。其中 a_{21} 等于零。这样的程序除主元素行外，在矩阵中各行同样进行。

③ 按对角线找出新的主元素

当 $k \leqslant m$，对每一个新的主元素按第一和第二步重复进行。

例如下列 3 个联立线性方程：

$$-2x_1 + 7x_2 - 4x_3 = 4$$
$$3x_1 + 5x_2 - 5x_3 = 1$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$8x_1 - 2x_2 - x_3 = 3$$

用高斯-乔丹消去法解上列方程：

第一步：系数矩阵

$$a = (a_{ij}) = \begin{pmatrix} -2 & 7 & -4 & 4 \\ 3 & 5 & -5 & 1 \\ 8 & -2 & -1 & 3 \end{pmatrix}$$

第二步选主元素 a_{11} 和第三步中规化主元素行，其矩阵变为

$$\begin{pmatrix} \boxed{1} & -7/2 & 2 & -2 \\ 3 & 5 & -5 & 1 \\ 8 & -2 & -1 & 3 \end{pmatrix}$$

第三步中主元素列零化

$$\begin{pmatrix} \boxed{1} & -7/2 & 2 & -2 \\ 0 & 31/2 & -11 & 7 \\ 0 & 26 & -17 & 19 \end{pmatrix}$$

选新主元素 a_{22}，按上述程序重复进行

$$\begin{pmatrix} 1 & -7/2 & 2 & -2 \\ 0 & \boxed{31/2} & -11 & 7 \\ 0 & 26 & -17 & 19 \end{pmatrix}$$

规化主元素行

$$\begin{pmatrix} 1 & -7/2 & 2 & -2 \\ 0 & \boxed{1} & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 26 & -17 & 19 \end{pmatrix}$$

零化主元素列

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -15/31 & -13/31 \\ 0 & \boxed{1} & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 0 & 45/31 & 225/31 \end{pmatrix}$$

选第 3 主元素 a_{33}

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -15/31 & -13/31 \\ 0 & 1 & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 0 & \boxed{45/31} & 225/31 \end{pmatrix}$$

规化主元素行

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -15/31 & -13/31 \\ 0 & 1 & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & 5 \end{pmatrix}$$

零化主元素列

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & 5 \end{pmatrix}$$

n 列中元素为方程的解，即 $x_1=2$，$x_2=4$，$x_3=5$。

上述高斯-乔丹消去法可编程序，利用计算机进行运算。

3. 联立非线性方程

如果联立方程组是非线性的，上述矩阵代数法不能用。此类方程组常用连续迭代法、牛顿法和其他方法求解。现介绍几种化学反应模式的常用方法。

(1) 优先排序法

某些非线性方程组包含具有这样特点的下列方程：

① 其中某些方程包含一个未知量，该量与其他方程无关，因此，可以优先求解。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

② 某些方程包含一个未知量，该量不存在于其他方程中，则可对其他所有方程求解后，再对该未知量求解。

这类非性线方程组可以用优先排序法求解，该法计算步骤如下：

① 只包含一个未知变量的方程，按上述简单方程求解办法求解。

② 当一个未知变量只存在一个方程中，待方程组中所有其他变量决定后，最后解这个方程。在方程组中方程排列顺序，可放在最后。

③ 将只含两个未知变量的方程保留下来，聚集在一起，放在最后求解的方程之前。其中选一个能重排方程，使成为其中一个未知输出变量表达式。将此表达式代入所有含该输出变量的其他方程中。

④ 当应用保留方程时，按①至③步骤重复进行。否则，选含3个变量的一个方程重排，使成为其中一个未知变量表达式，重排方程。按步骤③将此表达式代入含该输出变量的所有方程中，在方程排列次序上，将该方程排在最后求解的方程之上。

⑤ 步骤④重复进行，一直到出现下列情况为止：

A．没有例外方程保留。

B．对其他未知变量，提供一个输出变量的明显表达式不能重排每个保留方程（由于未知量的表达式不明显或太复杂，即为三次方程的解）。

⑥ 上述B类情况，可用解联立方程的迭代法，或者提供一猜想值代替其中一个未知量，按①至⑤步骤重复进行。这些方法将在下面介绍。

下面举例说明优先排序法的运用。

下列是6个联立非线性方程：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

	N_u(未知量数目)	
$x_1x_2 + x_6x_4 = 18$	4	(1)
$x_2 + x_5 + x_6 = 12$	3	(2)
$x_1 + \ln\left(\frac{x_2}{x_4}\right) = 3$	3	(3)
$x_3^2 + x_3 = 2$	1	(4)
$x_2 + x_4 = 4$	2	(5)
$x_3(x_3 + x_6) = 7$	2	(6)

步骤①：在上列方程中，方程(4)只有一个未知量，优先求解，

即得 $x_3 = \frac{-1 \pm 1\sqrt{1+8}}{2} = 1$和$-2$

这样，在方程组中 x_3 为已知量。余下方程为

	$\frac{N_u}{4}$	
$x_1x_2 + x_6x_4 = 18$		(1)
$x_2 + x_5 + x_6 = 12$	3	(2)
$x_1 + \ln\left(\frac{x_2}{x_4}\right) = 3$	3	(3)
$x_2 + x_4 = 4$	2	(5)
$x_3(x_3 + x_6) = 7$	1	(6)

在上列方程中，方程(6)只有一个未知量，即

$$x_6 = \frac{7}{x_3} - x_3$$

	$\frac{N_u}{3}$	
$x_1x_2 + x_6x_4 = 18$		(1)
$x_2 + x_5 + x_6 = 12$	2	(2)
$x_1 + \ln\left(\frac{x_2}{x_4}\right) = 3$	3	(3)
$x_2 + x_4 = 4$	2	(5)

由于余下方程含有二个以上未知数，需按步骤②进行。在余

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

下 4 个方程中，未知量 x_1 存在方程(1)和(3)中，x_2 在 4 个方程中均有，x_4 存在 3 个方程(1)、(3)和(5)中，只有 x_5 存在方程(2)中。因此，x_5 可表示为

$$x_5 = 12 - x_6 - x_2$$

x_2 未求出，留在最后求解。余下的方程为

$$x_1x_2 + x_6x_4 = 18 \qquad \frac{N_u}{3} \qquad (1)$$

$$x_1 + \ln\left(\frac{x_2}{x_4}\right) = 3 \qquad 3 \qquad (3)$$

$$x_2 + x_4 = 4 \qquad 2 \qquad (5)$$

上列方程中均含 2 个和 2 个以上未知量，需按步骤③运算。其中方程(5)只含 2 个未知量，可将方程重排为

$$x_2 = 4 - x_4$$

将此代入方程(1)和(3)中，则得

$$x_1(4 - x_4) + x_6x_4 = 18 \qquad \frac{N_u}{2} \qquad (1)$$

$$x_1 + \ln\left(\frac{4 - x_4}{x_4}\right) = 3 \qquad 2 \qquad (3)$$

上列方程均含两个未知变量，利用方程(1)，写出 x_1 的表达式：

$$x_1 = \frac{18 - x_6x_4}{4 - x_4}$$

将此式代入方程(3)中，得

$$\frac{18 - x_6x_4}{4 - x_4} + \ln\left(\frac{4 - x_4}{x_4}\right) = 3 \qquad (3)$$

上式可按简单方程求解。

优先排序法对上例求解的程序列在表 3-9 中。

这样可得出：$x_1 = 3$，$x_3 = 1$，$x_4 = 2$，$x_5 = 4$，$x = 6$。

(2) 裂解法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表3-9　用优先排序法排列的方程

求解顺序	方程编号	输出变量	方　　程
1	4	x_3	$x_3^2 + x_3 = 2$
2	6	x_6	$x_6 = \frac{7}{x_3} - x_3$
3	3	x_4	$\frac{18 - x_6 x_4}{4 - x_4} + \ln\left(\frac{4 - x_4}{x_4}\right) = 3$
4	1	x_1	$x_1 = -\frac{18 - x_6 x_4}{4 - x_4}$
5	5	x_2	$x_2 = 4 - x_4$
6	2	x_5	$x_5 = 12 - x_2 \cdot x_6$

优先排序法中③至⑤步骤算法常常行不通，或者计算起来不方便，这时须采用裂解法 (tearing method)。例如有m个联立非线性方程，其中有l个未知量不能按优先排序法求解。首先在m个方程组中裂解出l个联立方程，按迭代法求解。l个变量称为裂解变量 (tear variables)。

例如：

$$x_1 x_3 - x_4 = 1 \tag{1}$$

$$x_2^2 x_3^2 + x_4 = 17 \tag{2}$$

$$x_1 + x_2 = 6 \tag{3}$$

$$\ln\{x_3 x_4^2\} + x_3 x_4^2 = 1 \tag{4}$$

在上列方程中，方程(4)明显不能求解。可采用裂解法，x_3和x_4是裂解变量，但选用x_3可使方程(1)至(3)简化。现将方程(4)从该方程组中裂解出来，用迭代法求解x_3：

$$f(x_3) = \ln(x_3 x_4^2) + x_3 x_4^2 - 1 = 0 \tag{4}$$

取x_3^*做为x_3猜想值，代入方程(1)至(3)中，可求出x_1、x_2和x_4。用优先排序法求解顺序列在表3-10中。

对方程(4)，利用半区间法求解。在$x_l = 0.0001$和$x_r = 3$之间运算，其结果列在表3-11中。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表3-10　用优先排序法排列求解顺序

求解顺序	方程编号	输出变量	方　　程
1	2	x_2	$x_2=[1+\sqrt{73-24x_3^*}]/2x_3^*$
2	1	x_4	$x_4=(6-x_2)x_3^*-1$
3	3	x_1	$x_1=6-x_2$

表3-11　用半区间法对方程组运算的结果

k	x_3	x_1	x_2	x_4
1	1.5000	3.6391	2.3609	4.4587
2	0.7500	0.3893	5.6107	−0.7080
3	1.1250	2.5412	3.4588	1.8589
4	0.9375	1.6767	4.3233	0.5719
5	1.0313	2.1473	3.8527	1.2144
6	0.9844	1.9230	4.0770	0.8929
7	1.0078	2.0377	3.9623	1.0536
8	0.9961	1.9810	4.0190	0.9733
9	1.0020	2.0095	3.9905	1.0134
10	0.9990	1.9953	4.0047	0.9933
11	1.0005	2.0024	3.9976	1.0034
12	0.9998	1.9988	4.0012	0.9984
13	1.0001	2.0006	3.9994	1.0009
14	0.9999	1.9997	4.0003	0.9996
15	1.0000	2.0002	3.9998	1.0003
16	1.0000	2.0000	4.0000	0.9999
17	1.0000	2.0001	3.9999	1.0001
18	1.0000	2.0000	4.0000	1.0000

(3) 不用偏微分的迭代法

高斯-雅各比法 (Gauss-Jacobi method) 和韦格斯坦法是两个著名的迭代法，不包括偏微分的计算。它们是连续迭代法的多维

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

类比 (multidimensional analogs)。

① 高斯-雅各比法

采用高斯-雅各比法，方程组必须以函数形式表示：

$$\begin{aligned} x_1 &= F_1\{x_1,\cdots,x_n\} \\ x_2 &= F_2\{x_1,x_2,\cdots,x_m\} \\ &\vdots \\ x_n &= F_m\{x_1,x_2,\cdots,x_n\} \end{aligned} \tag{3-226}$$

高斯解$(x^{(1)}_1,x^{(1)}_2,\cdots,x^{(1)}_m)$用来计算函数 F_1，$F_2\cdots$，F_m，然后指定这些函数值为 $x^{(2)}_1,x^{(2)}_2,\cdots,x^{(2)}_m$：

$$\begin{aligned} x^{(2)}_1 &\leftarrow F_1\{x^{(1)}_1,x^{(1)}_2\cdots,x^{(1)}_m\} \\ x^{(2)}_2 &\leftarrow F_2\{x^{(1)}_1,x^{(1)}_2,\cdots,x^{(1)}_m\} \\ &\vdots \\ x^{(2)}_m &\leftarrow F_m\{x^{(1)}_1,x^{(1)}_2,\cdots x^{(1)}_m\} \end{aligned}$$

如果向一个解收敛，则

$$\left|\frac{x^{(2)}_j-x^{(1)}_j}{x^{(1)}_j}\right|<\epsilon \qquad j=1,2,\cdots,m$$

上式中收敛容许值 ϵ，如使其充分小，能满足期望的精确度。否则，用新的猜想解值$x^{(2)}_1,x^{(2)}_2,\cdots,x^{(2)}_m$，重复计算。$k$ 次迭代的通式为

$$\begin{aligned} x^{(k+1)}_1 &\leftarrow F_1\{x^{(k)}_1,x^{(k)}_2,\cdots,x^{(k)}_m\} \\ x^{(k+1)}_2 &\leftarrow F_2\{x^{(k)}_1,x^{(k)}_2,\cdots,x^{(k)}_m\} \\ &\vdots \qquad (k=1,2,\cdots) \\ x^{(k+1)}_m &\leftarrow F_m\{x^{(k)}_1,x^{(k)}_2,\cdots,x^{(k)}_m\} \end{aligned} \tag{3-227}$$

收敛判据为

$$\left|\frac{x^{(k+1)}_j-x^{(k)}_j}{x^{(k)}_j}\right|<\epsilon \qquad (j=1,2,\cdots,m;k=1,2,\cdots) \tag{3-228}$$

在连续迭代中，对一个解收敛适合与否决定于函数。当收敛时，收敛速率往往是慢的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例如下列联立非线性方程组，利用高斯-雅各比法求解：

$$x_1^{1/2} + x_2 x_3 = 33 \tag{3-229}$$

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 81$$

$$(x_1 x_2)^{1/3} + x_3^{1/2} = 4$$

上列方程组用函数表示：

$$f_1\{x_1, x_2, x_3\} = (x_1)^{1/2} + x_2 x_3 - 33 = 0$$

$$f_2\{x_1, x_2, x_3\} = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 81 = 0$$

$$f_3\{x_1, x_2, x_3\} = (x_1 x_2)^{1/3} + (x_3)^{1/2} - 4 = 0$$

将上列函数变为

$$x_1 = F_1\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = \frac{[4 - (x_3^*)^{1/2}]^3}{x_2^*}$$

$$x_2 = F_2\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = [81 - (x_1^*)^2 - (x_3^*)^2]^{1/2}$$

$$x_3 = F_3\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} \frac{33 - (x_1^*)^{1/2}}{x_2^*}$$

有星号的变量表示解的猜想值。

根据有多解的可能性和高斯-雅各比法的收敛性，选取最初猜想值 x_1^*，x_2^* 和 x_3^* 4个系列：

编号	x_1^*	x_2^*	x_3^*
1	2	10	5
2	4	10	5
3	4	3	5
4	8	2	1

收敛容许值定为0.0001。

高斯-雅各比法计算列在下列A，B，C，D 4个表中：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

A. $x_1^* = -2$, $x_2^* = -10$, $x_3^* = 5$;

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	2	10	5
2	0.3488	7.2111	3.1586
3	1.5229	8.4096	4.4735
4	0.7964	7.6595	3.7773
5	1.1354	8.1300	4.1919
6	0.9157	7.8828	3.9279
7	1.0427	8.0457	4.0649
8	0.9704	7.9617	3.9747
9	1.0144	8.0163	4.0211
10	0.9901	7.9876	3.9910
11	1.0049	8.0057	4.0068
12	0.9967	7.9960	3.9968
13	1.0017	8.0020	4.0022
14	0.9989	7.9987	3.9989
15	1.0006	8.0007	4.0007
16	0.9996	7.9996	3.9996
17	1.0002	8.0002	4.0002
18	0.9999	7.9999	3.9999
19	1.0001	8.0001	4.0001
20	1.0000	8.0000	4.0000

从4个表中可见，A和B的最初猜想值接近方程解，C和D远离方程解。

② 韦格斯坦法

多维韦格斯坦法与高斯-雅各比法比较，通常迭代次数比较少，出现发散不多。方程组同样用函数表示，即

$$x_i = F_i\{x_1, x_2, \cdots, x_m\}, i = 1, 2, \cdots, m,$$

和

$$x_1^{(k+1)} = F_1\{x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \cdots, x_m^{(k)}\}$$
$$x_2^{(k+1)} = F_2\{x_1^{(k+1)}, x_2^{(k)}, \cdots, x_m^{(k)}\}$$
$$\vdots$$
$$x_m^{(k+1)} = F_m\{x_1^{(k+1)}, x_2^{(k+1)}, \cdots, x_m^{(k+1)}\}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

B. $x_1^* = 4$, $x_2^* = 10$, $x_3^* = 5$:

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	4	10	5
2	0.5488	6.3246	3.1000
3	1.7755	8.4314	5.1006
4	0.6265	7.1994	3.7559
5	1.2178	8.1548	4.4738
6	0.8212	7.7138	3.9114
7	1.0722	8.0639	4.1606
8	0.9341	7.9082	3.9639
9	1.0254	8.0259	4.0507
10	0.9780	7.9712	3.9855
11	1.0091	8.0099	4.0158
12	0.9929	7.9909	3.9945
13	1.0032	8.0037	4.0050
14	0.9977	7.9971	3.9980
15	1.0011	8.0013	4.0016
16	0.9992	7.9991	3.9993
17	1.0004	8.0005	4.0005
18	0.9998	7.9997	3.9997
19	1.0001	8.0002	4.0002
20	0.9999	7.9999	3.9999
21	1.0000	8.0001	4.0001
22	1.0000	8.0000	4.0000

C. $x_1^* = 4$, $x_2^* = 3$, $x_3^* = 5$:

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	4	3	5
2	1.8295	6.3246	10.3333
3	发散		

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

D. $x_1^* = 8$, $x_2^* = 2$, $x_3^* = 1$;

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	8	2	1
2	13.5000	4.000	15.0858
3	发散		

高斯-雅各比法中提出的收敛判据式（式3-228）不适合于韦格斯坦法。它的算法与韦格斯坦法解简单方程相似，每次一级“候补”解值与式(3-222)相同，即

$$x^{(k+1)}_i = t_i F_i\{x^{(k)}_1, x^{(k)}_2, \cdots x^{(k)}_m\} + (1-t_i)x^{(k)}_i$$
$$(i = 1,2,\cdots,m,\ k = 2,3,\cdots) \qquad (3\text{-}230)$$

其中

$$t_i = \frac{1}{1-s_i}$$

和

$$s_i = \frac{F_i\{x^{(k)}_1, x^{(k)}_2, \cdots, x^{(k)}_m\} - F_i\{x^{(k-1)}_1 x^{(k-1)}_2, \cdots, x^{(k-1)}_m\}}{x^{(k)}_i - x^{(k-1)}_i}$$

在一维例中，绝大多数计算程序限于外插的程度。取的限度，$t_i > t_{最大}$时，取 $t_i = t_{最大}$，$t < -t_{最大}$。$t_{最大}$典型值为10。

现用与高斯-雅各比法同一例子（式3-229），采用韦格斯坦法求解，其结果可以互相比较。

将式(3-229)表示为下列函数形式，

$$x_1 = F_1\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = \frac{[4-(x_3^*)^{1/2}]^3}{x_2^*}$$
$$x_2 = F_2\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = [81-(x_1^*)^2-(x_3^*)^2]^{1/2}$$
$$x_3 = F_3\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = \frac{33-(x_1^*)^{1/2}}{x_2^*}$$

上列各式中 x_1^*，x_2^* 和 x_3^* 为初始猜想值，收敛容许值为0.0001，其计算结果列在下列各表中。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

A. $x_1^* = 2$, $x_2^* = 10$, $x_3^* = 5$;

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x^{(k)}$
1	2	10	5
2	0.5488	7.2111	3.1686
3	1.1317	8.0494	3.9257
4	1.0727	8.0288	3.9509
5	1.0071	8.0113	4.0171
6	0.9842	7.9905	3.9884
7	0.9977	7.9999	4.0007
8	0.9991	7.9999	4.0003
9	1.0000	7.9999	4.0000
10	1.0000	7.9999	4.0000

B. $x_1^* = 4$, $x_2^* = 10$, $x_3^* = 5$,

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	4	10	5
2	0.5488	6.3246	3.1000
3	1.4538	7.6638	4.0745
4	1.2154	7.8265	4.1120
5	0.9396	7.9256	4.0997
6	0.9733	7.9815	4.0414
7	0.9971	7.9833	3.9775
8	1.1316	8.0116	4.0038
9	1.0092	7.9961	3.9959
10	1.0024	7.9980	3.9985
11	1.0004	8.0000	4.0004
12	0.9993	7.9998	4.0001
13	0.9999	7.9999	4.0001
14	1.0000	7.9999	4.0001

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

C. $x_1^* = 4$, $x_2^* = 3$, $x_3^* = 5$;

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
1	4	3	5
2	1.8295	6.3246	10.3333
3	发散		

D. $x_1^* = 8$, $x_2^* = 2$, $x_3^* = 1$;

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x^{(k)}$
1	8	2	1
2	13.5000	4.0000	15.0858
3	发散		

从上列各表可见，在A和B例中用韦格斯坦法比高斯-雅各比法收敛速率快，迭代次数小一半。C和D例中均是发散。不过在某些例中，用高斯-雅各比法发散，用韦格斯坦法却是收敛的。

(4) 利用偏微分的迭代法

牛顿-拉菲森法(Newton-Raphson method)将非线性方程进行偏微分计算，可减少收敛时迭代次数。不过要估计减少迭代次数和增加导数计算的时间，必须权衡其轻重。

m 联立方程组以函数形式表示：

$$\begin{aligned} f_1\{x_1, x_2, \cdots, x_m\} &= 0 \\ f_2\{x_1, x_2, \cdots, x_m\} &= 0 \\ &\vdots \\ f_m\{x_1, x_2, \cdots, x_m\} &= 0 \end{aligned} \qquad (3\text{-}231)$$

通常对非线性方程求近似解。对函数一阶求导后，按泰勒级数(Taylor's slries)展开作为预测公式：

$$f_1\{x_1, x_2, \cdots, x_m\} \simeq f_1\{x_1^*, x_2^*, \cdots, x_m^*\} + (x_1 - x_1^*)\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\Big|_*$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$+(x_2-x_2^*)\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_*+\cdots+(x_m-x_m^*)\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_m}\right|_*$$

$$f_2\{x_1,x_2,\cdots,x_m\}\simeq f_2\{x_1^*,x_2^*,\cdots,x_m^*\}+(x_1-x_1^*)\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_*$$

$$+(x_2-x_2^*)\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_*+\cdots+(x_m-x_m^*)\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_m}\right|_*$$

$$\vdots$$

$$f_m\{x_1,x_2,\cdots,x\}\simeq f_m\{x_1^*,x_2^*,\cdots,x_m^*\}+(x_1-x_1^*)\left.\frac{\partial f_m}{\partial x_m}\right|_*$$

$$+(x_2-x_2^*)\left.\frac{\partial f_m}{\partial x_2}\right|_*+\cdots+(x_m-x_m^*)\left.\frac{\partial f_m}{\partial x_m}\right|_*$$

上列公式可缩为

$$f_i\{x_1,x_2,\cdots,x_m\}\simeq f_i\{x_1^*,x_2^*,\cdots x_m^*\}+(x_1-x_1^*)\left.\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\right|_*$$

$$+(x_2-x_2^*)\left.\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\right|_*+\cdots+(x_m-x_m^*)\left.\frac{\partial f_i}{\partial x_m}\right|_*$$

(3-232)

式中 i 表示函数数目($i=1,2,\cdots,m$)。

上列各式中 $x_1^*,x_2^*\cdots,x_m^*$ 为解的猜想值。将其代入式(3-231)中，如果猜想值与向量解不相当，则 $f_1,f_2,\cdots,f_m$ 的部分或全部不为零。那末调整解的猜想值，务使 $f_1,f_2\cdots,f_m$ 全部趋向于零。

利用下列偏微分计算解的猜想值：

$$\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_*,\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_*,\cdots,\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_m}\right|_*,$$

举例说明：(3-229)方程组中第一个方程：

$$f_1\{x_1,x_2,x_3\}=(x_1)^{1/2}+x_2x_3-33=0$$

其计算程序，取猜想解$x_1^*=4,x_2^*=3,x_3^*=5$时，计算该函数及其偏微分。利用方程(3-232)，估算 $x_1=4.5,x_2=3.5,x_3=5.3$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

时的函数值，将计算值与真值比较。

按猜想解计算函数值为

$$f_1\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} = (x_1^*)^{1/2} + (x_2^*)(x_3^*) - 33$$
$$= (4)^{1/2} + (3)(5) - 33$$
$$= -16$$

因为 $f_1\{x_1^*, x_2^*, x_3^*\} \neq 0$，$x_1^*$、$x_2^*$ 和 x_3^* 不是方程的解。利用猜想解计算方程偏微分。其偏微分为

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = -\frac{1}{2x_1^{1/2}}, \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_2} = x_3, \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_3} = x_2$$

估算值：

$$\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_* = \frac{1}{2(4)^{1/2}} = 0.25, \quad \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_* = 5, \quad \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_3}\right|_* = 3$$

将 $x_1 = 4.5, x_2 = 3.5, x_3 = 5.5$ 代入式(3-232)中，得

$$f_1\{4.5, 3.5, 5.5\} \simeq -16 + (4.5-4)(0.25) + (3.5-3)$$
$$\times (5) + (5.5-5)(3)$$
$$\simeq -11.875$$

按函数实际计算为

$$f_1\{4.5, 3.5, 5.5\} = (4.5)^{1/2} + (3.5)(5.5) - 33$$
$$= -11.63$$

从计算结果比较可见，用式(3-232)估算值与按函数实际计算值相差在 2 %范围内。

上例是介绍在接近猜想解的各点用泰勒展开式估算函数值。牛顿-拉菲森法与此刚刚相反，其计算程序为：

将式(3-232)取为零，即

$$0 \simeq f_1\{x_1^*, x_2^*, \cdots, x_m^*\} + (x_1 - x_1^*)\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_*$$
$$+ (x_2 - x_2^*)\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_* + \cdots + (x_m - x_m^*)\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_m}\right|_*$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$0\simeq f_1\{x_1^*\ ,x_2^*\ ,\cdots,x_m^*\ \}+(x_1-x_1^*\ )\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\Big|_*$$

$$+(x_2-x_2^*\ )\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\Big|_*+\cdots+(x_n-x_m^*\ )\frac{\partial f_2}{\partial x}\Big|_*$$

$$0\simeq f_m\{x_1^*\ ,x_2^*\ ,\cdots,x_m^*\ \}+(x_1-x_1^*\ )\frac{\partial f_m}{\partial x_1}\Big|_*$$

$$+(x_2-x_2^*\ )\frac{\partial f_m}{\partial x_2}\Big|_*+\cdots+(x_m-x_m^*\ )\frac{\partial f}{\partial x_m}\Big|_*$$

缩写式为

$$0\simeq f_i\{x_1^*\ ,x_2^*\ ,\cdots,x_m^*\ \}+(x_1-x_1^*\ )\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\Big|_*$$

$$+(x_2-x_2^*\ )\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\Big|_*+\cdots+(x_m-x_m^*\ )\frac{\partial f_i}{\partial x_m}\Big|_*$$

(3-233)

式中，i 表示函数数目，$i=1,\ 2,\cdots,m$。

利用上列方程，给一猜想解系列 $(x_1^*\ ,x_2^*\ \cdots,x_m^*\ )$，估算新的、有希望的、更好的猜想解$(x_1、\ x_2\cdots,\ x_m)$。

式(3-233)是 m 个线性方程，含 m 个未知量$(x_1,\ x_2\cdots,\ x_m)$能用高斯-乔丹消去法求解。当

$$\left|\frac{x_j-x_j^*}{x_j^*}\right|<\epsilon \qquad (3-234)$$

时，表示系列猜想解值向实际解收敛。

式中 $j=1,2,\cdots,m$。

式(3-233)线性方程的增广系数矩阵为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\left[\begin{array}{cccc} \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_m}\right|_* & \gamma_1 \\ \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_m}\right|_* & \gamma_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \left.\frac{\partial f_m}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_m}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_m}{\partial x}\right|_* & \gamma_m \end{array}\right]$$

式中

$$\gamma_i = -f_i^* + x_1^* \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\right|_* + x_2^* \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\right|_* + \cdots + x_m^* \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_m}\right|_*,$$

$$i = 1, 2, \cdots, m$$

矩阵中所有系数按猜想值计算，为已知。按高斯-乔丹法算法将增广系数矩阵转化为单位矩阵(identity matrix)和新猜想解值，即为

$$\left[\begin{array}{ccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & & x_1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & & & x_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & & & x_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & & & x_4 \\ & \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 1 & x_m \end{array}\right]$$

单位矩阵（m次）　　新猜想解值

下面用牛顿-拉菲森法解方程(3-229)：

$$\begin{aligned} &(x_1)^{1/2} + x_2 x_3 = 33 \\ &x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 81 \\ &(x_1 x_2)^{1/3} + (x_3)^{1/2} = 4 \end{aligned} \qquad (3\text{-}229)$$

以$x_1^* = 2, x_2^* = 10, x_3^* = 5$为初始猜想值，将式(3-229)表示为函数形式：

$$f_1\{x_1, x_2, x_3\} = (x_1)^{1/2} + x_2 x_3 - 33 = 0$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$f_2\{x_1,x_2,x_3\}=x_1^2+x_2^2+x_3^2-81=0$$
$$f_3\{x_1,x_2,x_3\}=(x_1x_2)^{1/3}+x_3^{1/3}-4=0$$

其增广系数矩阵为

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{1}{2(x_1^*)^{1/2}}\right) & x_3^* & x_2^* & \gamma_1 \\ 2x_1^* & 2x_2^* & 2x_3^* & \gamma_2 \\ \left(\frac{(x_2^*)^{1/3}}{3(x_1^*)^{2/3}}\right) & \left(\frac{(x_1^*)^{1/3}}{3(x_2^*)^{2/3}}\right) & \left(\frac{1}{2(x_3^*)^{1/2}}\right) & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

其中

$$\gamma_1=x_2^*\ x_3^*-\frac{(x_1^*)^{1/2}}{2}+33$$
$$\gamma_2=(x_1^*)^2+(x_2^*)^2+(x_3^*)^2+81$$
$$\gamma_3=-\frac{(x_1^*\ x_2^*)^{1/3}}{3}-\frac{(x_3^*)^{1/2}}{2}+4$$

式(3-234)中 ϵ 取0.0001。计算结果如下：

k	x_1^*	x_2^*	x_3^*	f_1^*	f_2^*	f_3^*
1	2	10	5	18.4142	48.0000	0.9505
2	0.7084	8.3416	4.0334	1.4871	5.3527	−0.1837
3	0.9636	8.0185	3.9932	0.0014	0.1711	−0.0247
4	0.9995	8.0002	3.9999	−0.0003	0.0017	−0.0003
5	1.0000	8.0000	4.0000	0.0000	0.0000	0.0000

将上表中数值与高斯-乔丹法和韦格斯坦法对同一方程组计算结果比较，会发现牛顿-拉菲森法的收敛快得多。

在系数矩阵中偏微分可用数值法计算：

$$\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_*\simeq\frac{f_2\{(x_1^*+\delta),x_2^*,\cdots,x_n^*\}-f_2\{x_1^*,x_2^*,\cdots,x_n^*\}}{\delta}$$

在增广系数矩阵中，其中除最末一列(γ_i)外，其余部分称为雅各比行列式(Jacobian determinant)，即为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$J=\begin{vmatrix} \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_m}\right|_* \\ \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_m}\right|_* \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left.\frac{\partial f_m}{\partial x_1}\right|_* & \left.\frac{\partial f_m}{\partial x_2}\right|_* & \cdots & \left.\frac{\partial f_m}{\partial x_m}\right|_* \end{vmatrix}=\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j}\right)$$

$$(i=1,2,\cdots,m,\quad j=1,2,\cdots,m) \tag{3-235}$$

方程(3-229)如有唯一解，雅各比行列式不等零是必须条件。不过，该行列式不为零，会出现发散情况。可采取某些优化技术，如用最速下降法（method of steepesst descent）和马夸特法(Marquardt's method)可降低发散的趋势。这类方法在一些非线性程序著作中均有介绍。表3-12中列有上述两种方法对方程(3-229)用4组猜想解的计算结果。

表3-12　利用最速下降法和马夸特法解方程（3-229）

	猜想值			解		
	x_1^*	x_2^*	x_3^*	x_1	x_2	x_3
最速下降法	2	10	5	1	8	4
	4	10	5	1	8	4
	4	3	5	0.393	4.027	8.039
	8	2	1	0.393	4.027	8.039
马夸特法	2	10	5	1	8	4
	4	10	5	1	8	4
	4	3	5	0.393	4.027	8.039
	8	2	1	1	8	4

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

参 考 文 献

[1] Sage A P. Sysfehs Engineering: Methodolagy & Applications. IEEE Press, 1977

[2] Singh M G, Titli A. Systems: Decomposition, Optimisation and Control. Pergamon Press, 1978

[3] Gass S I. Linear programming. Mcgraw-Hill Book Company, 1985

[4] Bensoussan A, Lions J L, ed. New trends in systems analytis. Springer-Verlag, 1977

[5] Shinners S M. Modetn control system Theory and application. Addison-Wesley Publishing Compamy, 1978

[6] Mcgillem C D, Cooper G R. Continuous and discrete signal and system analysis. Holt, Rinehart and Winston, 1984

[7] Rosenberg R M. Analyticaldynam ics of discrete systems. Plenum Press, 1977

[8] Leondes C T. Control and dynanic systeme. Academic Press, 1980

[9] Munro N. Modern approaches to Control system design. Peter Peregrinus LTD. 1979

[10] Sage A P, White C C. Optimum oystems control. Prentice-Hall, Inc. 1977

[11] Vidyasagas M. Nonlinear systems analysis. Prentice-Hall Inc, 1978

[12] Wismer D A, Chattergy R. Introduction to nonlinear optimization, Elsevier North-Holland, Ine. 1978

[13] Stoer J. Optimization technigues, past I. parts, Springer-Verlag, 1978

[14] Myers A L, Seider W D. Introduction to Chemical Eng-

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

ineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc. 1976
[15] Himmelblau D. Applied Nonlinear programming. New york: Mcgraw-Hill, 1972.
[16] Henley E J, Rosen E M. Material and Energy Balance Computations. Newyotrk: Wiley, 1969
[17] Ebert K H, Deuflhard P, Jäge W Modellnig of Chemieal Reaction Systems. Berlin Heidelberg, New york: Springer-Verlag, 1981.
[18] Thibodeaux L J. Chemodynamics. John Wiley & Sons Inc. 1979.
[19] Gordon G. System Simulation. 2 nd ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc. 1969
[20] Williams H P. Model Building in Mathematical Programming. John Wiley & Sons, 1985
[21] Smith J M. Mathematical Modeling & Digital Simulation for Engineers & Scientists. A Wiley-Interscience Publ.cation, 1977
[22] Meyer W J. Concepts of Mathematical Modeling Mcgraw-Hill Book Comhany, 1985
[23] Mischke C R. Mathematical Model Building. Iowa state: Iowa State University Press, 1980
[24] Luenberger D G. Linear and nonlinear Programming. Addison-Wesley Publishing Company, 1984
[25] Bazaraa M S, Shetty C M. Nonlinear Programming John Wiley & Sons, 1979

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四章　大气化学组成

大气圈是由气体和悬浮物组成的复杂流体系统。地球在行星系统中开始出现时，还没有大气圈。大气是由地球本身产生的化学和生物化学过程经长期演化而成。大气圈虽包围着整个地球，但它的边界不易确定，通常划定的地球和大气间界面与大气和太空间界面是很粗略的。事实上，大气圈没有外边缘，在地球和太阳大气间存在一过渡带。同样，在地球表面与大气圈接触面上，空气渗入土壤和风化层的空隙和孔洞中，与所谓土壤大气联成一体。

一、大气圈的结构

大气圈不像岩石圈和生物圈那样，有明显形态结构。但根据组成物质的差异与温度和压力的变化，还可分出明显的垂直结构，如图4-1所示。

从图4-1可以看出，大气圈自地表向上呈层状结构，常分为对流层、平流层、中间层和热成层。这一结构的形成主要与辐射能吸收分布有关。

离地表60km 以下的大气层，存在两个主要的辐射能吸收带：地表和臭氧层。它们吸收的能量由于再辐射、传导和对流，在大气层中重新分配。因而，形成两个温度最高层次，即在地表和约离地50km 的高度。在这两个高温层之上，主要为对流混

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

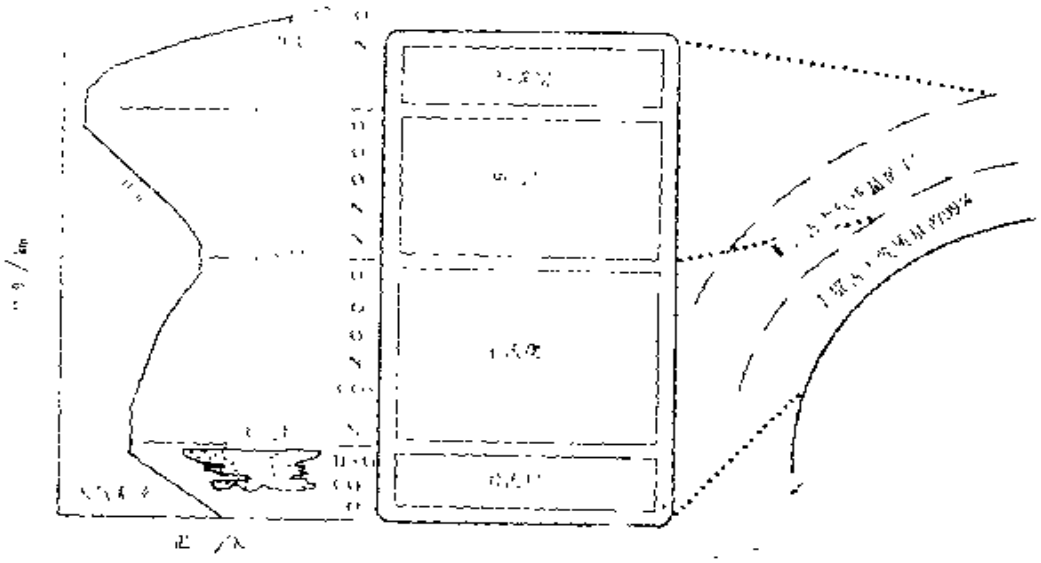


图4-1　大气圈垂直结构模式

介。这些混合层中，在热源之上，温度随高度增高而下降。这两个混合层，较低的为对流层，上面的为中间层，其间为平流层，很少混合，温度相差不大。大气圈的混合作用的上限，即对流层顶，其平均高度通常为11km。但其高度在不同纬度有所差异，赤道上平均约为16km，极地上只有10km。在中间层之上，还有一个增温带，称为热成层，大约在离地表90km的高度上。在该层内，发生电离作用，形成带电荷离子和自由电子。热成层之上约700km的高度，为外逸层（exosphere）。该层空气十分稀薄，离子化微粒增多，微粒集中的带称为范艾伦辐射带（Van Allen radiation belts）。

大气系统的垂直结构模式可简化为两个同心壳层结构，如图4-1所示。以平流层顶作分界，自地表向上约50km，包括对流层和平流层，称为Ⅰ壳层，其质量占整个大气圈质量的99%。大气环流系统在该壳层运行。

自平流层顶向上，一直至离地80 000km为Ⅱ壳层，空气非

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

常稀薄，其质量只占大气整个质量的1%。高能和短波太阳辐射在该壳层引起电离作用。

由于大气圈辐射状况的差异，物质存在状态也有明显垂直分层现象。按照分子组成，大气可分为两个大的层次：均质层和非均质层，两层大致以中间层顶为分界。

均质层为从地表至90km高度的大气层，包括对流层、平流层和中间层。除水汽有较大变动外，它们的组成是均一的。此由于大气低层的风和湍流连续运动的结果。因此，按物理性质，这层干空气可当作单一气体处理。

在均质层之上为非均质层，其中可分为四个明显层次：氮层（离地面90～200km）、原子氧层（200～1 100km）、氦层（1 100～3 200km）和氢层（3 200～9 600km）。该层的质量虽只有整个大气圈质量的0.01%，但对地球上的生物却起着很重要作用。它能滤去太阳光的高能部分，否则地球上所有生物都会离子化或燃烧掉。它也是向上扩散的污染物的强氧化室。人们还利用它传播和反射无线电波。

按大气的化学和物理性质，大气圈也可分为光化层和离子层，两层大致以平流层顶为分界。

光化层相当上述I壳层，包括对流层和平流层，具有分子、原子和自由基组成的化学性质，其中包括臭氧层。活跃成分计有原子氧、氢及羟基（OH）与氢过氧（HO_2）自由基等。

离子层相当I壳层，包括中间层、热成层和以上各层。包含大量离子，每立方厘米含离子数10^3～10^6，有反射无线电波能力。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、大气的基本组成

大气主要由五种气体组成，即为氮、氧、氩、二氧化碳和水汽，合计占大气圈总体积的99.9%。此外还有悬浮微粒，如水滴、冰针、尘埃、煤烟（灰）和少量气体。它们成为大气系统中组成成分。除水汽和悬浮微粒外，主要气体占干空气的百分比列在表4-1中。

表4-1 干空气的组成

	相对分子质量	占总体积/(%)	占总质量/(%)
氮	28.01	78.09	75.51
氧	32.00	20.95	23.15
氩	39.94	0.93	1.23
二氧化碳	44.01	0.03	0.05

1. 氮

氮为大气组成中占优势的气体，占大气质量的3/4以上。从地表一直分布到100km以上的高空。分子氮（N_2）最大浓度存在于50km以下的低空。原子氮（N）在50～100km高度占优势。在高空上层原子氮受短波宇宙辐射作用，成为放射性碳（^{14}C），为碳的不稳定同位素。它在较低的大气层中，与氧化合，成为二氧化放射性碳。它被地表生物吸收并经过同化后，转入生命系统中。通常二氧化放射性碳与正常二氧化碳之比（以分子数计）为 $1:10^{12}$。不稳定的 ^{14}C 同位素逐渐转化为氮，又排放至空气中。虽说氮在大气圈中占这样大的体积，但对地球辐射平衡几乎无影响；它在生命系统中很重要，却不能直接被植物或

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

动物同化。只有固氮微生物能直接利用氮，把其转化为含氮有机化合物。

2. 氧

氧分布在120km 高度以下的大气层中，其体积约占大气总体积的1/5。在60km 高度以下主要存在形态为分子氧（O_2），在此以上的大气层由于宇宙辐射的作用，大部分的分子氧分解为原子氧（O）。

氧以气态存在于大气圈中，存在数量只占储积在地球-大气系统中总量的--部分。它在活的生物体及其遗体中，以有机分子态存在，为其重要组成元素之一。在岩石圈，多数存在于无机化合物中，如硅酸盐、碳酸盐和氧化物等；但也有成为复杂的有机物存在于有机沉积岩内。

臭氧（O_3）在大气圈只有很小量，但对地球-大气系统有相当大的意义，特别是它能强烈吸收短波辐射，对地表生物界起着保护作用。臭氧在地表之上30～40km 高度大量形成，但在10km 左右高度浓度最大，在60km 高度以上亦有臭氧，只是在这样的高度上分子氧（O_2）不足，不能高速率地形成臭氧。

3. 二氧化碳

二氧化碳在大气圈中占很小比例，但对地球上生物却很重要。因为它与生物圈有着密切的关系，在50km 高度以下的大气层中分布最普遍，特别集中在2km 高度以下。大气中二氧化碳来源于生物进行的呼吸作用。而大量是在含碳化合物氧化（包括燃烧）中形成。人类活动对大气中二氧化碳含量有很大影响，由于煤和石油等燃烧，每年使大气中二氧化碳约增加1.4×10^{13} kg。其结果，大气中二氧化碳含量不断增加。20世纪前半叶，二氧化碳在大气中的体积比例，由0.029%增至0.033%。二氧化碳

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

能吸收长波辐射，它的变化自然对地球-大气系统会产生系列连锁反应。

4. 水汽

水汽在大气中含量不多，集中在 10km 高度以下的大气层，90%聚集在6km 高度以下。从图4-2可以看出，它的含量自地表向上迅速减少。

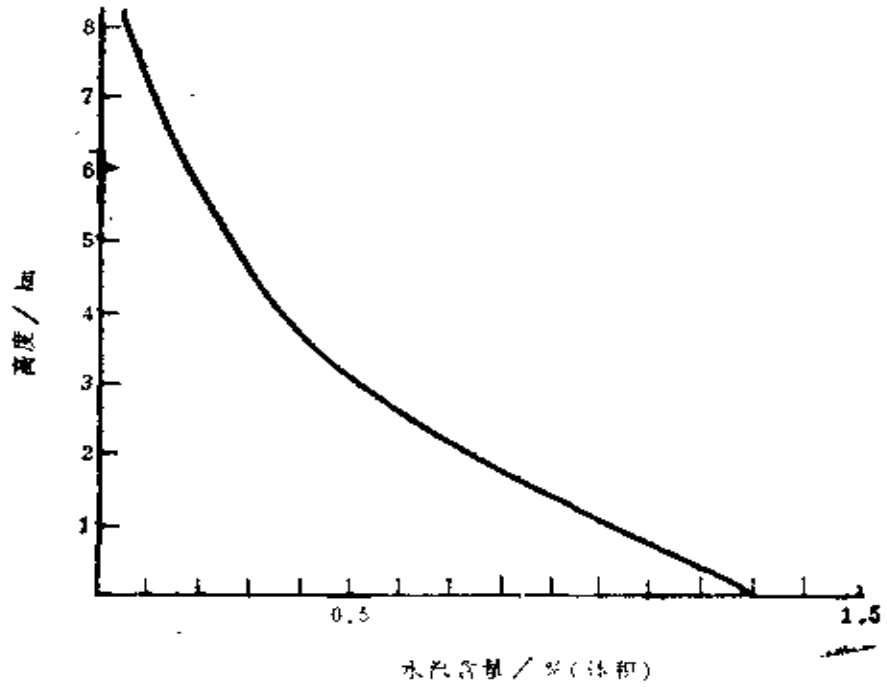


图4-2 大气中水汽含量随高度的变化

水汽是大气中最活跃的分子。它的含量变动在 0.5～4.0% 之间。它经常发生形态变化，形成各种天气过程。它也参与大气中进行的化学反应，从而加促大气环境问题的形成。

5. 非气体微粒

大气圈除大量气体外，还有非气体性质的物质，悬浮在空气

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中。由于湍流的混合作用，它们被卷入高空。其中最重要是水滴和冰晶，它们存在云中，对短波辐射（反射）和长波辐射（吸收）均有重要影响。大气中云量变化很大，赤道和中纬上空云量比较高，如图4-3所示。

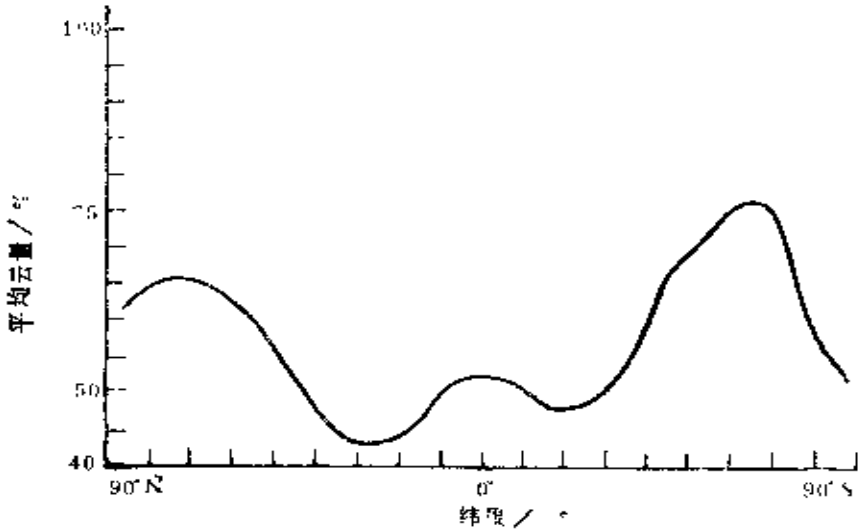


图4-3　云量随纬度的变化
（据1965年 Sellers 人造卫星资料）

留在大气圈的微粒90%来自自然界，如火山喷发的尘埃、山火的烟、海沫和孢子与花粉等。人类活动也是各种微粒的重要来源，比如土壤在耕作中形成的小土粒，燃烧产生的烟等。

进入大气圈中的微粒，80%在地面飞扬，一般不会超过1km高度，但少量半径小于10μm 的微粒可升至 10～15km 高度上停留几年。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、平流层及更高层的大气化学

自60年代以来，由于航天技术的迅速发展，获得了大量高空大气化学资料，更充分证明大气圈是一个整体、一个大系统，自低层至高层，进行全球性物质交流。高层的物质多来自低层，它们在高层发生化学变化后，又会转入低层，同时影响低层大气、甚至影响地表化学反应的条件和过程。因此，大气环境化学研究的重点在于对流层、特别行星边界层中大气化学及其反应过程，为了弄清这些过程的机制，对高层大气化学也须进行研究。

（一）热成层

热成层属非均质层，中间层为均质层，这两层短波辐射强，能量很高，有很大光解和电离能力。在中间层和热成层下部以光解作用为主，将分子分解为原子和自由基。热成层上部离子化作用很强，原子离解为正离子和电子，电子与分子或原子结合，形成负离子，因而形成电离层。

热成层在85km 高度以上，此层空气非常稀薄。从表4-2可以看出，密度为1.9×10^{14}～2.9×10^{10}颗粒数/cm³，为对流层大气密度的$1/10^{6}$～$1/10^{9}$。压力为海平面大气压的$1/10^{5}$～$1/10^{8}$。热力学温度自中间层顶随高度增大而上升，至160km 高处为575K。

热成层属于电离层范围。凡含荷电物质的空间层称为电离层。通常以60km 高度为电离层下限，但并非60km 以下荷电微粒密度为零。在60km高度处，白天电子浓度约为10^{2}粒颗数/cm³。自此上升至100km 高处，为10^{5}颗粒数/cm³。一直至160km 高处，荷电微粒密度保持在此水平。此后又上升，在220～250

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表4-2　各种高度的大气参数平均值

高度/km	温度/K	气压/133.322Pa	密度/(颗粒数·cm^{-3})
0	291	7.6×10^{2}	2.5×10^{19}
5	266	3.7×10^{2}	1.3×10^{19}
10	231	1.8×10^{2}	7.7×10^{18}
15	211	8.5×10	3.9×10^{18}
20	219	3.9×10	1.7×10^{18}
25	227	1.8×10	7.7×10^{17}
30	235	8.6	3.6×10^{17}
35	252	4.3	1.7×10^{17}
40	263	2.2	8.1×10^{16}
45	274	1.2	4.3×10^{16}
50	274	6.6×10^{-1}	2.3×10^{16}
55	273	3.6×10^{-1}	1.3×10^{16}
60	253	1.9×10^{-1}	7.2×10^{15}
65	232	9.4×10^{-2}	3.9×10^{15}
70	211	4.4×10^{-2}	2.0×10^{15}
75	194	1.9×10^{-2}	9.6×10^{14}
80	177	7.9×10^{-3}	4.2×10^{14}
85	160	2.9×10^{-3}	1.9×10^{14}
90	176	1.4×10^{-3}	7.6×10^{13}
95	193	6.4×10^{-4}	3.2×10^{13}
100	210	2.4×10^{-4}	1.1×10^{13}
105	235	—	—
110	265	5.8×10^{-5}	2.1×10^{13}
115	310	—	—
120	355	2.0×10^{-5}	5.4×10^{11}
125	390	—	—
130	420	8.5×10^{-6}	1.95×10^{11}
135	450	—	—
140	480	4.6×10^{-6}	9.3×10^{10}
145	503	—	—
150	530	2.7×10^{-6}	4.9×10^{10}
155	550	—	—
160	575	1.7×10^{-6}	2.9×10^{10}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

km 高度达到最大值，为 10^6 颗粒数/cm^3。电离层分为D、E、F层。60～90km 高度为D层，该层离子化作用主要是 NO 的光解离。90～120km 之间为E层，O_2 的光解离占最重要地位，120km 以上为F层，O、O_2 和 N_2 均发生光解离作用。F层中以160km 为界又分为 F_1 和 F_2 层，120～160km 高度部分，称为 F_1 层。160km 以下，离子化学很重要。160km 以上称为 F_2 层，不发生化学离解作用，主要为物理扩散分离作用，大气化学研究的高度限于160km 以下。

在115km 以下，分子和离子运动以湍流扩散占优势，在 115 km 以上分子扩散占压倒优势。

电离层中E和F层在热成层内，D层绝大部分在中间层，下面主要分析E和 F_1 层的化学状况。

1. E 层

E层大气密度为7.6×10^{13}～5.4×10^{11}颗 粒 数/cm^3，为对流层大气密度的$1/10^6$～$1/10^8$，其压力为海平面大气压力的$1/10^6$～$1/10^7$，温度底部为176K， 至顶部上升为355K。

从图4-4和表4-3可以看出，O_2 的光离解是E层，即热成层下部生成离子的最重要反应。

由于白天太阳输入巨大能量使反应向吸热方向进行，在反应过程中，较弱的氧化剂转变为强的氧化剂，因此，白天热成层内是还原性的大气。根据浓度分布和大气元素组合，可推出热成层下部发生的下列反应：

$$O_2 \longrightarrow 2O(^3P)$$

$$2NO \longrightarrow N_2 + 2O(^3P)$$

$$H_2O, H_2 \longrightarrow 2H$$

$$CO_2 \longrightarrow CO + O(^3P)$$

其中氧分子(O_2)光解离为基态原子[$O(^3P)$]作用最重要。$O(^3P)$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

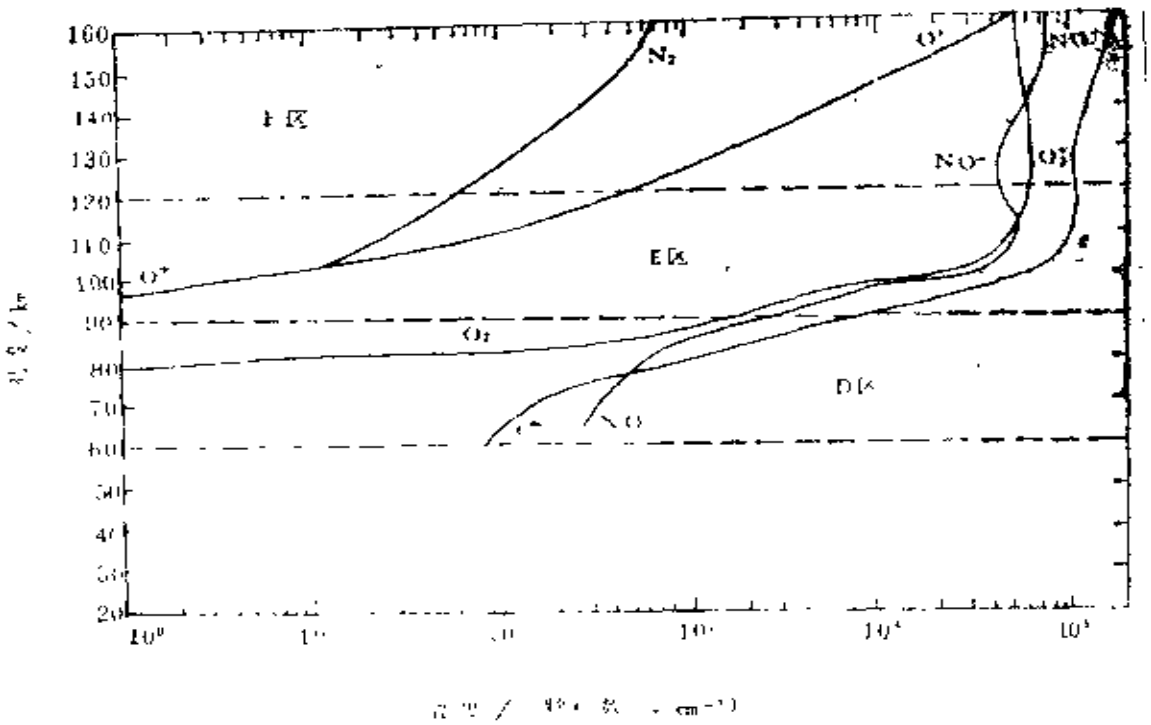


图4-4　白天电离层中正离子和电子的浓度

具有大的能量，氧化能力仅次于最强氧化剂——氟原子。因此，全部氧化过程在此均能顺利进行。

从表4-3和图4-5可以看出，在热成层下部，$O(^3P)$的浓度平均值超过10^{11}颗粒数/cm^3，其峰值出现在热成层下部底部（97±2 km高处），至120km高处顶部下降为8.0×10^{10}颗粒数/cm^3。

2．F_1层

在F_1层中，大气密度一般只有对流层的$1/10^9$，大气压力只有海平面的$1/10^8$。温度不断上升，由355K上升至160km的575K。

F_1层中O、O_2和N_2、NO均发生离子化作用。其反应为

$$O+h\nu\longrightarrow O^+$$

$$O^+ + O_2\longrightarrow O_2^+ + O$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表4-3　不同高度中午时氧和氮一类物质的典型浓度（颗粒数/cm^3）

高度/km	$O(^3P)$	$O(^1D)$	$O_2(^3\Sigma)$	$O_2(^1\Delta)$*	N	N_2
0		2.2×10^{-2}	5.3×10^{18}			2.0×10^{19}
5						
10		$<10^{-1}$	1.8×10^{18}			6.9×10^{18}
15		$>10^{-1}$	8.1×10^{17}	1×10^{6}		
20	1.0×10^{6}	1	3.6×10^{17}	$\times10^{8}$		1.4×10^{18}
25	7.0×10^{6}	6	1.6×10^{17}			
30	4.0×10^{7}	30	7.1×10^{16}	6×10^{9}		2.9×10^{17}
35	2.0×10^{8}	100	3.5×10^{16}			
40	1.0×10^{9}	330	1.7×10^{16}	1×10^{10}		6.4×10^{16}
45	4.0×10^{9}	700	8.9×10^{15}	7×10^{10}		
50	6.5×10^{9}	600	4.8×10^{15}	7×10^{10}	7.4×10^{4}	1.8×10^{16}
55	8.0×10^{9}	450	2.6×10^{15}			
60	7.0×10^{9}	300	1.5×10^{15}	3×10^{10}		5.7×10^{15}
65	5.0×10^{9}		8.2×10^{14}			
70	4.0×10^{9}		4.2×10^{14}	8×10^{9}	2.9×10^{5}	1.6×10^{15}
75	4.0×10^{9}		2.0×10^{14}			
80	6.0×10^{9}		9.0×10^{13}	3×10^{9}		3.3×10^{14}
85	3.0×10^{10}	120	3.7×10^{13}	3×10^{9}	3.7×10^{6}	
90	2.0×10^{11}	420	1.6×10^{13}	4×10^{9}		6.0×10^{13}
95	3.3×10^{11}	500	4.7×10^{12}	2.5×10^{9}		
100	4.0×10^{11}	1 200	1.9×10^{12}			8.6×10^{12}
105	2.9×10^{11}	2 200	6.5×10^{11}			
110	2.3×10^{11}	4 100	3.0×10^{11}		7×10^{5}	1.57×10^{12}
115	1.5×10^{11}	5 100	1.1×10^{11}			
120	8.0×10^{10}		6.0×10^{10}		2×10^{6}	3.7×10^{11}
125	4.8×10^{10}		3.3×10^{10}			
130	3.0×10^{10}		2.0×10^{10}		3×10^{6}	1.4×10^{11}
135	2.7×10^{10}		1.1×10^{10}			
140	2.1×10^{10}		7.1×10^{9}		5×10^{6}	6.5×10^{10}
145						
150	1.3×10^{10}		2.6×10^{9}		6×10^{6}	3.3×10^{10}
155						
160	8.0×10^{9}		1.2×10^{9}			2.0×10^{10}

* 包括 $O_2(^1\Sigma)$。在低于40km的高处其浓度是重要的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

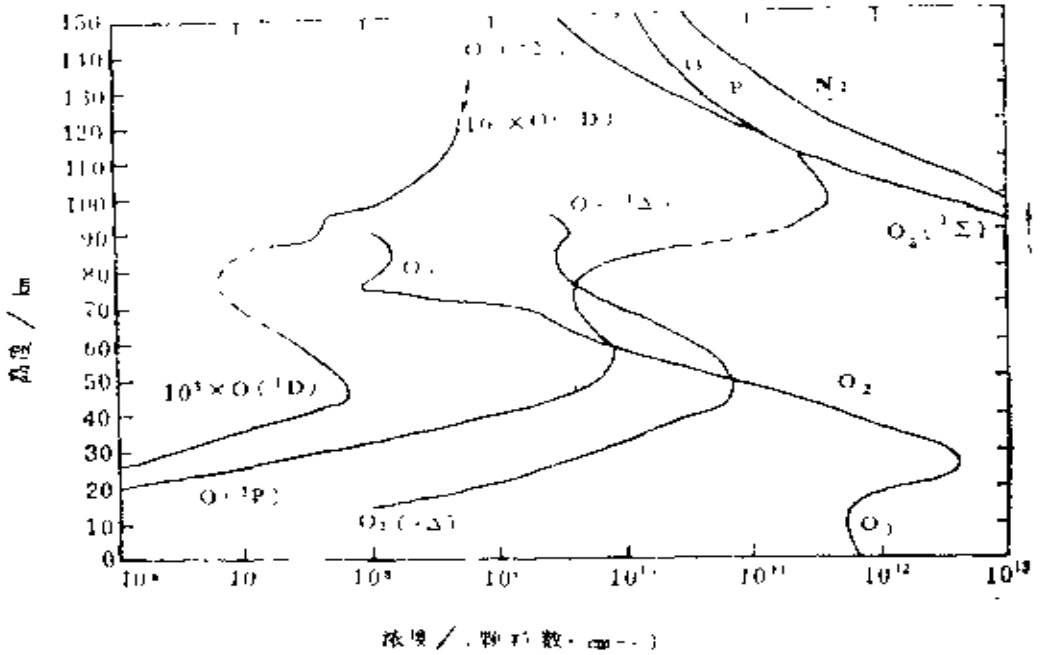


图4-5　低纬地区中午时氧和氮类物质的典型浓度
半对数值与高度的关系

[$O_2(^1\Delta)$的浓度中包括$O_2(^1\Sigma g^+)$的含量]

$O(^3P)$——基态氧原子，$O(^1D)$——电激态氧原子，

$O_2(^1\Delta)$——第一电激态氧分子，$O_2(^1\Sigma)$——第二电激态氧分子，

$O_2(^3\Sigma)$——基电态氧分子，

$$O^+ + N \longrightarrow NO^+ + N;$$

$$N_2 + \cdots \longrightarrow N_2^+$$

$$N_2^+ + O_2 \longrightarrow N_2 + O_2^+$$

$$N_2^+ + O \longrightarrow NO^+ + N$$

$$\longrightarrow O^+ + N_2$$

$$N_2^+ + NO \longrightarrow N_2 + NO^+$$

$$N_2^+ + e \longrightarrow 2N$$

上列各反应式只形成正离子，没有负离子，为了满足电荷的平衡，正离子浓度总量与电子浓度相等。

由于正离子化结果，从表4-3与图4-5和4-6可以看出$O(^3P)$、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

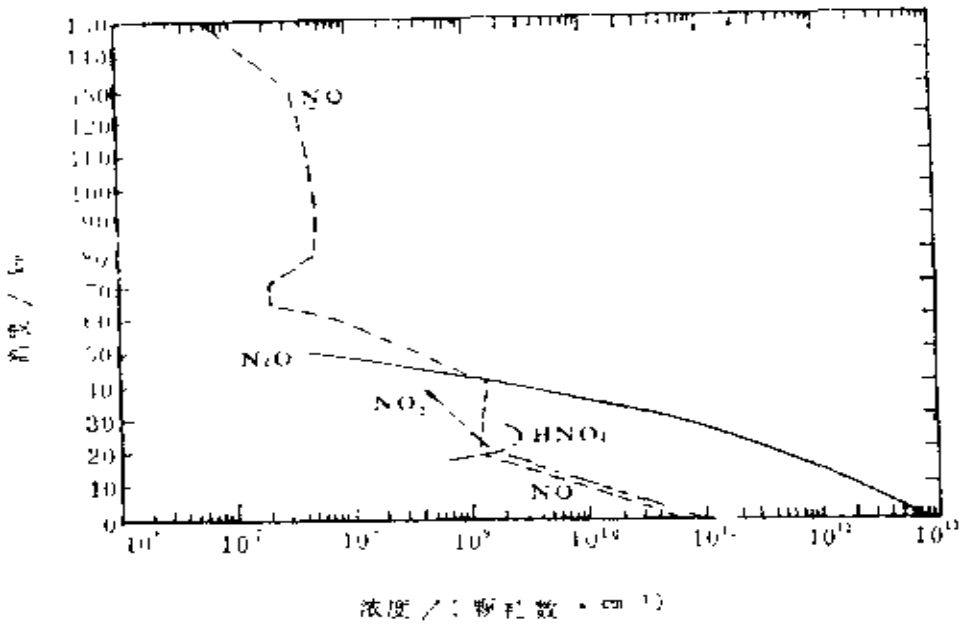


图4-6　估算的氮氧化物浓度半对数值与高度的关系（中午）

N_2和NO浓度与E层比较，均有所下降。从图4-4看来，各种正离子浓度在上升。

（二）中间层

中间层位于热成层和平流层之间，即在50～85km的高度上，大气密度为对流层的$1/10^3$～$1/10^6$，大气压力为海平面的$1/10^3$～$1/10^5$，温度自中间层底部向顶部不断下降，即由274K下降为160K。

中间层和热成层下部均受远紫外线部分作用，不过热成层下部以舒曼射线（Schmann rays）为主，中间层却以莱曼射线（Lyman rays）为主，它可穿透大气层达到65km的高度。因此，中间层仍然以还原反应占优势，也出现一些氧化反应，如

$$O_2 \longrightarrow 2O(^3P)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$HNO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow NO \longrightarrow N \longrightarrow \frac{1}{2}N_2$$

$$CH_4 + H \cdot C \longrightarrow H_2 + H$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_2O \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2$$

上述反应中，前3个是还原反应，第4个为氧化反应。

从表4-3和图4-7可以看出，由于存在上述各种反应，在中间层，原子态氧虽比热成层少，但远比平流层多，H原子浓度自中间层底部不断上升，H_2的含量多于平流层。中间层已出现臭氧（O_3），其含量随着高度增大而下降，这是很自然的。

电离层D层位于60～90km高度间，大部位于中间层内。其离子化反应与热成层有所差异，如除了形成正离子外，还出现负离子。

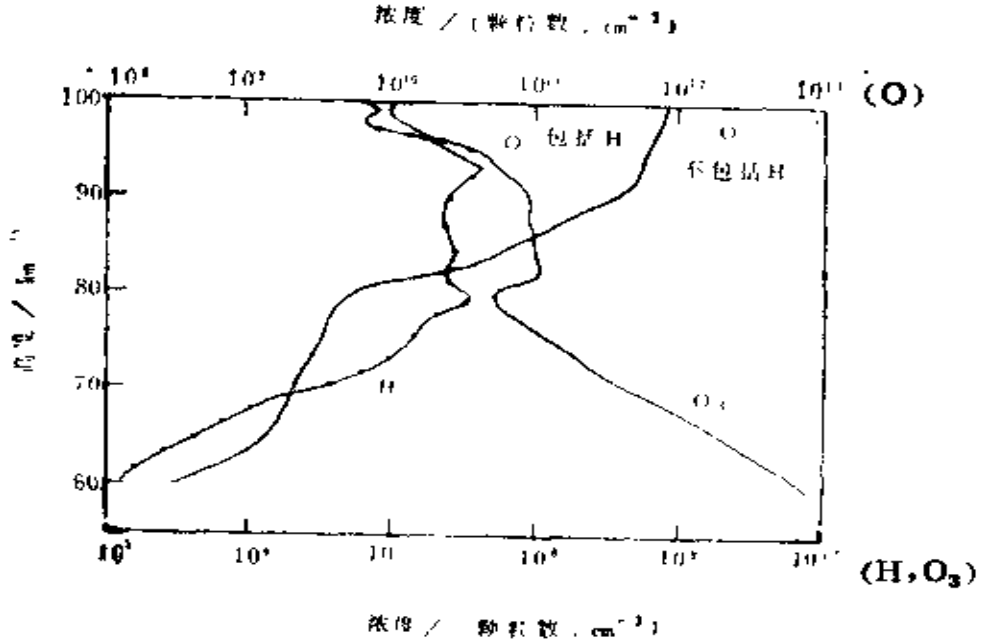


图4-7　中间层H、O和O_3的浓度

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1．正离子反应

中间层参加正离子反应的物质和元素远比热成层多，如水汽、氮氧化合物和二氧化碳参加反应，形成复合离子，其中水合离子突出。如

$$NO^+ + H_2O + M \longrightarrow NO(H_2O)^+ + M$$

$$NO(H_2O)^+ + H_2O + M \rightleftharpoons NO(H_2O)_2^+ + M$$

$$NO(H_2O)_2^+ + H_2O + M \rightleftharpoons NO(H_2O)_3^+ + M$$

$$NO(H_2O)_3^+ + H_2O \longrightarrow H(H_2O)_3^+ + HNO_2$$

所有水合质子物质可以通过以下反应而形成：

$$H(H_2O)_n^+ + H_2O \rightleftharpoons H(H_2O)_{n+1}^+$$

再如

$$NO^+ + N_2 + M \longrightarrow NO(N_2)^+ + M$$

$$NO^+ + CO_2 + M \longrightarrow NO(CO_2)^+ + M$$

也可能发生下述的反应：

$$NO(N_2)^+ + CO_2 \longrightarrow NO(CO_2)^+ + N_2$$

$$NO(N_2)^+ + H_2O \longrightarrow NO(H_2O)^+ + N_2$$

$$NO(CO_2)^+ + H_2O \longrightarrow NO(H_2O)^+ + CO_2$$

$$NO(H_2O)^+ H \longrightarrow H(H_2O)^+ + NO$$

2．负离子反应

D层电子浓度比正离子浓度小得多，由于存在负离子，已试验性鉴定有 O^-、O_2^-、Cl^-、NO_2^-、NO_3^-、CO_3^-、HCO_3^-、CO_4^-、$NO_3(H_2O)^-$、$CO_3(H_2O)^-$和NO_3^-的较高水合物，可能产生下列一些反应：

$$e + O_2 + O_2 \longrightarrow O_2^- + O_2$$

$$e + O_2 + N_2 \longrightarrow O_2^- + N_2$$

$$O_2^- + O \longrightarrow O_3 + e$$

$$O_2^- + CO_2 + M \longrightarrow CO_4^- + M$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$O_3 + CO_2 \longrightarrow CO_3^- + O_2$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_3^- + O$$
$$CO_3^- + O \longrightarrow O_2^- + CO_2$$
$$CO_3^- + NO \longrightarrow NO_2^- + CO_2$$
$$CO_4^- + NO \longrightarrow NO_3^- + CO_2$$
$$NO_2^- + H \longrightarrow OH^- + NO$$
$$OH_2^- + CO_2 + M \longrightarrow HCO_3^- + M$$
……

负离子转化，如图4-8所示。

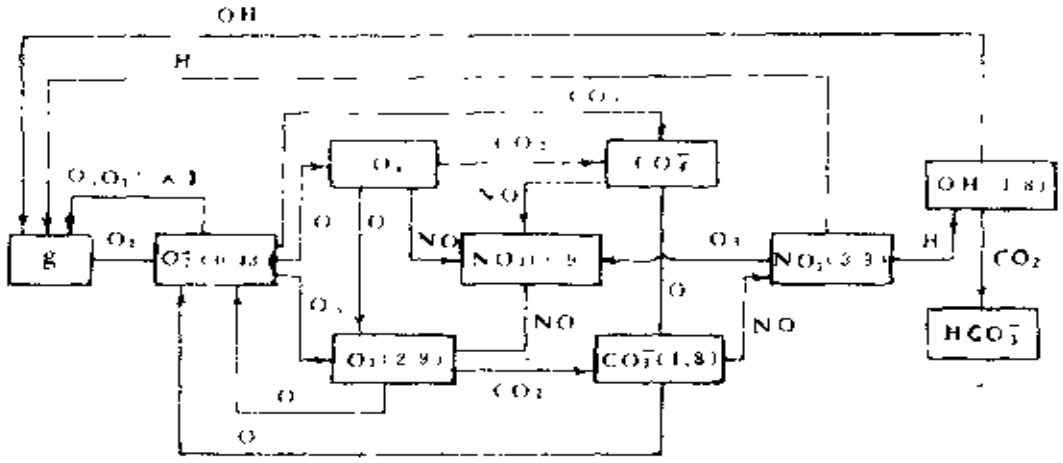


图4-8　D层负性物质流动示意

（三）平流层

平流层位于15～50km的高度，其空气密度在底部与对流层相近，顶部约为对流层的1/10^3，大气压力为海平面气压的1/10～1/10^2。它的温度自底部向上增高，即由211K升至274K，其温度垂直梯度非常小，因此，又称为同温层。物质垂直混合很弱，就物理作用而言，它是大气圈中最稳定的区域。在化学上，它却是最活跃的区域。它的一切变化对地球表面的生物界有深切影

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

响。

与中间层和热成层截然不同的是，这一层的大气氧化强烈，发生一系列的氧化反应：

$$O(^3P) \quad O_2 \longrightarrow O_3$$

$$N_2O \longrightarrow NO + NO_2 \longrightarrow HNO_3$$

$$CH_4 \cdot H_2O \longrightarrow H_2O_2$$

$$CH_4 \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2$$

1. 臭氧

平流层中臭氧对2100～3100 Å之间紫外辐射进行强烈吸收，称为哈特利吸收带（the Hartley band）（图4-9）。吸收结果，产生下列反应：

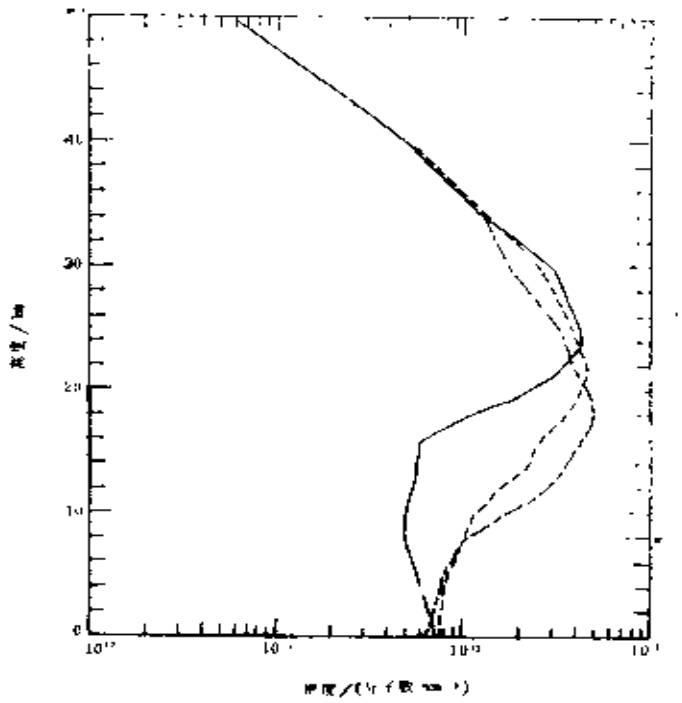


图4-9 臭氧平均密度的垂直分布（0～50km）

——热带，----中纬度（夏季），- - -两极

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2(^1\Delta) + O(^1D)$$

在40km高度以上，这是O_3的最重要的光致离解过程，紫外线因而迅速消失。所以说臭氧起着阻拦紫外线的屏蔽作用，保护人类和整个生物界免受紫外线伤害。

(1) 臭氧浓度时空分布

①日变化和季节变化

根据大量卫星和飞机探测资料，在纬度小于30°的低纬地区，臭氧浓度没有日变化，在高纬度，臭氧浓度天天在变化，而每个高度上变化是有周期性的。

臭氧浓度季节变化较明显，一般春天最高，秋天最低。从表4-4可以看出，夏季与冬季比较，低纬没有差异；中纬和高纬冬季高于夏季，但在25km高度以上，差值愈来愈小。35～50km几乎没有差异。

② 空间分布

大量的航空和卫星测得的资料表明，自对流层至热成层，臭氧浓度垂直分布呈S形曲线。一般自对流层向上，臭氧浓度随高度增大而增大，至平流内20km左右达到最大值，自此向上，又随高度增加而递减，至中间层（75～80km）达到最小值，自此向上又逐渐增加，至热成层下部（85～90km）达到第二个峰值。

在平流层下部（15～35km）臭氧浓度普遍较大，一般超过10^{12}分子数/cm^3，通称之为臭氧层。

从表4-4和图4-9可以看出，大致在20km高度以下，臭氧浓度有随纬度增加而增大的趋势，不过，在近地面大气层中，中纬地区较高，其次为低纬地区，极地最低。在20～35km高度范围内，同一高度的臭氧浓度，有随纬度增高而下降的趋势。在35km以上，纬度对臭氧浓度水平的影响几乎不存在。

臭氧层中的浓度峰值出现的高度和随纬度增高而降低的现

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表4-4　臭氧浓度的垂直分布（分子数/cm^3）

高度/km	热带		中纬度		亚北极	
	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
0	7.0×10^{11}	7.0×10^{11}	7.5×10^{11}	7.5×10^{11}	6.1×10^{11}	6.1×10^{11}
1	7.0×10^{11}	7.0×10^{11}	7.5×10^{11}	6.7×10^{11}	6.7×10^{11}	5.1×10^{11}
2	6.8×10^{11}	6.8×10^{11}	7.5×10^{11}	6.1×10^{11}	7.5×10^{11}	5.1×10^{11}
3	6.4×10^{11}	6.4×10^{11}	7.7×10^{11}	6.1×10^{11}	7.2×10^{11}	5.1×10^{11}
4	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	8.0×10^{11}	6.1×10^{11}	7.5×10^{11}	5.6×10^{11}
5	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	8.2×10^{11}	7.2×10^{11}	8.0×10^{11}	6.0×10^{11}
6	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	8.6×10^{11}	8.0×10^{11}	8.5×10^{11}	6.5×10^{11}
7	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	9.4×10^{11}	9.6×10^{11}	9.1×10^{11}	8.9×10^{11}
8	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	9.9×10^{11}	1.1×10^{12}	9.9×10^{11}	1.1×10^{12}
9	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	1.1×10^{12}	1.5×10^{12}	1.1×10^{12}	2.0×10^{12}
10	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	1.1×10^{12}	2.9×10^{12}	1.6×10^{12}	3.0×10^{12}
11	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	1.4×10^{12}	2.6×10^{12}	2.2×10^{12}	4.0×10^{12}
12	5.4×10^{11}	5.1×10^{11}	1.5×10^{12}	3.2×10^{12}	2.6×10^{12}	5.4×10^{12}
13	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	1.9×10^{12}	3.7×10^{12}	3.2×10^{12}	5.9×10^{12}
14	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	2.2×10^{12}	4.0×10^{12}	3.5×10^{12}	6.1×10^{12}
15	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	2.4×10^{12}	4.2×10^{11}	4.0×10^{12}	7.0×10^{12}
16	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	2.6×10^{12}	4.5×10^{12}	4.2×10^{12}	7.7×10^{12}
17	8.6×10^{11}	8.6×10^{11}	3.0×10^{12}	4.9×10^{12}	4.9×10^{12}	7.7×10^{12}
18	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	3.5×10^{12}	5.1×10^{12}	5.1×10^{12}	7.7×10^{12}
19	1.7×10^{12}	1.7×10^{12}	4.0×10^{12}	5.4×10^{12}	5.1×10^{12}	7.5×10^{12}
20	2.4×10^{12}	2.4×10^{12}	4.2×10^{12}	5.6×10^{12}	4.9×10^{12}	7.0×10^{12}
21	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	4.5×10^{12}	5.4×10^{12}	4.5×10^{12}	6.4×10^{12}
22	3.5×10^{12}	3.5×10^{12}	4.5×10^{12}	5.4×10^{12}	4.0×10^{12}	5.9×10^{12}
23	4.0×10^{12}	4.0×10^{12}	4.2×10^{12}	4.9×10^{12}	3.7×10^{12}	5.4×10^{12}
24	4.2×10^{12}	4.2×10^{12}	4.0×10^{12}	4.5×10^{12}	3.5×10^{12}	4.5×10^{12}
25	4.2×10^{12}	4.2×10^{12}	3.7×10^{12}	4.2×10^{12}	3.2×10^{12}	4.0×10^{12}
30	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	2.5×10^{12}	2.4×10^{12}	1.7×10^{12}	1.9×10^{12}
35	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}
40	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}
45	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}
50	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}

[注]：本表是 Mcclatchey et al（1971）提供的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

象。热带在24～25km高度，其值为 4.2×10^{12} 分子数/cm^3；中纬在20km左右，冬季峰值为5.6×10^{12}分子数/cm^3；极地在18km 左右，冬季峰值为7.7×10^{12}分子数/cm^3。

（2）人类活动对臭氧层的影响

1989年 3 月 5 日英国和联合国环境规划署联合召开拯救臭氧层会议，引起世界各国关注。会议认为大量致冷剂氯氟甲烷（氟里昂）的使用引起臭氧层的破坏，致使南极上空臭氧层出现空洞。

由于冷却剂在工业中广泛使用，氯氟甲烷形成气溶胶进入对流层中，几乎不起化学变化，而在对流层累积。据70 年代罗兰（Rowland）和莫利纳（Molina）等人发表的资料，大气中氯氟甲烷的 CF_2Cl_2 含量大于 10^{-10} 分子数/m^3；$CFCl_3$ 大于 8×10^{-11} 分子数/m^3；四氯化碳（CCl_4）大于 7×10^{-11}分子数/m^3。同时发现对流层中氯氟甲烷增加量与工业上该产品生产量有明显相关。

对流层的氯氟甲烷随气流转入平流层中，会发生光降解作用，产生氯原子（Cl）。它与臭氧发生下列作用：

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O(^3P) \longrightarrow Cl + O_2$$

同时也发生这样的反应

$$ClO + NO \longrightarrow Cl + NO_2$$

而

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P)$$

$$O(^3P) + O_2 \longrightarrow O_3$$

最后

$$Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

$$HCl + HO \longrightarrow H_2O + Cl$$

从分析上列反应中可以认为，氯氟甲烷是否会引起臭氧层破坏，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

还是值得深入研究的问题。何况，中间层和平流层不断有臭氧形成和降解；近地面大气层中，由于污染物在可见光作用下发生光氧化作用，也有臭氧的形成。可见大气层中臭氧的动态平衡是一个很复杂问题，不宜轻易下氯氟甲烷已引起了臭氧层破坏的结论，更不宜说发展中国家不要生产氯氟甲烷。

2. 氮的化合物

远紫外线和紫外线在热成层和中间层被大量吸收、反射和消耗，特别臭氧层形成后，对紫外线强烈吸收，平流层逐渐以可见光占优势，因此，氮的转化在平流层趋于活跃。在平流层出现各种氮的化合物，从图 4-6 可以看出平流层有各种氮的氧化物和硝酸等存在。

(1) 氮的氧化物

在热成层和中间层，氮原子和氧分子或氧原子反应，形成一氮化氮（NO），在这两层中，NO为主要的氮氧化物。在平流层中，一氧化氮会发生系列变化，如

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$NO + O_3 \rightleftharpoons NO_2 + O_2$$

$$NO + NO_3 \rightleftharpoons 2NO_2$$

因此，NO浓度经常在变化，白天变化很强烈，早晨前和中午后与中午比较，NO浓度至少低一个数量级，浓度值变化在 $2 \times 10^8 \sim 1.4 \times 10^9$ 分子数/cm^3 之间。这是由于夜间NO转变NO_2，白天反应向相反方向进行所做成的。

NO_2 光解离作用在平流层中已显得重要，光解离系数(J)在 25km 以上，$J\{NO_2\} = 1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$；25km 处和 25km 以下，$J\{NO_2\} = 8 \times 10^{-3} s^{-1}$。即

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P)$$

同时NO和O_3反应，亦会形成NO_2，即

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

因此，NO_2在平流层中浓度比较高，中纬地区10～30km高度为10^9～10^{11}分子数/cm^3。

其他氮氧化合物如N_2O、NO_3和N_2O_5均有测出。硝酸和亚硝酸主要由自由基与NO_2和NO反应而成：

$$HO + NO + M \longrightarrow HNO_2 + M$$

$$HO_2 + NO \longrightarrow HNO_2 + O_2$$

$$HO + NO_2 + M \longrightarrow HNO_3 + M$$

据美国宇宙航行局1970年探测的资料，发现42～62km高度水汽的浓度为3～10ppm。在平流层中，水汽的浓度有随高度上升而增加的趋势。至40km高度达到4.78ppm。此由于水由反应产生，其中硝酸和亚硝酸起着重要作用：

$$HO + HNO_2 \longrightarrow H_2O + NO_2$$

$$HO + HNO_3 \longrightarrow H_2O + NO_3$$

此外，生成H_2O的反应计有：

$$HO + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

$$HO + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$$

（2）氨

氨（NH_3）是地球表面动、植物的副产物，可向上扩散到平流层下部，后经发生下列反应而消失：

$$NH_3 + h\nu \longrightarrow NH_2 + H$$

$$NH_3 + HO \longrightarrow NH_2 + H_2O$$

$$NH_2 + O_3 \longrightarrow NH_2O + O_2$$

$$NH_2O + O_3 \longrightarrow NH_2O_2 + O_2$$

$$NH_2O_2 + O_3 \longrightarrow HO_2 + HNO_3$$

3．碳的化合物

在大气中，含碳化合物包括CH_4，CH_2O、CO和CO_2。在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对流层和平流层，CH_4 氧化为 CH_2O，而 CH_2O 又氧化为 CO，最后 CO 转化为 CO_2。在平流层顶以上，CH_4 和 CH_2O 几乎完全转化为 CO 和 CO_2。因此 CO_2 光解离产生 CO 成为重要过程。该过程在热成层内上升为支配地位。

（1）甲烷

在平流层下部，测得 CH_4 的浓度为 1.4×10^{-6} 分子数/cm^3（1.4ppm）。但自此高度以上浓度下降，至平流层顶(50km)为0.093ppm。CH_4 由地表产生，向上扩散至平流层，后经发生下列反应而消失：

$$CH_4 + h\nu \longrightarrow CH_3 + H$$
$$HO + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$$
$$O(^1D) + CH_4 \longrightarrow HO + CH_3$$
$$\longrightarrow CH_2O + H_2$$

（2）甲醛

在平流层中，甲醛（HCHO）主要由甲烷转化而成，即

$$CH_4 + O(^1D) \longrightarrow HO + CH_3$$

形成 CH_3 后，可由下列反应形成甲醛：

$$CH_3 + O_3 \longrightarrow HCHO + O_2 + H$$
$$CH_3 + O \longrightarrow HCHO + H$$

因此，产生 HCHO 的总速率基本等于 CH_4 消耗的速率。甲醛在平流层发生下列反应：

$$HCHO + h\nu \longrightarrow H_2 + CO$$
$$\longrightarrow H + HCO$$
$$HCHO + O(^3P) \longrightarrow HCO + HO$$
$$HCHO + HO \longrightarrow H_2O + HCO$$

（3）碳的氧化物（CO和CO_2）

CO 在整个均质层中的浓度是恒定的，约为10^{-7}分子数/cm^3；CO_2 为 3.25×10^{-4}分子数/cm^3

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

CO、CO_2和甲醛之间会发生这样的变化：

$$HCHO + h\nu \longrightarrow H_2 + CO$$

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O(^3P或^1D)$$

$$HO + CO \longrightarrow H + CO_2$$

四、 对流层的化学组成

（一） 基本状况

对流层是大气圈中的相对稳定区，除水汽和二氧化碳经常变动外，其他组分的相对组成恒定，时空变化很小。但对流层中各种物质与地球表面各圈层进行物质交换，在自然状况下，它们处于动态平衡中。

进入生物圈的物质会发生复杂转化，以还原过程占优势。植物吸收 CO_2 进行光合作用，将 O_2 排入大气中。在大气中的 O_2 会参与生物的呼吸过程和有机体降解过程，发生氧化反应，最后排出 CO_2 和 CH_4 等。

大气中 N_2 经过固氮作用进入生物圈，参与氧化过程，或还原过程，最后发生复杂转化。

总观整个大气圈，其中平流层是重要的层次，这里主要发生氧化作用。氧化产物向上扩散到中间层和热成层；向下进入对流层，到达地球表面。进入生物圈的物质，进行着复杂转化，其产物，如 NH_3、CH_4、CO_2 等通过对流层，又可转入平流层中。整个大气圈以还原过程占支配地位。

由于对流层下限为地球表面，它与生物圈、水圈和土圈等之间进行着频繁的物质交换，特别是人类活动，对对流层化学组成有

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

很大影响。从表4-5和4-6可以看出，大气中除含大量和常见的组分，如 N_2、O_2、CO_2 和 H_2O 外，还有各种微量和痕量物质。除无机物外，还有有机物，其中包含一些高分子的有机化合物。它们当中的一些物质超过一定浓度，对生态系统和人群健康有影响，甚至有严重危害。因此，人们对这些有害组分十分关注，对自然本底状况的研究也越来越重视。

1. 臭氧

表4-5 中纬度上空的大气相对组成

气体名称	含量/(ppm)	参考文献
N_2	780 840	Nicolet (1960)
O_2	209 460	Nicolet (1960)
CO_2	325	Nicolet (1960)
He	5.24	Nicolet (1960)
Ne	18.18	Nicolet (1960)
Ar	9 340	Nicolet (1960)
Kr	1.14	Nicolet (1960)
Xe	0.087	Nicolet (1960)
H_2O	不定值	Ehhalt 和 Heidt (1973a,b)
CH_4	1.4	Ehhalt 和 Heidt (1973a,b)
H_2	0.5	Ehhalt 和 Heidt (1973a)
NH_3	5×10^{-8} (估算值)	Robinson 和 Robbins (1968)
N_2O	0.25	Robinson 和 Robbins (1969)
CO	0.08	Goldman 等 (1973)
O_3	0.025	Hake 等 (1973)
NO	2×10^{-8}	Robinson 和 Robbins (1969)
HNO_3	$\leqslant$0.02	Ackerman (1975)
NO_2	4×10^{-8}	Robinson 和 Robbins (1969)
H_2O_2	?	
CH_2O	?	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

平流层臭氧含量大致占整个大气圈臭氧总量90%，对流层约占10%。人们近年十分惧怕平流层臭氧减少，从而丧失对紫外线的防护作用；同时却担心对流层、特别近地面大气层臭氧浓度增高，因为其浓度超过100 ppb，对地表生物界和人类就有危害作用。

表4-6 近地面大气层痕迹气体的含量

气体	含量		残留时间
	ppm	$\mu g/m^3STP$	
CO_2	$(2\sim4)\times10^2$	$(4\sim8)\times10^5$	4a
CO	$(1\sim20)\times10^{-2}$	$(1\sim20)\times10^1$	~0.3a
N_2O	$(2.5\sim6.0)\times10^{-2}$	$(5\sim12)\times10^2$	~4a
NO_2	$(0\sim3)\times10^{-3}$	0~6	
NH_3	$(0\sim2)\times10^{-2}$	0~15	
SO_2	$(0\sim20)\times10^{-3}$	0~50	~5d
H_2S	$(2\sim20)\times10^{-3}$	3~30	~40d
O_3	$(0\sim5)\times10^{-2}$	0~100	~2a
H_2	0.4~1.0	36~90	
Cl_2	$(3\sim15)\times10^{-4}$	1~5	
I_2	$(0.4\sim4)\times10^{-5}$	0.05~0.5	
CH_4	1.2~1.5	$(8.5\sim11)\times10^2$	~100a
CH_2O	$(0\sim1)\times10^{-2}$	0~16	

根据70年代末全世界许多地点的测定数据，O_3的背景值是：1小时最大值日平均浓度为20~60ppb。一些地点长期测定数据表明，自然对流层(指没有受人类活动影响的状况)也有年变化，最大值出现在晚冬和早春。这反映了对流层在自然状态下，臭氧来自平流层。正常的温度垂直结构，不利臭氧从平流层下移，但特殊的天气波动会使其下移，此种天气在冬末和早春较多出现。在德国和奥地利边界的祖格峰（Zugspitze），于1975年1月8日午夜曾测到1小时平均臭氧最大浓度达196ppb，在该峰周围地区从未

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

出现过这样高的浓度。没有证据证实这是光化学作用的产物。但却发现在 O_3 增多的同时，同位素铍（Be）浓度也增加。同位素铍是平流层的痕迹元素，因此可以认为祖格峰臭氧含量特别高，是平流层中臭氧下移的结果。

对流层中的 O_3 浓度，北半球大于南半球，按O_3 自平流层中下移通量的模式计算，也是北半球大于南半球。菲什曼(Fishman, J) 和塞勒 (Seiler, W) 于1983年在地球物理研究杂志(J. Geophys Res, 88(C6), 3662)发表的《对流层中 O_3和CO 的相关性》一文中指出，在中纬20°～45°的对流层中部 O_3 和CO 浓度成正相关，正相关范围北半球远比南半球大，相关强度也更强。其他均为负相关，如图4-10所示。图4-11和4-12分别表示厄瓜多尔的瓜亚基尔和美国加里福尼亚沿岸至太平洋（41°N, 126°W）O_3 和 CO 浓度的垂直分布，前者呈负相关，后为正相关。对于此种情况的出现，菲尔曼等认为，如果对流层 O_3 来自平流层，会出现负相关。平流层 CO 浓度很低，为 40～50ppb，但进入对流层后，

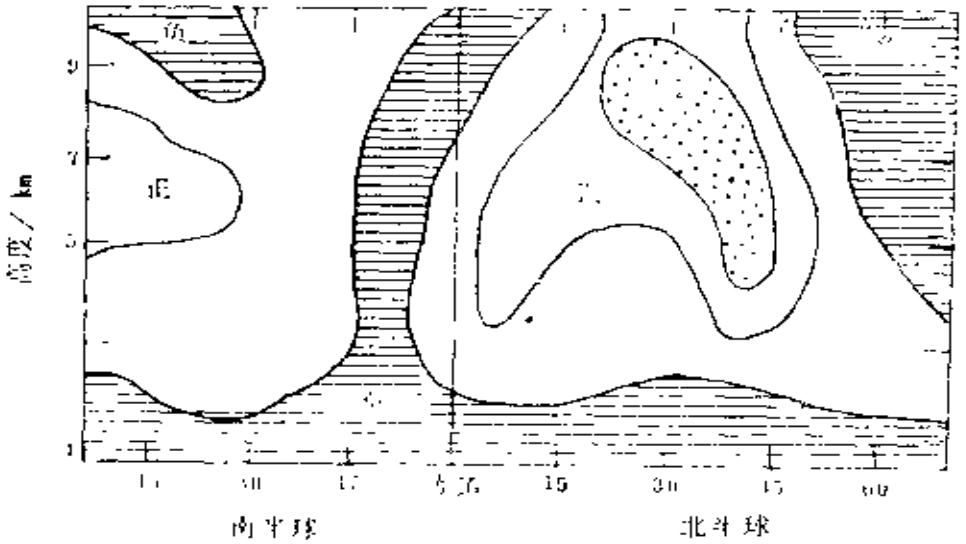


图4-10 O_3 和 CO 浓度随纬度和高度而出现的正、负相关变化
（据Fishman和 Sciler, 1983）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

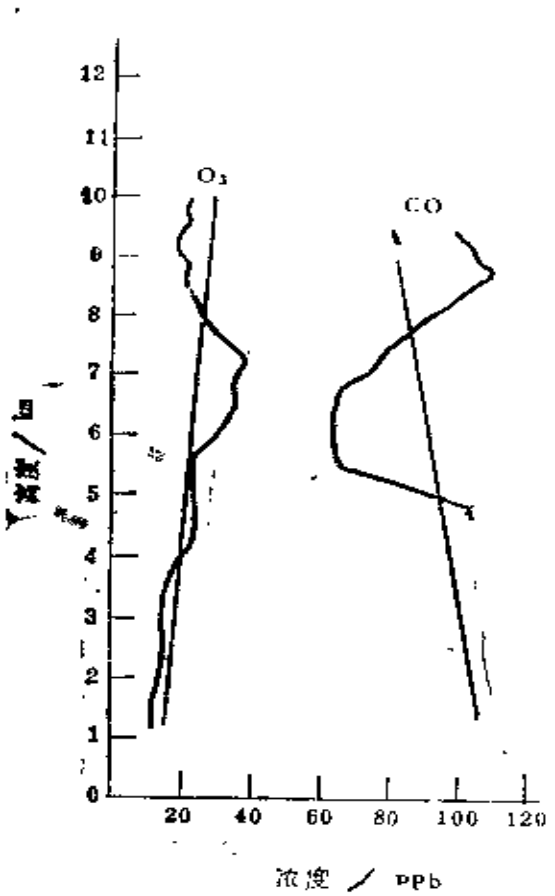


图4-11 1974年8月2日厄瓜多尔的瓜亚基尔(Guayaquil) O_3 和CO浓度的垂直分布

由于混合稀释，O_3 浓度愈来愈高，CO 浓度却愈来愈低。如果 O_3 是近地面大气层光化学作用产物，CO 浓度必然也比较高。当氮氧化合物多时，CO 氧化作用会促进 O_3 形成，这样，CO和 O_3之间出现正相关。美国洛杉矶曾出现强烈光化学烟雾，有大量 O_3形成；北半球中纬地区不少是工业区，也会有大量 O_3 出现。O_3 和CO 呈正相关，这是可以理解的，但高、低纬为负相关，可能是因为 O_3 主要来自平流层。

平流层臭氧进入对流层中，由于干沉降而大量降至地表，会发生下列反应：

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D) + O_2$$

在光解中 O_3 的损失量，估计为平流层进入对流层臭氧通量的4倍。当然，地表大气层O_3 还有另外来源，这样使对流层 O_3 保持相对稳定水平，即为背景值。

2．有机化合物

近地表大气层中常会有多种天然有机化合物，有的从植物挥发出来，有的是生物残体经过转化而成。它们是大气环境不可忽视的成分。例如美国田纳西（Tennesse）的烟山（Smoky mountains)松林排出烯烃，与 O_3 反应形成蓝色烟雾，这和洛杉矶曾出现的光化学烟雾相似，“烟山”也因此得名。

（1）甲烷

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

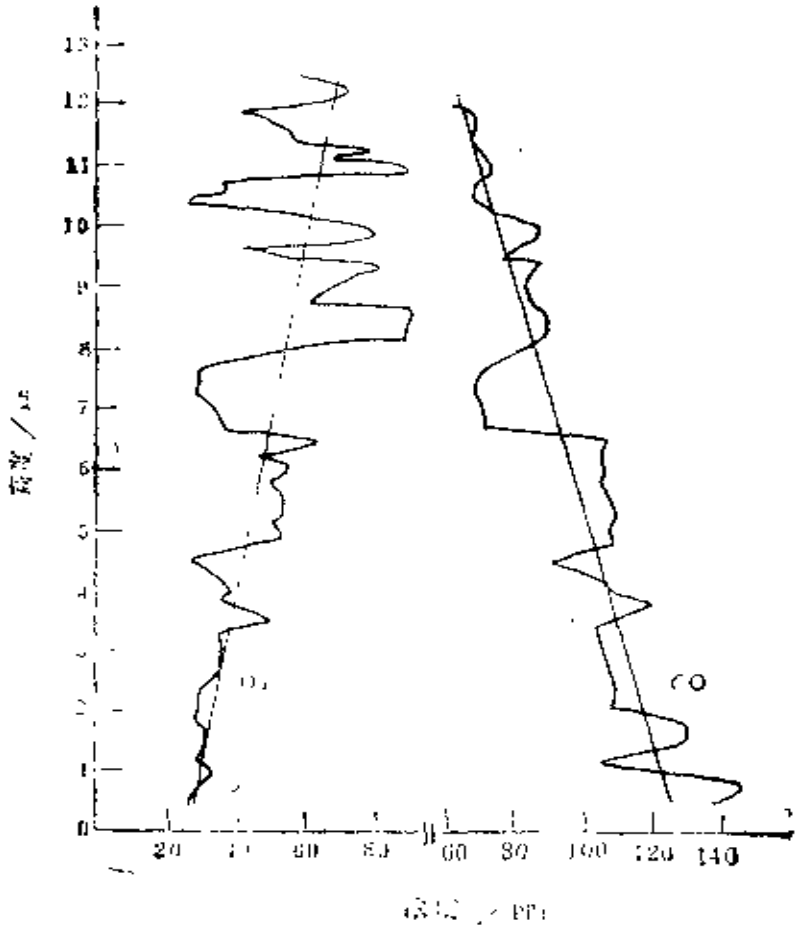


图4-12　1974年7月27日自美国加里福尼亚州沿岸至太平洋(41°N,126°W)的 O_3和 CO浓度的垂直分布

甲烷是大气层中浓度最大的天然有机化合物。它是生物残体在嫌气条件下经过嫌气细菌作用产生甲烷发酵而成。少量是从天然气排出。林火也能产生一些甲烷。由于大气甲烷浓度变化大，一直到1970年末才公认北半球大气甲烷背景值为1.4～1.6ppm，南半球稍低一些。根据1978～1982年资料，自南极至北极，全球大气中甲烷含量有增加的趋势，每年以1～2%的速率增长，其原

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

因尚不清楚。有认为甲烷在大气中发生下列反应：

$$CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O$$

但 CO 也会与 OH 发生反应：

$$CO + OH \longrightarrow H + CO_2$$

如果大气中 CO 增多，与 CH_4 "争夺" OH，结果 CH_4 消耗减少。CO 以每年4.5%速率增长，OH 则以同样速率减少，而 CH_4 以每年1.4%速率增多。全球的CO含量在增加，CH_4 含量可能亦是由于同样的原因而增加。估计最近200年大气中甲烷增加了70%，全球OH浓度减少30%。CH_4 增加，对大气化学和地表辐射平衡均有一定的影响。CH_4 在对流层化学中起着相当大的作用，它与 NO 和 O_2 发生系列反应，促使某些有机化合物形成。上述 CH_4 与自由基 OH 反应形成 CH_3 自由基，接着与 O_2 反应，形成过氧自由基：

$$CH_3 + O_2 + M \longrightarrow CH_3O_2$$

过氧自由基与 NO 反应：

$$CH_3O_2 + NO \longrightarrow CH_3O - NO_2$$

$$CH_3O + O_2 \longrightarrow HCHO + HO_2$$

其中 $$HO_2 + NO \longrightarrow HO + NO_2$$

如果 NO 含量低时，

$$HO_2 + CH_3O_2 \longrightarrow CH_3OOH + O_2$$

CH_4 对平流层化学也有影响，例如

$$CH_4 + Cl \longrightarrow CH_3 + HCl$$

CH_4 能吸收红外线，使其转变为热能。这样，CH_4 增多，会使大气温度增高。

(2) 非甲烷有机化合物

非甲烷有机化合物 (NMHC) 指除甲烷外的各种有机化合物。据70年代末发表的资料，由植物排至大气中非甲烷有机化合物有367种。例如水果、花和叶与根均能排出小量乙烯。多种植物能排

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

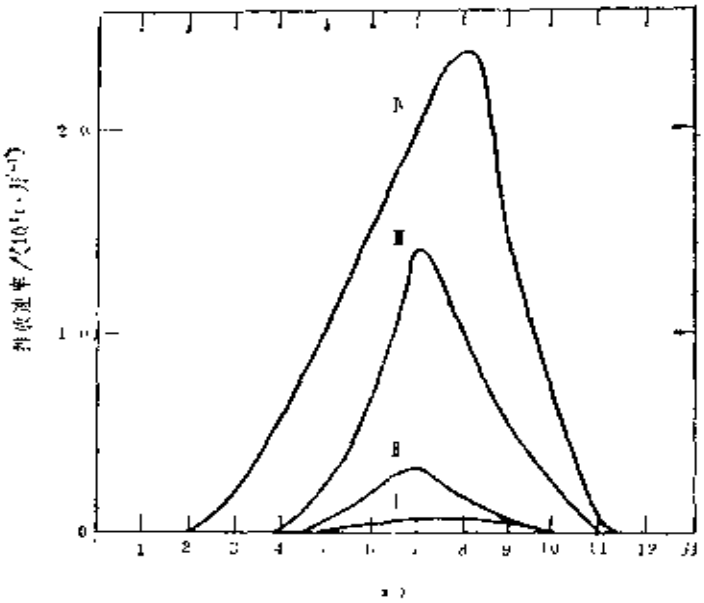
出[1,3]异戊间二烯{[1,3]CH_2:$CHC(CH_3)$:CH_2}和单萜烯。某些鼠尾草属 (*Salvia*) 和桉树属(*Eucalyptus*) 排出芳香烃和对散花烃[对异丙基苯甲烷 $CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$] (*p*-cymene)。其中某些物质在对流层化学中起着明显作用。在未污染大气中，乙烷和丙烷与氮氧化合物 (NO_x) 结合，促使过氧硝酸酯 (PAN) 形成，它们对 NO_x 起着储藏作用。植物排出的异戊间二烯、单萜烯对城市空气和大气圈上层氧化剂和气溶胶的形成起着潜在作用。据美国80年代初在加里福尼亚死谷 (Death valley) 的测定，夜间谷地大气中 NO_2 与 O_3 反应，形成硝酸盐。硝酸根与森林排出的[1,3]异戊间二烯和单萜烯迅速反应。挪威森林大气中单萜烯寿命只有4～8小时，也由于与 NO_3、O_3 等氧化剂反应所致。在大陆对流层清洁空气中，O_3 浓度为 0.03ppm，而5×10^5 个OH自由基/cm^3 与 NO_2 反应，形成10ppt（1ppt 为千分之一）NO_3，它可以与植物排出的 *α*-蒎烯（*α*-*pinene*）、*β*-蒎烯（*β*-pinene）、Δ^3-苧烯（Δ^3-carene）、*d*-苧烯（*d*-limonene）等有机化合物进行反应。

据美国烟雾室对上述天然烯烃研究，O_3形成的峰值是NMHC/NO_x 比值的函数。绝大多数城区该比值小于或等于15，有利于O_3形成。当比值大于15时，O_3 峰值下降，由于有机化合物与形成的 O_3 发生反应，同时由于 NO_x 含量小，限制了 O_3 的形成。在近郊，NMHC/NO_x 比值一般大于15，远离城市的地方，其比值变动在400～6500之间。该室实验结果表明，天然有机化合物对 O_3 形成及其在大气含量有潜在影响。在烟雾室实验中，只有4～44%的总碳以气相进行反应，56～96%碳形成微粒相存在或沉积在烟雾室壁上，反映天然有机化合物对大气中气溶胶形成有潜在作用。已证实*α*-蒎烯和*β*-蒎烯与 NO_2 混合，有2～3%转变为气溶胶。在松林大气的微粒中，已发现含有蒎醛 (pinonaaldehyde)，此为 O_3 与*α*-蒎烯的产物。

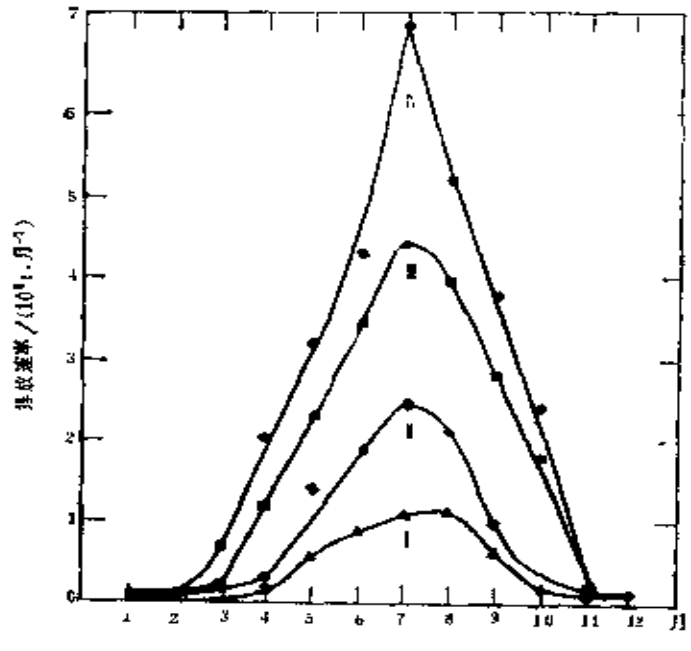
旷野空气中天然非甲烷有机化合物含量比较高，在森林中

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

[1,3]异戊间二烯和单萜烯含量为 10～100ppbC，林外为 1～10-ppbc。据美国大陆测定结果，[1,3]异戊间二烯和丙烯排放速率比，



a)



b)

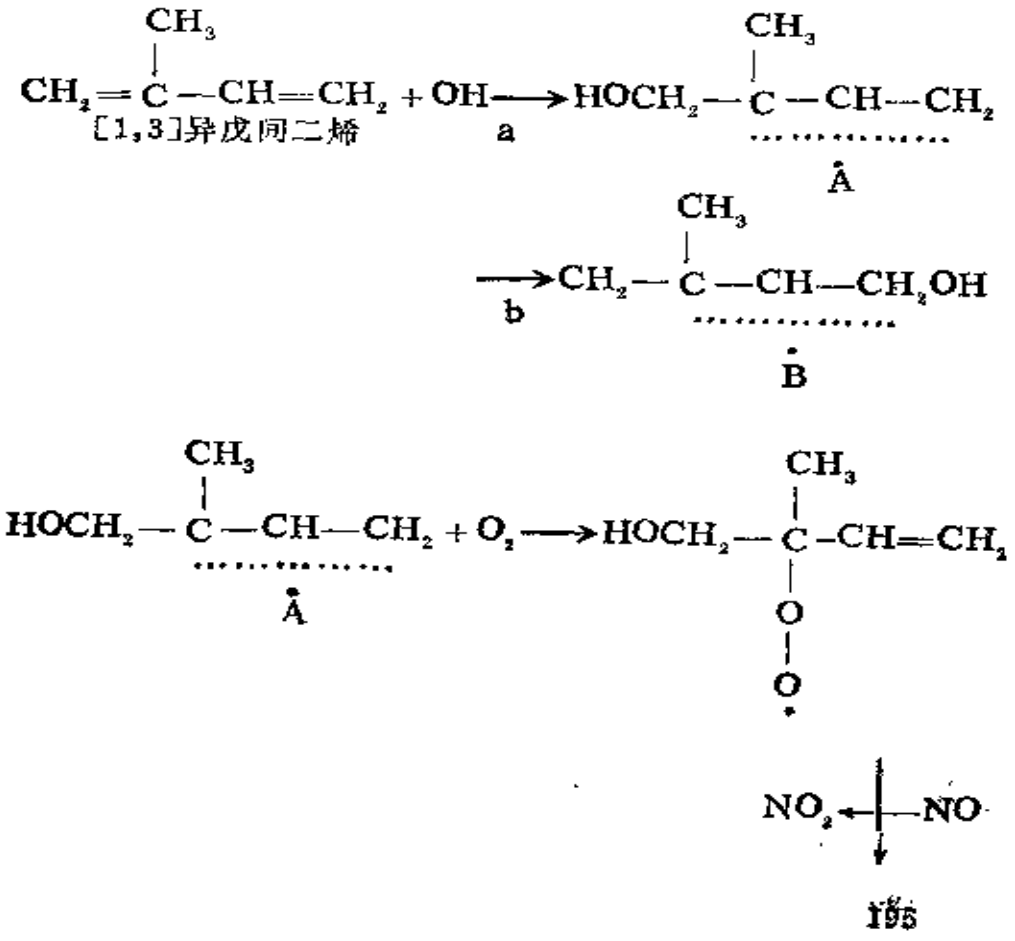
图4-13　美国不同自然地理带[1,3]异戊间二烯(a)、[1,3]异戊间二烯和单萜烯(b)的排放速率的月变化
Ⅰ. 寒温带；Ⅱ. 温带；Ⅲ. 暖温带；Ⅳ. 亚热带

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

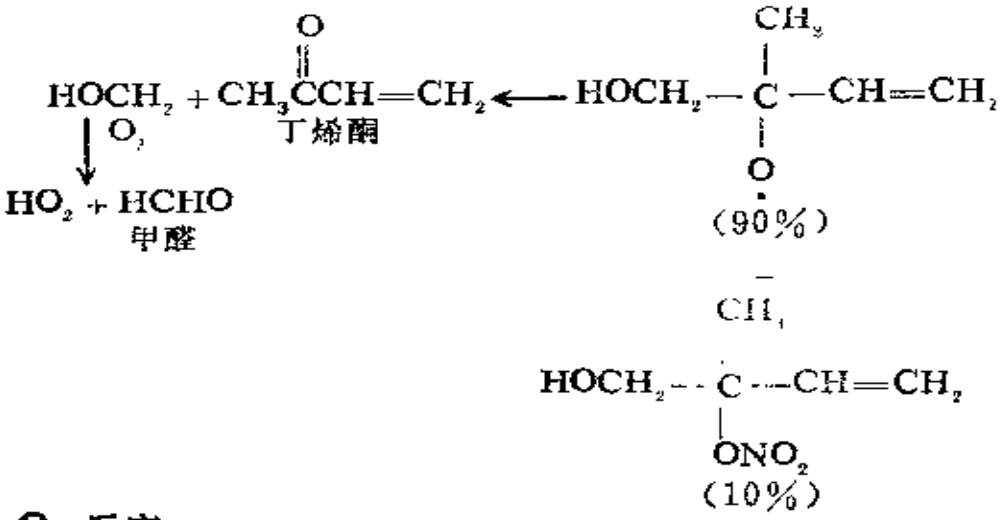
5～9月为30～74，在旷野大气中它们的平均浓度之比为2～9。α-蒎烯与丙烯排放速率之比，1～9月为3～92，在旷野大气中它们的平均浓度比值为0.6～3。

落叶阔叶树以排出[1,3]异戊间二烯为主，针叶树排出单萜烯量多，而云杉属(*Picea*)、枫香属(*Liquidambar*)和桉树属两种有机化合物均有排出。排放量受温度、湿度和光照等因素影响，因此，有季节和空间变化。从图4-12可以看出，其中图a表明[1,3]异戊间二烯排放速率自美国南部向北部减少，以夏季最高，冬季最低。图b表示[1,3]异戊间二烯和单萜烯排放速率总和，其时空变化具有同一趋势。看来烯烃自然排放量与温度有密切关系。

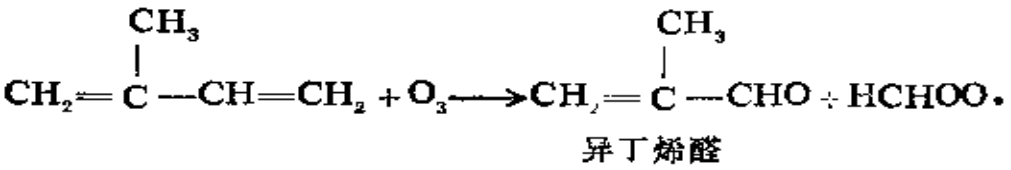
[1,3]异戊间二烯与游离基 OH、O_2、O_3 和 NO_x 反应可形成丁烯酮、异丁烯醛和3-甲基呋喃。如



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



再如与 O_3 反应：



（二） 城市大气

自工业革命以来，许多国家的工业迅速发展，人口随之大量集中，现代化城市不断兴起和扩大。因此，大量工业和生活废气不断排入大气中，致使城市及其附近地区的大气具有与天然对流层大气不同的特点。具体表现在：

1. 组成复杂

大气组成本来是较简单的，由于大量人工排放物，使其组成趋于复杂化。城市大气组成包括地球各个圈层已有的无机化合物、有机化合物和各种金属，还有不少大气圈中本来没有的人工合成物质，如666、DDT等农药和氟里昂等冷却剂等。究竟有多少种，迄今尚无很完全、确切的统计，已知产生危害或已为人们注意的约有100种。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2．微量物质相对增多

对流层中一些少量或微量物质如 SO_2、NO_x、CO 和 O_3 等含量相对增大。1976～1980年世界卫生组织 (WHO) 和世界气象组织 (WMO) 与联合国支持的全球环境监测系统 (Global environment monitoring system) 对大气进行了监测，其资料列在表4-7中。由城市大气中污染物含量与其背景值的比值可以看出，除 N_2O_5、甲酸和甲醇外，城市大气中污染物含量为其背景值的几十倍至十万倍。如 O_3 为50倍，CO 为250倍，总悬浮物为300倍，NO_2 和 HNO_3 均为500倍，过氧酰硝酸盐为1 400倍，SO_2 为2 000倍，NH_3 为5 000倍，NO 和 Pb 高达10万倍。非甲烷有机化合物虽只增加22倍，但其中不少是多环芳烃，有的是致癌物质。

3．时空变化反映人类活动的影响

在城市空气中，除大量组成成分(O_2、N_2)外，其他组分绝大部分是人类活动的产物，例如有机化合物在天然排放物占极小部分，即绝大部分来自人工源。城市空气中 SO_2、NO_x、CO 和烟尘等几乎全为燃烧的产物。因此，其含量的变化与人类活动有密切关系。在旷野则不同，美国大陆自然源含量为人工源的2～10倍。

世界城市大气中 CO 浓度在几个 ppm 至50～60ppm之间变化，从图4-14可以看出，其变化很有规律，最高出现在上午和下午8时，最低在上午和下午4时左右。图4-15更明显表示 CO 日变化与汽车车流量之间存在密切相关。空间分布特点也是车流量高的街道，CO 浓度也高。NO_x 和碳氢化合物有类似情况。燃煤的城市，SO_2 和悬浮物 (TSP) 也有类似的变化趋势。中国绝大部分城市以燃煤为主，早晨和傍晚 SO_2 和颗粒物浓度高于中午，变化曲线呈“槽形”。据1983年全国26个城市统计，SO_2 日变化曲线呈槽形的占76.9%，NO_x 日变化曲线呈槽形的占76.0%，颗

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

4-7 世界自然大气和城市大气中各种污染物含量比较

污染物	背景值	城市大气含量	城市大气含量/背景值
CO(1h 平均)	≤0.2ppm	50ppm	250
SO_2(24h 平均)	≤1ppb	2ppm	2 000
NO (1h平均)	0.02ppb	2 000ppb	100 000
NO_2(1h 平均)	≤1ppb	0.5ppm	500
N_2O_5(1h 平均)	≤15ppb	≤15ppb	1
HNO_3(1n 平均)	≤0.1ppb	50ppb	500
HNO_2(1h 平均)	<0.03ppb	8ppb	270
NO_3^-(1h 平均)	<5ppt	430ppt	86
NH_3(1h 平均)	<0.02ppb	100ppb	5000
O_3(1h 平均)	0.01ppm	0.5ppm	50
过氧酰硝酸盐	0.05ppb	70ppb	1 400
非甲烷有机化合物(NMHC)	≤65ppbC	1.5ppmC	23
总悬浮物(TSP)(24h 平均)	5μg/m³	1500μg/m³	300
铅(最高含量)	0.0001μg/m³	10μg/m³	100 000
甲醛(1h 平均)	<0.5ppb	75ppb	150
甲酸(1h 平均)	≤20ppb	≤20ppb	1
甲醇(1h 平均)	≤10ppb	≤45ppb	1

粒物日变化曲线呈槽形占50%。当然这样的变化亦受气象要素日变化的影响。

4. 化学反应相对活跃区

在整个大气圈中对流层是相对静止区。而城市空气中常含有浓度较高的活跃成分。从表 4-8 可以看出，美国西部沿海有光化学烟雾趋向的城市空气中含有各种污染物的状况。它们在可见光作用下形成多种自由基，从而引起系列复杂反应。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

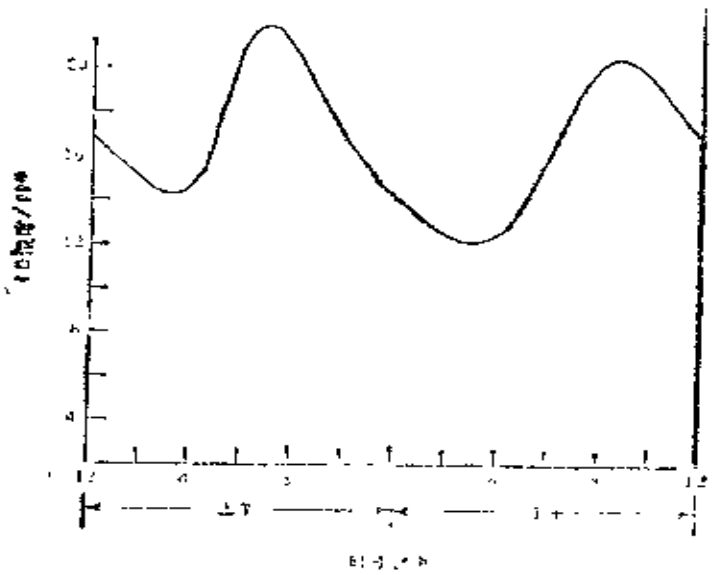


图4-14　城市空气中 CO 浓度日变化

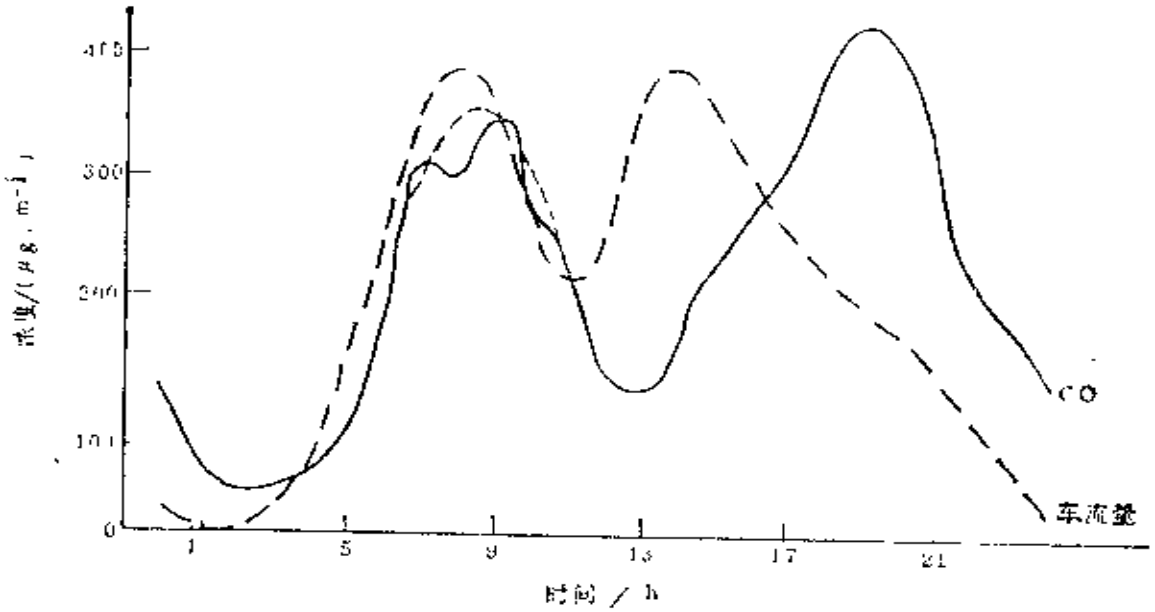


图4-15　广州市交通要道 CO 浓度与车流量日变化之间相关图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

4-8 有光化学烟雾趋向的环境中各污染物的混合比(美国城市)

污染物	混合比变化区间(pphm)
一氧化碳	200～2 000
氧化氮	1～15
二氧化氮	4～20
碳氢化合物总量(包括甲烷)	20～50
烷烃(包括甲烷)	11～26
烯烃	3～8
芳香烃	4～10
乙烃	2～6
醛	5～25
臭氧	1～20

SO_2是半氧化半还原化合物，在粉尘含量高的污染大气中，或在可见光作用下，可以转化为SO_3，进一步变为硫酸盐气溶胶。

参 考 文 献

[1] White L D, Mottershead, D N and Harrison, S J. Environmental systems. &ondon George Allen & Unwin(Publishers)Ltd. 1984

[2] 唐永銮。大气污染及其防治。北京：科学出版社，1980

[3] Heicklen J. 大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981年

[4] Barbara J etc. Atmospheric Chemistsry, New york: John Wiley and Sons, 1986

[5] Godish T. Air Qnality, chelsea: Lewis Publishers, Inc. 1985

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第五章　碳的化合物及其转化

在大气环境中，除氮和氧外，碳的化合物是一类很重要的化合物，包括一氧化碳、二氧化碳和有机化合物等。

一、一氧化碳

（一）性质及其生理效应

一氧化碳是化学反应能力低的无色无味的气体。相对分子质量为28.01。它比空气略轻，对空气的相对密度为0.9670。它的溶解度很小，在100mL 水中，只能溶解0.0249mg（20℃）。

一氧化碳对人体的影响，反映在使人体红细胞输氧能力的降低上。在正常情况下，红细胞中的血红蛋白分子输送氧分子，与联系动脉和静脉的毛血管中的 CO_2 相互交换。CO 不易溶于水，而容易与氧气一起进入肺泡 (alveoti)，它通过肺泡壁扩散，在血红蛋白分子结构中 4 个铁所在位置之一与氧竞争。CO 与血红蛋白中铁的亲合力比 O_2 约大 210 倍，所以对 CO 的竞争十分有利。它与血红蛋白结合后称为一氧化碳血红素(carboxyhemoglobin)，简写为 COHb，从而降低血液向细胞输氧能力。这种作用是可逆的，如果 1～2 小时内没有 CO 进入人体，COHb 中的CO 又与血红蛋白分离，CO 不会在身体内蓄积。

不过，当空气中 CO 浓度为 10ppm 时，由于向大脑输送

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

O_2 减少，某些人中枢神经系统受到影响，判断力降低。患冠心病和肺气肿的人长期生活在含 CO30ppm 的空气中，心血管会发生变化。空气中 CO 含浓度超过40ppm，40 岁以上人心血管活力会出现问题。超过100ppm，健康的青年也会觉得头晕，体力降低。高速公路上空气中 CO 浓度可达到这一水平。据研究汽车司机出事故与此有关，经统计分析，事故次数与空气中 CO 浓度成正相关。人在 CO 含浓度达到300ppm 的空气中暴露 1 小时，会感觉头痛，10小时以上会呕吐虚脱。长时期接触600ppm 的CO，可能昏迷，最后会导致死亡。

由于上述事实，世界卫生组织(WHO) 提出 CO 的空气质量要求，1 小时平均浓度为100ppm，8 小时为30ppm，24 小时为25 ppm。美国规定城市大气 CO 1 小时平均浓度为35.0ppm，8 小时为9.0ppm。60年代美国加里福尼亚州的规定比较宽，大气 CO 1 小时平均浓度为120ppm，8 小时为30ppm，而该州的洛杉矶从1960～1966年每年至少有19天超过上述指标。前苏联规定 CO24小时平均浓度为1.3ppm。日本规定 8 小时为20ppm。加拿大规定 8 小时为13ppm。德国规定30分钟为26ppm。中国公布的大气环境质量标准 (GB3095-82) 规定 CO 日平均浓度一级和二级标准均为 4.00mg/m³，三级为6.00mg/m³。

（二）来源

60年代末（1969）鲁宾逊 (Robinson) 和罗宾斯 (Robbins) 曾估算全世界CO年总产出量约 340×10^6t，大然排出 CO 量占总量21.5%，人为排出量占78.5%。其中占人为排出总量的55.3%来自汽油的燃烧，大多是由汽车排出。1969年美国洛杉矶汽车排出 CO 量为 3.46×10^6t，占洛杉矶总排放量97%。鲁宾逊等对海洋排出CO量为 4×10^6t/a的估算过低。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

贾菲 (Jaffe) 在1973年发表的著作中估计，1970年全球人类活动排放 CO量为396×10^6t，其中37%由美国排出。而美国排出的 CO 中，75%以上是矿物燃料燃烧所造成的。

菲莱森(Finlayson, B. J)等根据1979年资料，列出全球CO产出量(表5-1)。其中自然来源每年为$150\times10^6\sim6700\times10^6$t，占CO总产出量的36.59～86.34%；人为源每年为$260\times10^6\sim1060\times10^6$t，占63.41～13.66%。

表5-1 全球CO自然源和人为源产出量估计

来源类型	估计产出量/(10^6t·a^{-1})	占总量(%)
自然源		
CH_4氧化	60～5000	
天然碳氢化合物氧化	50～1300	
海洋中微生物活动	20～200	
植物排出量	20～200	
小　计	150～6700	36.59～86.34
人为源		
矿物燃料燃烧	250～1000	
森林火灾	10～60	
小　计	260～1 060	63.41～13.66
总　计	410～7 760	100

（三） 含量和变化

对流层 CO 的背景值为0.05～0.2ppm，近地面大气层平均值为0.1ppm。根据60年代末发表的资料，全球 CO 含量变化很大，由0.03～0.9ppm，其分布有一定规律。不同经度之间没有明显差异，而不同纬度之间却有较大不同，CO 日平均浓度的经

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

度平均值是纬度的函数。北纬50° 为0.19ppm （最大），南纬50° 为0.04ppm，其原因尚不清楚。几个世纪以来，CO_2 含量不断上升，CO 却没有什么变化，可能与 CO 在大气中易转为 CO_2 有关。

不过，城市内汽车为 CO 主要来源，城市大气中 CO 含量相当高，为 5～50ppm，达到 40ppm 是常见的。美国空气污染控制总局（现改环境保护局）1970年公布，芝加哥等五大城市远离大街的地方，1964～1966年三年中 CO 含量平均值为7.3ppm，其中芝加哥最高，1964～1967年每年最大值在60ppm以上。70年代由于汽车燃烧装置有所改进，CO 含量明显下降，1972年日最大值为20～30ppm。美国隧道入口CO瞬时浓度曾测得为200ppm。美国丹佛 (Denver) 位于海拔 1609.3m 的科罗拉多高原上，汽车尾气污染也较严重，1965年和1966年最大值超过70ppm。1957年英国伦敦某交通安全地常曾测得 CO 最高浓度为235ppm，另一街道高达360ppm。1967年法国巴黎的监测资料中，有1.5%超过100ppm，0.107%超过300ppm。

中国城市以煤为主要燃料，城市空气中一般 SO_2 含量比较高。1980年实行对外开放政策以来，沿海经济迅速发展，城市汽车数量急剧增多，CO 含量随之上升。例如广州市汽车1979～1984年五年内递增3.7倍，每年平均递增30%，平均每季增加2 000～3000辆，增长速度居全国首位。至1985年底止，城区大小汽车共13万辆，摩托车 5 万辆，每年由外地进入市区车辆为 3～4 万辆。至1986年城区机动车辆达22万辆，1989年近30万辆。由于车辆猛增，城市空气中 CO 含量明显上升，1986年测定一次最大值达16.8ppm，全年日均值为0.46～12.18ppm，季日均值为2.47ppm，虽未达到国外大城市的严重程度，但也应该引起重视了。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（四） 转化

大气中 CO 主要与自由基 OH起反应：

$$CO - OH \longrightarrow CO_2 + H$$

这是大气化学中一个重要反应，它推动 NO_2 和O_2 在光的作用下形成臭氧(O_3) 的顺利进行，不过此反应对城市大气中 CO 的消除是微不足道的。而 CO 与人体血红蛋白结合的生理作用和多相化学反应对 CO 的消除却是重要的。

二、二氧化碳

（一） 性质和环境效应

CO_2 是无色气体，相对分子质量为44.01。它比空气重，约为空气质量的1.5倍，能聚积在不通风的地方。如果它在空气中的含量超过6%可对人体产生致命的危险。常用蜡烛燃烧作为检查大气中CO_2含量的指标。当 CO_2 含量超过2%，烛光为红色；超过 8 %，烛即熄灭。与 CO 不同，它易溶于水，在气压为 1.01325×10^5Pa和20℃时，每100mL水中能溶解88mg 的 CO_2。因此，CO_2 在环境中起着多方面的作用。大气中 CO_2 含量左右着地球表面许多有机和无机化学反应的进程。

1. CO_2 在大气圈的含量控制着生物圈中光合作用的速率

从图5-1可以看出，在大气圈和生物圈间，CO_2 进行着频繁和迅速的交换。大气圈中的 CO_2 每年大约有 1 /10转入生物圈中，然后，它们大部分又迅速返回大气。由于生物生长发育和生理活动有日和季节变动，大气中CO_2也有日和季节变化。据博林 (Bolin, B) 1970年发表的《碳的循环》一文，在夜晚由于植

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

物作用于光合作用，呼吸作用强烈，森林空气中 CO_2 含量可由320ppm上升到 400ppm。正午光合作用强盛时，森林上空大气的CO_2含量降至305ppm。大气中 CO_2 含量季节变化的幅度随纬度而异，据美国夏威夷莫纳洛(Mauna Loa)1958～1971年测定资

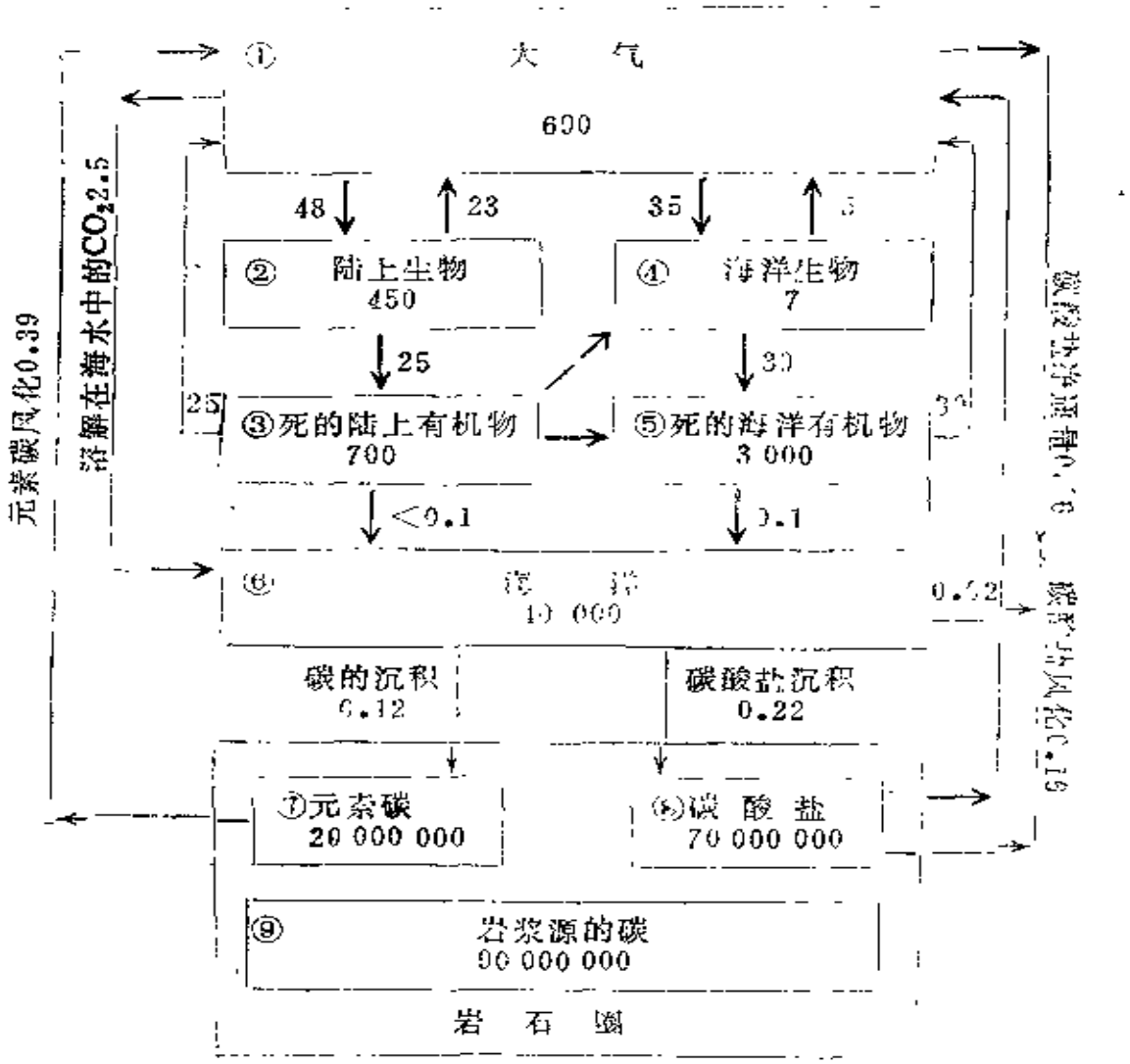


图5-1　大气圈和地球各圈层之间碳的循环

（碳含量单位：10^{15}g，碳迁移速率为10^{15}g/a）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

料，大气中CO_2含量逐年上升，1958年为310～315ppm，至1971年为320～326ppm，变幅为5～6ppm。南极1957～1971年观测资料中CO_2含量，也是逐年上升，1957年为311～312.2ppm，1971年为320.5～323ppm，但变幅很小，为1.2～2.5ppm。

从大气中转入生物圈中的CO_2，部分转化为各种有机化合物保留在活的生物体及其分泌物和生物遗体中。它残留时间长短不一，在某些腐殖质中碳的残留时间约100～1 000年。经过呼吸和分解形成CO_2再回返大气中。CO_2从活的生物体进入大气圈的速率和由活组织转变为死的有机物的速率与生物圈质量大致成线性函数关系。由死的有机物形成CO_2进入大气圈的速率同样与死有机物储藏量也大致成线性函数关系。

绿色植物进行光合作用的速率则与大气中CO_2含量有密切关系。

2．大气中CO_2含量影响岩层的风化和沉积

大气圈CO_2含量对大陆岩层的风化和海洋中矿物的溶解和沉积均有影响。

大气中CO_2直接参与岩石化学风化。根据60年代资料，岩石中碳酸盐和硅酸盐风化每年消耗大气中的CO_2量，以C计为0.43×10^{16}g/a，如果大气中CO_2的分压只有现在大气CO_2分压的1/10，陆上植物光合作用速率大大降低，化学风化速率也会明显下降，大气中CO_2分压增高10倍，光合作用速率会适度增大，化学风化速率略有提高。

在大气-海洋系统，大气中CO_2增高，进入海洋中CO_2也增多，这样会促使海洋中碳酸盐溶解；反之，会引起重碳酸盐分解，形成碳酸盐沉积，同时将CO_2排至大气中。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3．大气中 CO_2 可引起温室效应

几个世纪以来，大气中CO_2含量不断增加，1968年为 296ppm，1969年为325ppm，增加了10%。CO_2有较强的吸收红外线能力，使气温增高，从而引起温室效应。据估计，每增加10%的CO_2，能提高地球温度0.5℃。这一作用使世界上不少学者担心，如果升高的温度使极地冰溶化，会导致海平面上升，从而使经济发达的沿海地带受到巨大影响。

不过，气温实际变化并不与 CO_2 含量变化完全吻合。从1880～1940年，年平均气温上升0.4℃，但1940～1967年，却下降0.2℃。人们担心大气中气溶胶增多，对太阳辐射起着阻挡和反射作用，会使气温下降。有人又担心气溶胶浓度增高会使地表热力学温度降低3.5K，从而导致另一次冰期的出现。

大气中 CO_2 和气溶胶增多，对环境肯定有影响，究竟影响如何？世界气象组织正在研究中。

（二） 来源

从图5-1可以看出，在碳的循环中，大气中 CO_2 与地球各圈层之间保持一定的动态平衡，CO_2 含量变化幅度不大。人类活动的影响，使大气 CO_2 含量发生大幅度变化，人工源是影响大气中 CO_2 变化的“关键因素”。

自从工业革命以来，各种燃料消耗迅速增加。燃料燃烧结果排出 CO_2，因此，排入大气中 CO_2 量迅速增加。从图5-2可以看出，CO_2 排出量每年以3%速率增长，排出量与时间的关系曲线可以指数函数表示。CO_2 排入大气圈的速率恰为实测大气 CO_2 增加速率的 2 倍，此由于排入大气圈的 CO_2 部分溶解于海洋，以及在生物圈中进行光合作用消耗掉。如1970年全球工业生产排入大气中 CO_2 量约为当时大气圈 CO_2 总量的18%，其与工业革命前大气中CO_2总量之比为10：1。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

鲁宾逊等曾对全球1965年燃料使用量和 CO_2 排放量作过分析，分析结果列在表5-2中。1965年全世界 CO_2 总排放量为 14.08×10^9t，相当 1.08×10^{12} 分子数/cm·s的流通量。由于排出 CO_2 不断增加，大气圈中 CO_2 自然收支平衡受到很大影响，结果大气中 CO_2 量不断增多，估计1958～1963年每年增加0.25%。按1965年 CO_2 排出量计算，留在大气圈中的 CO_2 为 5.51×10^9t/a，进入海洋和生物圈中为 8.57×10^9t/a，也就是说，地球表面各圈层对人工产生的 CO_2 有61%的调节能力。

（三）含量和变化

由于排入大气中的 CO_2 不断增多，CO_2 浓度逐年按指数函数上升。从图5-3可以看出，1890年大气中 CO_2 浓度为290ppm，1980年已增至330ppm，比1890年增加了14%，平均每年增高0.4ppm，但由于以指数函数上升，其增加速率越来越快，1890～1940年，平均每年增高0.16ppm；1940～1960年每年增高0.6ppm。但1960年以后世界工业发展趋于稳定，燃料消耗量增加较慢，大气中 CO_2 浓度增加随之变缓。1960～1980年平均每年增高0.5ppm。

由于植物在光合作用中从大气吸收 CO_2，生物的分解代谢作用又将 CO_2 排至大气中，大气中 CO_2 含量随着生物活动而发生日变化和季节变化，还存有地区差异。

（四）转化

CO_2 在大气中比较稳定，它存在于地球各个圈层之间，参加地表发生的物理、化学和生物化学各种变化（图5-1）。地表是 CO_2 形成的源，大气圈只是 CO_2 的储藏库。

CO_2 扩散到大气圈上层，在热成层下部可发生光解作用，形

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-2　根据1965年燃料使用量对全球 CO_2 年排出量的估计

燃　　料	燃料消耗量/(10^9t)	放出CO_2的百分数/(%)	放出CO_2量/(10^9t)
煤、褐煤等	3.074	248	7.33
石　　油	1.273	317	4.03
汽　油	0.379		
煤　油	0.106		
燃料油	0.287		
残余油	0.597		
天 然 气	0.432	275	1.19
废物燃烧	0.500	92	0.46
木材燃料	0.466	146	0.68
森林火灾	0.324	120	0.39
总　　计			14.08

[注]：引自Robinson 和 Robbins(1969)。

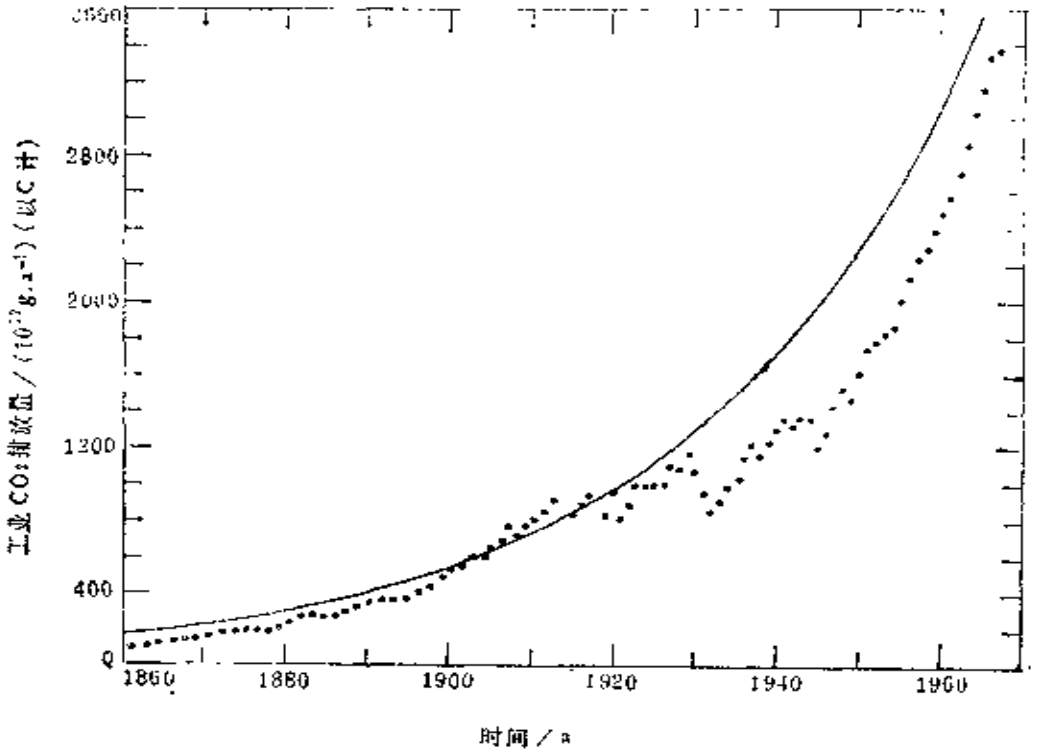


图5-2　自1860年以来全球工业排出CO_2（以碳计）量变化情况（引自Bacastow和Keeling, 1973）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

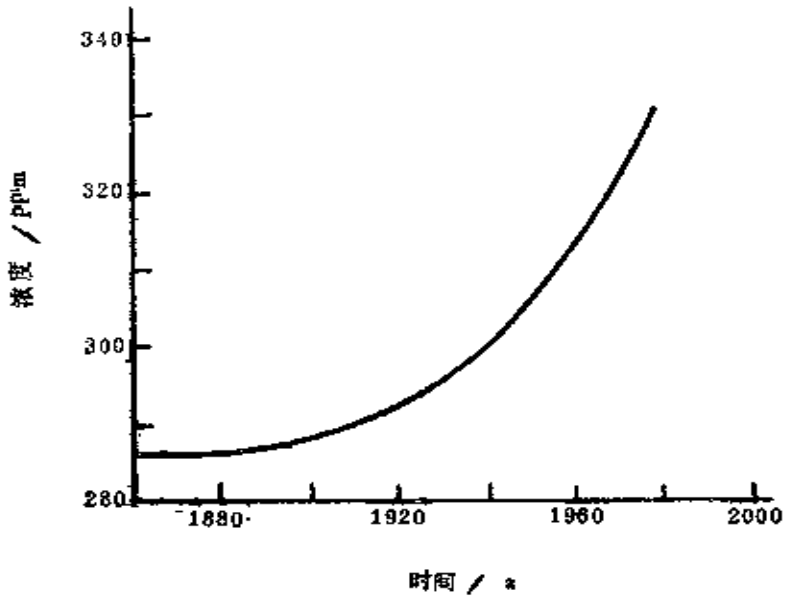


图5-3　自1860年以来大气中CO_2浓度增大的状况

成 CO_2：

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O(^3P)$$

在对流层中，通过光合作用，可发生还原反应，最后产生O_2和CH_4：

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CH_4,\quad CO + h\nu \longrightarrow CH_4 + O_2$$

三、碳氢化合物及其衍生物

（一）种类和毒理

在城市大气中已鉴定出多种碳氢化合物，有烷烃、烯烃和芳香烃。它们形态各异，有气体、液体和固体，其中有的对人的感觉器官有刺激作用，有的会有致畸、致突变和致癌作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

碳氢化合物参加大气中、特别污染大气中发生的光化学反应，与氮、氧、氯和硫结合形成许多衍生物。因此，大气中有机化合物含量虽很少，但种类多，影响大，因而对它们的研究越来越引起人们的重视。

1. 气体

在通常气温下，含1～4个碳的碳氢化合物均为气体，汽车尾气和石油化学工业排气中常含有这类气体。如甲烷（CH_4）、乙烯（C_2H_4）、乙炔（C_2H_2）、丙烯（C_3H_6）和C_4碳氢化合物。在醛类中主要是甲醛（HCHO）。它们对人体的影响和一些国家制定的空气质量标准列在表5-3中。现把其中主要的碳氢化合物分述于下：

(1) 乙烯

乙烯是汽车尾气中的主要成分之一。它是近代石油化工的重要原料。近年来乙烯工程在世界各国和中国发展甚快，乙烯已成为被人注意的污染物之一。在本世纪初已证实温室内的照明气体中乙烯是其中有毒成分，后经毒理试验，肯定其毒性比其他气体的碳氢化合物大50倍。它参与大气中光化学作用的强氧化剂形成。

乙烯是植物生长激素，能在植物体内合成，植物常有乙烯排至大气中。如果植物生长在含乙烯过量的大气中，植物会因受刺激而向两侧生长，顶端生势衰退，且叶变态，退绿、枯死、脱落。许多植物接触0.1ppmC_2H_4 8小时就要受害。其中非洲金盏草（*Tagetes africana*）对乙烯很敏感，只接触0.001ppm24小时后，就有偏上性发育现象。兰花（*Orchidaceae*）也很敏感，接触0.1ppm 6小时后萼片出现干枯；接触0.01ppm24小时，萼片严重受到损伤。棉花和豇豆（*Vigna*）与番茄也较敏感。草类和莴苣（*Lactuca*）则抗性较强。

上海石油化工总厂周围农田曾出现芝麻节节长高，开花不结

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-3　引起各种症状的碳氢化合物的浓度（ppm）

化　合　物	气味过敏[a]	眼睛刺激	呼吸道感染	醉态、困倦或头晕（10min试验）	工业标准[b]（8h·d^{-1}，40h·周$^{-1}$）	植物伤害（8h接触）	空气标准（30min）	空气标准（24h）
CH_4	无	无	无	>10^5	无	无		
其他链烷								
乙烷	无	无	无	>5×10^4	无			
丙烷	>2×10^4	>10^5	>$1\cdot^5$	1×10^5	无			
n-丁烷	>5000			1×10^4				
异丁烷								
正戊烷		>5000	>3000	>5000	500			
异戊烷								
环戊烷								
正己烷				5000	500			
2-甲基戊烷								
3-甲基戊烷								
2,2-二甲基丁烷								
2,3-二甲基丁烷					300			
环己烷								
甲基环戊烷								
2-甲基己烷								
3-甲基己烷								
2,3-二甲基戊烷								
2,4-二甲基戊烷								
2,2,4-三甲基戊烷								
壬烷和癸烷								
链烯								
乙烯					无	0.1[c]		
丙烯						6		

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-3

化合物	气味过敏[a]	眼睛刺激	呼吸道感染	醉态、困倦或头晕(10min试验)	工业标准[b](8h·d^{-1}, 40h·周$^{-1}$)	植物伤害(8h接触)	空气标准(30min)	空气标准(24h)
丙二烯								
1-丁烯						200		
异丁烯								
反-2-丁烯								
顺式-2-丁烯								
1,3-丁二烯					1000	10 000		
反-2-戊烯								
顺式-2-戊烯								
1-戊烯								
2-甲基-1-丁烯								
2-甲基-2-丁烯								
3-甲基-1-丁烯								
2-甲基-1,3-丁二烯		8 000	8 000					
环戊烯								
1-己烯								
顺式-2-己烯								
反-2-己烯								
顺式-3-己烯								
反-3-己烯								
2-甲基-1-戊烯								
4-甲基-1-戊烯								
4-甲基-2-戊烯								
炔								
乙炔				1×10^{6}		10		
丙炔					1 000			
芳香族化合物								

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-3

化合物	气味过敏[a]	眼睛刺激	呼吸道感染	醉态、困倦或头晕(10min试验)	工业标准[b](8h·d^{-1}, 40h·周$^{-1}$)	植物伤害(8h接触)	空气标准(30 min)	空气标准(24h)
苯	4.68		100		25			
甲苯	2.14			>200	100			
o-二甲苯								
m-二甲苯					100			
p-二甲苯	0.47							
乙苯					100			
m-乙基甲苯								
p-乙基甲苯								
n-丙苯								
异丙苯								
1,2,4-三甲基苯					25[d]			
另丁基苯								
异丁基苯								
特丁基苯								
1,3,5-三甲基苯					25[d]			
乙醛和酮								
甲醛	1.0	0.15	0.4		2		0.03[e]	0.01[f,g]
乙醛	0.21				100			
丙醛			134					
丙酮	100				1000			
丙烯醛	0.21	1.0	0.60		0.1			
苯(甲)醛							0.003	0.03[f]
丁醛		>200	>200					
巴豆醛						2		
戊醛								
甲苯(甲)醛								

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-3

a. 引自 Leonardos 等（1969）。

b. 美国政府工业卫生学家提供的阈限值，接触 8 h/d，40h/周（1972）。

c. 非洲金盏草和兰花阈限值较低。

d. 三甲苯苯总数为25。

e. 在德国。

f. 在苏联。

g. 在捷克。

实的情况，有认为是由于乙烯的影响，尚待证实。不过根据该厂环境保护研究所的研究，若大气中乙烯浓度超过3.75mg/m³，植物在短期内会受到伤害，出现急性症状。长期接触低浓度的乙烯，会生长不良，叶小和植株变矮。例如当乙烯浓度超过0.625mg/m³时，海桐生长缓慢，叶片发黄。

丙烯和乙炔毒性次于乙烯，当其浓度为乙烯浓度的60～100倍时能对植物产生同样影响。

乙烯对人体健康影响不如植物那样明显，因此，各国一般尚未确定乙烯的大气质量标准。前苏联1971年颁布的居民区大气中有害物质的最高容许浓度，规定乙烯最大一次浓度和日平均浓度为3mg/m³。在中国大气环境质量标准中，尚未公布乙烯含量标准。

（2）甲醛和丙烯醛

从表5-3可以看出，甲醛和丙烯醛是催泪性毒物，对眼睛有刺激作用，也会刺激呼吸道。当甲醛和丙烯醛浓度分别为0.15 ppm和1.0ppm时，会使眼睛流泪；当它们分别为0.4ppm和0.60ppm时，还会引起呼吸道感染。

按上述情况，表5-3所列甲醛工业标准值偏大，丙烯醛较低。在各国的空气质量标准中，德国甲醛为0.03ppm，丙烯醛为0.003 ppm；前苏联和捷克甲醛24小时平均为 0.01ppm，丙烯醛为0.03 ppm。1971年前苏联颁布居民区大气中有害物质最高容许浓度，甲醛最大一次浓度为0.035mg/m³，日平均为0.012mg/m³；丙烯

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

醛最大一次和日平均浓度均为0.03mg/m³。

2. 挥发溶剂

许多溶剂是碳氢化合物及其衍生物，如苯、氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯化碳等。它们直接挥发进入大气中，其中不少是有毒物质，多列入有毒空气污染物（TAP）中。美国环境保护局1983年公布的清洁空气法中列出下列7种危险空气污染物：无机砷、石棉、放射性核素、铍、汞、苯、氯乙烯。乙烯化氧（ethylene oxide）和氯仿（三氯甲烷）后来也被列为危险的空气污染物。后面4种均为碳氢化合物及其衍生物。1985年美国加里福尼亚州将有害大气污染物分为两大类：一类为直接危害，二类为潜在危害，详见表5-4。

表5-4所列有害物，一类化合物占23种，二类化合物占24种，两类总计为47种。除8种重金属、石棉和放射性核素外，它们均为碳氢化合物及其衍生物，其中不少是挥发溶剂。现将其常见的种类分述于下：

（1）苯

炼油和炼焦工业常有苯排出。当气压为1.01325×10^5Pa和15℃时，苯为液体，带有气油味，相对分子质量为78.11。

苯挥发至大气中，有芳香味，因此苯系化合物称为芳香类化合物，其嗅感阈值为4.68ppm。大气中苯浓度达到10ppm时，会刺激人的眼睛和呼吸道。达75ppm时，人体可忍受30分钟。据毒理试验，长期在苯浓度为25ppm以上的空气中生活，会感觉得眩晕、兴奋、面色苍白，接着出现面红、胸闷、头痛、呕吐、失眠、虚弱、粘膜出血，严重者呼吸紧迫，甚至停止呼吸、昏迷，更严重者引起死亡。

苯与其同系物比较，它的毒性很高，为苯乙烯的4倍，约为甲苯、二甲苯的9倍，为汽油（含芳香烃小于10%者）的20倍。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-4　1985年美国加里福尼亚州提出的有害空气污染物（TAP）

一类化合物	二类化合物
石棉	乙醛
苯	丙烯醛
镉	丙烯腈
四氯化碳	烷基氯
氯仿	苄基氯(苯甲基氯)
铬	铍
二溴乙烯	氯苯
二氯乙烯	氯丁二烯
乙烯化氧	甲氧甲酚
甲醛	对-二氯苯
无机砷	二烃基亚硝胺
镍	1,4二恶烷(1,4二氧杂环已烷)
多环芳香烃	表腈醇
多氯联苯	六氯茂(六氯环戊二烯)
二氧(杂)芑类（PCD-dioxins）	马来酐[顺式丁烯二(酸)酐]
氯乙烯	甲基溴
无机铅	汞
锰	硝基汞
甲基氯仿	亚硝基吗啉
二氯甲烷	酚和氯化酚
全氯乙烯	光气(碳酰氯)
放射性核素	氧化丙烯
三氯乙烯	氯化亚乙烯
	二甲苯

在表5-3中，苯的工业车间标准为25ppm。前苏联大气环境标准中，规定苯20分钟平均值为0.5ppm；24小时平均值为0.25ppm。在前苏联1971年颁布的居民区最高容许浓度中，苯浓度最大一次为0.5ppm，日平均为0.25ppm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（2）氯乙烯

氯乙烯是乙烯工业排出的污染物。当气压为1.01325×10^5Pa和15℃时，氯乙烯为液体，无色，有甜味，相对分子质量为96.95，它易挥发进入大气中。当浓度为10ppm时，对眼睛、鼻和喉有刺激作用。人体吸入后，出现醉态，严重者呼吸困难，甚至失去知觉。

（3）乙烯化氧

乙烯化氧是一种液化气。当气压为1.01325×10^5Pa时乙烯化氧为气体，相对分子质量为44.05，无色，有甜味。其浓度为10ppm（18mg/m³）对人体开始有影响。空气中乙烯化氧的浓度为200ppm时，人体只能忍受20分钟。浓度较低时，引起恶心、呕吐；浓度较高时，对眼睛、鼻和喉有刺激；浓度很高时，引起肺气肿。在车间能忍受乙烯化氧的极限浓度为50ppm。

（4）氯仿

氯仿在气压为1.01325×10^5Pa和15℃时为液体，相对分子质量为119.39，无色，有甜味，易挥发为气体。当大气中含氯仿为10ppm（48.9mg/m³），对人体开始有影响，空气中氯仿浓度为50ppm时，人体只能忍受10分钟，它对眼睛、鼻和喉有刺激作用，可引起头痛、眩晕，出现醉态和昏迷。

（5）四氯化碳

四氯化碳在气压为1.01325×10^5Pa和15℃时为液体，相对分子质量为153.83。它是工业上广泛用的溶剂。它挥发在空气中，无色而有甜味，毒性较大。大气中四氯化碳含量为5ppm（32.5mg/m³）时，对人体有影响，在25ppm浓度下，人体只能忍耐20分钟，工业车间极限浓度为10ppm。它对眼、鼻、喉和皮肤均有刺激作用，对肝和肾均有损害。其中毒症状为：头痛、头晕、恶心、呕吐、腹痛、疲倦、情绪不安、视力衰退、皮炎等。急性中毒时，出现呕血、腹泻、痉挛、少尿、血尿、蛋白尿与肝肿大、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

黄疸，甚至昏迷。

3．固体微粒

大气中含碳微粒可分为两大类：碳黑（black carbon）和有机物质。

（1）碳黑

碳黑又称为烟黑，为燃烧不完全的产物。它是一种混合物，其中包含有碳粒和复杂的有机化合物。据历史分析资料，碳黑含碳为96.2%，氢为0.8%，氧为3%。碳黑中柔软物含碳为80%，氢为20%。碳黑硬块含碳为92.4%，氢为1.6%，其余为氧和硫。碳黑中有许多多环碳氢化合物。以重量计，含氢1～3%，以原子数计氢占12～36%，其中含有致癌物质。

（2）有机物质

大气中有机物质微粒是许多化合物的复杂混合物，它们形成气溶胶，飘浮在大气中。在城市大气中已发现的有机化合物列在表5-5中，其中有C_{18}～C_{60}的烷烃，一般为C_{17}～C_{36}。此外，有烯烃、芳香烃、多环芳香烃、氧化碳氢化合物，含亚硝基、胺基碳氢化合物和含硫杂环碳氢化合物。

根据城市空气中飘尘的分析，五环芳香烃60%存在于直径小于1.1μm的微粒中；25%存在1.1～7.0μm的粒级中，其余在大于7.0μm的粒级中，质量中值直径为0.69～0.71μm。

休珀（Hueper, W. C.）等用苯从城市微粒中提取有机物质，并用经典方法，将提取物分为强酸性、碱性和中性三部分。其中中性部分含多种致癌物质。在比利时的安特卫普大学校园内收集的微粒苯溶部分也分离出：中性化合物占59.3%，酸性占22.5%，碱性占9.7%，水溶性占8.5%。

美国斯隆凯特研究所（Sloan-Kettering Institute）也曾从城市有机微粒中分离出：中性化合物占73.5%，酸性化合物占

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-5　城市气溶胶中发现的有机化合物

分　类	城市空气中浓度/ng·m^{-3}	测定地点
烷烃(C_{18}—C_{50})	1 000～4 000	美国城市217个测点(1966～1967)
烯烃	2 000	美国城市217个测点
烷基苯	80～680	美国加州西科维纳(westcovina)(1973年7月24日)
萘	40～500	美国加州帕萨迪纳(Pasadena)(1972年9月)
多环芳烃(苯并[a]芘)	6.6	美国城市100个测站(1958～1959)
	3.2	美国城市32个测站(1966～1967)
	2.1	美国城市32个测站(1970)
芳酸类	90～380	美国加州帕萨迪纳(1972.9)
	8	1965年以前美国城市的平均值
环酮	2～48	美国城市(1968.1)
醌	0.04～0.12	加拿大安大略多伦多(1972～1673)
酚	～0.3	比利时安特卫普(1975)
酯	29～132	比利时安特卫普(1976)
	2～11	纽约城(1975)
醛	30～540	美国加州帕萨迪纳(1972.9)
脂肪酸	220	纽约城(1964.2)
	36.5	比利时安特卫普(1976.1)
脂肪族二羧酸	40～1350	美国加州帕萨迪纳(1972.9)
氮杂	0.2	美国城市100个测站(1963)
	0.01	纽约城(1976)
	～0.5	比利时安特卫普
亚硝胺	≤0.03～0.96	美国马里兰州巴尔的摩
硝基化合物	40～1010	美国加州帕萨迪纳(1972.9)
硫杂环化合物	0.014～0.02	纽约城(1976)
SO_2加并物	2～18	纽约城(1976)
	毫微分子/m^3	
烷基卤	～20—320	美国加州帕萨迪纳(1972.9)
芳基卤	0.5～3	美国加州帕萨迪纳(1972)
氯酚	5.7～7.8	比利时安特卫普(1976)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

14.8%，碱性化合物占0.55%。

① 中性部分

有机微粒的中性部分包含饱和碳氢化合物、不饱和碳氢化合物、多环芳香烃、含氧有机物和有机氯农药等。由于许多多环芳香烃是致癌物质，所以对其研究比较多。

两个苯环以上的有机化合物称为多环芳烃（polycyclic aromatic hydrocarbons，简写为PAH）。各种多环芳烃的理化性质有较大差异。例如在25℃时，萘的蒸汽压为1039.9×10^{-2}Pa，苯并[a]芘为746.6×10^{-9}Pa。因此，在25℃的大气中，它们以不同状态存在，萘100%为气体，苯并[a]芘（BaP）和其他5和6个环的多环芳烃绝大部分吸附在大气的悬浮物质中。汽车尾气排出的3和4个环的多环芳烃进入大气后，温度与其存在状态有很大关系。例如在高温燃烧时，多环芳烃以气体排出，其中分子量较高的在烟囱口附近冷却，凝结在微粒表面上。

不同的多环芳烃化合物在水中溶解度差异很大，萘为31700μg/L，苯并[a]芘只有0.05μg/L，不过一般溶解度均较低。当它们氧化为极性化合物，如酸、酚和酮等，在水中溶解度大大增加。因此，多环芳烃及其衍生物在空气、水体、土壤与生物之间进行复杂交换。

经流行病学调查和毒理试验，肯定多环芳烃中4、5、6环化合物多为致癌物质，表5-6中所列为其中代表者。

表5-7中所列的16种元素和化合物是已肯定或被怀疑的致癌物质，其中有多环芳烃。实际上多环芳烃含有几百种化合物。致癌物质被认为是进入人体后，经活化才有致癌作用的，它们的分子中具有一个菲环核。在菲环核右边的双键位置，是一个高能化学活性区，称为K区，K区的存在是产生致癌作用的首要条件。此外，在菲环核中间还有一个化学活性较低的L区，能使分子有一定稳定性，使K区在参加特殊物的作用时，不致发生某种分子基本结构变型。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-6 城市空气中的多环芳烃化合物

名　　称	致癌强度	浓度/($ng \cdot 10^{-3} m^{-3}$)	地　　点
苯并[a]蒽 （1,2-苯并蒽）	+	1.4～21.6	美，底特律（20样）
		0.36～6.5	澳、西德尼（12样）
		0.1～16.3	美，纽约（16样）
		0.2～7.2	美，洛杉矶（52样）
		0.04～3.1	同上（4样）
		1.1～3.1	意，罗马（冬，1965～1966）
		0.1～1.31	同上（14样）
		～4	美国城郊空气平均值
䓛 （1,2-苯菲）	+	1.3～11.6	美，底特律（6样）
		0.2～6.65	澳，西德尼（12样）
		0.4～39.0	意，罗马（14样）
			同　上 （冬，1965～1966）
芘	−	痕迹～35	美国12个城市
		0.9～15.0	美，底特律（6样）
		0.08～4.0	澳，西德尼（12样）
		0.4～12.0	加，安大略（100样），（1961～1963）
		1.0～54.0	同上，（逆温时）（1962）
		0.4～17.0	意，罗马（14样）
		2.4～5.1	意，罗马（5样）（冬，1965～1966）
		0.2～3.8	美，洛杉矶（4样）
萤蒽 （苯并芘）	−	0.9～15.0	美，底特律（6样）
		0.3～10.6	加，安大略（100样，1961～1963）
		0.6～41	同上（逆温时，1962）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-6

名　　称	致癌强度	浓度/ ($ng \cdot 10^{-3} m^{-3}$)	地　　点
蒽 （苯并芘）	−	0.06～2.6	澳，西德尼（12样）
		1.6～18.0	意，罗马（14样）
		2.1～1.5	同上（冬，1965～1966）
		0.1～3.4	美，洛杉矶（4样）
		～4	美国城市平均
苯并[a]芘 （3,4-苯并芘）	+ + + +	0.2～17.0	美，底特律（20样）
		0.6～8.2	澳，西德尼（16样）
		20～39	英，伦敦街上
		0.1～3.4	美，纽约（16样）
		5.7	美国城市平均
苯并[e]芘 （1,2-苯并芘）	+	1～25	美国12个城市
		0.3～11	加，安大略（100样，1961～1963）
		4.3～42	同上（逆温时）
		8	丹麦，哥本哈根（平均值）
		1～37	英，伦敦（1954～1964）
		740	同上（逆温，1954,12月1时）
		16～25	北爱尔兰，贝尔法斯特（1961～1962）
		6～8	挪，奥斯陆（1962～1963）
		3～5	芬，赫尔辛基（1963～1973）
		0.8～7.1	澳，西德尼（12样）
		0.1～10.5	意，罗马（14样）
		0.1～3.2	美，洛杉矶（4样）
		5.0	美国城市平均
芘 （二萘嵌苯）	−	痕迹～5.0	美国12个城市
		0.3～0.6	意，罗马（4样）（冬，1955～1996）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-6

名　　称	致癌强度	浓度/ ($ng \cdot 10^{-3}m^{-3}$)	地　　点
(二萘嵌苯)	−	0.01～1.2	美，洛杉矶（4样）
		0.7	美国城市平均
苯并[b]-萤蒽 (3,4-苯萤蒽)	++	2.3～7.4	美，底特律（6样）
		0.1～1.6	美，洛杉矶（4样）
苯并[j]-萤蒽 (10,11-苯萤蒽)	+++	0.8～1.4	美，底特律（6样）
		0.01～0.8	美，洛杉矶（4样）
苯并[k]-萤蒽 (11,12-苯萤蒽)	−	0.5～29	美国12个城市
		1.1～15.7	美，底特律（6样）
		1.3～14.0	加，安大略（逆温时，1962）
		0.03～1.3	美，洛杉矶（4样）
苯并[g,h,i]苝 (1,12-苯并苝)	−	1.0～31	英，伦敦（1954～1964）
		1000	同上（逆温，1957，12月）
		6.3～16	加，安大略（逆温，1962）
		45	英，利物浦（平均值）
		18～37	北爱尔兰，贝尔法斯特（1961～1962）
		5～17	爱尔兰，都柏林（1961～1962）
		0.4～0.8	挪，奥斯陆（1962～1963）
		3～7	芬，赫尔辛基（1962～1963）
		12～46	英，伦敦街上
		2.3～11.5	美，底特律（6样）
		2～35	美国四个城市
		0.9～9.7	澳，西德尼（12样）
		1.4～3.6	意，罗马（冬，1965～1966）
		0.2～9.2	美，洛杉矶（4样）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-6

名　　称	致癌强度	浓度/ ($ng \cdot 10^{-3}m^{-3}$)	地　　点
二苯[*cd*,*fg*]芘（蒽嵌蒽）	−	1.1	美，底特律
		2～3	英，伦敦街上
		痕迹～3	美国12个城市
		0.91～1.2	美，洛杉矶（4样）
		0.1～0.8	意，罗马（4样）（冬，1965～1966）
		0.26	美国城市平均
茚[1,2,3-*cd*]邻（邻苯撑芘）	+	1.5～8.2	美，底特律
		0.33～1.2	美，洛杉矶
晕苯（六苯并苯）	−	2.3～12.2	美，底特律
		4～20	英，伦敦，街上
		0.7～7	北爱尔兰，贝尔法斯特（1961～1962）
		3～6	爱尔兰，都柏林（1961～1962）
		4～8	挪，奥斯陆（1962～1963）
		1～4	芬，赫尔辛基（1962～1963）
		3～48	加，安大略
		0.2～6.4	美，洛杉矶
		0.7～1.0	意，罗马（4样）（冬，1965～1966）
		2	美城市空气平均值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-7　大气中已肯定或怀疑致癌的有毒物质

物　质	用途和产量	在大气中存在状况	致癌性
砷	美国对 As_2O_3 的利用，5%用于农药制造，9%用于玻璃和玻璃器皿制造，化学工业铜和铅合金和制药工业占10%。	大气中含砷微粒中含有无机砷化合物，总砷背景值为4～6 ng/m³。工业区（冶炼厂）为20～90ng/m³。	砷是已肯定的几种使人类致癌物质之一。但在动物实验中还没有获得可靠证明。
石棉	利用石棉的工业在2 000种以上，美国1976年消费3.63×10⁹kg。石棉水泥管占2.5%，地板生产占22%，磨擦用器制造占11%，垫纸占11%，绳索生产占8%，石棉水泥片占7%，装布和填料制造占35%，绝缘品制造1%，纺织品占1%，其他占1.5%。	石棉在环境中十分难降解，易降沉于地表，美国加州金城（King City）选矿厂下风向石棉含量为6 000～1 600 000纤维数/m³；上风向为200～11 000纤维数/m³。	已肯定是致癌物质。吸烟增加石棉致癌性。
苯	美国1976年苯的生产量为 0.45×10^{10} kg。	苯在空气中相对稳定，半衰期约4天。在空气中易转变为酚。在南加里福尼亚大气中苯含量为13～35 ppb。	已有充分证据被怀疑是强的致癌物质。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-7

物　质	用途和产量	在大气中存在状况	致癌性
镉	1977年美国生产镉4.5×10^6kg，其中电镀消费镉占5.5%，塑料稳定剂占20%，颜料占12%，电池占5%，杂物占8%。	钢铁和冶炼工业金属镉蒸气排至大气中，很快形成为稳定的氧化镉、硫酸镉和氯化镉。城市空气中镉含量典型的为3ng/m³，变动在100ng/m³至未检出。美国加州1970～1974年18个城市采集了304个样均值为0.015μg/m³，最大值为0.093μg/m³。	肯定镉的氧化物、硫酸盐和氯化物以及其他化合物可引起乳房癌。
四氯化碳	1976年美国CCl_4产量为3.9×10^8kg，制造碳氟12占52%，碳氟11占28%，其他占20%。	CCl_4在对流层中稳定，没有降解产物。加州农村背景值为0.11ppb，洛杉矶平均值为0.13ppb。	CCl_4肯定是能使动物致癌。
氯仿($CHCl_3$)	美国1976年氯仿产量为1.3×10^8kg。其中碳氟致冷剂和推进剂占52%，碳氟树脂占41%，其他和出口占7%。	氯仿在对流层中相当稳定。半衰期为480至770天。逐渐降解为光气(碳酰氯)、HCl和氧化氯(Cl_2O)。加州农村背景值约0.02ppb，城市平均为0.1ppb。	毒理试验，引起老鼠致癌。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-7

物　质	用途和产量	在大气中存在状况	致癌性
铬	不锈钢、合金钢、防热和防腐物质、特殊目的合金、合金铸铁、颜料、金属电镀、制革、化学试剂和金属炉的耐火材料均需用铬。	铬在空气中不能降解。	亚铬酸盐、铬和几种含铬化合物怀疑使动物致癌。怀疑Cr^{6+}引起重铬酸盐制造工人患肺癌。
1,4二噁烷	1,4二噁烷在合成有机化合物广泛利用，主要用作氯酸盐溶剂的稳定剂，1976年美国产量为0.7×10^7kg。	1,4二噁烷在空气中不稳定，形成爆炸性过氧化合物，据实验，在阳光下含NO的空气中，它半衰期为3～4 h。	据实验对动物能引起癌症。
1,2-二溴乙烷($C_4H_4Br_2$)(1,2二溴化乙烯)(EDB)稠密无色液体	在美国生产1,2二溴乙烷几全部用作加铅气油制备的净化剂。其余用为种子和土壤熏蒸剂。染料和药物制造的中间产物、树脂、树胶和蜡的溶剂。	1,2-二溴乙烷在大气中与氧化物质慢慢起反应并且发生光降解。加油站附近和高速公路沿线浓度为1.4ppb。	1,2-二溴乙烷是老鼠致癌物。
1,2-二氯乙烷($C_2H_4Cl_2$)(二氯乙烯)(EDC)无色液体	1,2二氯乙烷在美国80%用于氯乙烯生产的中间产物。	EDC在对流层中氧化很慢、半衰期为10^3～10^7d。	据实验口服EDC的动物与对照动物比较，致癌作用在统计上显著。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-7

物　质	用途和产量	在大气中存在状况	致癌性
无机铅	铅有许多用途。大气中铅由汽车排出，燃烧后铅以无机铅形式排出。	离公路 100m 空气中残留汽车排出的铅一半，其他细粒铅向大气扩散。1974年加州15个成市铅平均值为1.5μg/m³。美国环保局定的大气质量，铅标准为 1.5μg/m³，自然背景值约0.001～0.03μg/m³。	是否致癌，尚未有实验证据。
镍	1976年估计美国镍需要量为 1.8×10⁸kg，其中化学试剂占14.6%，石油8.7%，金属加工产品8.7%，交通占23.2%，电器12.6%，家用器7.1%，机器 7.6%，建筑 9.2%，其他8.2%	加州城市空气中镍年平均含量为 12.8 ng/m³至32.1ng/m³，同年美国全国城市空气镍算术平均值为 9 ng/m³，其标准差为 29.0ng/m³。	无机镍认为对人有致癌作用。
亚硝胺	亚硝胺三大用途：橡胶加工、有机化学试剂制造和火箭燃料制造。	工业城市空气中能检出，南加里福尼亚石油化工厂，周围 3 个样品含亚硝胺分别为0.07、0.11和0.39 μg/m³。	亚硝胺、二乙基亚硝胺(DEN)和二甲基亚硝胺(DMN)对动物有潜在致癌作用，怀疑对人也有致癌作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

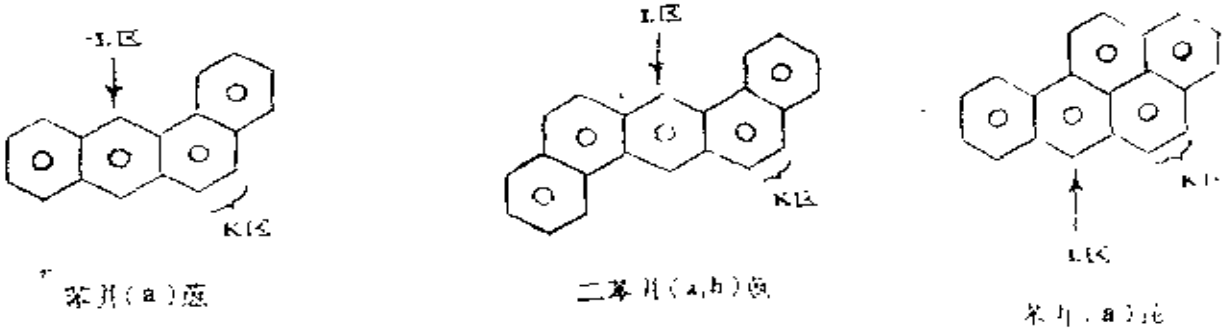
续表5-7

物　质	用途和产量	在大气中存在状况	致癌性
全氯乙烯 (C_2Cl_4)	合成有机溶剂，广泛用于干净化剂、建筑润饰剂和金属去污剂。美国每年产全氯乙烯 3.2×10^8kg，用于干净化剂占65%。建筑润饰剂和金属去污剂占15%。	全氯乙烯在对流层中半衰期为100～290 d。降解为三氯乙酰氯，光气和HCl。乡村背景值为0.04ppb。洛杉矶平均值为0.7ppb，高者达2ppb。	肯定使小鼠致癌。
多环芳烃	多环芳烃有几百种。在美国97%的源排出苯并[α]芘(BaP)。	许多多环芳烃在大气条件下氧化或光解为引起突变化合物，例如Bap与NO反应成为6-为硝基苯并[α]芘和1-硝基和2-硝基苯并[α]芘。美国环保局在加州12个城市和乡村测定过Bap的浓度，乡村背景值为0.4～0.1ng/m³。1966年城市大气为1.1～2.5 ng/m³；1970年为0.6～1.9ng/m³。	多环芳烃母体进入人体后，经过酶系统作用，形成中间体，可诱发癌症。Bap经过代谢可引起动物致癌，通常认为引起肺癌，但没有直接证据。
氯乙烯	氯乙烯在大气温度和压力下，为浓密气体。它是聚氯乙烯的母化合物，广泛用于塑料树脂制造。	氯乙烯的浓度小时，在阳光下很少发生降解。	氯乙烯是一种使人类致癌的物质，已证实引起人类肝的血管肉瘤，也强烈怀疑引起脑和肺癌。

〔注〕本表引自参考文献[2]

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如下图所示：



致癌物质发生活化过程是，由前致癌物转变为中间致癌物，再变为最后致癌物。例如苯并[a]芘转变为环氧化合物才能活化：



图5-4和图5-5分别为通过紫外分析和色层分析鉴定出苯并[a]芘转变为环氧化合物。

苯并[a]芘的环氧化合物和细胞成分核糖核酸（RNA）、脱氧核糖核酸(DNA)以及蛋白质分子相结合，引起核酸分子结构变型，如分子极化、氢链断裂、碱基异位或次序改变等，从而扰乱细胞正常功能，为癌细胞形成创造了条件。

生物体中存在羟基化酶，可使进入生物体内的苯并[a]芘等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

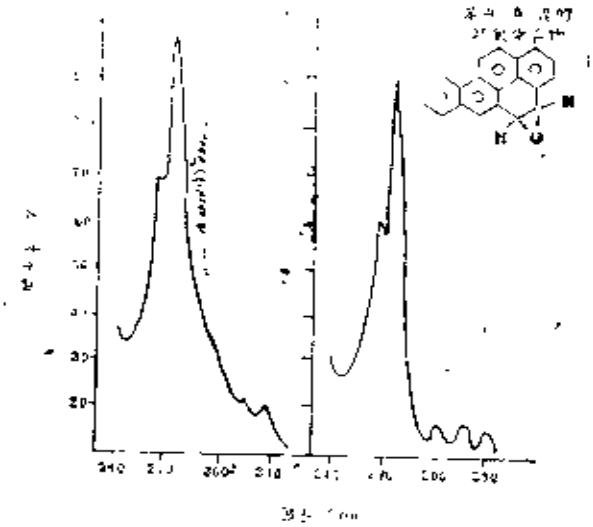


图5-4　代谢的和合成的苯并[a]芘的紫外谱

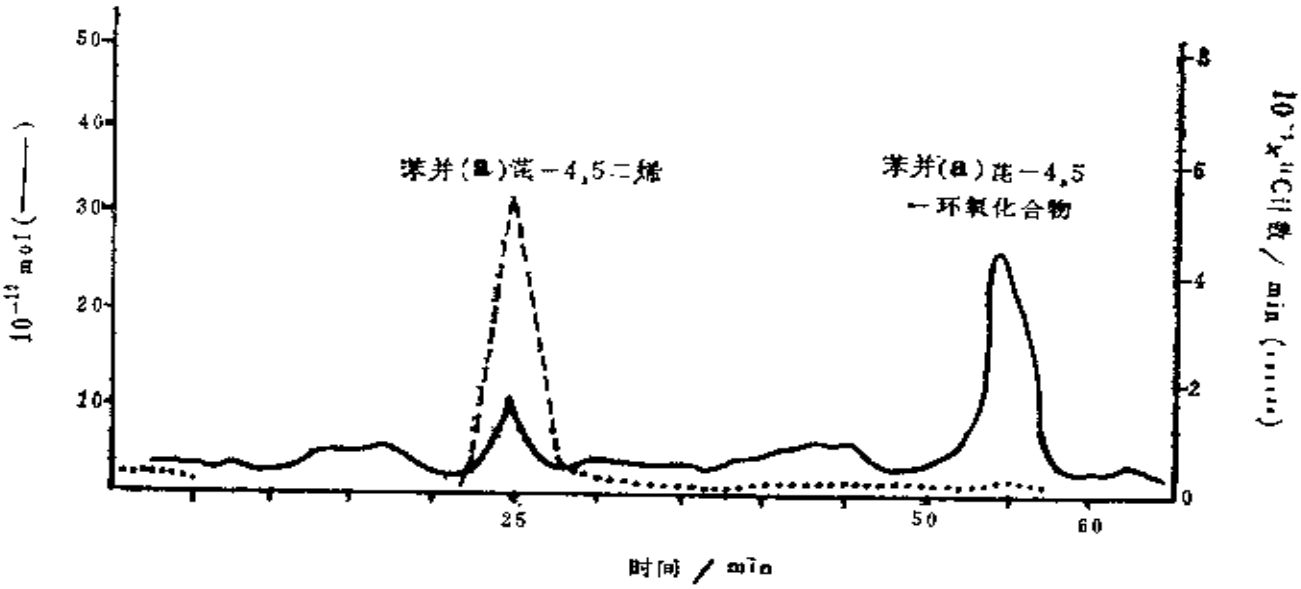
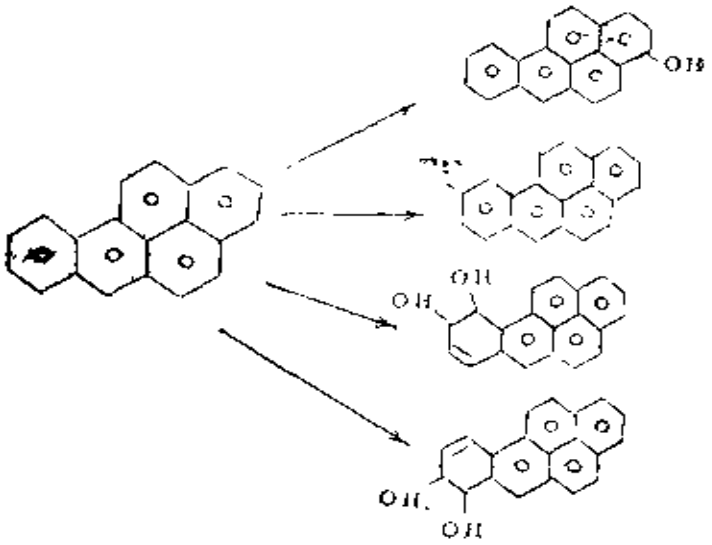


图5-5　肝原浆微粒引起苯并[a]芘的代谢产物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

致癌物质发生羟基化作用，使它失去活性，这是生物体内对致癌物一种解毒作用。



苯并[a]芘在老鼠体内代谢物的高压液相色谱分析结果表示在图5-6中。人的淋巴细胞经过24小时培养，苯并[a]芘的代谢如图5-7所示，均发现羟基化作用。

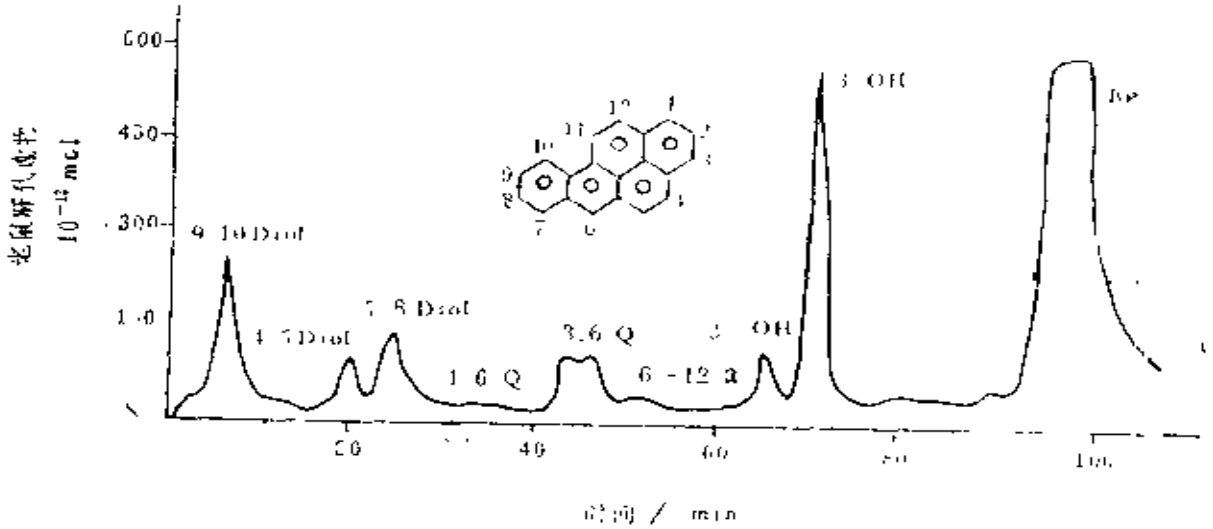


图5-6　老鼠肝中苯并[a]芘的代谢物分离

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

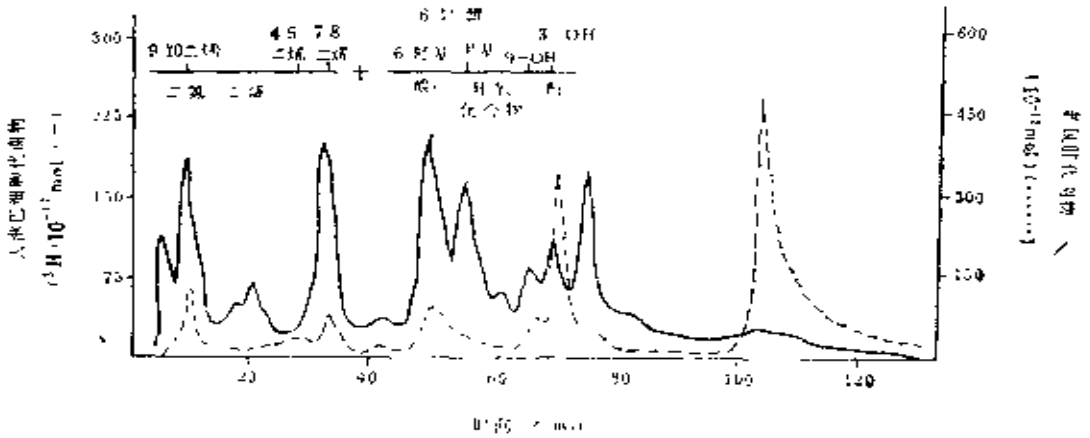


图5-7　人淋巴细胞经过24小时培养引起苯并[a]芘的代谢

② 酸性部分。城市污染物的酸性部分占苯溶有机物的10～26%(2～10μg/m³)。此外酸性化合物也存在于有机微粒的水溶部分中。酸性部分包括不发挥发的脂肪酸和酚。

A. 非挥发的脂肪酸。非挥发脂肪酸包括饱和与非饱和脂肪酸。大气微粒中主要为C_{12}～C_{22}的无支链的长链脂肪酸、饱和棕脂酸(C_{16})和硬脂酸(C_{18})，不饱和脂肪酸含酸很少。不过后者在光化学作用下，可转变为环氧化合物和过氧化合物，它们可能有致畸和致癌作用。某些城市空气粉尘中的非挥发脂肪酸含量测定结果列在表5-8中。

B. 非挥发酚。许多物质特别是多糖和芳香烃在燃烧不完全时容易变成酚。例如汽车废气中含有酚和甲酚。在粉尘中多为多核芳香酚和杂环芳香酚。已证实在城市污染物中含有痕量的非挥发酚，如萘酚、芴醇和羟基咔唑。在可溶有机部分有重氮化的对硝苯胺。在污染空气中含2-萘酚为0.19～1.21μg/10^3m³。也发现羟基菲、羟基蒽和烃基芘与烃基蒽。

C. 多元酚。植物的主要成分如香豆素包含有多元酚。烟叶中含0.5～7%。还有莨菪($C_{10}H_8O_4$)、莨菪灵($C_8H_{13}O_2N$)及莨菪

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-8　空气粉尘中游离的非挥发脂肪酸

脂肪酸	美国底特律1963年10～11月		美国纽约1964年2月	
	占酸性部分/(%)	含量/$\mu g \cdot 10^{-3} m^{-3}$	占酸性部分/(%)	含量/$\mu g \cdot 10^{-3} m^{-3}$
饱和脂肪酸				
月桂酸	0.29	13.7	0.43	39.4
肉豆蔻酸	0.47	17.5	0.53	48.6
棕脂酸	3.10	146.8	2.40	220.0
硬脂酸	2.42	113.7	1.50	137.5
山嵛酸	1.31	61.6	1.30	119.2
不饱和酸				
烯酸	0.68	32.2	1.34	122.8

灵的6-配糖物；咖啡碱中含有绿原酸；黄酮类化合物中的芸香甙。

在城市空气污染物和咖啡焙炒厂排出的废气中含有莨菪灵。

表5-9　城市空气中氮杂环芳香烃含量（美国）

氮杂环芳香烃	在苯溶部分中含量/$(\mu g \cdot g^{-1})$	在飘尘中含量/$(\mu g \cdot g^{-1})$	在空气中含量/$(\mu g \cdot 10^{-3} m^{-3})$
吖啶(氮蒽)	49		
苯并[*f*]喹啉	29	2	0.2
苯并[*h*]喹啉	30	3	0.3
苯并[*a*]吖啶	20	2	0.2
苯并[*c*]吖啶	50	4	0.6
苯并[*c*]吖菲	0～200		0～1.5
(美51个城市平均)			
11H-茚并[1,2-*b*]喹啉	10	1	0.1
二苯并[*ah*]吖啶	7	0.6	0.08
二苯并[*aj*]吖啶	4	0.3	0.04

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

已测出在城市空气中含蒽若灵为0.2～13μg/10^3m^3，室内空气中为0.7μg/g(尘)。

③ 碱性部分。城市有机污染物碱性部分含量很少。已知有氮杂环芳香烃和非挥发性胺。空气中氮杂环芳香烃含量见表5-9中。

非挥发芳香胺有2-萘胺、4胺基2苯和联苯胺，它们都是致癌物质。

（二）来源

1. 碳氢化合物

(1) 总量

从表5-10全世界60年代末碳氢化合物排放量，和表5-11美国60年代末至70年代初碳氢化合物排放量可以看出，世界碳氢化合物排放总量为1858.3×10^6t，其中自然排放量占95.2%，主要为甲烷和少量萜烯类化合物；人为排放量为88.3×10^6t，占不到世界总排放量的5%，绝大部分为非甲烷碳氢化合物。在人为排放量中，美国占36.2～42.4%。

(2) 各种人为排放量

①石油。从表5-10可以看出，排至大气中的碳氢化合物主要来自石油的利用。全世界由于利用石油排出的碳氢化合物为48.5×10^6t，占人为排放量的54.9%。其中提炼占7.1%，石油燃烧占39.0%，运输中挥发和损耗占8.8%。

在石油产品中，汽油等绝大部分消耗于运输工具中，而汽车消耗量最大。表5-12所列为汽车废气中有机化合物。在碳氢化合物中以乙烯最多，占排出碳氢化合物总体积的15～19%；其次为甲烷，占14～18%；乙炔占8～14%；丙烯占6～9%；其他多在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-10　全世界碳氢化合物排出量的估计(60年代末期)

来源	原料消耗量/(10^6t)	占碳氢化合物排出百分数/(%)	碳氢化合物排出量/(×10^6t)
煤			2.5
动力	1219	0.016	0.2
工业的	1369	0.051	0.7
家庭和商业的	404	0.50	2.0
石油			48.5
提炼	11,317bbl*	56t/10^4bbl	6.3
汽油	379	0.0	34
煤油	100	<0.1	<0.1
燃料油	287	0.035	0.1
残余油	507	0.039	0.2
挥发和运输损耗	379	2.06	7.8
天然来源的 CH_4			1600
稻田			210
沼泽地			630
潮湿地带			672
其他			88
来自植物的萜烯			170
针叶林			50
阔叶林，耕地和草			50
原胡萝卜素的分解			70
其他			36.9
溶剂使用			10
焚烧炉	500	5.0	25
木材燃料	466	0.15	0.7
森林火灾	324	0.37	1.2
总计			1858.3

[注] 引自 Robinson 和 Robbins(1968)。

* bbl(石油桶)为非法定计量单位，1bbl = 158.99dm³

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-11　美国碳氢化合物年排出量估计（按来源分类）

来源	1968[a]		1969[b]		1971[b,c]
	碳氢化合物排出 (10^6t)	(%)	碳氢化合物排出 (10^6t)	(%)	碳氢化合物排出量/ (10^6t)
运输	16.6	51.9	19.8	53.0	
机动车(汽油)	15.2	47.5	16.9	45.2	
机动车(柴油)	0.4	1.2	0.2	0.5	
飞机	0.3	1.0	0.4	1.1	
铁路	0.3	1.0	0.1	0.3	
船只	0.1	0.2	0.3	0.8	
非公路使用发动机燃料	0.3	1.0	1.9	5.1	
燃料燃烧	0.7	2.2	0.9	2.4	
煤	0.2	0.7	0.1	0.3	0.2
燃料油	0.1	0.3	0.1	0.3	0.4
天然气	0.0	0.0	0.3	0.8	
木材	0.4	1.2	0.4	1.1	
工业加工	4.6	14.4	5.5	14.7	
初级金属			0.3	0.8	
石油提炼			2.3	6.2	2.0
化学的			0.8	2.1	1.4
其他			2.1	5.6	4.5
固体废物处理	1.6	5.0	2.0	5.3	
现场焚燃			0.5	1.3	
露天垃圾堆燃烧			1.2	3.2	
帐篷燃烧物			0.3	0.8	
杂类	8.5	26.5	9.2	24.6	
森林火灾	2.2	6.9	2.9	7.8	2.4—3.0
建筑物火灾	0.1	0.2	0.1	0.3	
煤渣废物	0.2	0.6	0.1	0.3	
有机溶剂蒸发	3.1	9.7	3.1	8.3	7.1
汽油交易	1.2	3.8	1.3	3.5	3.2

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-11

来源	1968[a] 碳氢化合物排出 (10^6t)	1968[a] (%)	1969[b] 碳氢化合物排出 (10^6t)	1969[b] (%)	1971[b,c] 碳氢化合物排出量/(10^6t)
农业燃烧	1.7	5.3	1.7	4.5	4.2
总计	32.0	100.0	37.4	100.0	

a.引自国家空气污染控制总局刊物 Ap—64(1970)。
b.引自 Tuesday(1972)。
c.引自 Garner(1972)。

表5-12 典型汽车排气成分

总碳氢化合物和体积		总醛化合物和体积	
化合物	体积/(%)	化合物	体积/(%)
甲烷	14～18	甲醛	60～73
乙烯	15～19	乙醛	7～11
乙炔	8～14	$C_2H_5CHO + CH_3COCH_3$	0.4～16
丙烯	6～9	丙烯醛	2.6～9.8
n-丁烷	2～5	丁醛	1～4
异戊烷	2～4	巴豆醛	0.4～1.4
甲苯	3～8	戊醛	0.4
苯	2.4	苯(甲)醛	3.2～8.5
正戊烷	2.5	甲苯(甲)醛	2～7
间二甲苯和对二甲苯	1.9～2.5	其他	0～10
丁烯	2～6		
乙烷	1.8～2.3		
2-甲基戊烷	1.5		
正己烷	1.2		
异辛烷	1.0		
其他	22～30		

[注] 本表引自 Tuesday(1972)。表中甲烷、乙烯、乙炔、丙烯、苯、丁烯、乙烷为燃烧产物。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-13 美国工业溶剂生产和使用情况

溶剂	1968生产量/(10^6磅*)	估计溶剂使用量/(10^6磅)	溶剂	1968生产量/(10^6磅)	估计溶剂使用量/(10^6磅)
特殊粗汽油	86.5	86.5	松节油	2.4	0.4
全氯乙烯	6.4	5.7	醋酸异丙酯	0.4	0.4
乙醇	21.3	5.3	乙醚	1.0	0.4
三氯乙烯	5.2	4.9	一氯代苯	5.8	0.3
甲苯	49.1	4.8	异丙醇	20.7	0.2
丙酮	13.6	4.1	二甘醇	0.3	0.1
二甲苯	38.3	3.6	醋酸甲酯	.1	0.1
碳氟化合物	8.2	3.5	甲酚	1.2	0.05
丁酮	4.5	3.2	苯酚	15.1	
1,1,1,-三氯乙烷	3.0	2.8	氯乙烯	14.6	
二氯甲烷	3.0	2.8	1,2-二氯乙烷	0.5	
甲醇	38.2	2.7	四氯化碳	7.6	
二氯乙烯	48.0	2.4	萜烯	1.2	
醋酸乙酯	1.8	1.7	环己醇	7.2	
环乙烷	20.4	1.6	环己酮	4.8	
甲基-异丁基酮	1.8	1.5	乙苯	40.3	
正己烷	2.3	1.3	异丁醇	1.1	
苯	67.0	~1.0	氯代甲烷	1.4	
n-丁醇	4.3	0.9	醋酸(正)丁酯	0.6	
硝基苯	4.0	0.5			
			总计		142.7

〔注〕本表引自Garner(1972)。表中碳氟化合物用作空气溶胶，为1969生产数字。

* 本表的"磅"现为非法定计量单位，应改为千克(kg)，1磅 = 0.453592kg，在此不作逐一换算。

3%以下。在醛类中，最主要为甲醛，占醛类总体积的60～73%；其次为乙醛，占7～14；再其次为丙烯醛，占2.6～9.8%；苯(甲)醛占3.2～8.5%。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在运输中挥发的组分，以摩尔数计：C_3H_3为1.4，i-C_4H_{10}为0～7，C_4H_8为1～7，n-C_4H_{10}和i-C_5H_{12}为60，C_5H_{10}为3～12，n-C_5H_{12}为2～10，芳香化合物为2～7，C_6H_{14}为1～4。

② 焚烧炉。按表5-10中所列，全世界各种焚烧炉排出的碳氢化合物为25×10^6t/a，占人为源排出碳氢化合物总量28.3%。据70年代初测定的资料，城市和工厂的焚烧炉和工业煅烧炉排出的废气中，计有：

甲烷	CH_3CHO	蚩蒽	CCl_2O
苯	HCOOH	油酸	丙酮
甲苯	CH_3COOH	棕榈油酸	苯并[a]芘
C_2H_4	棕榈酸	醋酸乙脂	芘
CH_2O	晕苯	硬酯酸乙酯	苯并[e]芘
			苯并[a]蒽

③ 溶剂。表5-13表示美国1968年各种溶剂生产和使用情况。该年使用量为6.5×10^6t，这样，大量有机化合物便会挥发至空中。消耗最多的溶剂为粗汽油，年使用量为3.9×10^6t，占溶剂使用总量的60%。此外，芳香类、醇类、和卤代烃使用也较多。

④ 煤和木材。据表5-10所列，由于燃烧煤、木材和森林火灾，全世界每年排至空气中的碳氢化合物为4.8×10^6t，相当全世界碳氢化合物排出总量的1.9%，远比石油少。但排出有机物中有多环芳烃，这对环境来说这就显得异常重要了。

发展中国家的人民，特别农村居民和农民多以木材为燃料，这样不但引起生态严重破坏，对人民健康也有危害。据调查，木材含有大量木质素，如风干木材含木质素占木材总量的20%，木质素结构与石墨相似，由许多六角环组成，燃烧后木质素热解，易形成多环芳烃。木材中也含萜烯类化合物，可转化为多环芳烃。所以，长期吸入木材燃烧的烟，可引起癌症。

煤是古代森林埋藏在地下经生物化学和地质作用而成。它是

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一种很复杂的混合物，主要由水分、挥发物、灰分和固定碳等组成。其核心部分是“沥青类”或“树脂类”化合物。其结构式如图5-8所示。

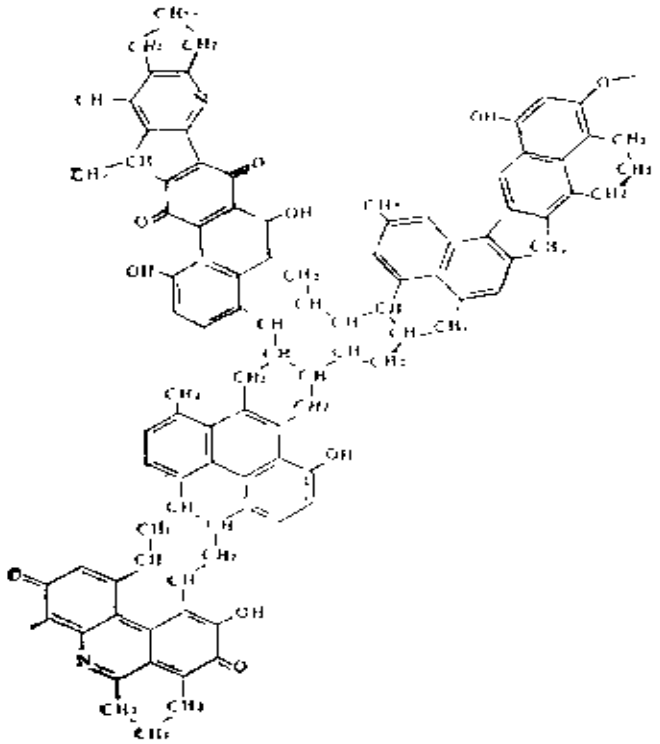


图5-8　含碳82%的煤核心部分分子结构模式
（引自Gibson，1978）

从图5-8可以看出，煤核心部分是由六角形碳环所组成的多环化合物，也连有五角环。除含碳和氢外，还有氮、硫和氧等元素。有将煤分子式写成$C_{125}H_{97}O_9NS$，即含碳84.3%，氢5.1%，氧7.5%，氮1.5%，硫1.6%。

煤在燃烧过程中，其核心部分会热解形成多种多环化合物。在黑烟中测出有芘、苉、蒽、菲、晕苯、苯并芘、苯并苉、苯并苊和苯并蒽等。因此，烧煤城市的大气中含多环芳烃比较高。

多环化合物也可在燃烧过程由简单碳氢化合物经过环化、缩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

合和聚合而成，如图5-9所示。

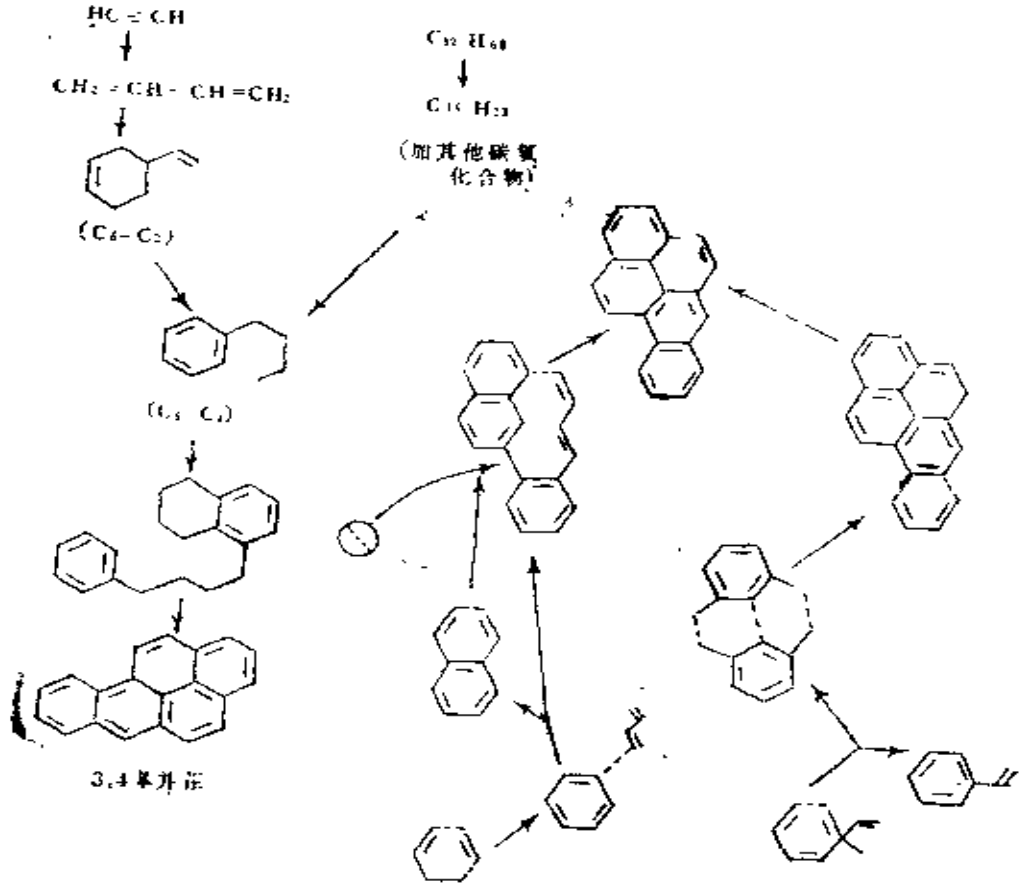


图5-9　链式碳氢化合物合成苯并[a]芘过程示意

石油中90%是烷烃、烯烃和芳香烃的复杂混合物。大部分石油含碳为84～86%，氢为12～18%，其余为硫、氧和氮。石油及其产品在提炼和燃烧中均能合成多环芳烃。例如汽车尾气中亦含苯并[a]芘。

2、苯并[a]芘

从表5-14可以看出，美国每年排出苯并[a]芘估算为 481.0t，绝大部分是在燃料燃烧过程中产生，占总排放量的87.7%，而其中83.2%是由于燃煤取暖产生。其次，各种机动车每年排出苯并

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-14　对美国苯并(a)芘(BaP)年排出量的估计

来　　源	估计 BaP年排出量	估计消耗量或生产量	估计 BaP年总排出量/t
热的产生	(μg/10^{6}Btu)[a]	(10^{15}Btu)	
煤			
住宅用			
人工添煤	1 400 000	0.26	400
下部添煤	44 000	0.20	9.7
商业用	5 000	0.51	2.8
工业用	2 700	1.95	5.8
发电用	90	6.19	0.6
石油	200	6.79	1.5
气体	100	10.57	1.2
小计			421.6
废物燃烧	(μg/t)	(10^{6} t)	
焚烧			
都市的	5 300	18	0.1
商业的	310 000	14	4.8
露天燃烧			
城市废物	310 000	14	4.8
草、叶	310 000	14	4.8
汽车部件	26000 000	0.20	5.7
小计			
工业	(μg/bbl[b])	(10^{6}bbl)	
石油催化裂解（催化剂再生）			
FCC[c]			
无CO锅炉[d]	240	790	0.21
有CO锅炉	14	790	0.012
HCC[e]			
无CO锅炉	218 000	23.3	5.6

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-14

来　　源	估计 BaP年排出量	估计年消耗量或生产量	估计 BaP年总排出量/t
有CO锅炉	45	43.3	0.0024
TCC[1](空气升液器)			
无CO锅炉	90 000	131	13.0
有CO锅炉	<45	59	<0.0029
CC(斗式升液器)			
无CO锅炉		119	0.0041
有CO锅炉	<31	0	0
柏油路混合物	5(μg/t	187 000t	0.000010
沥青吹气制造	<10,000μg/t	4 400t	<0.000048
碳黑制造	大气样品表明从这些制造方法中排出的BaP不是很高的。		
钢铁和焦炭制造			
化学络合物			
小　计			18.8
机动车	(μg/gal)[g]	(10^{10}gal)	
汽油			
汽车	170	4.61	8.6
卡车	>460	2.01	>10
柴油	690	0.257	2.0
小计			>20.6
总计(经过试验的所有来源)			481

[注] 引自 Hangebrauck 等(1967)，经作者同意由 Olsen 和 Haynes(1969)发表的资料。

a. Btu 为英国热单位。1Btu = 1055.07J

b. 1bbl (桶) = 158.99dm³

c. 流化床催化裂解设备

d. 一氧化碳废热炉

e. 胡得利催化裂解设备

f. 蓄热器催化裂解设备

g. 1gal = 3.785dm³

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

〔a〕芘大于20.6t，占排出总量的4.3%。工业各种锅炉排出量为18.8t，占排出总量3.9%。此外，废物燃烧和露天燃烧占4.1%。工业发达国家排出苯并〔a〕芘总量虽各不相同，但各类源排出的比例情况可能相似。

发展中国家大城市苯并〔a〕芘排放源相对排放状况与工业发达国家有些类似，估计其情况多为严峻。从表5-15可以看出：燃烧方式不同，排出多环芳烃量差异甚大，可相差几百到几千倍。由于发展中国家工业生产设备一般比较差，工艺落后，常燃烧不完全，煤消耗量大，给多环芳烃形成创造了条件。

表5-15 烟煤在不同燃烧方式中排出的多环芳烃

（单位：磅/10^{12}Btu[a]）

多环芳烃 \ 燃烧装置	输入热量								
	粉煤燃烧	旋风炉	撒布燃煤机		链条炉格烧煤机	下饲烧煤机			手烧
			A[b]	B		C	D	E	
苯并[a]芘	0.03～0.13	0.49	0.04	0.057	0.082	22	0.26	8.4	880
芘	0.20～0.40	2.25	0.23	1.30	0.860	35	3.70	17	1320
苯并[e]芘	0～0.58	0.87	0.13	0.770	0.290	17	0.510	11.9	220
北二萘嵌苯	0～0.15	0.07				3.5			132
苯并[ghi]芘	0.02～1.42	0.44				9.9		1.28	660
蒽 嵌 蒽	0～0.02					0.64			198
晕苯(六苯并苯)	0～0.15	0.01	0.02	0.057		0.73		2.64	66
蒽						1.9			880
菲						22	2.2	64	2200
苯 并 芘		0.17		0.790	1.50	83.9	7.1	103	2206
苯并[a]蒽						8.6		1.23	

a.Btu 为英国热量单位。1磅/10^{12}Btu = 1.8kg/4.187×10^{15}J。

b.大写英文字母代表煤机型号。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

发展中国家农村多以柴草为燃料，究竟会排出多少多环芳烃，特别是类似苯并〔α〕芘的致癌物质，值得进行测定和研究。

（三）浓度

自60年代以来，对大气中碳氢化合物状况才有比较系统的测定和研究，但在许多国家中还不普遍。现按美国洛杉矶和纽约城市大气中测定的碳氢化合物数据加以分析，可知大气中碳氢化合物的状况。

1. 碳氢化合物

从表5-16和表5-17可以看出，城市空气中含有各种碳氢化合物，它们具有如下的特点：

（1）甲烷含量高

据表5-16美国洛杉矶1965至1967年测定资料，甲烷含量为2.4～3.22ppm，远比背景值大，约为其2倍。

（2）C_2～C_5烷烃均有发现

在发现的C_2～C_5烷烃中，乙烷、丙烷和丁烷含量较高，高出背景值2个数量级，而洛杉矶又比纽约市高，高一个数量级。这可能是由于洛杉矶以石油为主要燃料，有多量烷烃逸出。

（3）烯烃中乙烯含量突出

C_2～C_4以上烯烃均测出，其中乙烯含量最高，按1965年洛杉矶测定资料，年平均值为0.060ppm，约占烯烃总量60%，比背景值高2个数量级。洛杉矶的乙烯含量也高于纽约，高1～2个数量级。

（4）乙炔是大气中碳氢化合物的重要组分

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-16　1965～1967年在洛杉矶市空气中测定的碳氢化合物污染物浓度（ppm）

污染物	1965		1966		1967		背景[g]
	平均[a]	高	平均[a,b]	最高[a,b]	平均[c]	高[c,d]	
CH_4	3.22				2.4	3.5	1.5
其他烷烃	0.3412						
乙烷	0.098				0.102[e]	0.18[e]	4×10^{-4}
丙烷	0.049				0.076[f]	0.12[f]	
n-丁烷	0.064				0.046	0.080	5×10^{-4}
异丁烷	0.013				0.012	0.020	
正戊烷	0.035				0.021	0.035	$4\text{-}22\times10^{-4}$
异戊烷	0.043				0.035	0.056	
环戊烷	0.004						
正乙烷	0.012						8×10^{-4}
2-甲基戊烷							
3-甲基戊烷	0.008						
2,3-二甲基丁烷	0.0012						
2,4-二甲基丁烷	0.014						
环己烷							
甲基环戊烷							
2-甲基己烷							
3-甲基己烷							
2,3-二甲基戊烷							
2,4-二甲基戊烷							
2,2,4-三甲基戊烷							
壬烷和癸烷							
烯烃	0.1020						
乙烯	0.060						4×10^{-4}
丙烯	0.018				0.0105	0.021	
丙二烯	0.0001						

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-16

污染物	1965		1966		1967		背景[e]
	平均[a]	高	平均[a,b]	最高[a,b]	平均[c]	高[c,d]	
1-丁烯	0.007				0.0055	0.010	
异丁烯							
反-2-丁烯	0.0014				0.002	0.005	
顺-2-丁烯	0.0012						
1,3-丁二烯	0.002				0.002	0.005	
反-2-戊烯	0.003						
顺-2-戊烯	0.0018						
1-戊烯	0.002				0.003		
2-甲基-1-丁烯	0.002						
2-甲基-2-丁烯	0.004						
3-甲基-1-丁烯							
2-甲基-1,3-丁二烯							
环戊烯							
1-己烯							
顺式-2-己烯							
反-2-己烯							
顺式-3-己烯							
反-3-己烯							
2-甲基-1-戊烯							
4-甲基-1-戊烯							
4-甲基-2-戊烯							
炔烃	0.0404						
乙炔	0.039						
丙炔	0.0014						
芳族化合物	0.0850		0.106	0.330			
苯	0.032		0.015	0.057			1×10^{-4}
甲苯	0.053		0.037	0.129	0.030	0.050	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-16

污染物	1965		1966		1967		背景[g]
	平均[a]	高	平均[a,b]	最高[a,b]	平均[c]	高[c,d]	
o-二甲苯			0.008	0.033	0.065	0.011	
m-二甲苯			0.016	0.061	0.012	0.021	
p-二甲苯			0.006	0.025	0.005	0.010	
乙苯			0.006	0.022	0.005	0.009	
m-乙基甲苯			0.008	0.027	0.0075	0.015	
p-乙基甲苯							
n-丙苯			0.002	0.006	0.0045	0.008	
异丙苯			0.003	0.012			
1,2,4-三甲基苯							
另-丁基苯			0.009	0.030			
异-丁基苯					0.012	0.023	
特-丁基苯			0.002	0.006			
1,3,5-三乙苯			0.003	0.011			
醛和酮							
甲醛							$1\sim11\times10^{-4}$
乙醛							
丙醛							7×10^{-4}
丙酮							
丙烯醛							
苯(甲)醛							
丁醛							
巴豆醛							
戊醛							
甲苯(甲)醛							

a. 引自 Lonneman 等(1968) b. 1966年9月至11月内26天的值

c. 引自 Altshuller 等(1971) d. 超过测定10%的值

e. C_2H_6 包括 C_2H_4 f. C_3H_8 包括 C_2H_2 g. 在阿拉斯加的 Point Borrow 市测定的，引自 Robinson 和 Robbins(1968)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-17　美国洛杉矶和纽约城不同时间的碳氢化合物的平均浓度（ppbC）

城市	洛杉矶商业区				纽约城	
采样时间	1963～1965 0600～0800	1971 0700～0900	1973 0700～0800	1976 0600～0900	1969 0700～0900	1978 1030～1100
碳氢化合物 \ 样品数	33	23	23	35	8～13	4
脂肪族总量	4682	1925	3385	1416	577	486
乙　炔	123	125	178	99	48	20
乙　烯	179	61	204	76	53	9
丙　烯	70	26	49	36	16	10
4个碳以上链烯总量	1260	53	84	39	58	21
链烯总量	1509	140	337	155	127	40
丁烷	300	183	149	119		72
4个碳以上链烷烃总量				168	83	166
异戊烷	287	258	193	185		103
5个碳以上链烷烃总量				277	135	166
烷烃总量	3050	1660	2870	1162	402	408
苯	229	4	126	46		58
甲苯	412	352	156	151	102	111
8个碳以上芳香烃				171	142	163

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

乙炔在大气中含量与乙烯相近。洛杉矶1965年年平均值为0.039ppm，占炔类总量96.5%，同样，洛杉矶也比纽约高一个数量级。

(5) 芳香化合物中苯和甲苯含量高

洛杉矶1965年大气芳香化合物年平均含量为0.0850ppm，其中苯占37.6%，甲苯占62.4%。纽约大气中芳香化合物含量与洛杉矶相近。

(6) C_8以上芳香化合物是须注意的组分

8个碳以上芳香化合物中有不少致癌物质，但在洛杉矶1965～1973年监测中没有检出。1976年0600～0900时该市这种化合物的平均值为171ppbC。纽约市1969年0700～0900时平均值为142ppbC，1978年1030～1100时平均值为163ppbC。纽约检出率高，含量与洛杉矶相近。这是否与纽约市以煤为主要燃料有关，还未能下结论。

2. 多环芳烃

表5-6已列出世界各大城市测定城市空气中多环芳烃的浓度，现就致癌物质——苯并[a]芘在城市空气中浓度加以分析。例如美国1958～1959年100个城市测站的苯并[a]芘平均浓度为6.6ng/m³；1966～1967年32个城市测站平均值为3.2ng/m³；1970年32个城市测站平均值为2.1ng/m³，有逐年下降的趋势，这是否由于环境治理水平提高，抑或由于测试技术水平提高，尚不清楚。英国伦敦大街上苯并[a]芘浓度为20～39ng/m³，德国波恩为107ng/m³。这两个城市苯并[a]芘浓度之所以高，是由于它们以煤为主要燃料。从表5-18也可看出，美国烧煤的城市，如密苏里州圣路易和宾夕法尼亚州阿尔特纳空气中含苯并[a]芘均高，特别冬季更高，分别为64ng/m³和61ng/m³。在空气受到污染严重的城市，苯并[a]芘浓度可在100ng/m³以上。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-18 美国几个城市空气中的 BaP 浓度(μg/m³)

城　市	夏天 1953	冬天 1958	冬天 1959	夏天 1960	冬天 1960	1季度 1966	2季度 1966	3季度 1966	4季度 1666
阿拉巴马州蒙哥马利			0.024						
印第安纳州印第安纳			0.026			0.011	0.011	0.00707	0.0124
印第安纳州哈莱德			0.039			0.00572	0.00572	0.00248	0.00149
密苏里州圣路易			0.054			0.00698	0.00698	0.00167	0.00563
北卡罗林纳州沙罗特			0.039			0.00509	0.00509	0.00077	0.0119
俄亥俄州克利夫兰			0.024			0.00356	0.00356	0.00207	0.00338
俄亥俄州约格斯图			0.028			0.00567	0.00567	0.00599	0.0113
宾夕法尼亚州阿尔特纳			0.061						
南卡罗林纳州哥伦比亚			0.024			0.00239	0.00239	0.00045	
田纳西州克拉克斯威利			0.031			0.00621	0.00621	0.00167	0.0193
田纳西州约塔斯图			0.024						
维多利亚州里气蒙			0.545						
阿拉巴马州伯明罕	0.006	0.074		0.003	0.062	0.0163	0.0163	0.00536	0.036
俄亥俄州辛辛那堤	0.002	0.026		0.0012	0.018				
密西根州底特律	0.0034	0.031							

[注]引自 Olsen and Haynes (1969)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5-19　中国某些城市空气中多环芳烃含量(ng/m³)

城　市	测定时间	萘	芴+苊	菲	蒽	荧蒽	芘	䓛	苯并[a]蒽	䓛	苯并(a)芘
1. 北京（居民区）	1984年冬										0.24
2. 太原	1985年1月										
工业区		1.82	0.09	0.77	0.16	3.22	0.04	7.83	0.82	0.96	0.84
		(0.43~2.97)	(0.004~0.19	(0.03~1.96)	(0.05~0.22)	(1.06~6.81)	(0.01~0.13)	2.89~)(11.48	(0.0~1.59)	(2.48~13.3)	(.46~1.30)
交通区		2.45	0.19	0.45	0.29	1.70	0.14	12.19	0.08	10.87	0.68
		(1.21~5.59)	(0.004~0.57)	(0.001~1.55)	(0.21~0.55)	(0.61~4.1)	(0.02~0.41)	(6.40~31.97)	(0.0~0.37	(3.85~25.09)	(0.21~1.74)
商业区		1.80	0.14	0.25	0.15	0.95	0.08	5.64	0.47	6.37	0.45
		(0.0~3.47)	(0.004~0.30)	(0.10~0.39)	(0.004~0.36)	(0.09~1.82)	(0.04~0.19)	(2.56~9.19)	(0.04~1.04)	(1.77~11.34)	(0.11~0.80)
住宅区		0.51	0.07	0.05	0.05	0.27	0.05	2.17	0.03	2.90	0.14
		(0.0~0.97)	(0.0~0.16)	(0.01~0.11)	(0.01~0.09)	(0.03~0.63)	(0.003~0.13)	(1.09~3.36)	(0.0~0.10)	(1.24~6.27)	(0.14~0.19)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表5-18

城　市	测定时间	萘	芴+苊	菲	蒽	荧蒽	芘	䓛	苯并[a]蒽	䓛	苯并(a)芘
郊　区	1985年1月	0.04 (0.0~1.20)	0.01 (0.001~0.02)	0.06 (0.002~0.11	0.06 (0.005~0.15)	0.52 (0.01~0.82)	0.06 (0.01~0.25	3.08 (0.25~5.57)	0.17 (0.40~0.59)	3.40 (0.01~0.65)	0.19 (0.09~0.36)
3. 太原（居民区）	1984年冬										0.70
4. 山东淄博（居民区）	1984年冬										0.42
5. 云南昆明（商业居民区）	1981~1986年										0.40
6. 云南宣威（居民区）	1984年冬										0.76
7. 广东茂名市	1986年3月和8月										0.023

中国各大城市自80年代以来，对大气中多环芳烃含量均有测定。山西太原市是中国重工业城市，空气污染较重，曾对各种多环芳烃进行过系统测定（表5-19），其检出率很高，几乎都在80%以上，荧蒽、芘、苝和苯并[a]芘为100%，只有苯并[a]蒽较低，为56%。在各种多环芳烃中，以芘和苝含量较高，日平均值芘为2.17～12.19ng/m³，苝为2.90～10.87ng/m³，其次为荧蒽和萘，分别为0.27～3.22ng/m³和0.40～2.45ng/m³；其他均不高；苯并[a]芘为0.14～0.84ng/m³；苯并[a]蒽为0.03～0.82ng/m³。含量变化的趋势，工业区、交通区和商业区比较高，住宅区和郊区明显降低。

据测定，中国各大城市苯并[a]芘含量比世界大城市低1～2个数量级。

1972年美国政府工业卫生学家会议通过这一决议：接触含有多环芳烃化合物分子的煤焦油沥青挥发物1日8小时或1周40小时的阈限值为200 000ng/m³（按苯并[a]芘计算为0.019ppm）。大气中苯并[a]芘浓度标准，世界各国尚未明确规定。广东省茂名市1985～1986年进行环境质量评价时，暂定1ng/m³为评价标准。

（四）转化

在表5-16中列举了美国洛杉矶城市大气中较有代表性碳氢化合物及其衍生物。实际上，在自然和污染对流层大气中，碳氢化合物及其衍生物不说有千万种，至少以百计，它们在大气中参加各种化学反应，主要是氧化过程。

在对流层中，除含O_3外，有各种痕迹的但高度活跃的氧化剂，如各种自由基——羟基（OH）、氢过氧自由基（HO_2）和烷代过氧自由基（RO_2），与氧原子——基态氧原子[$O(^3P)$]和电

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

激态氧原子［$O(^1D)$］以及电激态单个氧分子［$O_2(^1\Delta g)$］。在污染的城市大气和城郊之间大气中还有气态硝酸根（NO_3）。这些氧化剂促使各种碳氢化合物氧化。O_3 可在全天起作用，OH 只在白天起作用，因为光解才能产生 OH；NO_3 的反应只在晚上才显得重要。

约在1970年，发现 OH 在大气光氧化作用中起着关键作用。

1。烷烃与 OH 反应

大气中烷烃只有与 OH 基反应重要。首先脱氢，然后与 O_2 结合形成烷化过氧自由基，最后与 NO_2 结合成为烷基硝酸盐（$RONO_2$）。如丙烷与 OH 反应：

$$CH_3CH_2CH_3 + OH \longrightarrow CH_3CHCH_3 + H_2O$$

$$CH_3CHCH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{迅速}} CH_3CH(O_2)CH_3$$

$$CH_3CH(O_2)CH_3 + NO \longrightarrow NO_2 + CH_3CH(O)CH_3$$

$$CH_3CH(O)CH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{迅速}} CH_3C(O)CH_3 + HO_2$$

或

$$CH_3CH(O_2)CH_3 + NO \longrightarrow CH_3CHCH_3ONO$$

2。烯烃与 OH 、O_3 反应

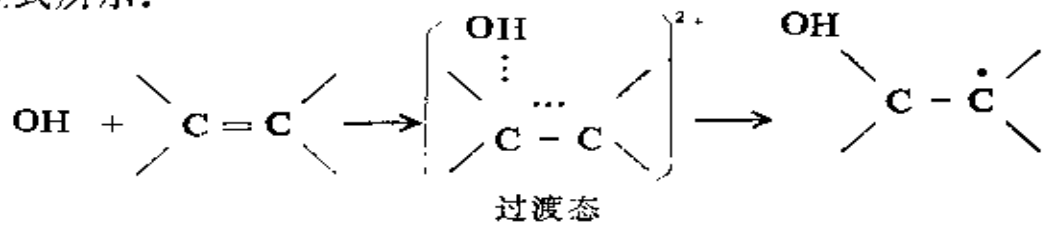
烯烃在大气中是很活跃的，特别在污染大气中，它与各种化合物发生复杂反应。它能与大气中各种氧化剂起作用，其中与 OH 基和 O_3 反应最重要，对硫酸烟雾和光化学烟雾的形成起着重要作用。

（1）与 OH 反应

烯烃和 OH 反应与烷烃和 OH 反应不同，后者是首先脱氢，形成水分子和烷基，而 OH 却在烯烃双键上加成。如下列

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应式所示：



过渡态

乙烯与 OH 反应即属双链加成：

$$C_2H_4 + OH \longrightarrow HOCH_2CH_2$$

$$HOCH_2CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{迅速}} HOCH_2CH_2O_2$$

$$HOCH_2CH_2O_2 + NO \longrightarrow NO_2 + HOCH_2CH_2O$$

$HOCH_2CH_2O$ 然后与 O_2 迅速反应，形成72%的HCHO 和28%的$HOCH_2CHO$。即

$$HOCH_2CH_2O + O_2 \xrightarrow{72\%} HCHO + CH_2OH$$

$$\xrightarrow{28\%} HOCH_2CHO + HO_2$$

最后 $CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{迅速}} HCHO + HO_2$

上列各式合并，

$$C_2H_4 + OH \longrightarrow 2NO_2 - 2NO + 1.44HCHO + 0.28HOCH_2CHO + HO_2$$

更多的烯类与 OH 反应比乙烯与 OH 反应更为复杂，如丁烯与 OH 反应。

$$CH_3CH=CHCH_3 + OH \longrightarrow CH_3CH(OH)CH(O_2)CH_3$$

$$CH_3CH(OH)CH(O_2)CH_3 + NO \xrightarrow{8\%} CH_3CH(OH)CH(ONO_2)CH_3$$

$$\xrightarrow{92\%} NO_2 + CH_3CH(OH)CH(O)CH_3$$

$$CH_3CH(OH)CH(O)CH_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3\dot{C}HOH$$

$$\downarrow + O_2$$

$$CH_3CHO + HO_2$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

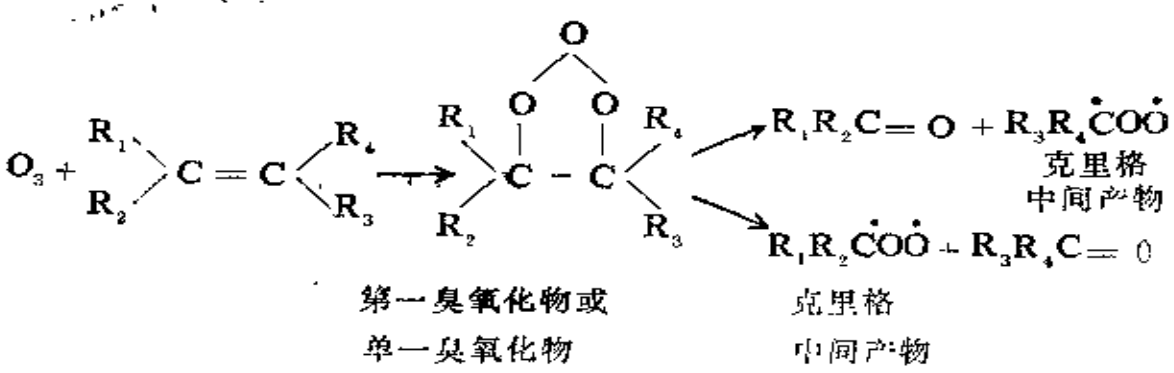
将上列各式合并为

$$CH_3CH=CHCH_3+OH\longrightarrow 0.92NO_2-NO+0.92(2CH_3CHO+HO_2)+0.08CH_3CH(OH)CH(ONO_2)CH_3$$

（2）与 O_3 反应

在对流层的清洁和污染大气中，O_3 含量远比 OH 高，存在的时间长，因此 O_3 与烯类反应可能是有重要作用的。

O_3 和烯烃在气相进行反应，形成醛、酮、酸和无机化合物如 CO、CO_2 和 H_2O。在液相反应结果与气相相似，反应中 O_3 首先攻击烯烃双链，形成第一臭氧化物（primary ozonide）或单一臭氧化物（molozonide），即



从上式可以看出，第一臭氧化物迅速分解为碳酰和能量丰富的克里格中间产物（Criegee intermediate），最后转化为醛、酮、酸和 CO、CO_2 和 H_2O 等。如乙烯和 O_3 作用，其反应为

$$C_2H_4+O_3\longrightarrow HCHO+0.40H_2COO+0.18CO_2+0.42CO+0.12H_2+0.42H_2O+0.12HO_2$$

克里格中间产物在大气中与 SO_2 能迅速形成硫酸烟雾：

$$H_2COO+SO_2\longrightarrow HCHO+SO_3$$

$$SO_3\xrightarrow{nH_2O}H_2SO_4\cdot nH_2O$$

$$H_2COO+SO_2\longrightarrow(H_2COOSO_2)\longrightarrow\text{有机硫气溶胶}$$

克里格中间产物也与 NO 和 NO_2 反应：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

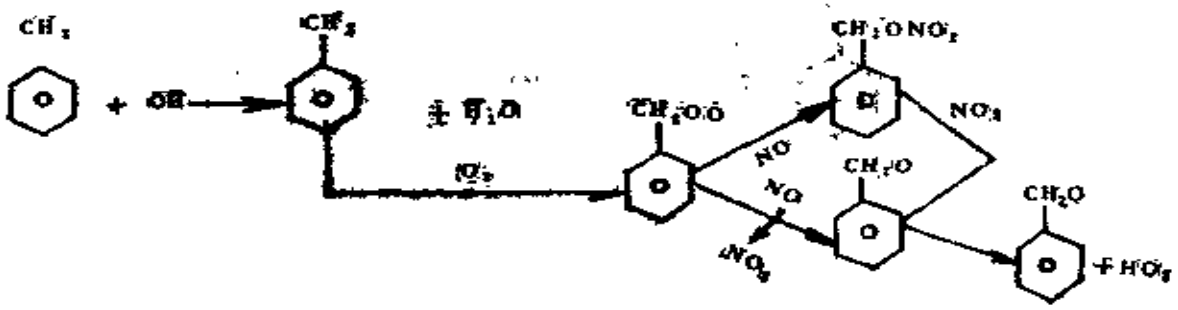
$$R_1R_2COO + NO \longrightarrow R_1CR_2 + NO_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad O$$
$$R_1R_2COO + NO_2 \longrightarrow R_1CR_2 + NO_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad O$$

3. 芳香烃反应

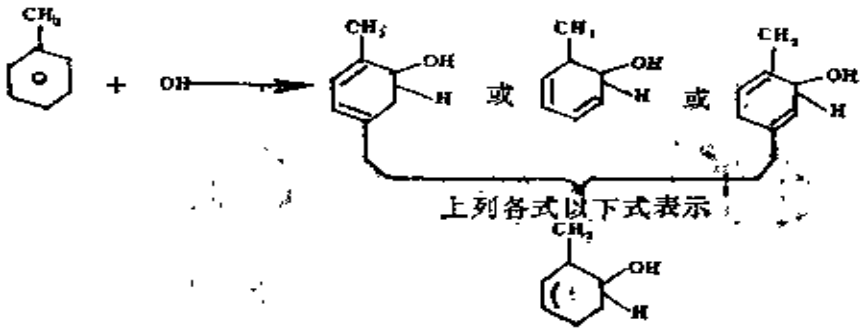
芳香烃是汽车尾气中重要组成部分，也是大气有机化合物中很重要的种类。除苯外，甲苯参与的化学反应在光化学烟雾形成中起着重要作用。

甲苯在大气条件下与羟基自由基反应很重要。它沿两条途径进行：

(1) 脱氢



(2) 加成

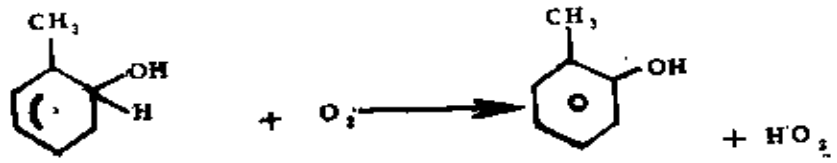


PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在大气条件下，90%甲苯与 OH 反应按第二条途径进行。上列加成物在大气条件下会与 O_2 或 NO_2 反应。

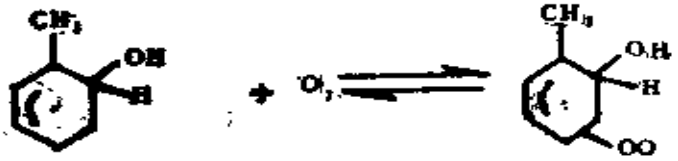
①与 O_2 反应。与 O_2 反应有两条途径

A.



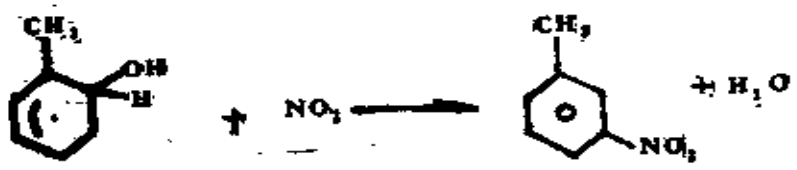
邻甲酚

B.



过氧自由基

②与 NO_2 反应



间硝基甲苯

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

4. 多环芳烃反应

自50年代以来，国内外对大气中多环芳烃转化进行过研究。它在紫外线照射下，由自由基和氧化剂（如 O_3、PAN 等）参与可发生光氧化作用；而在黑暗中发生降解作用。如图5-10所示：苯并[a]芘氧化会形成酚、环氧化合物、联苯酚和醌等；在黑暗中，可发生开环作用，形成酸和醛。曾发现在黑暗中吸附在煤飞灰上的芴在清洁空气中发生热分解。

根据模拟实验，在污染空气中，多环芳烃在阳光照射下会发生光氧化作用；而夜晚（黑暗下）出现臭氧分解作用。卡茨（Katz, M.）1979年把研究结果列于表5-20中。

表5-20　从沉积在纤维板上的多环芳烃，在含0.4ppmO_3空气中的黑暗和模拟阳光下薄层色层分离结果，推算各种多环芳烃的半衰期（h）

多环芳烃	黑暗下臭氧分解作用	光氧化作用	光氧化作用和臭氧分解作用
蒽	1.2	0.2	0.15
苯并[a]蒽	2.9	4.2	1.4
二苯[a,h]蒽	2.7	9.6	4.8
二苯[a,c]蒽	3.8	9.2	4.6
芘	15.7	4.2	2.8
苯并[a]芘	0.6	5.3	0.6
苯并[b]芘	7.6	21.1	5.4
苯并[b]荧蒽	53.0	8.7	4.2
苯并[k]荧蒽	35.0	14.1	3.9

多环芳烃转化速率和转化状况与其所处的条件有很大关系。据德鲁吉（Dlugi, R.）等1983年发表的资料，多环芳烃吸附的微粒表面的 pH 值对其转化影响很大。蒽和菲吸附在电厂排出的煤

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

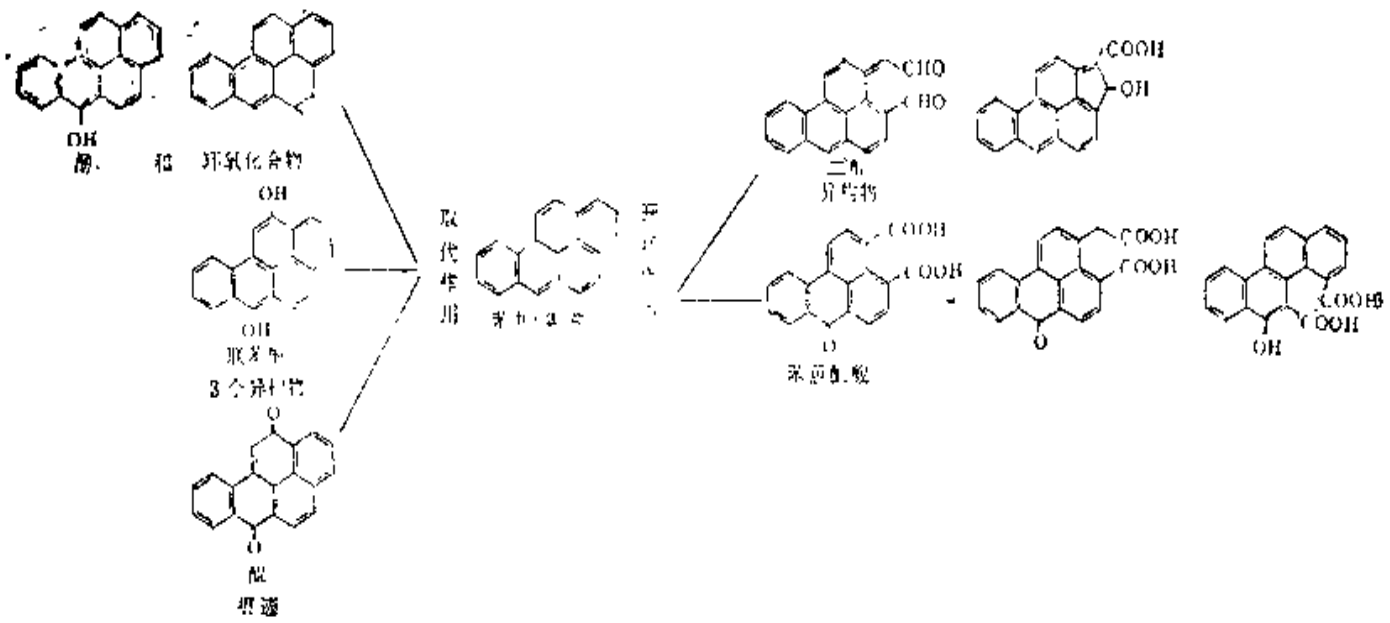


图5-10　沉降在玻璃纤维滤膜上苯并[a]芘在含$O_3$0·11～1.5ppm 空气中氧化和转化情况

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

飞灰上，如果其表面为酸性（pH = 5.65），光氧化速率远比在硅胶上快。飞灰表面是基性（pH = 9.3）时，蒽和菲均不易光降解。在硅胶上，蒽降解比菲快得多。

1985年皮茨（Pitts, J. N.）等曾研究相对湿度对多环芳烃的影响，其结果列在表5-21中。

表5-21　将采集在玻璃纤维和饱和特氟隆玻璃纤维滤膜上的空气微粒，放在含200ppmO_3的室内3小时观察不同相对湿度对多环芳烃反应的影响

多环芳烃	反应的多环芳烃占百分比(%)			
	玻璃纤维滤膜		饱和特氟隆玻璃纤维滤膜	
	相对湿度1%	相对湿度50%	相对湿度1%	相对湿度50%
芘	50	40	40	50
炭蒽	20	20	0	20
苯并[a]蒽	50	40	40	60
苯并[e]芘	0	0	10	20
苯并[a]芘	60	40	40	70

参　考　文　献

[1] 唐永銮著。大气污染及其防治。北京：科学出版社，1980。

[2] Barbara J etc. Atmospheric Chemistry John Wiley & Sons, Inc. 1986

[3] Seinfeld J H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollufion. John Wiley & Sons, Inc. 1986

[4] HeickJen J 著。大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981

[5] Holland H D. The Chemistry of The Atmosphere and Oceans. A Wiley-Interscience Publication, 1978

[6] Godish T. Air Quality, Lewis Publishers Inc, 1985

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

[7] Welss G. Hazardous Chemicals Data Book: 2 nd ed. Noyes Data Corporation, (1940). 1984

[8] Plunkett D R. Handbook of Industrial Toxicology. New york: Chemical Publishmg Co, Inc, 1976

[9] Prober R. Handbook of Environmental Control V. I: Air Pollution. Chemical Rubber CO, 1972

[10] 杨文敏等。大气颗粒有机提取物的成分分析以及对 V_{79} 细胞 SCE 影响。环境与健康，1988(3)：

[11] 赵炳成等。空气中苯并[a]芘在不同粒径悬浮颗粒物上含量的分布。环境与健康，1986(2)

[12] 曹守仁等。空气中可吸入颗粒物与苯并[a]芘分布的初步探讨。中国环境科学，1985(2)

[13] 陈新庚、邓肖松主编。茂名市环境影响评价和环境规划研究。广州：中山大学出版社，1988

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第六章　硫的化合物及其转化

大气中硫的化合物有硫化氢（H_2S）、二氧化硫（SO_2）、三氧化硫（SO_3）、硫酸和硫酸盐及其气溶胶、有机硫及其气溶胶等。它们在大气中的背景值均很低。含量最多的硫化合物——SO_2背景值只有十亿分之几。正常H_2S的浓度在常规化学分析仪器检出限度之下。有机硫如二甲硫[$(CH_3)_2S$]和二甲二硫[$(CH_3)_2S_2$]在大气中有时被检测出来，其浓度会远在SO_2之下。

在大气环境化学中，硫的化合物却占非常重要的地位。1952年英国伦敦发生的烟雾事件，夺走4 000人的生命，惊动了全世界，就是由于大量的SO_2转化为硫酸烟雾所引起的。

一、二氧化硫

（一）性质和毒理

1. 性质

在15℃和气压为1.01325×10^5Pa时，二氧化硫是无色有恶臭气体，其相对分子质量为64.06。

硫和氧同族。它们的外电子层都具有6个电子，所不同者，氧原子有两个电子层，硫原子有3个电子层，即硫原子最外层的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

电子没有氧原子那样稳定，易得也易失。由此可以看出 SO_2 在自然界比较活跃和易于转化。SO_2 能引起氧化作用，也能参加还原反应。

SO_2 能溶解于水，20℃和气压为 1.01325×10^5Pa时，每100g水中溶解3.937mL的 SO_2 气体，温度愈高，溶解度愈低。SO_2 溶解于水中形成亚硫酸。

2. 毒理

SO_2 对人体健康有很大影响，SO_2 味觉阈值为 0.3ppm，嗅觉阈值为0.5ppm。SO_2 刺激人体的眼和呼吸器官，引起结膜炎和角膜坏死、鼻腭溃疡、鼻咽炎、齿龈炎、咽喉红肿、气管炎和支气管炎、胸痛和咳嗽、呼吸困难、皮肤发绀（变蓝）、肺炎和肺气肿、恶心和呕吐与皮肤坏死。当空气中 SO_2 含量很高时，这些中毒症状均能出现。长期暴露可引起肺气肿。除这些症状外，还可使尿中含硫酸盐增高。在X射线透视下，可见肺出现网状结构、小结化（nodulation）和肺门扩大。在 SO_2 下长期暴露，肺出现阴影。

在漂白、化学合成、炼焦、染料制造、烟熏剂制造、冶金、造纸和石油化工等行业工作，均会接触到 SO_2。这些行业的工人对 SO_2 的忍耐阈值约为5 ppm。一般群众忍耐阈值约为 2 ppm。SO_2 浓度为20ppm时呼吸忍耐阈值约为 5 分钟。

根据上述毒理研究，世界卫生组织（WHO）推荐大气中 SO_2 浓度的极限值，24小时为38～57ppb，全年算术平均值为 15～23 ppb。美国1984年提出大气质量标准中 SO_2 年算术平均值为 0.03 ppm。前苏联1971年颁布的居民区大气中有害物质最高容许浓度，最大一次为0.5mg/m³，日平均为 0.05mg/m³。在前苏联大气环境质量标准中规定 SO_2 20分钟平均值为 0.5mg/m³（0.19ppm），24小时平均值为 0.15 mg/m³（0.58ppm）。中国 1982 年颁布的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

《大气环境质量标准》（GB3095-82）中规定SO_2浓度限值(mg/m^3)为：

取值时间	一级标准	二级标准	三级标准
年平均值	0.02	0.06	0.10
日平均值	0.05	0.15	0.25
任何一次	0.15	0.50	0.70

（二）来源

SO_2有自然和人为两个来源。据美国爱迪生电器研究所(Edison Electric Institute)资料：全球大气中的93%的N，60%的SO_2是自然产生的。SO_2排出的自然源，已知唯一的是火山爆发。

SO_2的人为源绝大部分是含硫燃料的燃烧。燃料燃烧中90%以上的硫是以SO_2的形式排至大气中，其余主要以硫酸盐形式留在残渣中。因此，根据燃料消耗的速率和燃料中硫的含量百分比，能较准确地估计SO_2排出速率。表6-1是根据1974～1976年全球人为排至大气中的硫来估计SO_2排放因子。其中以冶铜工业最高，每生产10^3kg粗铜排出2 000kg的SO_2；其次为精炼铜、铅和锌，每生产10^3kg铜或铅或锌，排出的SO_2分别为350、470和200kg。在燃料燃烧中，以无烟煤（hard coal）最高，每烧10^3kg煤排出48.2kg的SO_2，其次是褐煤，为35.6kg。

表6-2是根据卡利斯（Cullis, C. F.）和赫希尔（Hirschler, M. M.）1980年发表的资料编成。1976年全球人为排放出的SO_2量，以硫计为104×10^{12}g，其中无烟煤排出占42.5%，褐煤占16.0%，两者合计占57.5%。其次为残燃料油占22.1%。1984年莫勒（Möller, D.）估计1976年全球人为排出的SO_2，相当72×10^{12}g的S，与卡利斯等发表的数字相差甚大，此由于采用的排放因子不同。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-1　从1974～1976年全球人为排至大气中硫估计SO_2排放因子

来源	排放因子（每燃烧10^3kg燃料或生产10^3kg产物排出的SO_2）(kg)
无烟煤	48.2
褐煤	36.6
炼焦(煤)	5.4
石油精炼	2.0
汽油	0.72
煤油	0.96
飞机油	0.96
燃料油蒸馏	4.47
残燃料油	36.0
石油炼焦	13.5
冶铜	2 000.0
精炼铜	350.0
炼铅	470.0
炼锌	200.0
硫酸制造	24.0
制纸浆和造纸	2.0
制硫	2.0

[注]引自Cull's and Hirscher,1980年

鲁宾逊和罗宾斯于1969年估算的1860～1965年全世界人为SO_2排放量列在表6-3中。在105年中SO_2的排放量增加27倍。特别第二次世界大战以后，各国进行经济恢复和建设，SO_2排出量急剧增多，1950年全球SO_2排放量为81.68×10^6 t（以下均以硫计），1960年增为127.88×10^6 t，1965年为146.20×10^6 t。其中烧煤排放SO_2最多，其次为炼油，再次为冶铜工业。1860年石油还未用作燃料，烧煤排出SO_2量占排放量的95.79%，冶铜占4.21%；1965年煤占69.77%，炼油占19.49%，冶铜占8.82%。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-2　1976年全球人为排出SO_2量（万亿g/a）（以S计）

来源	全球排放量	占总量百分比
煤		
无烟煤	44.1	42.5
褐煤	16.6	16.0
焦煤	1.3	1.2
石油		
提炼	3.7	3.5
汽油	0.3	0.3
煤油	0.05	0.05
飞机油	0.05	0.05
蒸馏燃料油	1.9	1.8
残燃料油	22.9	22.1
石油炼焦	0.3	0.3
非铁矿冶炼		
铜	9.4	9.1
铅	0.8	0.7
锌	0.5	0.5
其他		
H_2SO_4生产	1.3	1.3
制浆造纸	0.3	0.3
废物焚烧	0.3	0.3
生产硫	0.03	0.03
总计	103.8	100%

[注] 引自Cullis 和 Hirschler,1980

鲁宾逊等对1966年南、北半球硫的总排出量进行了分析。从表6-4中可以看出，人为排放的SO_2，93.15%由北半球排出，南半球只占6.85%。其中由煤排出的北半球占96.08%，南半球占3.92%；由石油排出的北半球占95.09%，南半球占4.91%；智

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-3　从历史上估计全球SO_2的排出量(10^6t)（单位：10^{6}）

年份	烧煤	烧油	冶铜	炼铅	炼锌	总计
1860	.3	0.0	4.22			5.22
1870	.8	0.03	0.21			.35
1880	12.2	0.07	0.26			12.53
1890	18.7	0.17	0.68			19.52
1900	28.1	0.33	1.60	0.47	0.15	30.65
1910	42.1	0.70	2.81	0.61	0.26	46.51
1920	49.3	1.79	3.26	0.51	0.22	55.31
1930	51.3	3.12	3.52	0.93	0.46	59.33
1940	61.0	4.62	5.16	0.97	0.53	72.58
1950	66.0	8.30	5.92	0.86	0.60	81.68
1960	95.7	19.9	10.0	1.28	1.0	127.88
1965	102.0	28.5	12.9	1.5	1.3	146.20

〔注〕引自Robinson 和 Robbins(1969)。

利的冶铜工业比较发达，在排出的SO_2中，南半球占33.33%，北半球占66.67%。

按1966年统计资料，世界各国中以美国排出的SO_2最多，每年为28.56×10^6 t（以硫计），约占世界总排放量1/5。其中由烧煤排出的占美国SO_2排出总量的58.2%，主要排放源是火电厂，占41.6%。此外，由石油燃烧排出的占19.6%，石油加工占5.5%。矿石冶炼占12.2%。

中国是以煤为主要燃料的国家，据1986年资料，煤在能源生产构成中占76%，石油占17.1%，天然气占2.3%，水力发电占4.6%。煤中含硫平均为1.12%，每年排至大气中的SO_2，1981年估计为18×10^6 t，其中93%是由燃煤排出。1989年在北京召开第三次全国环境保护工作会议上，曲格平指出全国SO_2的排放量为15.2×10^6 t/a。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-4　1966年南、北半球硫的总排出量(10^6t/a)

来　源	总　量	北半球	南半球
SO_2	116	136	10
煤	102	98	4
石油燃烧和制炼	28.5	27.1	1.4
铜的冶炼	12.9	8.6	4
铅的冶炼	1.5	1.2	0
锌的冶炼	1.3	1.2	0.1
H_2S	107	69	38
生物的(陆地)	72	52	20
生物的(海洋)	32	14	18
SO_2 污染物来源	3	3	0
牛皮纸造纸厂	0.06	0.06	0
海浪飞沫(硫酸盐、亚硫酸盐)	44	19	25

〔注〕引自Robinson和Robbins(1969)。

(三)浓度

大气中 SO_2 背景值很低，平流层为 0.2ppb，对流层一般为 1 ppb。在城市大气中 SO_2 最大时平均值为小于0.1ppm 至大于 0.5ppm。在铜、铅、锌等非铁金属冶炼中心附近最大时平均值为1.5～2.3ppm。在特殊气象条件下，SO_2可扩散到1 000km外。SO_2 残留时间，城市内约几小时，郊区可达几天。

据美国1962～1967年测定资料，芝加哥、辛辛那提、丹佛、洛杉矶、费城、圣路易、旧金山和华盛顿等 8 个城市最大时平均值为0.11～1.69ppm，最大日平均值为 0.02～0.79ppm，年平均值为0.01～0.18 ppm。其中以芝加哥浓度最高，一般冬春高于夏秋。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

英国伦敦 SO_2 浓度变动在0.13～0.58ppm之间。1952年12月5至8日伦敦出现硫酸烟雾时，SO_2最高浓度曾达1.34ppm。

根据中国1981年大气监测资料，全国主要城市空气中 SO_2 年日平均浓度为0.005～0.45mg/m³，与美国60年代城市空气SO_2浓度变化情况相近。如果按1980年《TJ36—79 工业企业设计卫生标准》中的《中国的居住区大气中有害物质最高容许浓度》，或按1982年发布的《UDC 551.510.4，GB 3095—82中华人民共和国国家大气环境质量标准》中二级标准，日平均浓度限值为0.15 mg/m³来衡量，中国长江以北的城市，由于冬春寒冷，烧煤取暖普遍，工业燃料绝大部分也是煤，城市大气中SO_2含量高，有1/3城市日平均值超过0.15mg/m³。长江以南城市，气温较高，居民烧煤取暖较少，城市空气中 SO_2 日平均浓度一般在0.11mg/m³左右，但南方煤矿一般含硫较高，某些城市如长沙(0.16mg/m³)、柳州（0.16mg/m³）、重庆（0.28mg/m³）和贵阳（0.4mg/m³）等均超过居民区最高容许卫生标准，或大气环境质量二级标准，其中重庆为该标准的1.87倍，贵阳为其3倍。

（四）转化

1. 转化速率

SO_2进入大气圈中会发生氧化反应，形成 H_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$ 和有机硫化合物。这一反应可在气相、液相和固体微粒表面上进行，也可在三相中和三相间同时进行。

根据火电厂排出的烟云与城市和乡村空气中 SO_2 氧化速率的野外研究，火电厂烟云中 SO_2 氧化速率一般小于10%每小时。通常夏季转化率大于冬季；正午比夜晚高。例如在理查兹（Richards, L. W.）等80年代初发表研究一个电厂排出烟云的文章中，SO_2夏季最大转化率为0.8%每小时，冬季为0.2%每小时。据卢

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

西斯（Lusis, M. A., 1978）等的研究，加拿大艾伯塔(Alberta)一个火电厂烟云中 SO_2 转化率2月小于0.5%每小时，6月早晨为1～3%每小时。吉拉尼（Gillani, N. V. 1978）发现火电厂烟云中SO_2转化率，正午为1～4%每小时，夜晚小于0.5%每小时，夏季天气比较干（相对湿度小于75%）时，吉拉尼认为 SO_2转化率（K）可按下式计算。

$$K = (0.03 \pm 0.01) R\Delta Z_p[O_3]$$

式中：R为太阳辐射强度，ΔZ_p为烟的垂直扩散（大体与烟稀释度有关），$[O_3]$为臭氧的背景浓度。

在匈牙利布达佩斯和美国圣·路易斯的大气环境中曾观察到 SO_2 氧化速率高达30%每小时，一般也是白天比晚上高，夏季比冬季高。不过，最近证实夜晚有大量 SO_2 转变为硫酸盐。1984年卡斯（Cass, G. R.）等在美国洛杉矶盆地夏夜曾测得 SO_2 氧化速率达4.5%每小时至10.8%每小时。

有H_2O_2和O_3等氧化剂存在时，SO_2 氧化率明显增高，夜晚也很显著。有碳氢化合物和NO_x时，SO_2 转化率也增大。

气溶胶、云和雾中的水汽已肯定是加速 SO_2 转化的因素。当电厂的烟云经过云层，SO_2 转化率明显增加。一般当相对湿度大于75%时，转化率增大，如美国俄亥俄（Ohio）河谷湿度大，可发现云中有明显亚硫酸和亚硝酸形成。

从上分析，太阳辐射强度、湿度、温度、气溶胶、云、雾及氧化剂或氧化剂前身均是影响 SO_2 转化的重要因素。

2. 氧化类型

(1) 气相中反应

① 触媒氧化

50年代英国出现伦敦烟雾，认为是 SO_2 经过金属触媒作用转化为硫酸的结果。后经长期研究认为，SO_2 触媒氧化有两种类

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

型：

A．金属触媒氧化

金属离子如Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Cu^{+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Co^{3+}、V^{3+}、V^{4+}和Ni^{2+}等对SO_2氧化均起着触媒作用，其反应机理还不十分清楚，已提出的有两种。

a．巴尔斯特龙反应

巴尔斯特龙（Backstrom, H. L. J.）于1934年在黑暗中进行金属离子（M^{n+}）对SO_2的触媒反应试验，开始是自由基链反应，以后是一个电子传递过程。该类反应认为是在大气液体水分子中进行，SO_2首先转变为亚硫酸，然后发生触媒反应。

开始 $$M^{n+} + SO_3^{2-} \longrightarrow M^{(n-1)} + SO_3^{\cdot-}$$

电子传递 $$SO_3^{\cdot-} + O_2 \longrightarrow SO_5^{\cdot-}$$

$$SO_5^{\cdot-} + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_5^{2-} + SO_3^{\cdot-}$$

氧化 $$SO_5^{2-} + SO_3^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$$

终结 $$2SO_3^{\cdot-} \longrightarrow S_2O_6^{2-}$$

$$SO_3^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \longrightarrow S_2O_6^{2-} + O_2$$

$$SO_5^{\cdot-} + SO_5^{\cdot-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$$

b．极反应

极反应包含n个过程，首先形成金属和亚硫酸盐络合物，再将O_2结合其络合物之中，然后两个电子转移，最后氧化为硫酸。如

$$Mn^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons MnSO_3^0$$

$$MnSO_3^0 + SO_3^{2-} \rightleftharpoons Mn(SO_3)_2^{2-}$$

$$Mn(SO_3)_2^{2-} + O_2 \rightleftharpoons Mn(SO_3)_2O_2^{2-}$$

$$Mn(SO_3)_2O_2^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

据研究，各种离子相互之间对触媒作用有协调作用，在大气环境条件下，当Fe^{3+}和Mn^{2+}间产生协调作用时与没有协调作用相比，SO_2转化率约快3～10倍。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

B. 非金属离子触媒氧化

沿海火电厂排出烟云经过海洋，其中 SO_2 转化比较快。据最近研究认为，非金属离子如Cl^-和Br^-在其中起着触媒作用。沿海空气含有较多海盐气溶胶，在相对湿度大于75%时，空气中含有较多水分，这样有利 SO_2 的氧化。Cl^-或Br^-参加反应的机理，按巴尔斯特龙反应即为

$$SO_5^{\cdot-} + Cl^- \longrightarrow SO_4^{\cdot-} + ClO^-$$

$$2SO_4^{\cdot-} + 2Cl^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + Cl_2$$

② 光氧化

在日本东京曾发现光化学和硫酸混合烟雾，认为其中 SO_2 氧化是光的作用引起的。

二氧化硫进入大气中，在光的作用下，可氧化为三氧化硫，三氧化硫与水结合，形成硫酸气溶胶。只要相对湿度在10%以上，太阳直射时，形成硫酸有效系数为 $0.28\times10^{-6}s^{-1}$。如有反应的碳氢化合物和氮的氧化物存在时，二氧化硫转变为三氧化硫的速率大大增加。从表6-5可以看出，在清洁大气中，二氧化硫氧化速率为0.023～1.0%每小时，有碳氢化合物和氮氧化合物存在时，它的氧化速率高者可达到48～294%每小时（表6-6）。

表6-5 二氧化硫在清洁空气中光氧化作用的速率

（相当在正午时光的强度下进行）

起始[SO_2]浓度/ppm	相对湿度/(%)	SO_2光氧化速率/(% · h^{-1})
5～30	32～91	0.102～0.198
10～20	50	0.084
1000	0	0.023
3.2	50	0.028
	0	0.28
	50	1.0

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

A．二氧化硫在空气中的光氧化作用

二氧化硫在低层大气中是比较稳定的，不会发生光分解作用．即不会分解为 SO 与O。因为硫与氧之间键能比较大，约为565.22J/mol，要使这样的键断裂，需要波长小于2 180Å的紫外线，而达到地表的光波长均大于2 900Å，即为可见光。

二氧化硫进行光氧化作用，首先吸收光量子，形成激发态二氧化硫，然后与氧分子化合，形成三氧化硫。从图6-1可以看

表6-6 在含碳氢化合物和氮氧化合物的空气中二氧化硫的光氧化速率

起始[SO_2]浓度/ppm	碳氢化合物	SO_2光氧化速率/(% · h^{-1})
0.2～0.6	2-甲基-2-丁烯	48～294
15～21	*n*-已烷	1.8～12
0～0.75	1-丁烯	15～30
0～0.75	1-丁烯	
	1-庚烯	
	2,2,4-三基戊烯	
	甲苯	

出，二氧化硫的吸收光谱中有三个吸收带：

第一吸收带在4 000～3 400Å之间，是一个很弱的吸收带。最高消光系数在3700Å时为0.095mol^{-1} · cm^{-1}。此种吸收产生三重线状态 $^3B_1$（图6-2）。

第三吸收带从2400Å开始，随着波长变短，吸收迅速增强，此种吸收产生单线状态 $^1B_1$，在低层大气不重要。

第二吸收带在3 300～2 400Å间，在2 800Å附近有明显波动。最高消光系数在2900Å时为300mol^{-1}·cm^{-1}。此带吸收产生单线状态$^1B_1$。SO_2在这样单分子吸收带的结构很复杂，激发态接近$^1A_2$和$^1B_1$。在此带中产生SO_2^* 占90%以上；发荧光是由于SO_2^* 相互转换，形成$^1B_1$所致。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在大气条件下，SO_2 的吸光系数（即辐射吸收系数）列在表6-7中。从该表可以看出单线状态的吸收为三重线状态的55～330倍。

表6-7 SO_2的吸光系数

太阳高度角/(°)	J(2900～3000Å) /($\times 10^{-4}s^{-1}$)	J(3400～4000Å) /($\times 10^{-6}s^{-1}$)
0	3.16	0.95
20	2.86	0.91
40	1.99	0.80
60	0.73	0.57
80	0.093	0.17

在城市中 SO_2 受阳光激发后，主要成三重线状态，再与氧分子化合成为三氧化硫，后者与水结合为硫酸：

$$SO_2 + h\nu \longrightarrow SO_2^*$$

$$SO_2^* + O_2 \longrightarrow SO_3 + O$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

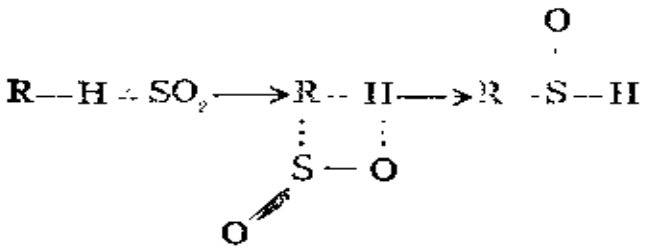
据研究，当空气中 SO_2 浓度为 5～30ppm，SO_2 转化率为0.1～0.2%每小时，空气中 H_2SO_4 含量成线性增加。SO_2 最大理想氧化速率可达 2 %每小时。

B. SO_2 与碳氢化合物的光化学作用

从表 6-1 和 6-2 可以看出，在含碳氢化合物和氮氧化合物的空气中，SO_2 光氧化速度远比在清洁空气中快。

据研究，在缺氧条件下，SO_2 与烷烃在光作用下形成磺酸盐；与烯烃在光作用下，形成多砜。它们都以气溶胶状态存在。它们形成的最简单反应为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



③ 与自由基反应

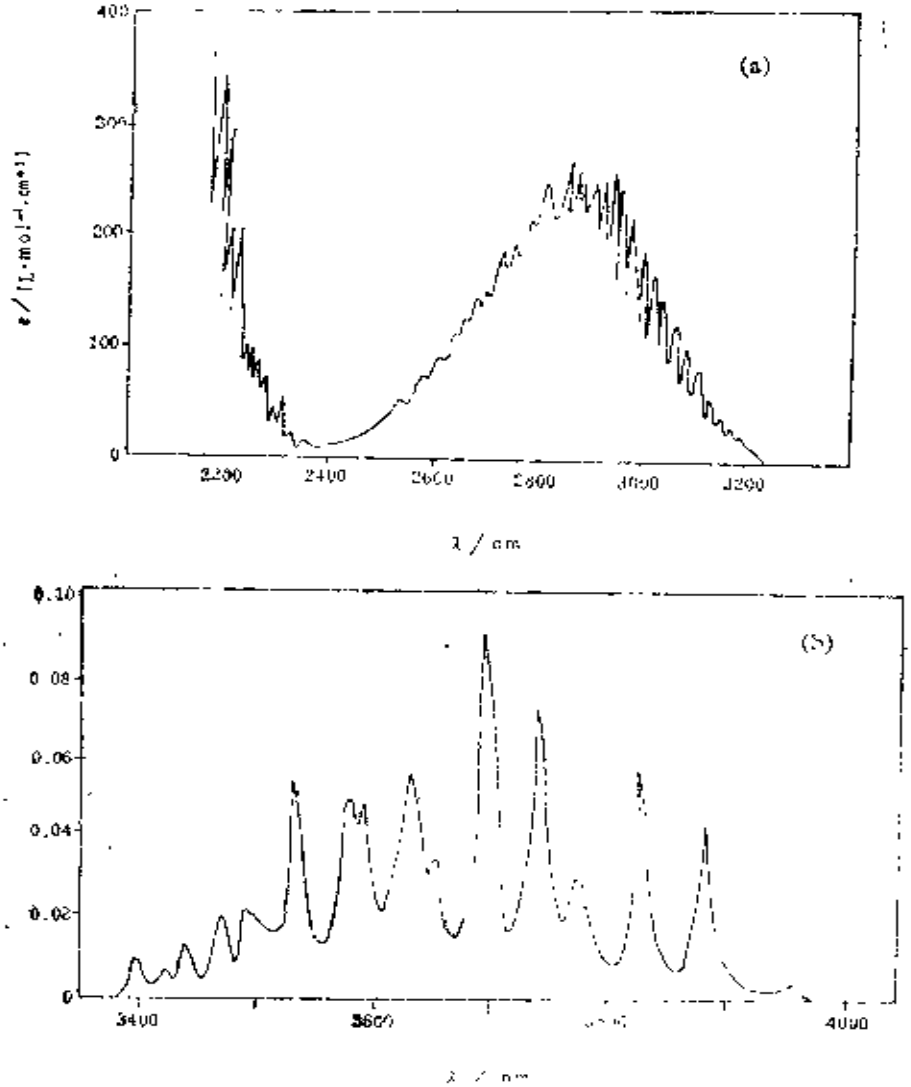


图6-1　二氧化硫的吸收光谱

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

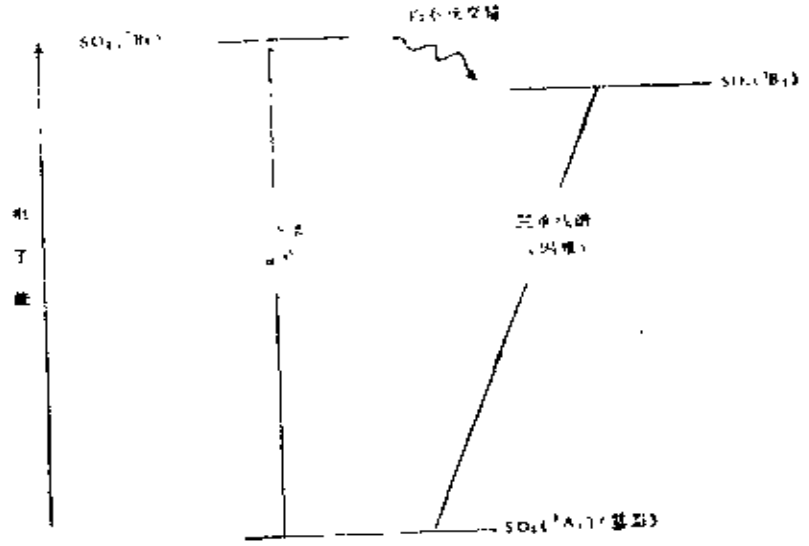


图6-2　二氧化硫光氧化和辐射吸收的电子状态的相对能

在阳光作用下，大气中化合物可转化为各种自由基，如OH，HO_2，CH_3O_2，NO_3和克里格双自由基R_1R_2COO等，它们在大气中与SO_2迅速反应，有效地形成硫酸气溶胶，其中 OH 与SO_2之间的反应最重要，其次为与克里格双自由基反应。

A．与OH反应

在模拟和实际大气中非甲烷有机化合物(NMOC)、NO_x和空气混合经光照后形成OH自由基，OH 自由基不只是促使光化学烟雾中O_3的形成，而且与SO_2和NO_2反应形成硫酸气溶胶和硝酸，OH自由基是大气化学中一种很重要的自由基。它与 SO_2反应为

$$OH + SO_2 + M \longrightarrow HOSO_2$$

上式中加并物$HOSO_2$自由基于1984年黑希莫托(Hashimoto, S. G.)等在富里叶变换红外分光仪（FTIR spectroscopy）11K时的氩模（argon matrix）中直接观察到。

已知 $HOSO_2$ 自由基反应后形成重要部分是硫酸气溶胶。至于$HOSO_2$在污染大气中反应速率和产物，目前尚未清楚。

不过，$HOSO_2$自由基还能与 O_2、NO、NO_2、SO_2、过氧自由

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

基（如HO_2、RO_2等）和水汽等反应，使对这个问题研究复杂化。为此，了解$HOSO_2$自由基与O_2等的反应机理，不但在理论上是重要的，而且对建立化学动力计算模式也是需要的。

长期来把OH自由基和SO_2反应简单理解为

$$OH + SO_2 \quad M \longrightarrow HOSO_2$$

$$HOSO_2 \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow H_2SO_4$$

并以上述结果为依据，建立H_2SO_4形成的预报模式。从而认为源的SO_2排放至空气后数量的减少和下风向硫酸含量下降，及硫酸盐沉降之间呈线性相关，按此预测会产生严重误差。

为了使预测结果接近实际情况，在建立SO_2转化模式时，必须考虑$HOSO_2$自由基与O_2等反应。如

$$HOSO_2 + O_2 + M \longrightarrow HOSO_2O_2$$

上式所列反应在对流层和平流层下部易发生，形成$HOSO_2O_2$比较稳定，与大气中水汽加并：

$$HOSO_2O_2 + H_2O(汽) \longrightarrow HOSO_2O_2(H_2O)$$

上列反应加并物$HOSO_2O_2(H_2O)$可与大气中NO、SO和HO_2反应，并不断吸收水汽，最后成为气溶胶，部分为硫酸气溶胶。

B．与克里格双自由基反应

在污染空气中，特别在光化学烟雾中，SO_2会与臭氧和乙烯反应形成稳定的克里格双自由基。如

$$CH_3CHOO + SO_2 \longrightarrow CH_3CHO + SO_3$$

进一步转化为硫酸气溶胶。

C．与过氧自由基反应

在污染空气中常见的过氧自由基，计有HO_2和RO_2等。

a．与HO_2反应

$$HO_2 + SO_2 \longrightarrow HO + SO_3$$

NO和NO_3与HO_2发生近似反应，它们的反应速度系数比HO_2与SO_2反应大100倍。看来在这一反应中，SO_2竞争不过NO和NO_3，大气

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中HO_2和SO_2的反应可能不重要。

b．与RO_2反应

在空气中已证明RO_2与SO_2容易产生反应。如

$$CH_3C(O)O_2 + SO_2 \longrightarrow CH_3COO + SO_3$$

上列反应进一步转化为硫酸气溶胶，但$CH_3C(O)O_2$也易与NO和NO_2反应：

$$CH_3C(O)O_2 + NO \longrightarrow CH_3COO + NO_2$$

$$CH_3C(O)O_2 + NO_2 \longrightarrow CH_3C(O)O_2NO_2$$

(PAN)

上述的系列反应是很有意义的，一则表明光化学和硫酸混合烟雾形成的“内幕”；再则SO_2参加该反应，可妨碍PAN形成，这样可降低对眼的刺激，但加剧对呼吸系统的影响。

④ 与氧化剂的反应

在大气中，$O(^3P)$原子与SO_2反应很重要，即

$$SO_2 + O(^3P) + M \longrightarrow SO_3$$

对流层中NO_2在可见光下发生光解，形成$O(^3P)$：

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P)$$

因此，火电厂排出的烟气中，含有大量NO_2，加速了SO_2的转化，其氧化速率可以测出，当有15ppm NO_2时，8ppm SO_2的光氧化速率可增加100倍，而与相对湿度无关。

上述各种自由基和氧化剂与SO_2反应速率常数和SO_2转化率列在表6-8中。

(2) 在液相中反应

大约在1980年以前，关于对流层中云、雾、雨和气溶胶在液态水中的化学组成及化学变化的了解甚少，已发表的资料几乎均为实验室内研究的结果，与实际大气中情况相差甚远。

从70年代以来一直到现在，酸雨成为世界各国普遍关注的环境问题之一，在研究酸雨中，才明确认识SO_2在液相中氧化作用

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-8 模拟中度和严重污染大气中，自由基和氧化剂与SO_2反应速率常数和SO_2转化率

自由基或氧化剂	典型峰值浓度/(个数·cm^{-3})*	反应速率数(K)/$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$(1.01325×$10^5$Pa，25℃时)	SO_2转化率/(%·h^{-1})
OH	1×10^7	9×10^{-13}	3.2
O_3	5×10^{12}	$<8\times10^{-24}$	$<1\times10^{-5}$
R_1R_2COO	1×10^6	7×10^{-14}	3×10^{-2}
$O(^3P)$	8×10^4	6×10^{-14}	2×10^{-3}
HO_2	2×10^9	$<1\times10^{-19}$	$<7\times15^{-4}$
RO_2	3×10^9	$<1\times10^{-18}$	$<1\times10^{-3}$
RO	1×10^4	5×10^{-13}	2×10^{-2}

*典型峰值浓度按阿特金森(Atkinson, R.)和劳埃德(Llogd, A. C)的丙烯-N丁烷模式求出，反应的碳氢化合物浓度为0.60ppm，NO_3初始浓度为0.030ppm

很重要，从而加强了对大气水溶液系统化学的研究。

大气中悬浮的水溶液以气溶胶、云、雾和雨的形式存在，它们之中水的含量不同，即每立方米空气中含多少克水不一样。气溶胶直径常小于2μm，含有液态水，或者在它的不溶性物质形成的核心外有一层水膜，含水量多的可占其50%。云滴直径5～50μm，含液态水可达1g/m^3的量级，不同云型含量不一。雾滴直径一般为0.5～10μm，含液态水可达0.1g/m^3。雨滴直径为0.2～6mm，大部分是液态水。

SO_2在大气的液态水中发生转化经过下列4个过程：

① 气体向液体表面迁移

SO_2在大气中为气体，向液滴表面上迁移主要靠分子扩散。SO_2向半径为10^{-5}～10^{-2}cm液滴扩散的特征时间为10^{-10}～10^{-4}s。

② 气体经过空气和液滴界面向液滴中迁移

如果没有反应发生，经过界面建立相平衡所需的时间决定于气体溶解于溶液中的亨利律常数(Henry's law constant)。亨

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

利律常数值愈大，则经过空气-液滴界面建立平衡所需的特征时间愈长，因为为了建立平衡，需经过界面的气体愈多。各种气体的享利律常数列在表6-9中：

表6-9 一些溶解在液态水中的大气气体的享利律常数(H)(25℃时)

溶解在液态中的气体	$H/(mol\cdot L^{-1}\cdot 1.01325\times 10^{-5}Pa^{-1})$
O_2	1.3×10^{-3}
NO	1.9×10^{-3}
C_2H_4	4.9×10^{-3}
NO_2*	1×10^{-2}
O_3	1.3×10^{-2}
N_2O	2.5×10^{-2}
CO_2**	3.4×10^{-2}
SO_2	1.24
HONO**	49
NH_3**	62
H_2CO	6.3×10^{3}
H_2O_2	$(0.7\sim 1.0)\times 10^{5}$
	1.4×10^{6}
	6.9×10^{4}
HNO_3	2.1×10^{5}
HO_2	$(1\sim 3)\times 10^{3}$
PAN	5
CH_3SCH_3	0.56

〔注〕：H与T有这样关系，$H=\exp(7.92\times 10^{3}/T-15.44)$

*物理溶解度，与液态水反应

**物理溶解度，不计酸碱平衡

空气-液滴界面间建立平衡所需的特征时间也决定于吸附系数(sticking coefficient)，即为气体与液滴表面碰撞被分子吸水的分数。假定吸附系数为1（即没有“弹回”），大气气体穿过pH为2～6的液滴表面，建立这样平衡需要的时间小于10^{-8}～10^{-1}s的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

量级。当然，如果碰撞的气体只有小部分被液滴表面分子吸收，则需要时间长得多。

③ 形成SO_2与H_2O系统间平衡

SO_2气体通过空气和液滴界面进入液滴中，发生下列3个可逆反应：

$$SO_2(气) + H_2O(液) \xrightleftharpoons{H_{15}} SO_2 \cdot H_2O$$

$$SO_2 \cdot H_2O \xrightleftharpoons{K_1} HSO_3^- + H^+$$

$$HSO_3^- \xrightleftharpoons{K_2} SO_3^{2-} + H^+$$

亨利律常数$H_{15} = 1.242 mol/L \cdot 1.01325 \times 10^5 Pa$

平衡常数 $K_1 = 1.32 \times 10^{-2} mol$

平衡常数 $K_2 = 6.42 \times 10^{-8} mol$

从上列3式可见SO_2溶解在水中，出现3个化学种，它们的浓度总和以4价S，即S(Ⅳ)浓度表示：

$$S(Ⅳ) = SO_2 \cdot H_2O + HSO_3^- + SO_3^{2-}$$

上述S(Ⅳ)的3个化学种与pH值之间函数关系表示在图6-3中。

从图6-3可以看出，大气中绝大多数液滴pH值为2～6，在这一范围内，绝大部分溶解的SO_2以HSO_3^-的形态存在。pH值为2时，S(Ⅳ)浓度为10^{-9}～$10^{-8} mol/L$，pH值为6时浓度为10^{-4}～$10^{-3} mol/L$，即大气液滴中S(Ⅳ)浓度为10^{-9}～$10^{-8} mol/L$至10^{-4}～$10^{-3} mol/L$，以HSO_3^-形态为主，当浓度高时，HSO_3^-常成为二聚体。

按勒·查特莱原则（Le Chatelier principle）、液滴愈酸，SO_2的溶解量愈少，即在上述3个可逆反应中平衡向左移。按亨利律，温度愈高、SO_2气体在液滴中的溶解量愈小。

水化SO_2($SO_2 \cdot H_2O$)分解速率常数为$3.4 \times 10^6 s$，所以$SO_2 \cdot H_2O$分解的半衰期只有0.2μs。HSO_3^-离解为SO_3^{2-}和H^+的反应也是很快的，时间尺度为$10^{-3} s$。因此，上述SO_2溶解在水中发生的各种反应，不论在实验条件或在大气环境中建立平衡是相当快的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

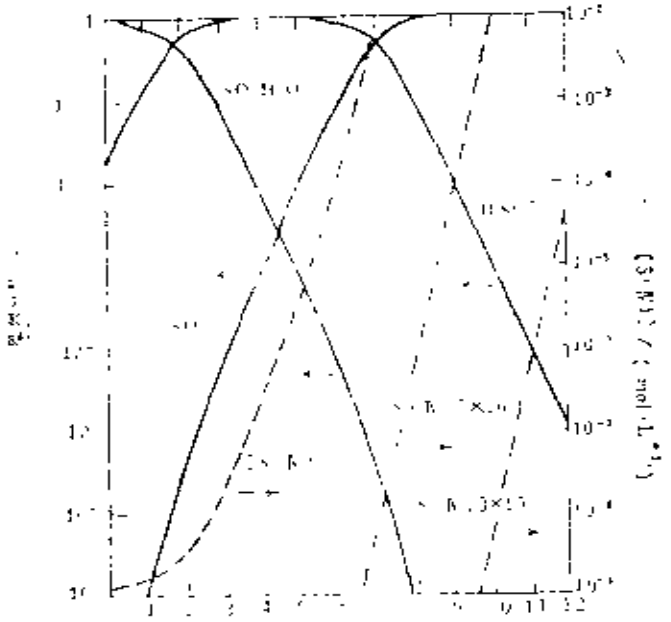
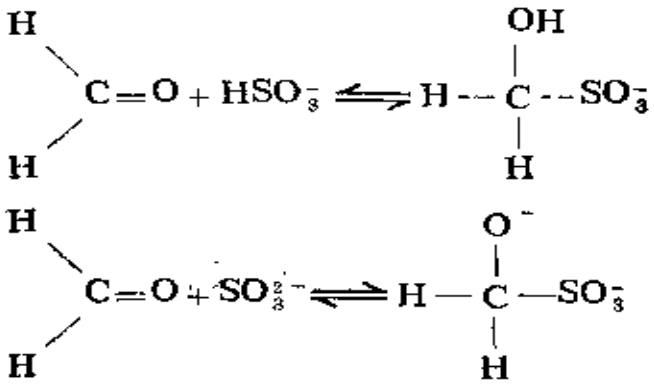


图6-3　3个化学种在不同酸度的溶液中的摩尔分数和浓度

不过大气环境远比实验控制条件复杂，影响平衡的因素计有液滴大小、液滴表面对SO_2气体吸收效率以及气溶胶表面的化学性质。如果液滴表面是有机薄膜，这就妨碍表面向气相吸收SO_2。特别在污染城市大气中含有醛和Fe^{3+}等金属离子，它们可与HSO_3^-和HSO_2^-的二聚体结合形成络合物，如



上述络合物在雾和云的水滴中均发现，它以一价弱酸形态存在。

④ 溶解的化学种在液相中的迁移

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

由于物质在液体中扩散远比在气体中慢，在液滴中扩散的特征时间自然远比气体向液滴表面扩散时间长，扩散速率前者比后者约大4个数量级，其在半径为10^{-5}～10^{-2}cm液滴中扩散时间分别为10^{-6}～1s。

⑤ SO_2在液滴中氧化

液滴中也会吸收各种氧化剂，如O_2、O_3、H_2O_2和OH、HO_2自由基及氮的氧化物（即NO、NO_2、HONO、HNO_3）。它们参加在液滴中溶解的SO_2的氧化作用，其中Fe^{3+}和Mn^{2+}等金属离子起着触媒作用。

在各种氧化剂中，O_3和H_2O_2是大气水滴中重要组成成分，它们在SO_2氧化中起着重要作用。从表6-9可以看出，H_2O_2在水中溶解度很大，O_3为中等，因此，它们很易由气相吸收到溶液中，根据凯利（Kelly, T. J.）等于1985年在云雾和雨中测定资料，H_2O_2在气相中浓度小于(等于)1ppb，中值为0.1ppb；在降雨云、未降雨云和雨的水滴中过氧化合物总含量从小于0.1 μmol/L至大于100μmol/L。

各种氧化剂使溶解在液滴中SO_2转化为硫酸盐。即使S^{4+}氧化为S^{6+}，后者以S(Ⅵ)表示，在1m^3空气中，S(Ⅵ)在液相中形成的速率为

$$\frac{d[S(Ⅵ)]}{dt} = K[X][S(Ⅳ)]V$$

式中：K为溶液速率常数(L/mol·s)；[X]和[S(Ⅳ)]分别是水相中氧化剂和S(Ⅳ)的浓度，单位为mol/L；V为液态水体积，即为每立方米空气可利用水溶液的体积；S(Ⅵ)形成速率以mol/(m^3·s)计算。为了便于野外测定常用的单位一致，氧化速率单位以%每小时表示。则上式所用的单位（mol/m^3·s）按下列办法转换。

按理想气体律，可写出下式：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\left(\frac{n}{V}\right)_{SO_2} = \frac{1000p_{SO_2}}{RT}$$

式中：n为物质的量，V为体积，R为气体常数，T为热力学温度(K)，p_{SO_2}为SO_2分压。上式乘1 000，将体积单位从L化为m^3。

溶解在液滴中的SO_2浓度为

$$[SO_2]_{液} = H_{SO_2}p_{SO_2}$$

式中：H_{SO_2}为SO_2的亨利律常数。

在溶液中S(Ⅳ)总浓度为

$$[S(Ⅳ)]_{液} = \eta H_{SO_2}p_{SO_2}$$

式中：η为溶解的S(Ⅳ)浓度和溶解的SO_2浓度之比。

如果V为1 m^3空气中液相水的体积(L)，则在1 m^3空气中大气水滴含S(Ⅳ)的物质的量为

$$\text{水滴中S(Ⅳ)的物质的量} = \eta H_{SO_2}p_{SO_2}V$$

包括气相和液相，1m^3空气中S(Ⅳ)物质的量为

$$1m^3\text{空气中S(Ⅳ)的物质的量} = \frac{1000p_{SO_2}}{RT} + \eta H_{SO_2}p_{SO_2}V$$

在大气水溶液中的SO_2氧化速率，以%每小时表示为

$$SO_2\text{氧化速率} = \left[\frac{100k[X][S(Ⅳ)]V}{1000p_{SO_2}/RT + \eta H_{SO_2}p_{SO_2}V}\right]3600 \times \frac{\text{秒}}{\text{时}}$$

(3) 在固体微粒表面上的异相反应

大气中固体微粒如煤烟、飞灰、尘埃和金属氧化物颗粒，在空气扩散成为气溶胶。它们处于气相、液相、固相复杂系统中，对其表面上发生的化学反应还研究不够。据现有的研究资料，德鲁吉等(1983)曾研究过两个烧煤火电厂的不同飞灰上的SO_2在相对湿度为80%的条件下氧化，其氧化速率相差在1个数量级以上。如果固体微粒表面吸收较多水分，形成水膜，SO_2氧化状况与在液相中相似。固体微粒比较干燥，由于其中含有各种金属氧化物，在夜间，它们对SO_2氧化起着触媒作用，而在白天可引起光触

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

媒作用。

（4）各相中 SO_2 氧化过程的比较

气相和液相中与固体微粒表面上发生的 SO_2 氧化过程，以哪一个相占优势，视气象条件和地理位置与大气环境状况而定。一般来说，在无云的天气，气相中 SO_2 氧化反应相当强。在有云、雾、湿度大的天气下，以液相中 SO_2 氧化反应占优势，特别在城市大气中，由于含污染物多，水分亦重，气溶胶不断形成和转化。其中 SO_2 氧化速率特别快。例如在80年代初对美国俄亥俄州

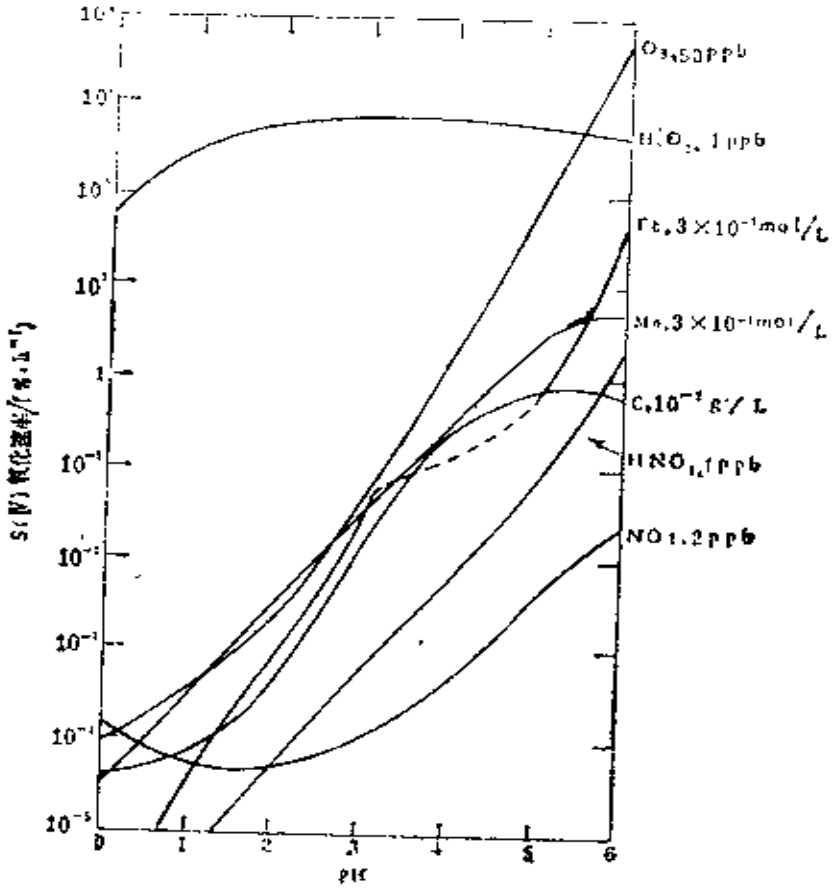


图6-4 S(Ⅳ)在溶液中和在碳粒表面上的氧化速率与 pH 值之间的函数关系

（引自 Martin，1984）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的哥伦比亚城市气溶胶的研究中，当相对湿度大于(等于)75%时，SO_2在液相中氧化占优势，氧化速率高达12%每小时；相对湿度小于75%时，SO_2氧化反应多在气相中进行。氧化速率为5%每小时。

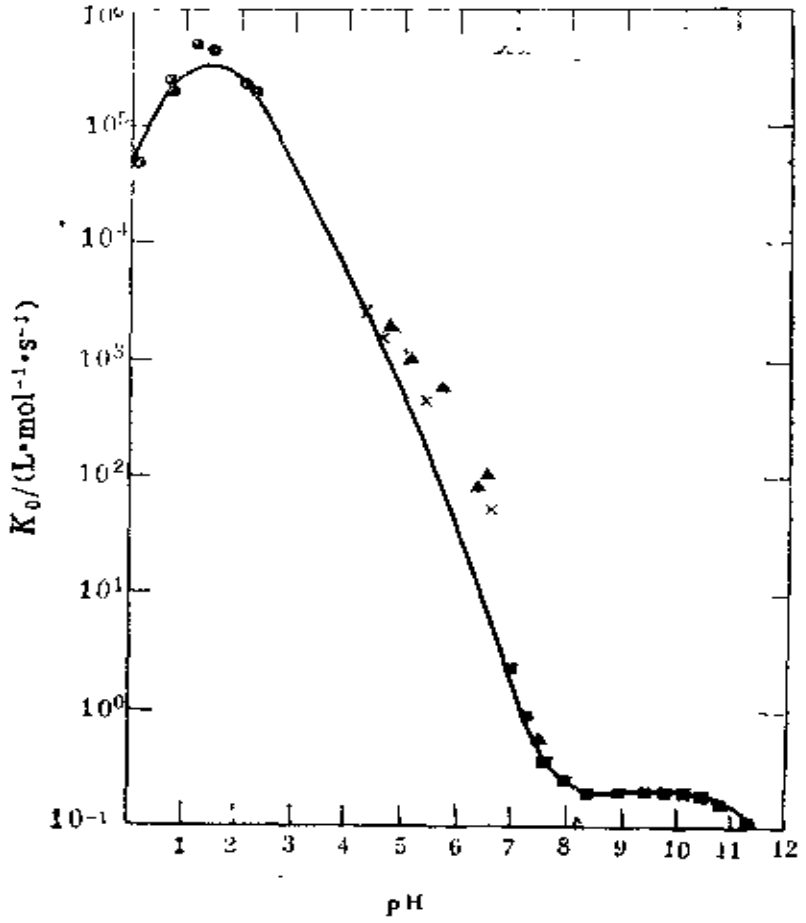


图6-5　K_0 与 pH 之间的函数关系

$$\left\{K_0 = \frac{1}{[H_2O_2][S(\text{Ⅳ})]} \frac{d[S(\text{Ⅵ})]}{dt}\right\}$$

● Martin and Damschen
× Penkete
▲ Hoffmann
■ Mader

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

马丁（Martin, L.R. 1984年）曾估计大气气相中 SO_2 浓度为5 ppb时，气温为25℃的典型大气条件下，各种氧化剂对吸附在碳粒表面和溶解在大气溶液的SO_2氧化速率与pH值之间函数关系，表示在图6-4中。其中 H_2O_2对 SO_2氧化速率好像与pH变化关系不大。其他氧化剂氧化 SO_2的速率几乎随 pH值增高而增大。此与 SO_2在水中溶解度随 pH 值增加而提高的趋势一致。但从图6-5看来，H_2O_2对 SO_2氧化速率和 pH值之间关系与上述情况相反，有随 pH 值增高而减少的趋势。

二、硫酸和硫酸雾

（一）性质和毒性

1. 性质

硫酸在15℃、气压为1.01325×10^5Pa时为液体，相对分子质量为98.08。它是一种清明、无色无臭的油状强酸，有很强的侵蚀性，对水有很大亲合力，在空气中吸收水分形成硫酸雾。

2. 环境流行病学和毒理试验

根据环境流行病学调查和毒理试验结果，特别是世界各国多次发生的硫酸烟雾所造成的影响，肯定硫酸和硫酸烟雾的毒性远比 SO_2大几倍，甚至大百倍，对人体五官、呼吸系统和消化系统均有危害。

硫酸可引起眼结膜炎和角膜坏死，以及皮炎、皮肤烧伤和溃疡。它刺激鼻和喉，引起喉肿，进而引起支气管炎和肺炎、肺肿大。它使牙齿变褐，并侵蚀牙齿。它烧伤口、喉和腹部，并造

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

成恶心、呕血和胃肠穿孔，严重者引起休克。它还可使血清蛋白和血液变性，尿中出现圆柱体等。

H_2SO_4的嗅觉阈值为0.6mg/m³。根据毒理试验，大气中硫酸阈值为1 mg/m³，短期呼吸阈值：5分钟为10mg/m³；10分钟为5 mg/m³；30分钟为2 mg/m³；60分钟为1 mg/m³。依此，1972年美国政府卫生学家会议曾提议H_2SO_4的大气环境标准：日平均为1 mg/m³，但美国大气环境标准中没有列入H_2SO_4一项。苏联1971年颁布居民区大气中有害物质的最高容许浓度中列有H_2SO_4一项。按硫酸分子计，最大一次浓度为0.3mg/m³，日平均为0.1mg/m³；按氢离子计，最大一次浓度为0.006mg/m³，日平均浓度为0.002mg/m³。中国公布的大气环境质量标准没有列入硫酸一项。

（二）来源和浓度

1. 来源

大气中硫酸和硫酸盐大多认为是由SO_2转化而成，当然这是最主要的来源。因此，常称硫酸和硫酸雾是第二次污染物。硫酸、化学合成、染料、炸药、肥料、制革、冶金和炼油等工业直接有H_2SO_4排出。例如硫酸工业常采用两种方法：① 铅室法。排气中H_2SO_4来自盖氏塔，H_2SO_4含量为176.68～1060.07mg/m³。排出的硫酸雾中含10%溶解的NO_x，其中90%是直径大于3 μm的颗粒。② 接触法。从吸收器中排出的气体含有SO_2、H_2SO_4和未起反应的SO_3。烟道气中一般含有0.1～0.5%（体积）的SO_2，在每立方米气体中，含H_2SO_4为106.01～530.04mg，SO_3为17.67～1696.14mg。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

此外，半干旱和干旱区土壤和咸水湖常较多的含硫酸盐，海水中亦含一定硫酸盐。扬尘和海沫也是大气中硫酸盐的来源，但目前对此研究尚少。

2. 浓度

在近地面大气层曾测得硫酸盐背景值为2μg/m³（以SO_4^{2-}计）。60年代初期，在平流层下部17～24km高度曾发现一条遍及全球的气溶胶带，主要由直径为0.1～2μm的微粒组成，其中80%为硫酸及其盐类，主要为H_2SO_4。

城市大气中的H_2SO_4含量比较高，几乎全由SO_2转化而成，因SO_2和H_2SO_4含量之间有一定比例关系。如据美国洛杉矶的研究，H_2SO_4与SO_2重量之比为0.037～3.0，SO_2浓度减少，比率随之增加。当SO_2和H_2SO_4同时增加，增加速率较低，直到SO_2达到一定临界浓度，此后H_2SO_4浓度随SO_2浓度增加而降低，因为SO_2和H_2SO_4之间转化是可逆反应：

$$SO_2 \overset{O_2}{\rightleftharpoons} SO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_2SO_4$$

由于不同的地点环境条件不一样，SO_2转化为H_2SO_4所需的临界浓度不同。在洛杉矶中部，H_2SO_4最大浓度为30μg/m³，与SO_2临界浓度为0.05～0.10ppm相当。据英国伦敦的监测资料，SO_2浓度变化范围为0.13～0.58ppm（即0.37～1.66mg/m³）。H_2SO_4与SO_2重量比一般为0.011～0.013之间，即H_2SO_4浓度为0.0009～0.0216ppm（0.0041～0.0216mg/m³）。30年代某雾天，其比率上升为0.023，H_2SO_4浓度为0.0019～0.0087ppm（0.0085～0.0382mg/m³）。据1957年12月2日至5日连续监测计算，H_2SO_4与SO_2重量比为0.053，SO_2浓度为1.47ppm（4.20mg/m³），则H_2SO_4浓度为0.051ppm（即0.2228mg/m³）。

据70年代资料，美国大气中SO_2（以S计）的背景值为0.05～

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1.4μg/m³，平均值为0.3μg/m³；城市大气平均浓度为 3～220μg/m³，统计平均值为25μg/m³。H_2SO_4（以 S 计）背景值为 0.06～0.5μg/m³，统计平均值为 0.1μg/m³；城市大气中浓度为 0.8～16μg/m³，统计平均值为3.8μg/m³。美国18个城市大气中 SO_2和 H_2SO_4浓度之间存在下列近似关系：

$$[SO_4^{2-}] \approx \frac{[SO_2]}{1.69+\frac{0.0475}{[SO_2]}}$$

式中：$[SO_4^{2-}]$和$[SO_2]$以μg/m³计。

（三）转化

H_2SO_4在大气中转化为气溶胶沿着两个途径进行：

1. H_2SO_4与 H_2O 结合

H_2SO_4与大气中水汽和水滴吸收，形成气溶胶。当有雾时，常与 H_2SO_4气溶胶结合，成为硫酸烟雾。即

$$H_2SO_4 + nH_2O \longrightarrow H_2SO_4 \cdot nH_2O$$

2. H_2SO_4与 NH_3结合

大气中 NH_3可吸收进气溶胶，与 H_2SO_4结合：

$$NH_3 + H_2SO_4 \cdot nH_2O \longrightarrow NH_4^+HSO_4^- \cdot nH_2O$$

$$NH_3 + NH_4^+HSO_4^- \cdot nH_2O \longrightarrow (NH_4^+)_2SO_4^{2-} \cdot nH_2O$$

三、硫化氢和有机硫

（一）硫化氢

1. 性质和毒性

(1) 性质

硫化氢(H_2S)是无色易燃的气体。相对分子质量为 34.08。它

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

有臭蛋味，嗅阈值为0.0047ppm。有些人比较敏感，H_2S浓度为0.0005ppm时就可嗅到。H_2S比空气重，对空气的相对密度为1.19。在标准状况下，1 L H_2S气体重1.54g。它在水中溶解度为6g/L（20℃，气压为1.01325×10^5Pa时），在水中呈酸性。

（2）毒性

H_2S是有毒气体。1950年墨西哥波赞里卡用天然气生产硫磺的工厂发生H_2S漏泄，造成320人中毒，22人死亡，附近牲畜也过半死亡。

硫化氢对眼睛、呼吸系统、心脏和中枢神经系统有影响。受硫化氢刺激，眼睛会发生结膜炎和角膜炎，出现“纺锤眼”（spinner's eye）或“气眼”（gas eye）。吸入H_2S后，可出现鼻炎和嗅觉疲倦、咽炎、支气管炎、咳嗽。严重者出现呼吸困难、皮肤发蓝、肺炎和肺肿大（可延搁几天）。它还会引起头痛、眩晕、厌食、恶心、呕吐、腹泻，造成过敏和失眠、心肌损伤、运动失调和虚弱无力、震颤和四肢麻木、惊厥。严重者失去知觉、出现休克。

据研究，在车间H_2S可忍受浓度（阈值）为10ppm（15mg/m^3）；在城区阈值亦为10ppm，短期能忍受浓度：10分钟为200ppm；30分钟为100ppm；60分钟为50ppm。依此，1972年美国政府卫生学家会议曾提议H_2S 8小时平均浓度为10ppm作为大气环境标准，前苏联1971年颁布居民区大气中有害物质的最高容许浓度中规定，H_2S最大一次浓度为0.008mg/m^3（0.0053ppm），日平均亦为0.008mg/m^3，接近恶臭阈值。

2. 来源

大气中SO_2主要由人类活动产生，而H_2S却绝大部分来自自然界，主要是由于微生物在嫌气条件下分解有机物产生。从表6-4可以看出，鲁宾逊估计每年排至大气中H_2S（以S计）为107×10^6t，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

占排至大气硫化合物（以S计）总量的36%，其中97.2%由陆地和海洋微生物分解有机物产生。由陆地排出占67.3%，主要由北半球排出，占陆地H_2S排出总量72.2%，由南半球排出只占27.8%。由海洋排出的占29.9%，南半球略多于北半球。前者占56.2%，后者占43.8%。工业生产排出的H_2S不多，由硫酸工业排出的占2.8%，由牛皮纸生产而排出的占0.06%

3．浓度

由于H_2S主要来自自然界，它的浓度空间分布与SO_2截然不同。SO_2浓度空间差异悬殊，远离工业区的旷野，其浓度可接近于0，而在工业区附近，每立方米含量可高达几毫克。例如美国匹兹堡和芝加哥工业区曾测得SO_2含量大于9mg/m³。大气中H_2S浓度平均值为0.006mg/m³，大陆高于海洋，城市低于乡村。例如美国纽约市区大气H_2S平均值为0.003mg/m³（0.0017～0.0053mg/m³），而其郊区可达0.0083～0.0093mg/m³。

H_2S残留时间远比SO_2长，可达40天，而SO_2一般为2天，短时只有19小时，这是由于SO_2在大气中易于转化的缘故。

4．转化

H_2S在大气中最后会氧化为SO_2，对这一转化过程目前研究尚少，但已肯定发生下列第一步氧化：

$$H_2S + OH \longrightarrow H_2O + HS$$

至于进一步转化为SO_2的过程尚未弄清楚。

（二）有机硫

大气中有机硫计有硫醇和二硫化碳等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1. 性质和毒性

(1) 硫醇

硫醇含有硫醇基-SH，可视为醇类。惟一般醇类中羟基的氧为硫原子所取代。它均为液体，不溶于水而溶于乙醇，有恶臭。甲基硫醇嗅觉阈值为0.6～40.0ppb（以体积计）。

大气中烷基硫醇浓度超过下列阈值，对人体会出现毒害：甲基硫醇0.5ppm(1.0mg/m³)，3氯甲基硫醇0.1ppm(0.8mg/m³)，乙基硫醇0.5ppm(1.0mg/m³)，丁基硫醇0.5ppm(1.5mg/m³)。

烷基硫醇恶臭刺激呼吸系统会引起发烧，肌肉酸软。严重情况可出现溶血性贫血、变性红色素血症、血尿和蛋白尿、发绀、震厥和失去知觉。

芳香基硫醇对皮肤和粘液膜有刺激作用，可引起头痛、昏迷、恶心和呕吐。

苏联1971年颁布的《居民区大气中有害物质最高容许浓度》中规定：甲基硫醇最大一次浓度为 9×10^{-6}mg/m³。

在1951年美国鉴定和物质学会（American Society for testing and materials)推荐的标准(E104-51)中，认为甲基硫醇最大容许浓度为10ppm，可能偏高。

(2) 二硫化碳

二硫化碳(CS_2)相对分子质量为76.14。它是无色或微黄的易燃液体，不溶于水而溶于醇或醚，纯制品微带醚香，通常商品由于含有硫化物而有恶臭。它是毒性很强的物质，吸入其蒸气，对人体的五官，呼吸、消化、泌尿、心血管和神经系统均有影响。当吸入其浓度为1 200ppm的空气，会引起头痛、恶心、呕吐和眩晕，如果继续吸入，会出现昏迷。在含 CS_2 400ppm 空气中停留

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

半小时至1小时，有致命危险。在低 HS_2 浓度环境下工作，可引起慢性中毒，在中枢神经系统上出现瞳孔光反应、精神病、动脉粥样硬化、震颤等；在视觉上出现盲点、色场集中萎缩和实象视觉扰乱等；在消化系统上出现厌食、慢性胃炎、胃液中自由 HCl 减少和损害肝脏；泌尿系统中出现微量血尿、蛋白尿、高血压肾硬化。

CS_2 的短期忍耐阈值：200ppm 10分钟；100ppm 30分钟；50ppm 60分钟，车间阈值为20ppm（60mg/m³），一般为10ppm。

前苏联1971年颁布《居民区有害物质最高容许浓度》中规定 CS_2 最大一次浓度为0.5mg/m³，日平均为0.05mg/m³。美国1951年鉴定和物质学会推荐的标准中提出，CS_2 的8小时内最大容许浓度不超过45～60mg/m³。

2. 来源

自然界的有机物质在嫌气条件下分解，其过程有有机硫排出。燃料燃烧和炼油、化工合成、纸浆、消毒剂、杀虫剂、涂料、香料、人造丝、树脂、橡胶等工业在生产过程中也有有机硫排出。如煤中有机硫含量占硫总含量为11.7～97.1%，平均值为52.8%。在煤燃烧过程中，这类含硫有机化合物会转变为二硫化碳、硫杂茂（噻吩）和氧硫化碳等在烟气中排出。煤气中氧硫化碳是主要含硫化合物，约占煤气中总硫量的75%，其余为二硫化碳和硫杂茂。

石油含硫1%左右，例如美国出产原油平均含硫0.72%，加拿大为0.98～1.01%。在提炼过程中除形成 H_2S 外，还有硫醇、二硫化碳和硫杂茂等，表6-10中所列为美国17种原油和中东原油蒸馏中产生的各种硫化合物含量占总量的百分比。

纸厂排出各种硫化物是在生产过程中产生。当木料碎片消化

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-10　美国和中东原油蒸馏中产生的各种硫化合物含量占总量的百分比

硫化合物	瓦松(Wasson)原油		海德尔堡(Heidelberg)原油	
	真空蒸馏 314.4℃，S 0.857%	空气蒸馏 396.1℃，S 0.799%	真空蒸馏 261.7℃，S 0.523%	空气蒸馏 383.9℃ S 0.453%
元素硫	0.1	0.5	0.0	0.9
硫化氢	0.0	5.1	0.0	4.2
二硫化合物	7.4	3.1	0.2	0.4
硫醇	15.3	18.0	0.0	2.4
脂肪的和环状硫化物	11.6	56.2	7.8	8.2
芳香硫化物和氧硫化合物	13.0	6.5	11.7	30.5
残油中硫	52.6	10.6	80.3	53.4

〔注〕本表所列数字为测定的最大值

时，在硫化钠和氢氧化钠的水溶液中蒸煮，一些纤维素发生脱甲基化作用，并与硫化物反应形成有机硫化合物，如甲基硫醇和二甲基硫化物与二硫化二甲基等。减压时，这些有机硫化合物便会随水汽和 CO_2 气排至大气中，在制造牛皮纸中排出这类化合物比较多。

3. 浓度

大气中有机硫的浓度一般很低。在气溶胶中发现有有机硫，根据微粒的物质组成分析，其中有机硫经验式为 $C_3H_4S_2O_3$ 和 C_5H_8SO。

城市中居民逐渐采用煤气或液化石油气为生活燃料，它们常含有较多有机硫。如使用不当，煤气或液化气逸出有恶臭，反映其中有有机硫。美国城市居民生活用气(town gas)中有机硫浓度

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-11　牛皮纸生产过程中排出的气态硫化物

[单位：kg/t纸浆（风干）]

来　源	SO_2	H_2S	有机硫化合物
消化浸提和吹气	0.0045	0.0045~0.0544	0.2812~1.9958
褐色木块清洗间	0.0045	0.0045~0.0544	0.0544~0.1315
黑液氧化塔	0.0045	0.0045~0.0544	0.0544~0.1446
多效蒸发间：氧化	0.0045	0.0045~0.0091	0.0907~0.2722
无氧化	0.0045	0.0454~1.3608	0.0726~0.7258
直接接触蒸发间/恢复炉			
氧化	0.9072~3.6288	0.0454~0.9072	0.0318~0.2495
无氧化	0.9072~3.6288	2.0680~1.3608	0.3172~1.4515
提炼槽	0.0045	0.0091~0.0207	0.0136~0.0363
消化槽			
石灰窑	忽略不计		0.0045~3.7644
总计			
氧化	0.9300~3.6515	0.0726~1.1022	0.5307~3.2024
无氧化	0.9253~3.6469	2.7397~1.5100	0.7439~4.7174

表6-12　美国城市居民燃料用气中的有机硫浓度

有机硫	浓度/($mg \cdot m^{-3}$)
COS	162.59～224.42
CS_2	41.22～313.73
C_4H_4S	6.87～54.96
烷基硫醇(RSH)	22.90～34.35

为274.8～579.37mg/m³（表 6-12）。

4．转化

甲基硫醇（CH_3SH）和氧硫化碳在大气中主要与羟基自由基

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

发生反应：

$$CH_3SH + HO \longrightarrow 产物$$

$$COS + HO \longrightarrow 产物$$

有机硫化合物也可与光化学作用形成的原子氧反应，如

$$CH_3SH + O \longrightarrow CH_3 + HSO$$

$$\longrightarrow CH_3SO + H$$

$$\longrightarrow CH_3SOH$$

再如 $CH_3SCH_3 + O \longrightarrow CH_3 + CH_3SO$

$$\longrightarrow CH_3O + CH_3S$$

$$\longrightarrow CH_3SCH_3$$

$$\|$$

$$O$$

上述反应产物进一步转化为 H_2S，再变为 SO_2。

有机硫在大气中与各种氧化剂进行反应，反应速率相差甚大，即在大气中停留时间不同。从表6-13可以看出，甲基硫醇很易与 HO反应，它在大气中保留时间只有0.2天，而 COS 与 HO

表6-13 大气中硫的化合物的估计保留时间(生命时间)

化合物	主要反应剂	在大气中的保留时间(生命时间)	
		时间/s	时间/d
H_2S	HO	9×10^4	1
CH_3SH	HO	1×10^4	0.2
CH_3CH_2SH	O	4×10^6	50
CH_3SCH_3	O	3×10^5	3
SO	O_2	7×10^{-3}	8×10^{-8}
COS	HO	$>5\times10^7$	>600
CS_2	O	4×10^6	40
SO_2	HO	7×10^5	9
SO_3	H_2O	1×10^{-6}	1×10^{-11}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应很慢，保留时间大于600天。

四、酸雨

（一）含义

酸雨是世界性的环境问题之一。据研究，干净雨水的水汽压和正常大气二氧化碳分压（$1.01325\times10^{1.48}$Pa）处于平衡时，

$$CO_2(气)+H_2O\longrightarrow HCO_3^-+H^+$$

当25℃时，H^+和HCO_3^-离子浓度为2μmol/L，即$pHco_3^-=5.7$。因此，通常将pH值小于5.7的雨水，称为酸雨。世界降水pH背景值为5.0。

“酸雨”（acid rain）这一术语是1872年英国化学家史密斯（R.A.Smith）在研究英国曼彻斯特和英格兰上空烟气的论文中提出。一直至20世纪60年代瑞典出现严重酸雨，引起湖泊和土壤酸化，发生鱼类死亡和森林受害，自此以后，世界各国对酸雨的研究日益重视。

（二）降水中的pH值和分布

早在1900年，许多工业发达国家已发现酸雨的存在，其H^+离子浓度小于10μmol/L，即pH值小于5。据最近20年世界各地雨水监测资料，降水的pH值有每隔10～20年下降1个单位的趋势，世界各地差异很大，兹分述如下：

1．欧洲

北欧瑞典和挪威酸雨比较突出。瑞典1972年大量雨水样品的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

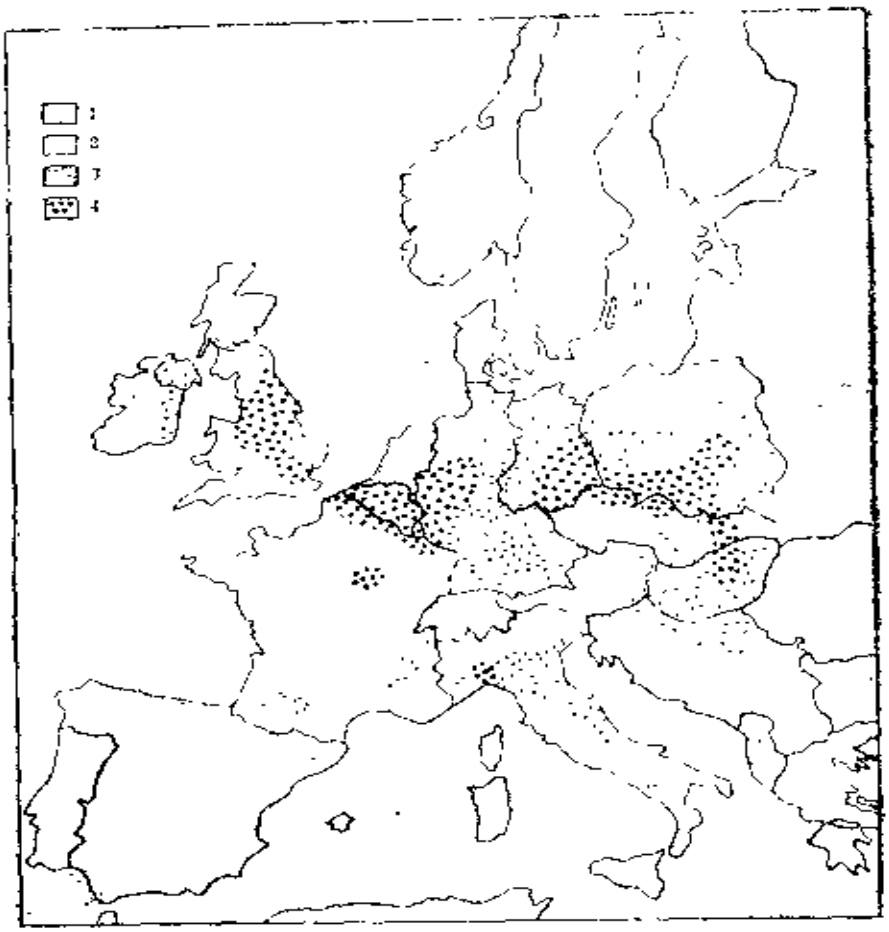


图6-6　1973年欧洲 SO_2 排放量（引自 Ottar 资料）

1. $5\times10^7\sim10\times10^7$t/a；

2. $10\times10^7\sim20\times10^7$t/a；

3. $20\times10^7\sim40\times10^7$t/a；

4. $>40\times10^7$t/a；

SO_4^{2-}含量，最大值为6.5mg/L，最小值为3.3mg/L；pH 最大值和最小值分别为5.9和3.9；1973年SO_4^{2-}最大和最小值分别为7.3 mg/L 和 7 mg/L，pH 最大值和最小值分别为4.4和4.3。挪威1974年在林区测定雨水 pH 最大值和最小值分别为5.8和3.35。根据北欧1957年12月雨水 pH平均值为小于5.0～6.0。最低值在瑞典南部，总的分布趋势自东南向西北增高。1970年12月pH 平均值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

明显下降，由小于4.5～大于6.0，而大多介乎于4.5～5.5之间，西南部小于4.5，东北部大于6.0。

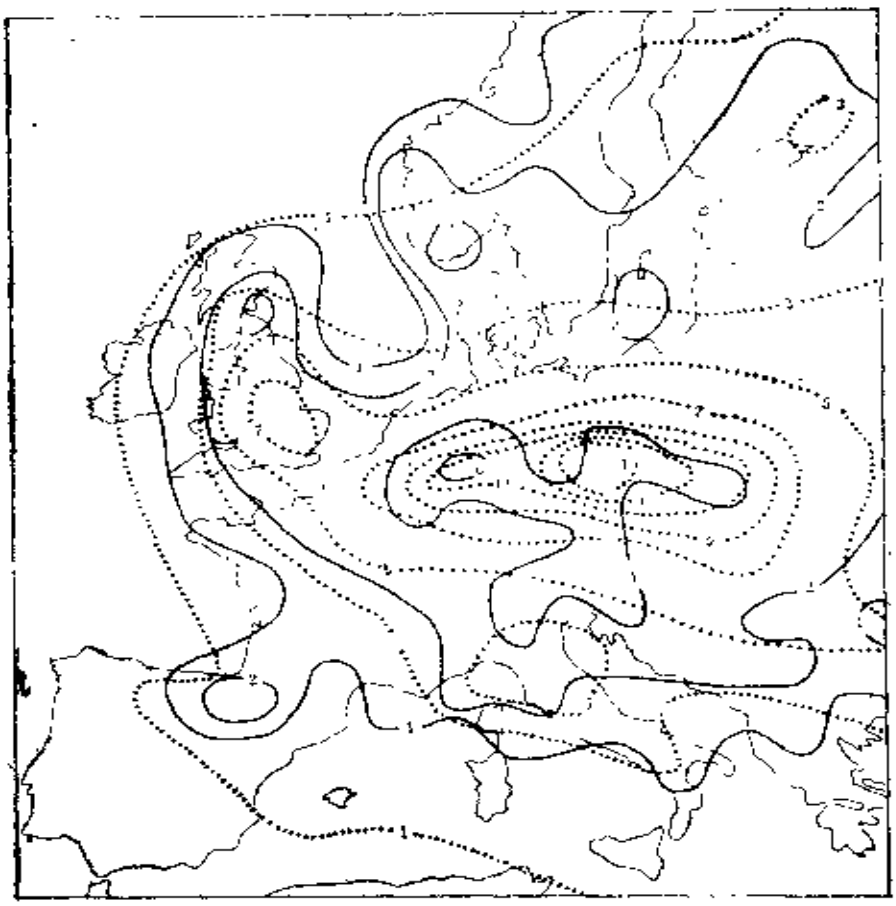


图6-7　欧洲 SO_2 干沉降量(g/m^2)和 SO_4^{2-} 湿沉降量(g/m^2)
（引自 Ottar 资料）
……1973年12月至1975年3月 SO_2 干沉降量
——1973年12月至1975年3月 SO_4^{2-} 湿沉降量

从图6-6和图6-7可以看出，欧洲 SO_2 排放量分布与 SO_2 干沉降量和 SO_4^{2-} 湿沉降量分布趋势十分相似。高值区均出现在欧洲主要工业区，东自东德工业区和西德鲁尔，向西延伸至法国东北部、比利时、荷兰南部，过英伦海峡，延伸至英国大的工业区。由此，可推测酸雨形成与工业区排出 SO_2 之间有密切关系。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2. 北美

北美降水中 pH 值以美国东北部和加拿大东南部最低，为4.0～4.5，最低值出现过3.2。美国加里福尼亚降水 pH 值较低，为4.0～5.0，降水 pH 值高低与 SO_2 排放量之间有较密切关系。

3. 中国

(1) 空间分布

中国自70年开始对酸雨进行监测。据1985～1986年中国监测总站提供的189个测站533个采集点的24 737 个降水样品测定的结果，全国90%雨样 pH 值为4.5～7.50。如以 pH 值小于5.6做为酸雨的判据，那么，其中属于酸雨样品占35.2%，如果以测站计，53.8%的测站出现酸雨。最低值出现在广东省韶关市，pH 值为3.36；最高值出现在青海玛沁，pH 值大于7.0。

中国降水 pH 值的空间分布总的趋势与中国自然环境分异状况很吻合。内蒙古高原和青海高原，以及甘肃河西走廊半干旱和干旱地区，有大量碱性物质，如钠、钾、钙、镁等化合物转入空中，降水的 pH 值均在7.0以上，属碱雨区。秦岭淮河以北，绝大部属半湿润地区，土壤中含碱土金属多，进入云雨中的微尘，起着中和作用，因此，一般降水中 pH 值为7.0左右，属于中性，可称为中性雨区。秦岭淮河以南是中国多雨地区，土壤中碱金属和碱土金属受到强烈淋溶，以硅、铁、铝等元素最为丰富，空气中的尘进入云雨后，硅、铁、铝的化合物在雨水中会促使代换性酸和水解性酸产生，增大雨水的酸度，雨水的 pH 值普遍在5.0以下，属酸雨区。

秦岭淮河以南大部地区酸雨频率在20%以上，其中四川、贵州、湖南西南部、广西大部分、广东北部韶关市、江西中西部、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

安徽东南、江苏南部和上海市与浙江杭州市等附近酸雨频率在40%以上。西自四川峨嵋山、重庆、金佛山、贵州遵义、广西柳州、湖南洪江和长沙，向东直至安徽徽州，形成一条突出的酸雨带，酸雨频率均在80%以上，该带附近地区降水年平均 pH 值，及其与世界酸雨严重国家和地区的对比状况列在表6-14中。

表6-14　中国突出酸雨带地区与世界酸雨严重的国家和地区降水年平均 pH 值比较

城市或地区名称	样品数	pH 值范围	pH_1*	pH_2**	pH_3***
峨嵋山	54	3.24～7.21	4.73	4.62	4.28
重庆	105	3.62～9.60	4.76	4.75	4.44
金佛山	5	4.20～6.65	4.85	4.84	4.36
遵义	213	3.20～7.10	4.74	4.79	4.29
柳州	402	3.06～7.68	4.74	4.75	4.45
洪江	309	3.41～7.75	4.53	4.79	4.32
长沙	223	3.50～7.50	4.67	4.78	4.30
韶关	31	3.36～7.05	4.33	4.99	4.11
贵阳	38	3.40～7.35	5.04	4.69	4.20
宜宾	108	3.18～7.75	5.14	5.30	4.26
日本神户				4.40	
美国帕萨迪纳				4.04	
纽约				3.92	
哈巴德				4.14	
切斯特				4.10	
佛罗里达				4.53	
加拿大安大略				4.96	
挪威南部				4.57	

* pH_1为算术平均值；

** pH_2为雨量加权平均值；

*** pH_3为氢离子浓度雨量加权平均值；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从表6-14可见，中国突出酸雨带降水年平均 pH 值与各国酸雨严重地区相近。

中国突出酸雨带形成除受自然因素影响外，与其周围工业区和城市向空中排出的二氧化硫和氮氧化合物有密切关系。秦岭淮河以北出现局地酸雨区，城市降水 pH 值常大于郊区，其原因均在此。

在秦岭淮河以北的河北承德、石家庄与邯郸，山西太原及山东德州和胶东半岛出现酸雨。其中青岛市酸雨出现频率最高，达59.13%。这是由于该地区煤烟污染很严重，大气中 SO_2 含量高所致。

中国目前大气主要污染物以低空排放为主。由于局地污染的影响，形成以城市为中心，降水酸度有向郊区逐渐减弱的倾向，即 pH 值城市低于郊区，据统计90个测站中属此类情况占测站总数48%。不过 SO_2、NO_x 及其转化而成的 H_2SO_4 和 HNO_3 在一定条件下，会向城市四周输送，因此，出现两种情况，一种情况城市和郊区降水 pH 值相近，此种情况，约占统计测站数20%；另一种情况城市降水 pH 值比郊区高，占32%。

（2）时间变化

由于中国酸雨监测时间比较短，降水 pH 值时间变化规律还不十分清楚，其年际变化不大，月、季变化复杂、不同地区大致有这样的一些差异：

① 华北和西北地区降水 pH 值月、季变化总的趋势相似，低的 pH 值出现在夏秋两季，其他季节均高。最高值与最低值的差值较大，华北为1.6个pH 单位，西北为1.3个 pH 单位。

② 秦岭淮河以南变化复杂，沿海和内陆情况有较大差异。闽浙沿海最高值多出现在夏季，最低值出现在冬春之交（3月），相差可达1.7个pH 单位。前者可能由台风雨影响，由海洋带来大量碱性物质；后者可能是锋面雨所致，由陆地带来较多酸性气

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

溶胶，淮河以北的青岛降水 pH 值变化类似上述特点。

长江三角洲工农业发达，人口集中，为全国 SO_2、NO_x 排放量最大的区域之一，全年各月降水 pH 值变化不大，最高和最低值相差0.8个 pH 单位。

长江中游可以武汉和南昌为代表，突出的特点是，低值出现在 7 月，可能是由于对流雨多，将当地形成酸性气溶胶大量清洗所致，湖南长沙亦具此特点。

四川盆地与长江三角洲相似，也是中国工农业发达和人口多的地区，空气中有大量污染物，由于四周高山屏蔽，污染物聚集于盆地中低层大气中，随雨水下降，全年雨水 pH 值均低，最低值出现在冬春之交，最高值与最低值相差0.8个pH 单位。

云贵高原全年降水量分配比较均匀，降水 pH 值在5.0左右变动，相差0.3个 pH 单位。

长江上游金沙江河谷由云南丽江至四川渡口，为亚热带干热河谷，土壤为红褐土，其中含钙较多，因此常有碱性物质转入空中，其降水 pH 值接近中性至微碱性，如丽江为5.55～7.53，渡口为6.49～6.98。一般低值出现在夏季，高值出现在冬春季节。

沿海岛屿如舟山群岛，受海洋影响大，降水 pH 值为中性至微酸性。如普陀为5.27～6.07，各月变化不大。

（三）降水的化学组成

在70年代以前，对降水化学组成的研究着重8大离子：Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+ 和 HCO_3^-、Cl^-、SO_4^{2+}、NO_3^-。自从酸雨出现后，降水的分析项目除上述 8 大离子外，还注意了其中重金属与 NH_3、SiO_2 和 Al_2O_3 等。

1．硫酸根 (SO_4^{2-}) 和硝酸根 (NO_3^-)

硫酸根和硝酸根是酸雨的主要组成成分。以煤为主要燃料

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

区，以硫酸为主；在以石油为主要燃料区，硝酸占优势。例如在美国东部酸雨组成中，三分之二为 H_2SO_4，三分之一为 HNO_3。在西部这种比例关系刚刚相反。中国各地普遍以煤为主要燃料，全国各地降水中阴离子含量几乎均以 SO_4^{2-} 为主。据中国环境总站监测资料，SO_4^{2-} 浓度年平均值范围为3.76～600.69μmol/L，最低和最高值分别出现齐齐哈尔和乌鲁木齐。从表6-15可以看出，秦岭淮河以北的城市降水中 SO_4^{2-} 算术平均值为106.4μmol/L，南方城市为 62.6μmol/L，远比日本、美国、加拿大和挪威部分城市高，北方城市为其3.4倍，南方城市为其2.0倍。充分反映目前中国城市煤烟型污染比较重，而北方又远比南方重。酸雨南方重于北方，这是由于北方降水中碱性物质多的缘故，以下将予分析。

中国降水中 NO_3^- 浓度年平均值范围为0.26～255.99μmol/L。最低值和最高值分别出现在周口市和石家庄。北方城市算术平均值为 28.7μmol/L，南方城市为 20.0μmol/L，与日、美等国部分城市相近，为28.8μmol/L。

因此，SO_4^{2-}/NO_3^- 的比值，中国比日、美等国部分城市高，北方城市算术平均值为5.8，南方城市为6.0，日、美等国部分地区为2.17。

2. 氯离子 (Cl^-)

在60年代以前，降水化学很注意研究氯离子。其目的是探求盐分在形成凝结核中的作用，在酸雨形成中尚未发现氯离子的重要作用。

中国降水中氯离子 (Cl^-) 年平均浓度范围为 0.16～402.83 μmol/L，最低值和最高值分别出现在襄樊和普陀山。在70个测站中，90%测站 Cl^- 浓度小于108.0μmol/L。日本和美国等国部分酸雨区 Cl^- 浓度为5.0～43.4μmol/L，算术平均值为23.4μmol/L。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表6-15　中国和世界部分地区降水的化学组成

（单位：μeq/L*）

地　点	样本数	pH	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\frac{SO_4^{2-}}{NO_3^-}$	$\frac{Na^+ + K^+}{Cl^-}$	$\frac{NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}}{SO_4^{2-} + NO_3^-}$
中国北部		pH_s										
齐齐哈尔	4			10.6	1.9		87	365.7	45.4	5.58	1.87	39.98
长　春	34	6.46		156.5	21.2		61.3	256.5	51.2	7.38	4.22	2.08
吉　林	4			66.8	2.6		84.6	108.1	99.8	25.7	0.04	4.21
延　吉	7			79.2	1.1		13.5	7.5	43.1	72.0	1.51	0.80
沈　阳	19	6.41		398.0	50.3		99.0	305.4	395.3	7.96	2.23	1.78
大　连	30			576.3	62.9		199.7	497.6	21.6	9.16	2.16	1.12
锦　州	14	6.43		250.2	49.4		123.8	340.8	52.4	5.25	1.44	1.67
北　京	28	6.22		154.5	39.6	(168.15)	162.8	151.6	12.1	3.91	0.92	1.68
西　安	5	7.02		358.1	67.3		275.8	1795.4	66.84	5.32	2.58	5.03
烟　台	2	6.47		182.5	22.8		39.1	289.1	20.1	8.00	0.65	1.70

续表6-15

地　点	样本数	pH	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\frac{SO_4^{2-}}{NO_3^-}$	$\frac{Na^+ + K^+}{Cl^-}$	$\frac{NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}}{SO_4^{2-} + NO_3^-}$
平顶山	9	6.63		152.3	0.36		138.3	107.9	31.9	42.3	8.56	1.82
算术平均				212.8	28.7		116.7	382.8	76.1	5.8		2.34
中国南部		pH_3										
合　肥	42	4.73		141.9	31.8		117.3	110.3	13.7	4.46	1.53	1.40
马鞍山	28	5.33		139.2	15.1		73.7	123.0	18.8	9.26	1.25	1.40
铜　陵	63			96.9	15.9		107.3	79.9	6.01	6.10	0.48	1.71
南　京	16	4.67		144.4	285.5		104.6	137.9	12.3	0.51	0.59	0.59
苏　州	30	4.88		200.2	14.4		93.6	125.3	15.5	13.89	1.12	1.09
徐　州	8			105.8	13.7		144.2	37.6	10.9	7.72	8.57	1.61
上　海	36	4.85		153.4	12.6		75.8	104.3	27.9	12.2	1.05	1.25
杭　州	21	4.85		112.3	13.5		68.2	59.9	7.6	8.32	1.15	1.08
温　州	24	5.09		48.5	5.1		85.2	36.0	12.6	9.5	0.55	2.49
宁　波	9			169.6	25.1		74.1	9.10	9.3	6.76	1.76	0.90
厦　门	35	4.88		100.1	69.5		49.0	98.4	10.8	1.44	0.82	0.93
吉　安	5			60.9	1.2		75.4	18.4	6.6	50.8	0.49	1.62

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表6-15

地点	样本数	pH	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\frac{SO_4^{2-}}{NO_3^-}$	$\frac{Na^+ + K^+}{Cl^-}$	$\frac{NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}}{SO_4^{2-} + NO_3^-}$
南宁	20	4.82		61.6	4.9		27.7	26.6	1.4	12.6	2.65	0.84
桂林	13	4.83		107.2	19.7		50.0	67.2	6.6	5.44	3.00	1.05
重庆	21	4.51		326.6	27.9	(15.3)	151.1	127.8	31.5	11.7	9.71	0.88
贵阳	4	4.23		405.2	27.9	(7.0)	174.3	199.6	65.2	14.5	1.08	1.01
算术平均				125.1	20.6		92.5	90.2	16.1	6.0		1.09
日本降户		4.4	39.81	38.5	24.2	39.4	19.4	15.3	5.8	1.59		0.65
美国西萨		4.06	87.0	60.0	75.0	29.0	33.0	9.6	6.6	0.80		0.36
迪纳		3.92	119.0	125.0	39.1	43.4	11.2	16.1	12.8	3.20		0.24
纽约		4.14	72.4	60.3	23.7	13.3	12.2	8.0	3.3	2.54		0.28
哈巴德		4.10	79.6	72.7	33.4	16.5	13.5	6.4	5.1	2.18		0.24
切斯特		4.53	29.5	42.7	13.6	27.6	7.1	20.5	10.0	3.14		0.67
佛罗里达		4.67	21.5	39.4	20.7	26.2	37.1	20.1	10.8	1.90		1.13
荷兰		4.96	10.9	89.9	18.5	9.9	20.9	22.5	9.5	4.86		0.49
加安大略		4.57	27.0	35.0	11.0	5.0	11.0	5.0	4.0	3.18		0.43
挪威南部			54.1	62.6	28.8	23.4	18.4	13.7	7.5	2.17		0.43
算术平均												

* 本表的离子浓度单位 μeq/L 为非法定计量单位，应改为μmol/L，在此不作逐一换算。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2. 碱性物质离子

碱性物质离子计有铵离子(NH_4^+)、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钾离子(K^+)和钠离子(Na^+)。

(1) 铵离子(NH_4^+)

中国降水中 NH_4^+ 年平均浓度范围为3.93～550.70μmol/L。最低值和最高值分别出现在秦皇岛和连云港。其中北方城市算术平均值为116.7μmol/L，南方城市算术平均值为 92.5μmol/L，均远高于日、美等国部分酸雨区，北方城市为其的6.34倍，南方城市为其的5.03倍。

(2) 钙离子(Ca^{2+})

中国降水中 Ca^{2+} 年平均浓度范围为 1.17～736.75μmol/L，最低值和最高值分别出现在哈尔滨和乌鲁木齐。其中北方城市算术平均值为 191.4μmol/L，远比南方城市高。南方城市降水中 Ca^{2+} 算术平均值为 45.1μmol/L，不到北方城市的1/4。南方是中国酸雨区，降水中 Ca^{2+} 算术平均值远比日、美等国部分酸雨区高，为其6.58倍。

(3) 镁离子(Mg^{2+})

降水中 Mg^{2+} 浓度远较 Ca^{2+} 低，这是普遍现象，符合自然界客观规律。中国降水中 Mg^{2+} 年平均浓度范围为0.525～197.6μmol/L，最低值和最高值分别出现在南宁和延吉。其中北方城市 Mg^{2+} 算术平均值为38.05μmol/L，只有Ca^{2+} 的1/5。南方城市降水中 Mg^{2+} 浓度更小，为8.05μmol/L，只有 Ca^{2+} 1/5.6，仅及北方城市 Mg^{2+} 浓度 1/4.7。但与日、美等国部分酸雨区比较，中国酸雨区 Mg^{2+} 含量又比它们高，南方城市降水 Mg^{2+}含量为其 2 倍以上。

(4) 钠离子 (Na^+) 和钾离子 (K^+)

中国降水中 Na^+ 浓度一般自沿海至内陆减少，年平均浓度范

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

围为 1.44～226.85μmol/L，最低值和最高值分别出现在个旧和普陀山。

K^+ 年平均浓度范围为 1.69～155.08μmol/L，最低值和最高值分别出现在个旧和沈阳。

4. 酸、碱离子比值

(1) $\{[NH_4^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]\}/\{[NO_3^-]+[SO_4^{2-}]\}$

在秦岭淮河以北降水 pH 值接近 7，碱性离子浓度远大于酸性离子浓度。北方城市降水中的$[NH_4^+]$、$[Ca^{2+}]$ 与 $[Mg^{2+}]$浓度之和的算术平均值为577.2μmol/L，而$[NO_3^-]$ 与 $[SO_4^{2-}]$浓度之和的算术平均值为 246.64μmol/L，两者比值为 2.34。各城市两者比值范围为 0.80～39.98，最小和最大值分别出现在延吉和齐齐哈尔。除上述两市外，其他城市在 1～5 之间。

秦岭淮河以南酸雨区，南方17个城市降水 $[NH_4^+]$、$[Ca^{2+}]$与 $[Mg^{2+}]$浓度总和的算术平均值为 197.17μmol/L，$[NO_3^-]$ 与 $[SO_4^{2-}]$浓度之和算术平均值为180.42μmol/L，两者比值为1.09。各城市两者比值范围为0.59～2.49，最小和最大比值分别出现于南京和温州。除南京外，还有宁波、厦门、南宁和重庆比值小于 1。

日、美等国部分酸雨区，按 SO_4^{2-}、NO_3^- 与 NH_4^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+}浓度算术平均值计算，$[SO_4^{2-}]$与$[NO_3^-]$之和为39.6μmol/L，$[NH_4^+]$、$[Ca^{2+}]$与$[Mg^{2+}]$ 浓度之和为91.9μmol/L，两者比值为0.43，远低于中国酸雨区。日、美等国部分酸雨区两者比值，除荷兰外均小于 1，多在0.5以下。

(2) $\{[Na^+]+[K^+]\}/[Cl^-]$

中国北方城市降水中$\{[Na^+]+[K^+]\}/[Cl^-]$浓度比值范围为0.04～8.56，最小和最大值分别出现在吉林和平顶山。11个城市中 8 个城市降水的该比值在0.65～2.58之间。

南方城市该比值范围为0.48～8.57，最小和最大值分别出现

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在铜陵和徐州。在17个城市中有14个城市降水中该比值为0.48～1.91。

（四）酸雨形成的机理

酸雨的形成是一个很复杂的问题，包括物理、化学和物理化学过程，影响这些过程的因素很多，有自然和人为因素。目前对这个问题尚未完全弄清楚。

硫酸和硝酸是酸雨最主要组成成分已无争议，它们占酸雨总酸量的90%以上。国外酸雨区酸雨中硫酸与硝酸之比约为2:1。1964年美国东北部酸雨中硫酸盐和硝酸盐分别占83%和15%，1973～1974年分别为66%和33%，美国一些研究者认为这是由于低硫燃料高温燃烧，燃烧中排出 NO_x 增多、SO_2 减少的结果。我国酸雨中以硫酸占优势，硝酸含量不及硫酸的1/10。

硫酸及其盐类是由 SO_2 转化而来，硝酸及其盐类由氮氧化合物转化而来，这已得到肯定。目前争论的焦点是 SO_2 和 NO_x 的主要来源。争论的实质是，酸雨是自然现象，抑或是工业发展引起的后果。环境科学工作者和从事环境保护工作者认为酸雨的出现是人为排放大量 SO_2 和 NO_x 所致。但在 SO_2 和 NO_x 排放源和排放量与酸雨分布区和酸雨酸度之间，尚未发现，尤其难于肯定有直接关系、有线性关系，因此，该论点还未获得普遍接受。实业界不少人士却认为酸雨是自然现象。例如美国能源界认为自然界99.99%降水是酸性。美国爱迪生电器研究所的 (Edison electric Institute)科研人员曾认为："今天，估计全球氮的排放量的93%和全世界二氧化硫排放量的60%是自然界排出的。"即火山爆发和森林火灾以及微生物分解有机物的过程中均能产生硫化物和氮氧化合物。就是说，自然界有形成酸雨的丰富物质来源。从中国实际情况看，酸雨形成是人为和自然因素综合作用的结果。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在秦岭淮河以北的东北和华北地区及西北区，有许多重工业区和城市，生产中大量排出 SO_2 和 NO_x，它们转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 后，被转入大气的碱性物质中和，因此，这些地区降水为中性和微碱性，只有局部地区小范围出现酸雨。

秦岭淮河以南华中、华南和华东与西南地区普遍出现酸雨。其原因是：

① 秦岭淮河以南，地表碱金属和碱土金属多被淋溶，转入大气中的碱性物质较少，这样，排入大气中 SO_2 和 NO_x 转成 H_2SO_4 和 HNO_3 后，不易被中和。它们进入云中，易造为酸雨。

② 酸性土壤中粘土矿物和有机物质转入大气液态水中，会分散为胶体溶液，胶粒上 H^+ 会与其中碱性离子发生代换作用，出现代换性酸，加重降水中的酸度。

③ 酸性土壤中金属氧化物，如铁、锰和铝等的氧化物，部分以粘土矿物形式存在。它们转入大气中，不只有加速 SO_2 转化为 H_2SO_4 的作用，而且在雨滴中分散成为胶体溶液。铁和铝氧化物的胶体是两性胶体，它们水解产生氢离子，为水解性酸，也会加强降水中的酸度。如

$$Al(OH)_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_4(H_2O)_2^- + H^+$$

$$Fe(OH)_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_4(H_2O)_2^- + H^+$$

酸雨中酸性物质的形成和来源有三条主要途径：

① SO_2 和 NO_x 在大气的气相和液相转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 及其气溶胶后，再进入云中，或成为降雨形成的凝结核。

② SO_2 和 NO_x 进入云中后，才转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 及其气溶胶，最后转入雨滴内。

③ 由 SO_2 和 NO_x 转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 及其气溶胶，存在于云下，这些酸性物质随降水而进入雨滴中。

上述三种途径究竟以哪条为主尚在研究中。对这些途径的研究，有助于了解形成酸雨中酸性物质（H_2SO_4、HNO_3）的初始物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

质(SO_2、NO_x)来自近距离、中距离，抑或远距离。从而为解决酸雨形成的国际争议提出科学依据，同时为酸雨的防治提出有效方法。

（五）酸雨的危害

酸雨的危害是一个很复杂问题。估计酸雨对土地生态系统有明显影响须经50～100年时间，对水生生态系统出现危害须经10～20年，因此，对这些问题研究，目前尚未有确切结论，国际上普遍认为酸雨危害是潜在的环境问题。

酸雨主要出现在湿润酸性土壤分布地区。

酸雨首先引起酸性土壤进一步酸化，酸化的结果，造成土壤化学和土壤生物系统发生变化。表现为：

① 土壤溶液中 H^+ 增多，它与土壤胶粒外电子层 Ca^{2+}、K^+ 等发生代换作用，从而引起 Ca^{2+} 和 K^+ 等淋失，结果使土壤结构破坏，物理性能变坏，土壤易于变旱，被称为“引爆效应”(triggering effect)。

② 土壤酸化后，磷酸盐易转为难溶化合物，影响植物磷肥的供应。

③ 土壤中锰、铜、铅、汞、镉、锌、铝等转为可溶性化合物，不仅使土壤溶液中这类金属的浓度增高，而且它们易于淋溶，转入江河、湖、海和地下水，引起水质污染。通过食物链在水产和粮食、蔬菜等累积，间接危害人体健康。

④ 由于土壤酸度增高，细菌种类和数量减少，特别固氮菌减少，真菌种类和数量增多，影响土壤固氮作用进行。因此使土壤腐殖质组成发生变化，胡敏酸减少富里酸提高，土壤良好结构难于形成。土壤动物如蚯蚓、小蜘蛛和白蚁丰度下降，土壤通气性变坏。结果，土壤肥力变坏，影响植物生长。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

森林、农作物等受酸雨的影响，除由于土壤肥力下降影响其生长发育外，酸雨的强酸性及其中 H_2SO_4 和 HNO_3 对植物叶片有直接破坏作用。

湖泊酸化，当 pH 值低于 4 时，对水生生物有很大影响，特别不利于鱼类生长，引起鱼类烂腮、变形，甚至死亡。如汞等重金属会在鱼体内累积，对人体健康造成间接危害。

参 考 文 献

[1] Plunkett E R. Handbook of Industrial Toxicology. New york: Chemical Publishing CO, Iuc, 1976

[2] Seinfeld A H. Afmpspheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New york: John Wiley & Sons, 1986

[3] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. Atmospheric Chemistry. John Wiley & Sons, 1986

[4] Heicklen J. 著。大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981

[5] 曲格平。中国环境问题及对策。北京：中国环境科学出版社，1984

[6] 曲格平。努力开拓有中国特色的环境保护的道路，在第三次全国环境保护会议上讲话。中国环境报。1989-05-04

[7] 井文涌、何强主编。当代世界环境。北京：中国环境科学出版社，1989

[8] Nriagu J O. Sulfur In The Environment, Naw yotk: John Wiley & Sons, 1978

[9] Dingell J D. Acid Raon, New york: U. S. Government Printing Office, 1984

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第七章　氮的化合物及其转化

大气中氮的化合物以氮的氧化物为主，它们在目前重大环境问题如酸雨和光化学烟雾等中起着重要作用，而氮的有机化合物在大气环境中的作用，亦须注意。

一、氮的氧化物

（一）基本性质和毒性

1．基本性质

氮元素在周期表中，排列在碳和氧之间，属于第五族元素。它的外电子层有5个电子，它和电子结合的能力比同周期中的卤族元素和氧族元素要弱得多。它能与氢结合形成氨(NH_3)，与氧结合形成5种氧化物，其中以一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)最为重要。

NO为无色无臭的气体，相对分子质量为30.01，对空气的相对密度为1.0367，在标准状下，1L的NO重1.3403g。NO略溶于水，20℃时，100mL水中能溶解NO 4.7mL。它在空气中，易氧化为二氮化氧(NO_2)：

$$2NO + O_2 \xrightarrow{20℃以上} 2NO_2$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

此反应与空气中NO浓度关系很大。当NO为5ppm时，在温度20℃下，10%NO氧化为NO_2需1.5小时；50%NO转变为NO_2需10.75小时。当NO为1ppm时，转变为NO_2需8小时以上。可见NO含量很低时，它在空气中可稳定很长的时间。至于下面的反应

$$NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$$

在空气中也能发生，但形成的N_2O_3量甚少，对大气环境无明显影响。

NO_2是红棕色有毒有恶臭的气体，相对分子质量为46.01，约为空气质量的1.5倍。在标准状况下，1L的NO_2重2.0565g。NO_2能溶于水、碱与二硫化碳中，与水反应形成硝酸。

2. 二氧化氮的毒理

NO_2是有恶臭的有毒气体，其浓度为0.1ppm即可嗅到，1～4ppm时有恶臭，达25ppm时，恶臭难闻。

它对呼吸系统、心血管系统、神经系统和消化系统均有毒害。当NO_2浓度为15ppm时，对眼和鼻有刺激作用，引起眼睑浮肿，鼻溃疡，浓度为10～40ppm时可引起支气管炎；为25～75ppm时，对下呼吸道和肺部有更大影响，可出现咳嗽，吐黄痰或痰中有血，以及气喘，严重者出现支气管炎、肺气肿、呼吸困难；达150～200ppm，会引起致命的肺纤维性病变。

发生NO_2中毒时，人体脉搏跳动速率增加，血压降低，心律不齐，严重者虚脱。NO_2在血液中发生水解，出现硝酸、亚硝酸和NO，与CO中毒相似，形成变性血红素血症。其对消化系统的影响为出现厌食、消化不良，胃酸增多、恶心、呕吐、腹痛等症状。

NO_2中毒在中枢神经系统上表现为头痛、眩晕、虚弱，运动神经失调、显错觉、失去知觉和惊厥。

在工厂车间NO_2极限阈值为5ppm(9mg/m³)。世界卫生组织认为居民区极值阈值为0.5ppm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

前苏联1971年颁布居民区大气中有害物质的最高容许浓度中规定，NO_2最大一次浓度和日平均浓度均规定不得大于0.085mg/m³,(即，不得大于0.05ppm)。日本大气环境质量标准中规定 NO_2 24小时平均值为0.04～0.06ppm。德国2至12个月平均值为0.05ppm。美国1984年公布的国家大气环境质量标准(NAAQS)中，第一级和第二级标准均规定 NO_2 浓度年算术平均值亦为0.05ppm。

中国国务院环境保护领导小组于1982年颁布的《大气环境质量标准》(GB3095—82)中规定NO_2浓度限值(mg/标准m³)为：

	一级标准	二级标准	三级标准
日平均	0.05(0.03ppm)	0.10(0.056ppm)	0.15 (0.083ppm)
任何一次	0.10(0.056ppm)	0.15(0.083ppm)	0.30(0.167ppm)

从上可见，中国二级标准中规定的 NO_2浓度限值相当于苏联、日本、德国和美国所定的大气环境质量标准。

（二）来源

N_2和O_2是大气的最主要组成成分，但在大气对流层条件下，不利N_2和O_2直接化合，只有在发生雷电时，有 NO_x形成。NO_x的背景值低，从表4-6可以看出，以ppm计，大气中 NO_2和 SO_2的浓度属同一量级，为$(0\sim3)\times10^{-3}$ppm；以 mg/m³计，则 SO_2高一量级，NO_2浓度为0～0.006mg/m³。

氮是生物界的生命元素，生物圈中有大量含氮有机化合物。它们经好氧微生物作用和燃烧可形成NO_x，成为大气中 NO_x 的主要自然来源。从表7-1可以看出，根据洛根 (Logan, J. A.)估算，大气中NO_x自然源排出量为 $(96\sim126)\times10^{-6}$t/a，占进入大气对流层中NO_x总量的47.06～53.85%。自然源中氨氧化、生物质燃烧和土壤排出均直接、间接与生物圈中含氮有机质有关。还有小

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

部分由大气中N_2转化而成。三者合计占自然源排出量的70.84～77.77%。此外，由于闪电形成的占27.08～20.63%，由平流层进入占2.08～1.58%。

表7-1 大气中NO_x主要自然源和人为源及其估计排放量(1983年)

（单位：10^6t/a，以NO_2计）

源	估计排放（斯特量德曼和谢特资料）	（估计排放量洛根资料）	占自然源、人为源排出量/(%)（洛根资料）	占总量/(%)
一、自然源			占自然源排出量	
1．闪电	10	26	27.08～20.63	
2．平流层注入	3	2	2.08～1.58	
3．氨氧化	3	3～33	3.13～26.19	
4．生物质燃烧（包括控制燃烧和未控制燃烧（如森林火灾））	16	39	40.63～30.95	
5．土壤排出	33	26	27.08～20.63	
合计	65	96～126	100～99.98	47.06～53.85
二、人为源			占人为源排出量	
1．矿物燃料燃烧		69	63.89	
2．生物质燃烧		39	36.11	
合计			100	
总计		204～234		52.94～46.15

目前世界各国关注的是在矿物燃料和生物质燃烧过程中产生的NO_x。它由空气中N_2和O_2在燃烧中转化而成。温度愈高，排出NO_x愈多，如图7-1所示。在局部地区大气中形成高浓度，引起大气环境污染。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

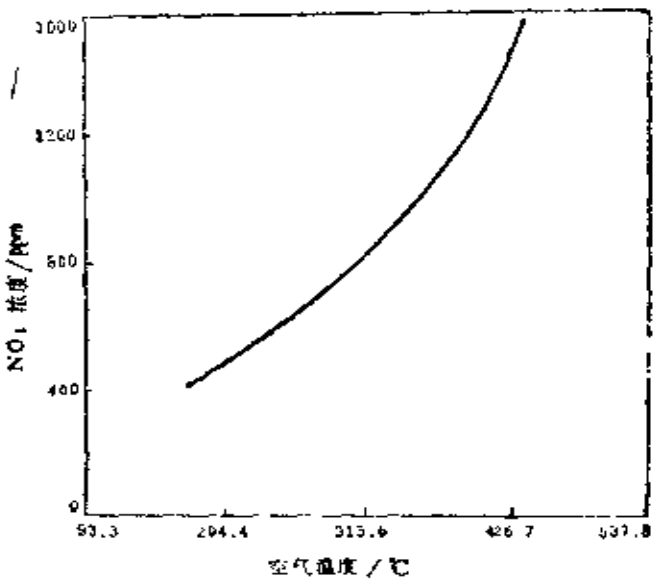


图7-1 NO_2排放量与空气温度之间的关系

据罗伯逊和罗宾斯1969年发表的资料，全世界城市人为排出NO_2量如表7-2所示。

据表7-2中所列数字，70年代全世界城市排出NO_x量，以NO_2算为52.9×10^6t。其中由烧煤排出的占50.85%，烧油及石油生产加工排出的占42.16%，天然气排出的占3.97%，其他占3.02%。在世界各国中，美国排出量最多，而且不断增高，如1966年NO_2排出量为10.7×10^6t，1968年上升为20.6×10^6t，即1968年比1966年增多23.35%。1968年美国占世界总排出量的38.94%。

NO_x人为源大体可分为三类：

1. 燃料燃烧

燃料在燃烧过程中，空气中N_2和O_2作用生成NO：

$$N_2+O_2\longrightarrow 2NO$$

这是大气中NO最重要的来源。例如汽油机和柴油机中的油类能充分燃烧和满负荷时，其排出的废气中会NO高达4 000ppm，用

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表7-2 全世界城市的 NO_2 排出量[a]

燃料和来源类型	燃料使用量	排出因数	NO_2排出量/$t \cdot a^{-1}$(%)
煤			26.9×10^6,(50.85%)
发电	1219×10^6t[b]	20磅/t[c]	12.2×10^6
工业的	1369×10^6t[b]	20磅/t[c]	13.7×10^6
家庭和商业的	404×10^6t[b]	5磅/t[c]	1.0×10^6
石油			22.3×10^6,(42.16%)
石油加工生产	11317×10^6bbl[b]	6t/10^5bbl[f]	0.7×10^6
汽油	379×10^6t[b]	0.113磅/加仑[e]	7.5×10^6
煤油	100×10^6t[b]	0.072磅/加仑[e]	1.3×10^6
燃料油	278×10^6t[b]	0.072磅/加仑[e]	3.6×10^6
残余油	507×10^6t[b]	0.104磅/加仑t	9.2×10^6
天然气			2.1×10^6,(3.97%)
发电	2.98×10^{12}ft^3[c]	390磅/10^6ft^3[e]	0.6×10^6
工业的	10.72×10^{12}ft^3[c]	214磅/10^6ft^3[e]	1.1×10^6
家庭和商业的	6.86×10^{12}ft^3[c]	116磅/10ft^3[e]	0.4×10^6
其他			1.6×10^6(3.02%)
焚烧	500×10^6t	2磅/t[d]	0.5×10^6
木材燃烧	466×10^6t[d]	1.5磅/t[d]	0.3×10^6
森林火灾	324×10^6t[b]	5磅/t[g]	0.8×10^6
总计		总计	52.9×10^6,(100%)

a.引自Robinson和Robcins(1969)。

b.1967年美国统计摘要。1bbl = 158.99dm^3。

c.数字是1.2×（根据1967年美国统计的）美国用量。1ft^3 = 2.8×10^{-2}m^3。

d.世界森林一览（联合国，1963）。

e.引自Mager（1965）。1 磅/加仑 = 99.776kg/m^3。

f.引自Elkin（1962）。

g.引自Gerstle和Kemnitz（1967）。

气体燃料燃烧的锅炉，排出的废气中，含NO达2 000ppm。烧煤的火力发电厂废气中NO含量为200～1 200ppm。其含量多少与炉膛中温度有很大关系，温度愈高，形成NO愈多（表7-3）。NO

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从炉膛中大量排出时，至烟囱或排出烟囱时，迅速转化为 NO_2。

表7-5 煤燃烧时温度与NO含量的关系

温度/(℃)	NO浓度/ppm
20	0.001
427	0.3
527	2.0
1 538	3 700.0
2 200	25 000.0

伍尔里奇（Woolrich, P. F.）于1961年提出煤燃烧排出的 NO_x 量(以 NO_2计)的经验公式：

$$NO_x \text{ 排出量} = \left(\frac{Q_N}{4.0\times10^8}\right)^{1.18} \times 0.454(kg/h)$$

式中：NO_x以NO_2计，Q_N为煤释放的热量，单位为J/h。

用油燃烧时，计算排出 NO_x量的经验公式为

$$NO_x \text{ 排出量} = \left(\frac{x}{112.5}\right)^{1.18} \times 0.454(kg/h)$$

式中：x为燃油量 (kg/h)。

以气燃烧时，计算 NO_x排出量的经验公式：

$$NO_x \text{ 排出量} = [5.8\times10^{-3}Q_g(C)]^{1.18}\times0.454(kg/h)$$

式中：Q_g为标准状态下进入气体的速率(m^3/min)，(C)为气体中碳的含量(%)。

2. 工业生产

硝酸、氮肥和有机合成工业以及棉和丝织品漂白，还有光刻、电镀等工业均有大量 NO_x放出。如硝酸工业排出 NO_x占废气量0.1%～0.69%（以体积计），平均为 0.37%。其中 1/3～1/2 为NO_2，其余为NO。生产 1t 硝酸，可排出25kgNO_x。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3. 交通运输

汽车和飞机等排出废气中，含有大量NO_x，尤以汽车最突出，成为城市大气中NO_x最主要来源。例如美国1968年资料，运输工具排出NO_x为8.1×10^6t/a，占美国NO_x总排放量39.32%，其中机动车为7.2×10^6t/a，占34.95%。

汽车排出NO_x量与汽车行驶速度有关，一般空挡和减速时，每辆车排出NO_x为5～50ppm，定速时为3 000ppm，加速时可达4 000～6 000ppm。由于城市中汽车多，排出的NO_x总量极为可观。例如美国洛杉矶有几百万辆汽车，每天排出NO_x达600t，相当于60个每天生产1 000t100%HNO_3的工厂的NO_x量。洛杉矶1969年机动车排出量为0.236×10^6t，占洛杉矶NO_x排出总量72.17%。

每架飞机排出的废气中，含NO_x为100～400ppm。

此外，抽烟亦排出多量的NO_x，可达4 000ppm。

（三）浓度

在城市大气中，NO1小时平均浓度可达1～2ppm，NO_2最大浓度约0.5ppm。NO_2自城市向乡村扩散，迅速衰减，接近背景值。由于受城市交通运输影响，NO_x早上和傍晚浓度较高。NO浓峰值出现比较早，几小时后，才出现NO_2峰值。NO_x也有季节变化，一般冬季燃料消耗增多，NO浓度比较大，夏季温度高，NO易转化为NO_2，NO_2浓度可能提高。NO和NO_x在大气中残留时间分别为4天和3天。

美国芝加哥、辛辛那提、费城、丹佛、圣·路易斯和华盛顿等城市1968年测定NO日最大浓度区间为0.13～0.37ppm，月最小值为0.01～0.04ppm，月最大值为0.05～0.11ppm，年平均值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

0.03～0.07ppm；NO_2日最大值为0.05～0.12ppm，月最小值为0.01～0.04ppm，月最大值为0.04～0.06ppm，年平均值为0.02～0.06ppm。此外，美国西部洛杉矶是NO_x含量很高的城市，根据1962～1964年的监测资料，日最大浓度范围为0.38～0.46ppm，每天最大浓度月平均值范围0.18～0.25ppm，日最大浓度年平均值范围为0.07～0.08ppm。从图7-2可见洛杉矶中心NO_x浓度更高，日最大浓度的月平均值自1957～1961年逐年在上升，1957年约0.3ppm，至1961年大于0.9ppm。

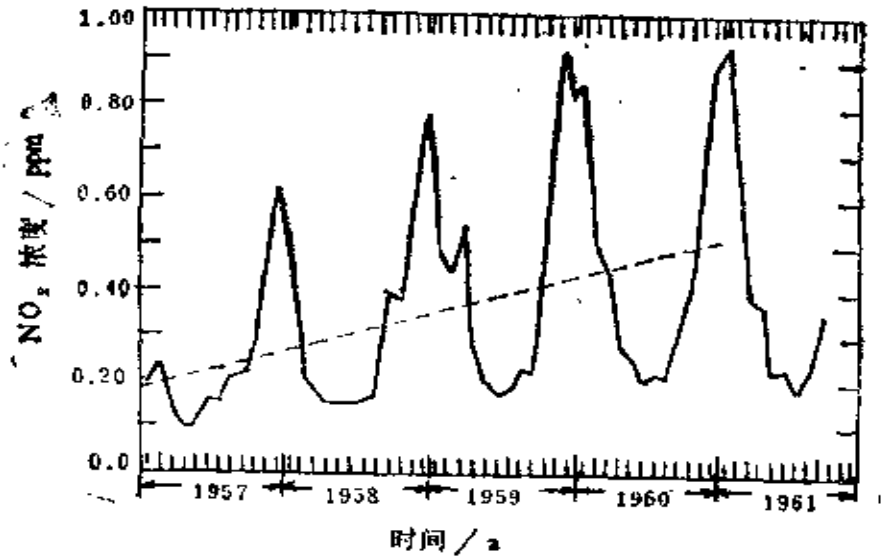


图7-2 洛杉矶市中心(1957～1961)NO_x日最大浓度的月平均值(EPA 1971)

中国城市大气中NO_x含量一般不高。据全国54个重点城市1981年的监测资料，其中28个北方城市NO_x年日平均浓度为0.06mg/m³(0.034ppm)，浓度范围为0.02～0.09mg/m³(0.011～0.05ppm)；南方26个城市平均浓度为0.04mg/m³(0.022ppm)，浓度范围为0.01～0.08mg/m³(0.006～0.045ppm)，均未超过中国大气环境质量二级标准，与美国60年代城市大气中NO_x浓度一

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

般水平相近。自中国实行对外开放以来，沿海地带城市经济迅速发展，交通频繁，汽车随之迅速增加，因此，城市大气中 NO_x浓度逐年不断上升，如广州市 NO_x年日平均值1982年 为 0.05mg/m³，1983 年 上 升 为 0.07mg/m³，1984 年 又 上 升 为 0.08mg/m³。据1985年350个样品分析结果，最大值为 0.55mg/m³(0.308ppm)，与二级标准比较，最大超标倍数为4.5倍，超标率 为 18.0%。再如深圳172个样品，最大值为0.22mg/m³(0.1232ppm)，最大超标倍数为1.2，超标率为4.1%，当然没有美国洛杉矶60年代那样严重，相当其50年代的浓度水平。

（四）转化

NO_x的转化是大气环境化学中一个重要向题。它关系到光 化学烟雾的形成和发展。NO转化为NO_2，NO_2在大气中发生多种作用，强氧化剂在大气对流层中是由 NO_2转化开始。

1. NO

(1) NO_2 形成

①与 O_2作用。NO是流动源和固定源排出的一种重要污染物。当从源排出时，由于浓度高，温度亦高，其迅速发生热氧化作用（非光化学作用），转变为NO_2：

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

反应速度随NO浓度平方增大而加速。当其浓度下降至大气背景值时，反应速率非常小。例如大气中 NO 的分压为13332.2Pa，即 NO 浓度约1.3×10^5ppm 时，近85%的 NO 在 15 s 内被氧化。如果NO浓度只有0.1ppm，要氧化其85%，需226天。此不纯是理论计算，一个没有控制的火力发电厂，排出的烟气中含 NO 可达几千ppm，在它没有被周围空气稀释前最初几秒钟，NO可以充分被大气中O_2氧化，其作用非常明显。例如NO浓度为 2 000ppm，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在30分钟内，其90%被氧化为NO_2。当然要有这样高浓度才可保持这样长的时间，事实上难以办到。不过在大气层结很稳定时，烟气不易扩散，由烟囱至一定距离NO可直接与O_2氧化为NO_2。

大气中NO由于浓度不高，一般与由光解作用产生的自由基和臭氧等作用，氧化为NO_2。

②与OH自由基作用。在大气中，NO转变为NO_2，也是在自由基OH首先促使有机质发生链的氧化反应中进行。即OH自由基进攻烷烃形成烷基自由基和水。烷基自由基与O_2结合形成过氧烷基自由基RO_2。RO_2与NO作用形成NO_2，即

$$RO_2 + NO \xrightarrow{a} RO + NO_2$$

$$\xrightarrow{b} RONO$$

上式两种进程以a占优势。反应速率常数为$7.1\times10^{-12}cm^3/mol\cdot s$。烷氧自由基RO与$O_2$作用，脱氢形成$HO_2$自由基和醛。$HO_2$与NO反应形成$NO_2$：

$$HO_2 + NO \longrightarrow OH + NO_2$$

其反应速率常数为$8.3\times10^{-12}cm^3/mol\cdot s$。

③与O_3作用。

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

其反应速率常数为$1.8\times10^{-14}cm^3/mol\cdot s$。

（2）亚硝酸形成

NO和NO_2与H_2O结合，可形成HNO_2：

$$NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_2$$

其反应速率常数为$\leqslant 4.4\times10^{-40}cm^6/(mol)^2\cdot s$。此反应常在早晨的城市污染大气中发生。据美国洛杉矶的研究，在日出前，温度为25℃，湿度为63%时，NO浓度为0.2ppm，NO_2为0.1ppm，HNO_2的平衡浓度为0.026ppm，约为NO_2浓度的1/4。在这样低的浓度下，HNO_2将会以0.10ppm/h的速率形成。如果NO为0.4ppm，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

NO_2 为 0.2ppm，亚硝酸形成速率会上升到 0.40ppm/h，其平衡浓度为0.05ppm。亚硝酸形成后，在阳光作用下，可形成 OH 自由基。即

$$HNO_2 + h\nu \longrightarrow NO + OH$$

2、NO_2

(1) 光解作用

NO_2 在可见光作用下，分解为 NO 和原子态氧。这是对流层中极重要的化学反应，由此引起系列反应，为光化学烟雾形成的开端。即

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow[\lambda \leqslant 4300\mu m]{} NO + O(^3P)$$

上式光解速率常数小于或等于$9 \times 10^{-3}s^{-1}$，其大小因纬度、季节和太阳天顶角等而异，NO_2 残留时间为2分钟。

(2) 硝酸形成

NO_2 转化为硝酸也是大气化学中一个重要反应。硝酸是酸雨形成的物质来源，NO_2 转化为 HNO_3 有两条途径：

① NO_2 与 OH 自由基反应。

$$NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3$$

上式双分子速率常数为 $1.1 \times 10^{-11}cm^3/mol \cdot s$。在城市污染大气中，OH 自由基峰值浓度可达$5 \times 10^6$ 个自由基/cm^3。这样可促使上述反应能顺利进行。NO_2 存留时间可为5小时。

② 黑暗反应。

夜晚 NNO_3 形成按下列系列反应：

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{a} NO_3 + O_2$$

$$\xrightarrow{b} NO + 2O_2$$

上式反应(a)在夜晚对流层中为主要反应，反应(b)居次要地位。反

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

应速率常数为$3.2\times10^{-17}cm^3/mol\cdot s$。当 O_3 浓度为0.08ppm时，上反应进行结果，NO_2 存留时间为4.4小时。

$$NO_2+NO_3+M\rightleftharpoons N_2O_5$$

上式正反应常数为 $1.3\times10^{-12}cm^3/mol\cdot s$。$N_2O_5$ 存留时间短，它与 H_2O 结合为硝酸：

$$N_2O_5+H_2O\longrightarrow 2HNO_3$$

上式反应速率常数为$1.3\times10^{-21}cm^3/mol\cdot s$。

(3) 有机氮形成

在光化学烟雾形成过程中，NO_2 参加有机氮形成。如

$$NO_2+RO_2+M\rightleftharpoons RO_2NO_2$$

$$NO_2+RO+M\xrightarrow{a}RONO_2$$

$$\xrightarrow{b}HONO+R_1R_2CO$$

其中 NO_2 和烷过氧自由基反应形成烷过氧硝酸酯 (RO_2NO_2)。它是热不稳定化合物，在大气中存在不到 1 秒钟又分解了。NO_2 与烷氧自由基反应，形成 $RONO_2$ 或 HONO 和 R_1R_2CO。此反应进行很慢。在中度至重度污染大气中，含烷氧自由基约为 1×10^4个/cm^3，反应速率常数为 $1.5\times10^{-11}cm^3/mol\cdot s$。$NO_2$ 保留时间可达77天。这些反应对对流层中 NO_2 浓度影响很小。

(4) 硝酸盐形成

在沿海地带，由于大气中含有 NaCl 气溶胶，NO_2会与NaCl发生下列反应：

$$2NO_2+NaCl\longrightarrow NaNO_3+NOCl$$

二、有机氮化合物

大气中重要的有机氮化合物计有过氧乙酰硝酸酯 (peroxyac-

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

etyl nitrate) 及其高级同系物、肼 (Hydrazines)、胺 (amine) 及其取代物。

（一）过氧乙酰硝酸酯(PAN)及其高级同系物

过氧乙酰硝酸酯的高级同系物系指过氧丙酰硝酸酯 (peroxypropionyl nitrate)(PPN)和过氧苯酰硝酸酯 (peroxybenzoyl nitrate)(PB_ZN)。

1. 基本性质和毒性

PAN、PPN 和 PB_2N 均为光化学烟雾中的产物。PAN 是1956年第一次在大气中发现；PPN 于1973年在英国一个空气样中测出；PB_2N 在60年代末也在大气中发现，它们均为强氧化剂。在大气中热不稳定的化合物，易分解出 NO_2，促使其参加其他大气化学反应，因此，有认为PAN 等是 NO_2 的“储藏库”。

当 PAN 等浓度近0.10ppm时对眼睛有强烈刺激，PB_ZN刺激性更大，它是最明显的催泪物，为PAN 的2倍，为甲醛的200倍。因此，在出现光化学烟雾的地区，普遍出现红眼病。

PAN 等对植物也有刺激作用，植物因此易于受害。许多植物受害后，叶片背面呈玻璃化或青铜色。表7-4列举PAN 等对斑豆和牵牛花的伤害浓度。

在世界各国大气环境质量标准中，对 PAN 等的容许浓度，尚没有专门规定，因而并入光化学氧化剂计算。

2. 来源

(1) PAN

PAN 是由乙酰自由基与 O_2 和 NO_2 反应而成：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表7-4　　PAN 等对预先消毒的斑豆和牵牛花的相对毒性

植物	熏蒸时间/h	PAN		PPN		PBN*		P异-BN**	
		浓度/ppb	伤害率/(%)	浓度/ppb	伤害率/(%)	浓度/ppb	伤害率/(%)	浓度/ppb	伤害率/(%)
斑豆	0.5	—	—	100	90	100	80	100	80
	1.0	140	55	24	7	30	59	—	—
	4.0	40	90	10	86	—	—	—	—
	8.0	20	40	5	100	—	—	—	—
牵牛花	0.5	—	—	50	7	100	90	25	18
	1.0	140	33	21	35	12	45	—	—

* PBN为过氧丁酰硝酸酯。

** P异-BN为过氧异丁酰硝酸酯。

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C} + O_2 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO$$

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO + NO_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OONO_2$$

(PAN)

$\overset{\overset{O}{\|}}{C}H_3C$ 乙酰自由基是形成 PAN的关键产物，它有各种来源：

① OH 自由基和 NO_3 引起乙醛氧化：

$$CH_3CHO + OH \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C} + H_2O$$

$$CH_3CHO + NO_3 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C} + HNO_3$$

② 双乙酰自由基光解为乙酰自由基：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}CCH_3 + h\nu \longrightarrow 2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}$$

③ 烯烃光氧化，首先形成乙醛，然后转化为乙酰自由基。例如2-丁烯被 OH 自由基氧化，形成乙醛。

④ 在对流层和平流层下部的乙烷氧化，也是形成 PAN 的重要来源。如

$$C_2H_6 + OH \longrightarrow C_2H_5 + H_2O$$
$$C_2H_5 + O_2 + M \longrightarrow C_2H_5O_2$$
$$C_2H_5O_2 + NO \longrightarrow C_2H_5O + NO_2$$
$$C_2H_5O + O_2 \longrightarrow CH_3CHO + HO_2$$

⑤ 乙基亚硝酸酯光解产物也可用于生成 PAN。

$$C_2H_5ONO + h\nu \longrightarrow C_2H_5O + NO$$
$$C_2H_5O + O_2 \longrightarrow CH_3CHO + HO_2$$
$$HO_2 + NO \longrightarrow OH + NO_2$$

(2) PPN

PPN 与 PAN 相似，经过系列反应而成：

$$C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C} + O_2 \longrightarrow C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO$$

$$C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO + NO_2 \rightleftharpoons C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}OONO_2$$

PPN

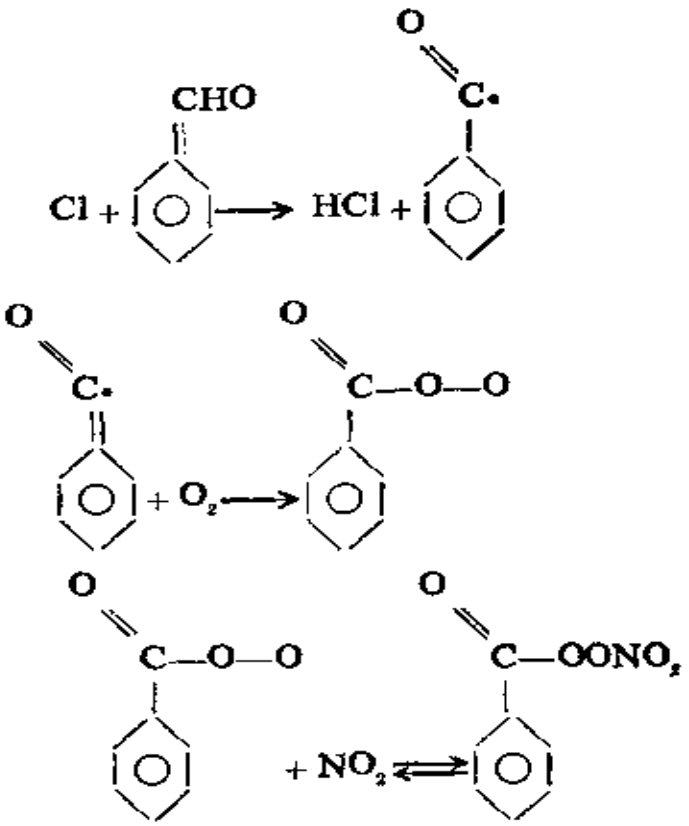
它的来源也与 PAN 相似。

(3) PB_2N

PB_2N 形成也与 PAN 相似。例如氯原子首先氧化苯醛为苯酰自由基，然后形成过氧苯酰自由基，最后与NO_2结合为PB_2N。即

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



3. 浓度

PAN 在大气中的浓度不高而分布很广。据80年代监测资料，在美国广大乡村，PAN 平均浓度为0.5～0.7ppb。太平洋上空气平均浓度为0.032ppb。在城市污染空气中可达 70ppb，一般为 5～35ppb。

据美国加里福尼亚河边 (Riverside)大气污染研究中心1966年6月至1967年6月测定的数据，将 PAN 月平均浓度变化绘在图7-3中，其浓度为0.002～0.010ppm，占氧化剂总浓度的2～6%。河边和洛杉矶一样，最高点出现在夏季，最低值在12月。

PPN 浓度一般比 PAN低一个量级。

PB_2N 浓度很低，据旧金山 70年代研究结果，其浓度上限为0.07ppb。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

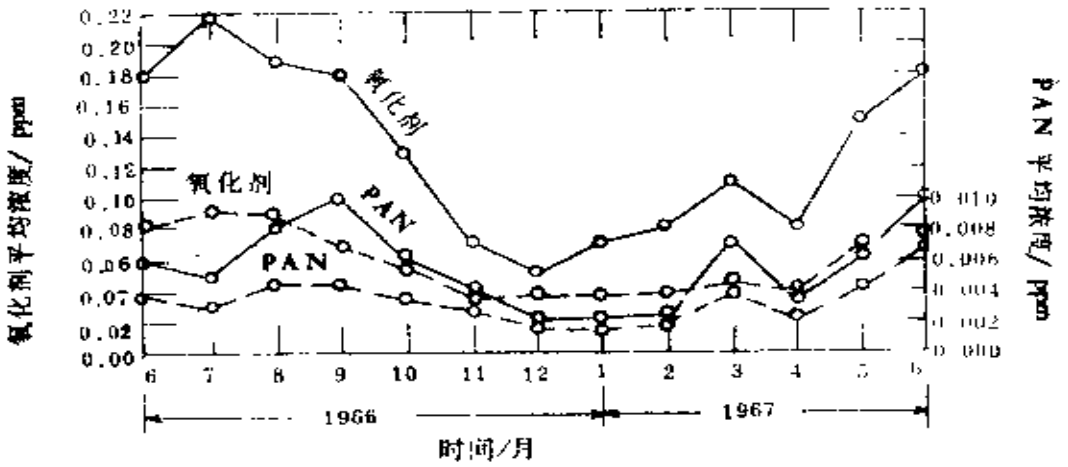


图7-3　1966.6～1967.6加里福尼亚州河边大气污染研究中心氧化剂和PAN浓度的月变化

o——o 为每天最大小时平均浓度的月平均值；o--o为1h 平均浓度的月平均值。氧化剂是24h 连续用碘性环形激波管（MAST）测定；PAN 用可调频发射综合测试仪从上午 6 时到下午 4 时或 5 时连续顺序测定。

4．转化

过氧乙酰自由基和 NO_2 反应形成 PAN的过程是可逆反应。PAN 易分解为过氧乙酰自由基和 NO_2：

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OONO_2 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OO + NO_2$$

PAN分解的速率常数 K，阿特金森 (Atkinson, R.)等于1984年提出以下式表示：

$$K \approx 1.95 \times 10^{16} e^{-13.545/T}/s$$

根据不同温度按上式计算结果列在表7-5中。1985年尼基 (Niki, H. P. D.)等在297K下测定 PAN 热分解速率常数为 $3.3 \times 10^{-4}/s$，与表7-5计算结果一致。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表7-5　　PAN在不同温度下热分解速率常数（K）及其残留时间（τ）

温度/(℃)	$K(/s^{-1})$	$\tau(=1/K)$
−30	1.2×10^{-8}	2.6a
−20	1.1×10^{-7}	105d
−10	8.4×10^{-7}	14d
0	5.6×10^{-6}	50h
10	3.2×10^{-5}	8.6h
20	1.6×10^{-4}	1.7h
30	7.6×10^{-4}	22min
40	3.2×10^{-3}	5min

当有 NO 时，PAN 分解出的过氧乙酰自由基会与 NO 发生下列反应：

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO + NO \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}O + NO_2$$

阿特金森等认为，PAN形成速率常数和上列反应的速率常数在1大气压和298K时，分别为4.7×10^{-12}和$7.1\times10^{-12}cm^3/mol\cdot s$。因此，只要浓度比$[NO]/[NO_2]\geqslant7$，过氧乙酰自由基将会有10%或小于10%重复与 NO_2 结合形成 PAN。

当$[NO_2]/[NO]$比值高或温度低，PAN分解过程受到抑制，因此，PAN 会聚集在大气中。反之，PAN 会迅速分解。$[NO_2]/[NO]$ 比值可用于预测大气中PAN 的状况。

上述过氧乙酰自由基与 NO 反应的结果，会继续产生系列反应：

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}O \longrightarrow CH_3 + CO_2$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$CH_4 + O_2 + M \longrightarrow CH_3O_2$$
$$CH_3O_2 + NO \longrightarrow CH_3O + NO_2$$
$$CH_3O + O_2 \longrightarrow HCHO + HO_2$$
$$HO_2 + NO \xrightarrow{\text{猝}} OH + NO_2$$
$$OH + NO + M \longrightarrow HONO$$
$$OH + NO_2 + M \longrightarrow HNO_3$$
$$OH + \text{有机质} \longrightarrow HCHO \cdot CH_3CHO$$

上述系列反应，形成如 HCHO 和 HONO 的光化学活跃化学种，它们在天亮时光解，加速光化学烟雾的形成。

通过室内烟雾试验，也肯定PAN起着光化学烟雾形成的“加速剂”作用。当加入的 PAN 浓度增大时，O_3 形成速率提高，丙烯衰减率加快。由于 NO_2 向城市下风向迁移，PAN 对 O_3 形成也起着促进作用。因为 PAN 分解，生成大量的 NO_2，有利于 O_3 的生成。

此外，PAN 在大气中本来没有，所以，它是由于长距离迁移引起光化学空气污染的良好指示剂。

（二）肼

肼又称联氨，它是火箭的燃料。

1. 基本理化性质和毒性

肼是油状液体，相对分子质量为32.05。它在空气中会发烟，无色，有氨味，嗅觉阈值为3～4ppm，温度为15℃时的密度为1.014。它是一种很弱的碱、强的还原剂，能溶于水、甲醇、乙醇、丙醇和异丁醇中，其本身是多种无机物的溶剂。肼中的氢易为烷基或芳基取代，形成多种衍生物，总称为肼类。

肼毒性很大，对眼睛有刺激作用，引起红血球出现溶血，以

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

及肺肿大，中枢神经系统受抑制，肝和肾受损害。具体症状为：结膜发炎、角膜坏死、出现湿疹、皮炎、呼吸道受刺激、昏迷、厌食、恶心、呕吐、震颤、贫血，在血浆中发现异烟酸肼。

在工厂车间内，肼的极限阈值为 1ppm（1.3mg/m³），大气环境极限阈值为0.1ppm。

2. 来源和转化

在化学合成、除草和杀虫剂、金属加工、制药、摄影和纺织等行业中均要用联氨。联氨类化合物排至空气中的量有限，没有引起人们的注意。自从联氨成为火箭的燃料后，大量逸散到空气中，近年已引起世界各国的注意，并对联氨在大气中发生的反应进行研究。

紫外线对联氨不起光解作用，其主要与 OH 和O_3发生反应。

(1)肼 与 OH 反应

OH 自由基与联氨和甲烷联氨反应：

$$H_2NNH_2 + OH \longrightarrow H_2N{-}NH + H_2O$$

$$CH_3NHNH_2 + OH \longrightarrow CH_3NH{-}NH + H_2O$$

它们的反应速率常数分别为 $(6.1\pm1.0)\times10^{-11}$ 和 $(6.5\pm1.3)\times10^{-11}cm^3/mol\cdot s$，其大小与温度无关。在 OH 浓度为$1\times10^6/cm^3$的空气中，$N_2H_4$ 和 CH_3NHNH_2 可存在 4 ～ 5 小时。

与1,1二甲基联氨反应可生成亚硝酸基联氨：

$$(CH_3)_2N{-}NH_2 + OH \longrightarrow (CH_3)_2N{-}NH + H_2O$$

$$(CH_3)_2N{-}NH + NO \longrightarrow (CH_3)_2N{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle NO}{N}}$$

与 OH 反应速率常数为$(5\pm2)\times10^{-11}cm^3/mol\cdot s$。

(2)肼 与 O_3 反应

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

联氨与 O_3 反应分下列几个步骤进行：

初反应

$$H_2NNH_2 + O_3 \longrightarrow H_2N\text{—}\dot{N}H + OH + O_2$$

上式反应速率常数为$1\times10^{-16}cm^3/mol\cdot s$。当空气中 O_3 浓度为0.1 ppm，联氨约在1小时内全部参加反应。

链反应

$$H_2N\text{—}\dot{N}H + O_2 \longrightarrow HN{=}NH + HO_2$$

$$HN{=}NH + O_3 \longrightarrow HN{=}\dot{N} + OH + O_2$$

$$H_2NNH_2 + OH \longrightarrow H_2N\text{—}\dot{N}H + H_2O$$

产物形成

$$HN\text{—}\dot{N} \longrightarrow H + N_2$$

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2$$

$$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

从上列反应可以看出，联氨经臭氧氧化结果，其中绝大部分氮以氮气排出，此对联氨来说起着净化作用。

（3）肼与 HNO_3 作用

在气相中，联氨、一甲基联氨和不对称的二甲基联氨与HNO_3迅速反应，形成联氨硝酸酯气溶胶，反应速率常数大于$10^{-15}cm^3/mol\cdot s$，当大气中 HNO_3 浓度为10ppb，反应时间小于1.1小时。

（三）胺类及其取代物

1．胺类

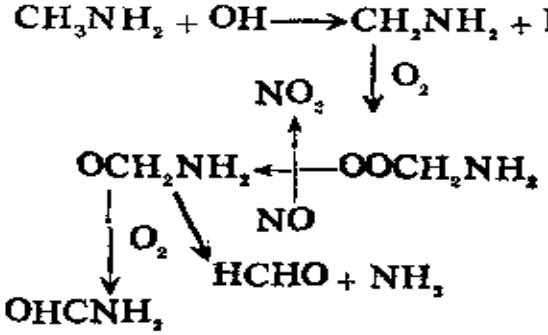
工业生产、废物焚烧和废水处理等过程均有胺类排出。它们有恶臭。例如二甲胺嗅觉阈值为$1.10mg/m^3$，三甲胺为1.00～9.60 mg/m^3，它们是有毒物质，其中亚硝胺和硝胺是潜在致癌物质。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

美国加里福尼亚州于1985年将二烷基亚硝胺列在第二类潜在有毒空气污染物中。美国工业卫生学会提出在每天工作 8 小时和每周工作 5 天条件下的有关胺类极限阈值：甲胺为 12mg/m³；乙胺为18mg/m³；二甲胺为18mg/m³；二乙胺为25mg/m³；三乙胺为100mg/m³，2,4,6-三硝基苯甲硝胺为1.50mg/m³。

胺类在大气中与其他化学种反应可形成挥发性的有毒有机化合物；它们也参加强氧化剂(O_3 和 PAN 等)形成过程；还参与气溶胶的形成。

烷基胺类只吸收小于2 500μm 波长的光，因此，在对流层中不发生光解作用，而与 OH 自由基迅速反应。如



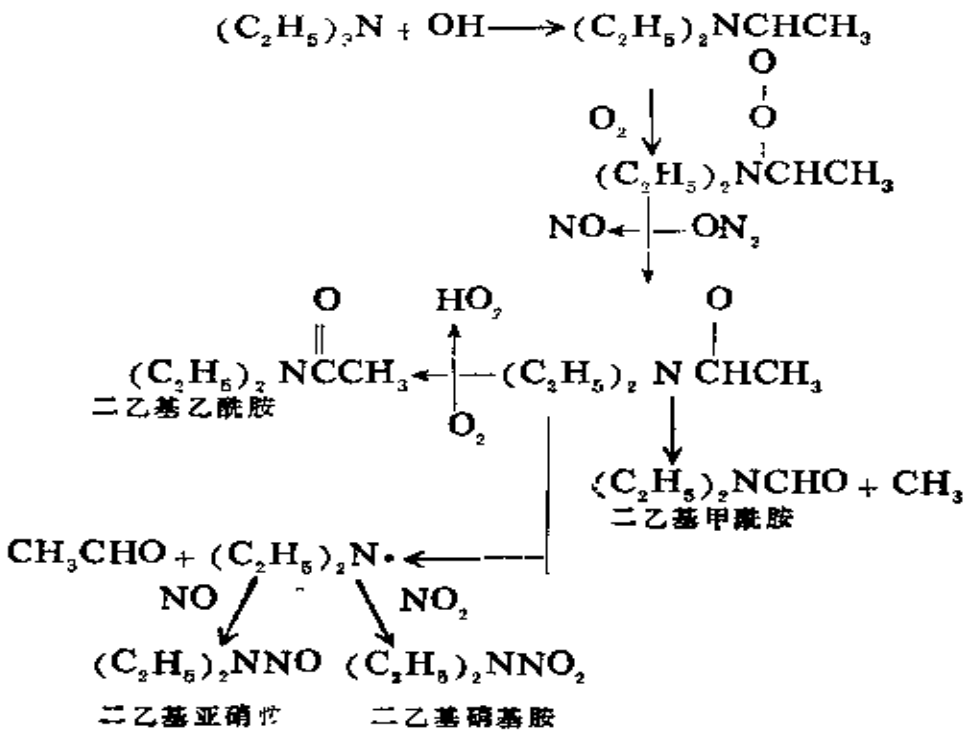
上式反应速率常数为$(2.20 \pm 0.22) \times 10^{-11}cm^3/mol \cdot s$，$CH_3NH_2$保留时间{$1/K[OH]$}为13小时，此时[OH]浓度为$1 \times 10^6/cm^3$。

$$(C_2H_5)_2NH + OH \longrightarrow (C_2H_5)_2N\cdot + H_2O$$

$$(C_2H_5)_2N\cdot + NO_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2NNO_2$$

由二乙胺形成$(C_2H_5)_2NNO_2$的物质的量为由三乙胺光氧化形成的4.5倍。三乙胺与 OH 反应如下：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



上述反应形成二乙基亚硝胺和二乙基甲酰胺已在城市和工业区大气中鉴定出；二甲基亚硝胺在大气中已有发现。

在夜晚，胺类迅速消失，二乙基亚硝胺形成。这是由于二乙胺和三乙胺与亚硝酸反应的结果：

$$R_2NH + HONO \rightleftharpoons R_2NNO + H_2O$$

2．胺类取代物

胺类取代物包括亚硝胺、硝胺和二乙基羟胺。它们可能是由空气中的胺类转化而成，也会由多种源直接进入空气中，如制革、火箭燃料，橡胶轮胎和胺类工业均有胺类取代物排出，香烟中和腌肉烹调的蒸气中均会有亚硝胺。

（1） *亚硝胺和硝胺*

亚硝胺在可见光中波长较短部分（2900～4000μm）（常称为化学射线）的紫外线作用（actinic UV）下容易光解，最后形成硝胺。如

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$(CH_3)_2NNO + h\nu \longrightarrow (CH_3)_2N + NO$$

二甲基亚硝胺　　$\lambda \geqslant 2900$ Å

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2$$

$$(CH_3)_2N + NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2NNO_2$$

二甲基硝胺

$$HONO + CH_3{-}N{=}CH_2$$

甲烷甲烯胺

其中　$(CH_3)_2N + O_2 \longrightarrow HO_2 + CH_3{-}N{=}CH_2$

$$CH_3{-}N{=}CH_2 + O_3 \longrightarrow CH_3NOO + HCHO$$

$$CH_3NOO \longrightarrow CH_3NO_2$$

在上列反应有过量 O_3 存在条件下，主要形成二甲基硝胺，大约占65%，CH_3NO_2 和 HCHO 约占35%。可见亚硝胺在对流层中，特别在污染大气中易于消失。据汤佐 (Tuazon,E.C.,1984) 等研究，二甲基亚硝胺在纬度34°春秋分时的半衰期只有 5 分钟，一般不会长于 1 小时。

(2) 二乙基羟基胺

70年代以来，有人建议把二乙基羟基胺(diethylhydroxylamine)(DEHA)、$(C_2H_5)_2NOH$ 喷射至空中，以控制光化学烟雾。它易与 OH 自由基和 O_3 反应：

① 与 OH 反应

$$OH + (C_2H_5)_2NOH \longrightarrow (C_2H_5)_2NO + H_2O$$

$$R + (C_2H_5)_2NOH \longrightarrow C_2H_5\overset{O}{\uparrow}N{=}CHCH_3 + RH$$

② 与 O_3 反应

$$O_3 + (C_2H_5)_2NOH \longrightarrow OH + O_2 + (C_2H_5)_2NO$$

$$O_3 + (C_2H_5)_2NO \longrightarrow OH + O_2 + C_2H_5\overset{O}{\uparrow}N{=}CHCH_3$$

利用 DEHA 抑制光化学空气污染尚存在很大问题。例如，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

加0.05～0.5ppm 的 DEHA 于污染空气中，会引起 O_3、PAN 和光扩散微粒（light-scattering particles）形成速率和高峰浓度的增大。只有加入很高浓度的 DEHA（2ppm）时，在太阳照射 6 小时内，对光化学烟雾才表现有抑制作用。此外，DEHA 有臭味，其嗅觉阈值为0.5ppm，因此在空气中加入2ppm 的 DEHA 是不现实的。

（四）有机氮和无机氮化合物之间的关系

从上列各种反应可见，有机氮和无机氮化合物在大气中相互转化。PAN 和 HNO_3 是大气中 NO 和 NO_2 氧化而成的氧化氮。气溶胶中的硝酸盐，称为微粒态硝酸盐。它们在大气中的分布和相对含量反映出大气环境状况。常用下列比值为指标：$NMHC/NO_x$，PAN/HNO_3，F_{n1}和 F_{n2}。其中

$$F_{n1}=\frac{HNO_3+PAN+\text{微粒态硝酸盐}}{NO+NO_2+HNO_3+PAN+\text{微粒态硝酸盐}}$$

$$F_{n2}=\frac{PAN+HNO_3}{NO+NO_2+PAN+HNO_3}$$

1. $NMHC/NO_x$

$NMHC/NO_x$ 为非甲烷碳氢化合物和氮氧化合物之比。它是光化学烟雾的重要指标，该比值大小关系到强氧化剂形成速率和生成量，在许多城市大气中 $NMHC/NO_x$ 比值为 5～10。

当 $NMHC/NO_x$ 比值增加时，PAN 对 HNO_3 的相对浓度增高，

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OO$$

因为非甲烷碳氢化合物增加，CH_3COO 自由基增多，有利用于 PAN 形成。即与 HNO_3 形成对 NO_2 争夺更为强烈，也反映出

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

NMHC/NO_x 和 PAN/HNO_3之间成线性相关。

在许多城市大气中，当NMHC/NO_x 比值为5～10时，PAN/HNO_3 为0.2～0.4，即 HNO_3 浓度为 PAN 的2.5～5倍。

2. PAN/HNO_3

PAN 和 HNO_3 分别是乙酰过氧自由基和羟基自由基与 NO_2 反应而成，它们的高峰浓度均在午后。在典型城市大气中，由于 OH 很活跃，NO_2 浓度比较高，HNO_3 易于形成。而 PAN 虽也形成，但易分解出 NO_2，促使 HNO_3 形成。因此，一般城市大气中，PAN/HNO_3 比值较小，为0.2～0.4。

在有烟雾期间，NO_x 的氧化产物30～80%是 PAN，生成的 PAN 常比 HNO_3 多60%，PAN/HNO_3 的比值较高。

PAN 和 HNO_3 在迁移过程中，HNO_3 易发生干沉降和湿沉降，同时与大气 NH_3 作用形成硝酸铵气溶胶，因此，在迁移过程中，HNO_3 含量不断下降。PAN/HNO_3 的比值有增高趋势。例如据美国洛杉矶下风向40km 的西科维纳（West Covina）1973年测定资料，在氮化合物总量中，NO 占23%，NO_2 占57%，HNO_3 占6%，PAN占13%，微粒NO_3^-占0.5%，PAN/HNO_3 为2.2。距城更远的郊区 HNO_3 浓度已在监测线之下。又如据距洛杉矶85km里的鲁比杜克斯（Rubidonx）1976年观测资料，NO 含量小于3%，78%为 NO_2，HNO_3 在检测线以下，PAN 占10%，微粒NO_3^-占12%。

3. F_{n_1} 和 F_{n_2}

在 F_{n_1} 式中，分母代表大气中氮化合物总量，分子表示氧化的氮化合物量。由于微粒态硝酸盐一般含量很小，如忽略不计，F_{n_1} 变为 F_{n_2}，统以 F_n 表示。根据美国西科维纳、圣·路易斯和新泽西（New Jersey）的监测资料计算，F_n（%）以午后14～16时最大，即为 HNO_3 和 PAN 形成最多的时期。又据美国洛杉矶

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

区80年代监测资料，在大气相对清洁时，F_n 值小，在有烟雾时期，F_n 值增大。如在洛杉矶下风向50km的克莱尔蒙特(Claremont)城，PAN 和 HNO_3 峰值比为0.3～0.8，1979年平均 NO 占 5%，NO_2 占 6%，HNO_3 占12%，PAN 占 6%，微粒态 NO_3^- 占 7%，24小时 PAN 和 HNO_3 平均浓度比值为0.2～0.5。在大气相对清洁时，F_n 为 2～8%，烟雾期上升至40%，即夏季高于冬季。在城区是 NO 和 NO_2 产生的源地，形成的 HNO_3 和 PAN 向下风向迁移，所以城区 F_n 值降低，下风向郊区增高。斯派塞(Spicer, C.W.)于80年代初对美国波士顿(Boston)烟云跟踪测定，经过 7 小时，烟云扩散到大西洋，F_n 值增大到70%，西科维纳城 5 周内 F_n 平均值为11%，费城下风向75km 的新泽西郊区的 F_n 值为22%。

根据斯派塞的烟雾室模拟试验，发现 F_n 是 $NMHC/NO_x$ 比值的函数。光照 3 小时以后，随着 $NMHC/NO_x$ 比值由 0 增至 20，F_n 值近乎线性上升。许多城市大气中 $NMHC/NO_x$ 比值为 5～10，F_n 值为25～50%。此与按城市大气中实测资料计算相一致。

三、光化学烟雾

氮的化合物转化是光化学烟雾形成中极重要的组成部分。光化学烟雾形成过程从 NO_2 光解开始，以形成 PAN 而告终。当然这个过程是极为复杂的，包括上百个反应，参加反应的成员，除 NO_x 外，还有 CO 和碳氢化合物等，形成的强氧化剂除 PAN、PPN、PBN 和 PB_2N 外，还有大量形成的 O_3 等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（一）毒害作用

光化学烟雾中的强氧化剂是很毒的污染物，对眼睛有明显刺激。当其浓度接近0.1ppm 时，眼睛开始感到有刺激，浓度愈高，刺激愈强。刺激眼睛是光化学烟雾的明显征象。其刺激大小反映光化学烟雾的强弱，也反映了光化学烟雾中各种污染物转化和氧化剂形成的速率。

从表7-6可以看出随着氧化剂浓度上升，有自觉症状的病人数量不断增多。当每天的氧化剂平均浓度超过 0.25ppm（0.5 mg/m³）时，气喘发病率显著增多。

表7-6　美国洛杉矶有自觉症状人数的日平均百分比与氧化剂浓度之间关系

（1961年12月～1964年5月）

氧化剂日小时最大浓度/ppm	天数/d	每天平均有自觉症状的人数所占的比例/(%)			
		头　痛	眼睛不适	咳　嗽	胸部不适
≤0.08	413	10.6	5.2	9.5	1.8
0.09	35	10.6	5.6	10.2	1.9
0.10～0.14	176	11.0	5.9	9.4	1.8
0.15～0.19	144	11.4	6.9	9.7	1.7
0.2～0.24	63	11.6	9.2	9.1	1.6
0.25～0.29	25	11.5	11.2	9.6	2.0
0.30～0.39	9	13.4	17.8	11.7	2.3
0.40～0.50	3	15.0	31.8	16.9	5.8
总平均		10.9	6.3	9.5	1.8

强氧化剂常以 O_3 为代表。O_3 是无色或淡蓝色气体，相对

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

分子质量为48.00。它有特殊气味，当含量为0.02～1.05mg/m³时，便可以嗅到，高浓度时气味类似氯气。它是一种有毒的危险刺激物。当浓度大于0.3ppm，严重刺激眼睛，引起鼻炎、咳嗽、支气管炎、肺炎、肺肿大、头痛、头晕、呼吸困难、厌食、恶心、呕吐和疲倦。工作场地 O_3 极限阈值为0.1ppm(0.2mg/m³)。

世界卫生组织(WHO)曾推荐 O_3 的大气环境质量标准，1小时平均浓度为0.1ppm。日本曾规定1小时平均浓度为0.06ppm。1984年美国政府公布的《国家大气环境质量标准》(NAAQS)中第一类空气质量规定 O_3 小时平均浓度为 0.12ppm，二类亦为0.12ppm。中国1982年公布的《大气环境质量标准》中 O_3 浓度限值：一级标准，1小时平均值为0.12mg/m³(0.06ppm)；二级标准为0.16mg/m³(0.08ppm)；三级标准为0.20mg/m³(0.1ppm)。

（二）形成过程

1944年美国洛杉矶首次发生光化学烟雾，造成大片蔬菜和作物受害。它与英国曾发生的硫酸烟雾迥然不同，一直到50年代初哈根-史密斯 (Haagen-Smith, A. J.)等才肯定为氧化型空气污染，认为这种污染是有机物和氮氧化物在阳光作用下形成臭氧等污染物所形成，即

$$NMOC + NO_x + h\nu \longrightarrow O_3 + \text{其他污染物}$$

60年代研究结果肯定形成光化学烟雾的污染物由汽车排出。70年代初认为羟基自由基在光化学烟雾形成中起着关键作用。光化学烟雾形成过程是相当复杂的，其中有机化合物的化学变化，不少过程尚未弄清楚，但根据多年监测资料和光化学烟雾实验，参加反应的主要污染物和反应后形成的二次污染物已基本明确。从图7-4和7-5可以看出，参加反应的污染物主要为二氧化氮、一氧化氮、一氧化碳和碳氢化合物，二次污染物为强氧化剂，计有 O_3、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PAN 和醛等。参加反应的污染物在城市中主要是由汽车排出，炼油工业和石油化学工业亦排出这些气体，因此，光化学烟雾在汽车多、阳光足、温度高、出现逆温时发生。如美国洛杉矶、日本东京和墨西哥的墨西哥城等均发生过光化学烟雾。石油冶炼和石油化学工业区在上述气象条件下，亦会出现光化学烟雾，如中国甘肃省兰州市西固区就曾出现过。

可以肯定在对流层可见光作用下引起的光化学烟雾，有下列几个过程：

1. NO_2光解

在对流层下部，特别近地面大气层，射入的阳光为可见光。

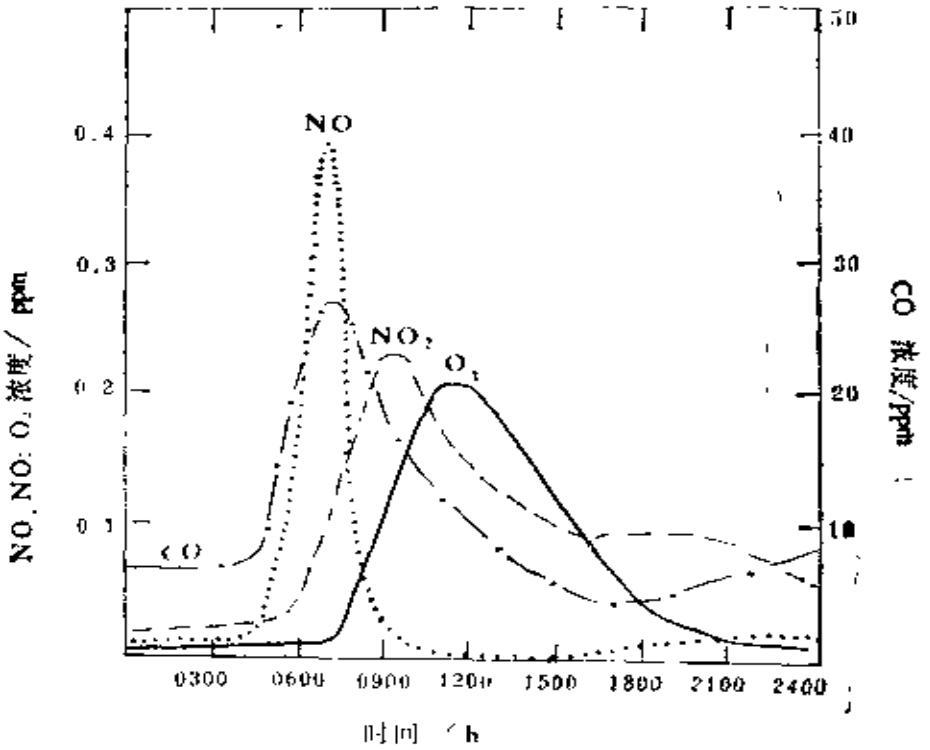


图7-4　1965年7月19日美国洛杉矶市几种污染物浓度1小时平均值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

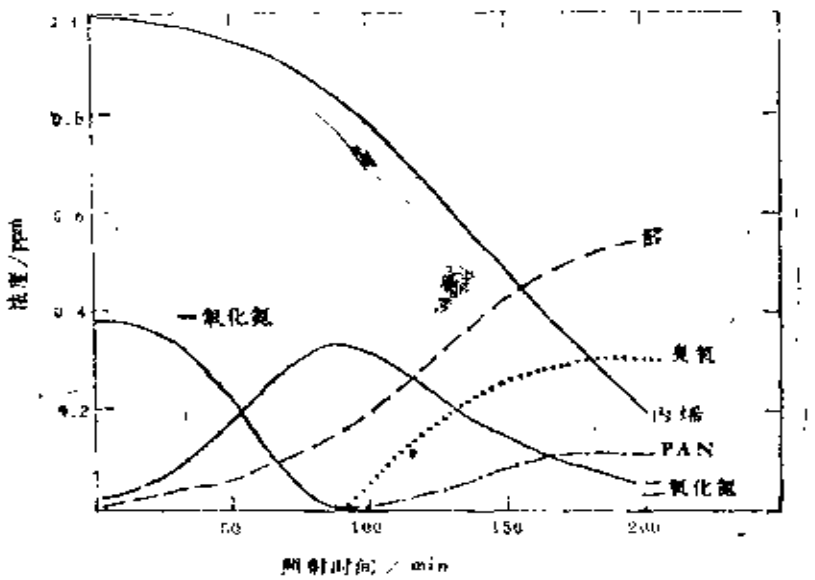


图7-5　大气中C_3H_6-NO混合物在紫外光照射期间内的浓度典型变化

在可见光作用下，NO_2是城市大气中最重要的光吸收分子。NO_2中O和NO之间键能为305.6364J/mol，相当波长4000Å附近光波所含的能量。在波长为4300Å和4300Å以下的光均可引起NO_2发生光解：

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} NO + O \tag{1}$$

$$O + O_2 + M \xrightarrow{k_2} O_3 \tag{2}$$

$$O_3 + NO \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2 \tag{3}$$

上列反应如果没有其他化学种参加，会趋于稳态平衡，参加反应物质的浓度会趋于常数。在此状态下，〔O_3〕浓度为

$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

上式称为光稳定稳态关系(Photostationary state relation)。即表示每产生1 mol的O_3，需消耗1 mol的NO_2；同样每产生1 mol的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

NO_2，需消耗 1 mol 的O_3。其结果不会有 O_3累积。否则，必有其他化学种参加，使 O_3不消耗，光化学烟雾形成才有可能。

2．CO 参与作用，NO转化为 NO_2

CO 是对流层、特别城市大气中主要组分之一。清洁大气中 CO 含量为0.12ppm（0.0137mg/m³），城市污染大气中为 1～10ppm（1.1452～11.452mg/m³）。由于 CO 浓度相当高，很易置于光化学作用下。它在光化学烟雾形成中，间接起着保护 O_3的作用，即引起下列系列反应：

$$OH + CO \xrightarrow{k_4} CO_2 + H \qquad (4)$$

$$H + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 \qquad (5)$$

$$HO_2 + NO \xrightarrow{k_6} OH + NO_2 \qquad (6)$$

从上反应可以看出，使 NO 转为 NO_2，不需消耗 O_3。这样使臭氧形成和累积能继续进行，为光化学烟雾形成开辟了通道。

CO 与 OH 自由基相互作用，引起 OH 自由基消失（反应 4），NO 与HO_2自由基相互作用，又以同等速率形成 OH 自由基（反应 6）。按此，可得

$$k_4[CO][OH] = k_6[HO_2][NO]$$

在污染大气中，如 CO 浓度为 10ppm，NO 浓度为 0.1ppm，在 1.01325×10^5Pa 和 25℃时，k_4为$(2.2 \sim 2.5) \times 10^{-13}$cm³/mol·s，$k_6$为$8.1 \times 10^{-12}$cm³/mol·s，则

$$[HO_2]/[OH] = 2.72 \sim 3.09$$

可见在 CO 参加系列反应中，$[HO_2]$形成速率比[OH]消失速率高，即可加速 NO 氧化速率，亦即提高 NO_2形成速率。NO_2浓度增高，标志着促使 O_3不断形成。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3. 有机物的氧化

含有 NO_2、NO、CO、H_2O 的空气系统经过辐射能形成 O_3。有机物加入该系统以后，会加速光氧化过程，使反应趋于复杂化。在反应过程中形成多种自由基，其中 OH 自由基特别重要，它成为光化学烟雾中的有机部分反应的“引发剂”。反应终结形成强的有机氧化剂如 PAN 等。

(1) 碳氢化合物

炼油排气和汽车尾气中含有大量碳氢化合物。它们在污染的大气中发生光化学作用，对光化学烟雾形成起着重要作用。

使用含铅汽油的汽车排出的废气中，一般烷烃占38.34%，烯烃类占36.30%，芳香烃占13.34%，含氧有机化合物占1.41%，乙炔占10.61%。不含铅高烯烃燃料油燃烧排出的废气中，芳香烃增多，即烷烃占35.92%，烯烃占31.0%，芳香烃占21.06%，含氧有机化合物占1.86%，乙炔占10.13%。

美国洛杉矶盆地1967年大气有机质组成，据测定为烷烃占53%，烯烃占16%，烷基苯占20%，乙炔占11%。

各类碳氢化合物在光氧化过程中的光氧化状况，50年代以来以“反应性”来衡量，即以各类碳氢化合物在光氧化中消耗的速率或以 NO_2 形成速率而定。以 i-C_4H_8 反应性定为 1，用此为基准来确定其他化合物的反应性，当然这是相对反应性，反应性值大小和化合物的结构有关。链反应性最小，除异辛烷外，它们的相对反应性小于0.1。异辛烷按其消耗速率计，相对反应性为0.3；以 NO_2 形成速率计，为0.15。芳香烃相对反应性变化较大，以 NO_2 形成速率计，苯为0.15，邻-二甲苯为0.4，对-二甲苯亦为0.4，间-二甲苯为0.9～1.0，β-甲基苯乙烯为2.94。烯烃相对反应性变化也大，乙烯为0.4～0.54，丙烯为1.0，顺-2-戊烯为1.54，反-2-丁烯为2～3.4，2-甲基-2-丁烯为5.4，环戊烯为6.6。乙炔为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

0.1。醛类以苯甲醛最小为0.15，邻-甲苯甲醛最大为6.06，一般为1～2。

在光化学过程中，形成的原子氧 $O(^3P)$、羟基自由基和O_3参加碳氢化合物氧化过程，它们之间的反应在第五章中已有介绍，这里不再复述。其中羟基自由基与烯烃作用是光化学烟雾中重要反应。例如 OH 自由基和乙烯进行系列反应后，产生两个醛和一个过氧羟基。醛是光化学烟雾中形成的强氧化剂中一员，过氧羟基在光化学中继续起着链反应。

$O(^3P)$与碳氢化合物作用生成多种自由基，如羟基、烷基、酰基自由基等，促使光化学烟雾形成过程的系列反应不断进行。

O_3是光化学烟雾中的重要产物。它形成后又在大气光化学过程中起着系列作用。它的氧化作用虽不如 $O(^3P)$和 OH 强，但与烯烃反应相当迅迅，形成醛、酮和酸。特别是它引起克里格反应，形成过氧酰基自由基，最后与 NO_2结合，产生 PAN，常认为是光化学烟雾的终结反应。

(2) 含氧碳氢化合物

简单碳氢化合物在汽油燃烧后，会形成醛和酮随汽车尾气排出，其含量占尾气碳氢化合物总量的1.5%。污染大气中50%醛来自汽车尾气。在清洁空气中，甲醛含量约为0.0004ppm。城市污染空气中可达0.02～0.05ppm。美国洛杉矶严重污染区为0.1ppm，最高达2ppm。

醛和酮在光化学烟雾终结反应中起着重要作用。它们在污染大气中易与 OH 反应，形成酰基自由基，进一步形成过氧酰基自由基，最后与 NO_2结合形成 PAN 等。

（三）氧化剂浓度的时空变化

光化学烟雾中强氧化剂包括 O_3和 PAN 等。根据80年代初监

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

测资料，清洁大气中O_3浓度为0.02～0.08ppm，城市污染空气中为0.1～0.5ppm，PAN在污染空气中为0.005～0.035ppm。美国对流层大气环境不同质量地区的各种强氧化剂含量列在表7-6中。

表7-6　美国对流层大气环境不同质量地区的强氧化剂浓度

（每小时平均值，单位：ppm）

强氧化剂	旷　野	农　村	中度污染区	重污染区
O_3	≤0.05	0.02～0.08	0.1～0.2	0.2～0.5
PAN	$\leqslant 5\times10^{-5}$	0.002	0.002～0.02	0.02～0.07
HCHO	≤0.0005～0.002	0.002～0.01	0.01～0.02	0.02～0.075

强氧化剂是光化学作用形成的第二次污染物。它们的浓度大小除与参加反应的污染物浓度有密切关系外，深受光照时间和气象条件的约制。一天中，一般在下午2时以后，强氧化剂出现最高浓度，如图7-4所示。在一年中，以夏季浓度最高。

（四）光化学烟雾模式

通常各种大气扩散模式均将扩散化合物作为惰性物质看待，只模拟其迁移扩散过程，即物理过程。光化学烟雾模式需模拟参加光化学烟雾的各种化合物形成强氧化剂的化学过程，亦需模拟强氧化剂的迁移扩散过程。模拟其迁移扩散过程，现已有的各种扩散模式可以应用（作者在中山大学出版社1987年出版的《大气环境学》中有详细介绍），而本书只介绍光化学过程模式。

1．化学计量模式

日本东京大学近藤次郎于1975年曾发表关于东京城区大气光

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

化学空气污染的数学模式的研究成果。他采用化学计量法建立强氧化剂形成模式。

他选用光化学烟雾形成中12个主要反应式：

反应式	反应速率常数/($ppm^{-2}\cdot min^{-1}$)
$NO_2 + h\nu \xrightarrow{1} NO + O$	k_1随光强弱而变化。
$O + O_2 + M \xrightarrow{2} O_3 + M$	$k_2 = 2.2 \times 10^{-6}$
$O_3 + NO \xrightarrow{3} NO_2 + O_2$	$k_3 = 2.7 \times 10$
$O + HC \xrightarrow{4} RO_2 + OH + HCHO$	$k_4 = 5.1 \times 10^3$
$O_3 + HC \xrightarrow{5} RO_2 + OH + HCHO$	$k_5 = 1.2 \times 10^{-2}$
$OH + HC \xrightarrow{6} RO_2$	$k_6 = 2.5 \times 10^4$
$HO_2 + NO \xrightarrow{7} OH + NO_2$	$k_7 = 3.0 \times 10^2$
$RO_2 + NO \xrightarrow{8} HO_2 + R'CHO + NO_2$	$k_8 = 3.0 \times 10^2$
$OH + NO \xrightarrow{9} HONO$	$k_9 = 3.0 \times 10^3$
$OH + NO_2 \xrightarrow{10} HONO_2$	$k_{10} = 5.0 \times 10^3$
$HO_2 + NO_2 \xrightarrow{11} HONO + O_2$	$k_{11} = 3.0 \times 10^0$
$RO_2 + NO_2 \xrightarrow{12} PAN$ 等	$k_{12} = 1.0 \times 10$

各物质反应速率按下列各式求出：

$$d[NO]/dt = k_1[NO_2] - k_3[NO][O_3] - k_7[HO_2][NO] - k_8[RO_2][NO] - k_9[OH][NO] \quad (7-1)$$

$$d[NO_2]/dt = -k_1[NO_2] + k_3[NO][O_3] + k_7[HO_2][NO] + k_8[RO_2][NO] - k_{10}[OH][NO_2] - k_{11}[HO_2][NO_2] - k_{12}[RO_2][NO_2] \quad (7-2)$$

$$d[O_3]/dt = k_2[O_2][M][O] - k_3[NO][O_3]$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$-k_6[HC][O_3] \quad (7-3)$$

$$d[HC]/dt = k_4[O][HC] - k_5[O_3][HC] - k_6[OH][HC] \quad (7-4)$$

$$d[PAN]/dt = k_{12}[RO_2][NO_2] \quad (7-5)$$

$$d[O]/dt = k_1[NO_2] - k_2[O_2][M][O] - k_4[O][HC] \quad (7-6)$$

$$d[OH]/dt = k_4[O][HC] + k_5[O_3][HC] - k_6[OH][HC] + k_7[HO_2][NO] - k_9[OH][NO] - k_{10}[OH][NO_2] \quad (7-7)$$

$$d[HO_2]/dt = -k_7[HO_2][NO] + k_8[RO_2][NO] - k_{11}[HO_2][NO_2] \quad (7-8)$$

$$d[RO_2]/dt = k_4[O][HC] + k_5[O_3][HC] + k_6[OH][HC] - k_8[RO_2][NO] - k_{12}[RO_2][NO_2] \quad (7-9)$$

上列各式为非线性联立微分方程，不能求解析解，只能求数值解，或近似解析解。假定反应处于稳定状态，即中间产物浓度居于动态平衡，则

$$d[O]/dt = d[OH]/dt = d[HO_2]/dt = d[RO_2]/dt = 0$$

即式(7-6)(7-7)(7-8)和(7-9)等于0。

这四个方程为联立代数方程，以此可求出主要中间产物的浓度：

$$[O] = k_1[NO_2]/\{k_2[O_2][M] + k_4[HC]\} \quad (7-10)$$

$$[OH] = P/S \quad (7-11)$$

$$[HO_2] = \{(k_6[HC] + k_9[NO] + k_{10}[OH][NO_2] - k_7[O][HC] - k_5[O_3][HC]\}/k_7[NO] \quad (7-12)$$

$$[RO_2] = \{(k_7[NO] + k_{11}[NO_2])[HO_2]\}/k_8[NO] \quad (7-13)$$

式中：P 和 S 分别为：

$$P = \{k_8[NO] + k_{12}[NO_2]\}\{k_7[NO] + k_{11}[NO_2]\}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\times \{k_8[HC]+k_9[NO]+k_{10}[NO_2]\} - k_6k_7k_8[HC][NO]^2$$

$$S = \{k_4[O][HC] + k_5[O_3][HC]\}\{k_8[NO] + k_{12}[NO_2]\}$$
$$\times \{k_7[NO] + k_{11}[NO_2]\} + k_7k_8[NO_2]^2\}$$

在瞬时，假定中间产物处于稳定状态是可以的，长时间考虑，当然在变化，按上列各式求出的浓度需加以修正。

假定中间产物浓度不变，式(7-1)(7-2)(7-3)(7-4)和(7-5)则线性化，只有其中$[O_3][HC]$为非线性。不过在大气条件下，可假定：

$$d[O_3]/dt = 0$$

这样，

$$[O_3] = k_2[O_2][M][O]/\{k_3[NO] + k_5[HC]\}$$

(7-1)(7-2)(7-4)和(7-5)四个方程线性化后，可联立求解：

$$d[NO]/dt = b_1[NO] + b_2[NO_2]$$

$$d[NO_2]/dt = b_3[NO] + b_4[NO_2]$$

$$d[HC]/dt = b_5[HC]$$

$$d[PAN]/dt = k_{12}[RO_2][NO_2]$$

式中

$$b_1 = -\{k_3[O_3] + k_7[HO_2] + k_8[RO_2] + k_9[OH]\}$$

$$b_2 = k_1$$

$$b_3 = k_3[O_3] + k_7[HO_2] + k_8[RO_2]$$

$$b_4 = -\{k_1 + k_{10}[OH] + k_{11}[HO_2] + k_2[RO_2]\}$$

$$b_5 = -\{k_4[O] + k_5[O_3] + k_6[OH]\}$$

如初始浓度$[NO]_0 = c_1$，$[NO_2]_0 = c_2$，$[HC]_0 = c_4$，$[PAN]_0 = c_5$，那么：

$$\lambda_1 = \frac{(b_1 + b_4 + \sqrt{(b_1 + b_4)^2 - 4(b_1b_4 - b_2b_3)}}{2}$$

$$\lambda_2 = (b_1 + b_4) - \lambda_1$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$A_1 = \frac{\lambda_2 c_1 - b_1 c_1 - b_2 c_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \qquad B_1 = c_1 - A_1$$

$$A_2 = \frac{\lambda_2 c_2 - b_{31} c - b_4 c_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \qquad B_2 = c_2 - A_2$$

则：

$$[NO] = A_1 \exp(\lambda_1 t) + B_1 \exp(\lambda_2 t) \tag{7-14}$$

$$[NO_2] = A_2 \exp(\lambda_1 t) + B_2 \exp(\lambda_2 t) \tag{7-15}$$

$$[O_3] = k_2[O_2][M][O]/\{k_3[NO] + k_3[HC]\} \tag{7-16}$$

$$[HC] = c_6 \exp(b_5 t) \tag{7-17}$$

$$[PAN] = \frac{k_{12}[RO_2]A_2}{\lambda_1}\{\exp(\lambda_1 t) - 1\} + \frac{k_{12}[RO_2]B_2}{\lambda_2}\{\exp(\lambda_2 t) - 1\} + c_5 \tag{7-18}$$

按上列各式可求出不同时间的光化学产物浓度。

中山大学米屹于1984年曾用上述方法研究过广东省深圳市光化学过程形成O_3的化学模拟。

2．反应阶段计算模式

光化学烟雾经过系列复杂反应而成。在70年代美国环境科学研究者将其分为4个阶段：起始反应、分支反应（branchins reaction）、链增长反应（propagation reaction）和终止反应。可归纳为两大过程进行模拟：

（1）反应过程

反应过程包括起始反应、分支反应和链增长反应。

NO_2光解生成$O(^3P)$是光化学烟雾形成的起始反应。它引起氧化反应，生成了O_3，但是单有这个反应，不足引发光化学烟雾形成过程中产生的系列反应。由于CO特别是低碳烯烃的参加，促使OH、HO_2等自由基和醛生成，引发了分支反应和链增长反应。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

分支反应中使自由基净值增多，光化学作用趋于激化而复杂。经过复杂反应后，自由基形成量和消失量趋于稳态，自由基仍在变化，中间产物不断形成，形成的有机化合物表现为链的增长，称为链增长过程。

上述主要反应式及其光量子吸收有效速率系数 J（单位：s^{-1}）或反应速率常数 k（单位：$cm^3/mol \cdot s$）列在表7-7中。

一般认为如已知大气中NO、NO_2、O_3、C_2H_4和CH_2O初始浓度和当时气象条件，按化学计量学原理，根据表7-7所列的反应式，可以首先计算出$[O(^3P)]$、[HO]、$[HO_2]$和$[NO_3]$的浓度，再求出参加光化学反应各种污染物质的反应速度，这样便可以预测光化学烟雾能否发展，发展速率如何。

① $[O(^3P)]$、[HO]、$[HO_2]$和$[NO_3]$计算式

$$[O(^3P)] = \frac{I_1\{NO_2\} + I_2\{O_3\}}{k_5[O][M] + k_3[C_2H_4] + k_4[CH_2O]} \quad (7\text{-}19)$$

式中：I, k 的下标数字为表7-7中反应式编号，I 为光吸收速率，等于光量子吸收有效速率系数 J 与微粒浓度（或摩尔浓度）的乘积，单位为微粒数/$cm^3 \cdot s$（或分子数/$cm^3 \cdot s$）；J 为光量子通量 $[I_0(\lambda)]$（光量子/$cm^2 \cdot s$）与吸收系数 ε（cm^2/微粒数，或 cm^2/分子数）的乘积，单位为s^{-1}；k为反应速率常数。

$$[HO] = \frac{k_{15}[HO_2][NO] + I_{18}\{HONO\} + k_4[O(^3P)][CH_2O]}{k_{17}[NO] + k_{14}[NO_2] + k_{12}[CH_2O]} \quad (7\text{-}20)$$

$$[HO_2] = \{2I_{11b}[CH_2O] + 2k_3[C_2H_4] + k_4[CH_2O] \times [O(^3P)] + k_{12}[OH][CH_2O]\}/\{k_{15}[NO] + k_{16}[NO_2]\}$$

$$[NO_3] = \frac{k_7[NO_2][O_3]}{k_8[NO] + k_9[NO_2]} \quad (7\text{-}22)$$

② 污染物质的反应速率（R）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表7-7　光化学烟雾形成过程发生的起始、分支和链增长反应中主要反应式及其速率系数（温度：300K）

反应式	反应式编号	$J/(s^{-1})$或$k/(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$
$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P)$	1	8.0×10^{-3}
$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O(^3P)$	2	3.8×10^{-4}
$O(^3P) + C_2H_4 \longrightarrow HCO + CH_3$	3	8.4×10^{-13}
$O(^3P) + CH_2O \longrightarrow HO + HCO$	4	1.6×10^{-13}
$O(^3P) + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	5	5.9×10^{-24}
$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	6	1.7×10^{-14}
$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$	7	3.1×10^{-17}
$NO + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$	8	8.7×10^{-12}
$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5$	9	3.8×10^{-12}
$O_3 + C_2H_4 \longrightarrow CH_2O + CH_2O_2$	10	2.7×10^{-18}
$CH_2O + h\nu \longrightarrow H_2 + CO$	11_a	1.9×10^{-5}
$\longrightarrow H + HCO$	11_b	7.8×10^{-5}
$HO + CH_2O \longrightarrow H_2O + HCO$	12	1.5×10^{-11}
$HO + C_2H_4 \longrightarrow H_2O + C_2H_3$	13_a	3.3×10^{-12}
$\longrightarrow HOC_2H_4$	13_b	1.7×10^{-13}
$HO + NO_2 \longrightarrow HONO_2$	14	8.0×10^{-12}
$HO_2 + NO \longrightarrow HO + NO_2$	15	9.7×10^{-13}
$HO_2 + NO_2 \longrightarrow O_2 + HONO$	16	1.8×10^{-13}
$HO + NO \longrightarrow HONO$	17	8.0×10^{-12}
$HONO + h\nu \longrightarrow HO + NO$	18	6.4×10^{-4}
$HO + HONO \longrightarrow H_2O + NO_2$	19	6.8×10^{-12}
$HO_2 + O_3 \longrightarrow HO + 2O_2$	20	1.5×10^{-15}
$HO + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	21	5.6×10^{-14}
$2HO \longrightarrow H_2O + O(^3P)$	22	1.6×10^{-12}
$HO_2 + HO \longrightarrow H_2O + O_2$	23	6.0×10^{-11}
$2HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	24	3.3×10^{-12}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$-d[C_2H_4]/dt = R_{13} + R_3 + R_{10} \quad (7\text{-}23)$$

$$-d[NO]/dt = R_6 + R_{15} + R_{13a} + 2R_{13b} + R_{17} + R_9 + R_8 - I_1\{NO_2\} - I_{18}\{HONO\} \quad (7\text{-}24)$$

$$d[CH_2O]/dt = R_{13a} + 2R_{13b} + R_8 + R_{10} - I_{13}\{CH_2O\} - R_4 - R_{12} \quad (7\text{-}25)$$

$$d[NO_2]/dt = R_6 + R_{15} + R_{13a} + 2R_{13b} + R_3 + 2R_8 - I_1\{NO_2\} - R_{16} - R_{14} - R_7 - R_8 \quad (7\text{-}26)$$

$$d[O_3]/dt = R_5 - R_6 - I_2\{O_3\} - R_7 - R_{10} \quad (7\text{-}27)$$

$$d[CO]/dt = R_{13a} + I_{11}\{CH_2O\} + R_3 + R_4 + R_{10} + R_{12} \quad (7\text{-}28)$$

$$d[HONO_2]/dt = R_{14} \quad (7\text{-}29)$$

$$d[N_2O_5]/dt = R_8 \quad (7\text{-}30)$$

$$d[H_2O]/dt = R_{13a} + R_{10} + R_{12} \quad (7\text{-}31)$$

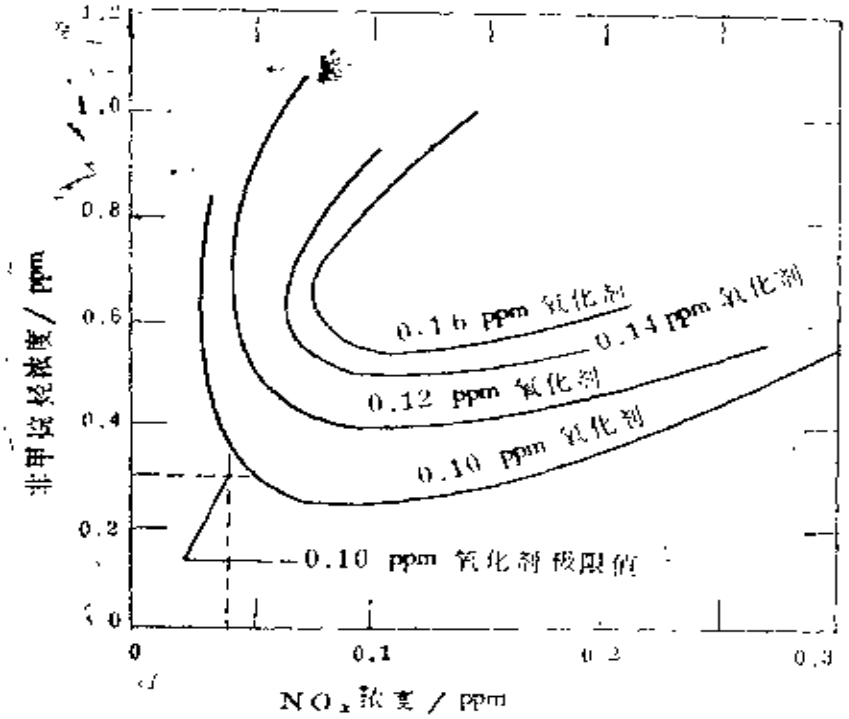


图7-6　1966～1968年的6～8月，在费城、华盛顿、丹威尔三地选择每天1小时最大氧化剂浓度平均值的上限近似等值线，它是上午6～9时非甲烷烃和氮氧化合物浓度的函数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$d[H_2]/dt = I_{11a}\{CH_2O\} \qquad (7-32)$$

（2）终止反应过程

终止反应过程即为稳定产物形成过程，亦即强氧化剂形成过程。

如何模拟终结过程，建立预测强氧化剂形成量模式，可先从图7-6和7-7加以分析。图 7-6 是根据美国费城、华盛顿和丹威尔三城1966～1968年的 6 ～ 8 月实测资料中，选取每天 1 小时最大氧化剂浓度平均值区间的上限的近似等值线。NO_x 和非甲烷碳氢化合物是同期上午 6 ～ 9 时实测资料。它们之间存在非线性函数关系。NO_x 和非甲烷碳氢化合物同时增加，氧化剂浓度最大值也随之增大。如果[NO_x]保持恒量，当非甲烷碳氢化合物浓度增加时，最初氧化剂生成量随之增加，随后趋于减少。当非甲烷碳氢

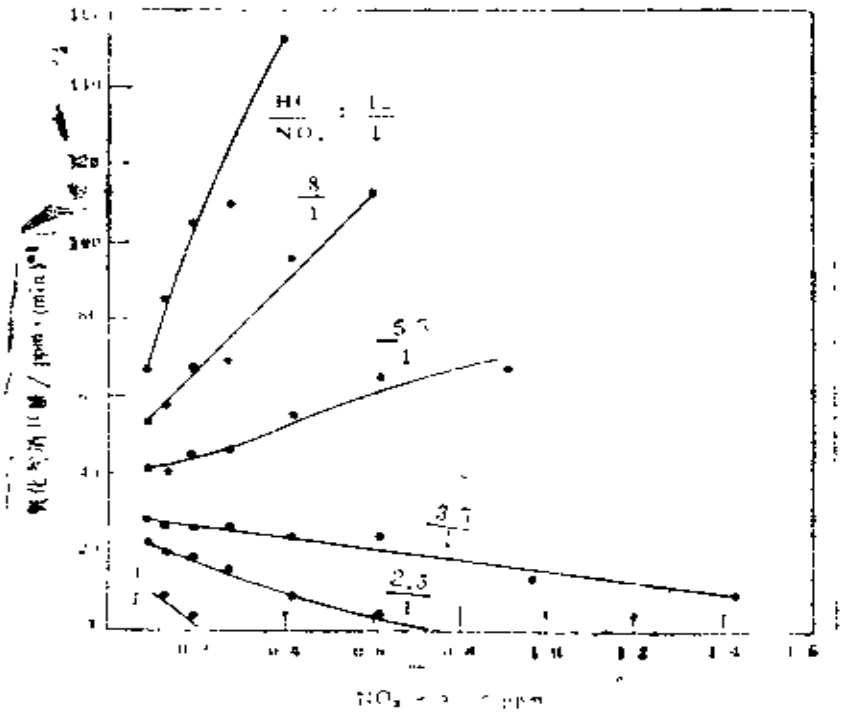


图7-7　HC 与 NO_x 不同浓度比值时，
氧化剂消耗量与NO_x 浓度的关系

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

化合物浓度保持一定，NO_x量增加，会产生同样的效应。

图7-7表示在碳氢化合物（HC）和NO_x的不同比值下，氧化剂剂量与NO_x浓度之间的关系。其间关系也是很复杂的，当比值为5.5:1，两者之间几乎成线性关系，随着NO_x浓度增高，氧化剂剂量略有上升的趋势。比值小于5.5:1时，随着NO_x增多，却有减少的趋势。比值大于5.5:1，NO_x增值在某一范围内，随着NO_x浓度增高，氧化剂剂量急剧上升。

从实际监测资料分析结果，认为要掌握氧化剂的形成量及其变化，首先须掌握NO_x和非甲烷碳氢化合物在大气中存在量及其分布和变化。

① NO_x

大气中产生的O_3量取决于NO的氧化速率和能达到O_3的最大值。式（7-24）表示NO的氧化速率，如假定[HONO]为稳态，及求出{[HO]+[HO_2]}的总和，并略去$O(^3P)$链反应（式3和4）的贡献，则式（7-24）可近似为

$$-d[NO]/dt \approx R_{13a} + 2R_{13b} + 2I_{11b}\{CH_2O\} + R_{12} \quad (7-33)$$

由于大量NO氧化是通过HO循环而进行。用上述假定，可近似地得

$$[HO] \approx 2I_{11b}\{CH_2O\}/k_{14}[NO_2] \quad (7-34)$$

这样，

$$-\frac{d[NO]}{dt} = 2I_{11b}\{CH_2O\}\{1 + \frac{(k_{13a}+2k_{13b})[C_2H_4]+k_{12}[CH_2O]}{k_{14}[NO_2]}\}$$

取其中主要项，可近似为

$$-\frac{d[NO]}{dt} \approx \frac{2I_{11b}\{CH_2O\}[CH_2O](k_{13a}+2k_{13b})[C_2H_4]}{k_{14}[NO_2]} \quad (7-35)$$

② 甲醛

非甲烷碳氢化合物包括多种烃类。它们在光化学烟雾形成过

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

程所起作用不一，其中低碳烯烃所起作用最大。它们多以乙烯为代表，大气中乙烯浓度与 CH_2O 浓度大致成比例地增长，早上有太阳照射时，它们以较快速度成比例增长。随着时间推移，太阳辐射不断增长，CH_2O 浓度不断增长，NO 的氧化越来越快。NO 氧化速率的增加与碳氢化合物浓度的平方成正比，与 NO_2 浓度成反比。

从式7-35亦可看出，$d[NO]/dt$ 与 CH_2O 光解关系很大。掌握光化学烟雾进程，须了解 CH_2O 光解速率：

$$d[CH_2O]/dt = \{[k_{13a} + 2k_{13b}][C_2H_4] - k_{12}[CH_2O]\} \times \{2I_{11b}[CH_2O] - I_{11}[CH_2O]\}/k_{14}[NO]$$

按表7-7中所列各种速率系数以及 $[CH_2O]$、$[C_2H_4]$ 和 $[NO_2]$ 在大气中浓度代入式(7-36)中，可求出，

当 $[C_2H_4/NO_2] > 2.2$ 时，$d[CH_2O]/dt$ 为正；

$[C_2H_4/NO_2] < 2.2$ 时，$d[CH_2O]/dt$ 为负；

$d[CH_2O]/dt$ 为正，表示辐射引起 CH_2O 增长，促使氧化剂形成。

$d[CH_2O]/dt$ 为负，由于 NO_2 浓度高，促使 CH_2O 消失，氧化剂形成过程趋于停滞。

③ O_3

当 $[NO_2]/[NO]$ 和 $[C_2H_4]/[NO_2]$ 比值均很高时，即 $[NO] \ll [NO_2] \ll [C_2H_4]$ 时，$[O_3]$ 出现峰值。$[O_3]$ 峰值可按下式计算：

$$[O_3]_{最大} = J_1[NO_2][NO_2]/\{k_6[NO] + k_7[NO_2] + k_{10}[C_2H_4]\} \quad (7-37)$$

从图7-6可以看出，O_3 达到最大值以后，$[O_3]$ 最大值随 $[NO_2]$ 增加而增加，但随碳氢化合物浓度增加而减少。由于 $[NO_2]$ 最大值多少与NO初始浓度 $[NO]_0$ 成正比，$[O_3]$ 最大值也大致和 $[NO]$ 成比例。多数实验表明：

$$[O_3]_{最大} \approx (0.3 \sim 0.7)[NO]_0$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

O_3浓度最大峰值可用$[NO_2]/[NO]$和$[NO_2]/[C_2H_4]$非常高的比值算出。在此条件下，式(7-37)可简化为

$$[O_3]_{最大} \approx J_1[NO_2]/k_{66} \approx 8.0\times10^{-3}\ (mol/s)$$
$$\div 3.1\times10^{-17}(cm^3/s)$$
$$\approx 2.6\times10^{14} mol/cm^3\ (即为10ppm)$$

O_3达到这样的浓度，对人体健康可产生严重影响。

3. 模块反应模式

在光化学烟雾形成过程中，有无机和有机化合物参加，参加的无机化合物为数不多，无机化合物反应是明确的；有机化合物反应是相当复杂的，甚至包括1或2种反应剂有机化合物的简单系统，可能要用102个反应式来描述整个过程。因此，模拟光化学烟雾反应是十分困难的。

莱昂（Leone, J. A.）和塞恩费尔德（Seinfeld, J. H.）于1984和1985年两度提出用6个模块反应机制（lumped reaction mechanism）来描述光化学烟雾的化学过程。即为

① 无机反应

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{1} NO + O(^3P)$$

光量子有效吸收速率系数 J_1为$0.35\sim0.40 min^{-1}$

$$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{2} O_3$$

反应速率常数k_2为$2.6\times10 ppm^{-1}min^{-1}$，

$$O_3 + NO \xrightarrow{3} NO_2 + O_2$$

反应速率常数k_3为$2.7\times10 ppm^{-1}min-1$，

$$O(^3P) + NO_2 \xrightarrow{4} NO + O_2$$

反应速率常数k_4为$1.4\times10^4 ppm^{-1}min^{-1}$，

$$O_3 + NO_2 \xrightarrow{5} NO_3 + O_2$$

反应速率常数k_5为$4.7\times10^{-2} ppm^{-1}min^{-1}$。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

② 醛反应和PAN 形成

$$CH_3CHO + h\nu \xrightarrow[6]{2O_2} C_3O_2 + HO_2 + CO$$

光量子有效吸收速率系数$J_6 = 8.4\times10^{-4}J_1 = 8.4\times10^{-4}\times(0.35\sim0.49)\ min^{-1}$,

$$CH_3CHO + OH \xrightarrow[7]{O_2} CH_3CO_3 + H_2O$$

反应速率常数k_7为$2.4\times10^4\times ppm^{-1}min^{-1}$,

$$CH_3O_2 + NO \xrightarrow{8} NO_2 + CH_3O$$

反应速率常数k_8为$1.1\times10^4 ppm^{-1}min^{-1}$,

③ α-双碳酰基（双羰基）化学反应

$$CH_3COCHO + OH \xrightarrow[9]{O_2} CH_3COO_3 + CO + H_2O$$

反应速率常数k_9为$2.5\times10^4 ppm^{-1}min^{-1}$,

$$CH_3COCHO + h\nu \xrightarrow[10]{2O_2} CH_3COO_2 + HO_2 + CO$$

反应速率常数为k_{10},

$$CH_3COHO + h\nu \xrightarrow[11]{2O_2} CH_3O_2 + HO_2 + 2CO$$

反应速率常数为k_{11},

$$(k_{10} + k_{11}) = 0.019k_1$$

④ 甲苯提取途径

$$C_6H_5CH_3 + OH \xrightarrow[12]{O_2} C_6H_5CH_2O_2 + H_2O$$

反应速率常数k_{12}为$7.5\times10^2 ppm^{-1}min^{-1}$,

$$C_6H_5CH_2O_2 + NO \xrightarrow[13]{O_2} NO_2 + C_6H_5CHO$$

反应速率常数k_{13}为$9.0\times10^3 ppm^{-1}\cdot min^{-1}$,

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$C_6H_5CH_2O_2 + NO \xrightarrow{14} C_6H_5CH_2ONO_2$$

反应速率常数k_{14}为$1.0\times10^{3}ppm^{-1}min^{-1}$。

⑤ 甲苯加入途径

$$C_6H_5CH_3 + OH \xrightarrow{15} C_6H_5(CH_3)OH$$

反应速率常数k_{15}为$8.7\times10^{3}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$C_6H_5(CH_3)OH + O_2 \xrightarrow{16} C_6H_4(CH_3)OH + HO_2$$

反应速率常数k_{16}为$1.0\times10^{1}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$C_6H_5(CH_3)OH + NO_2 \xrightarrow{17} C_6H_4(CH_3)NO_2 + H_2O$$

反应速率常数k_{17}为$4.4\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$。

⑥ 共轭双碳酰基化学反应

$$OHCCH{=}CHCHO + OH \xrightarrow[18]{O_2} OHCCH{=}CHC(O)O_2 + H_2O$$

反应速率常数k_{18}为$4.4\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$OHCCH{=}CHC(O)O_2 + NO \xrightarrow[19]{O_2} OHCCH{=}CHO_2 + NO_2 + CO_2$$

反应速率常数k_{19}为$1.0\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$。

每一模块反应当作亚模式，按化学计量方法进行计算，然后将 6 个模块，即 6 个亚模式结合成为一个完整模式。

麦克雷（Mcrae,G. J.）等于 1982 和1983 年曾提出光化学空气污染的数学模式，也是利用模块化学反应机制建立亚模式，将亚模式组合成为总模式。它分为下列模块化学反应：

① 臭氧的形成

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{1} NO + O(^3P)$$

光量子有效吸收系数J_1为$0.339\ min^{-1}$（白天小时平均），

$$O(^3P) + O_2 + M \xrightarrow{2} O_3 + M$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应速率常数为$3.9\times10^{-6}e^{510/T}ppm^{-1}min^{-1}$（$T$ 为热力学温度）。

② 醛反应

$$HCHO+h\nu\xrightarrow{3}2HO_2+CO$$

光量子有效吸收系数J_3为$0.00163min^{-1}$，

$$HCHO+h\nu\xrightarrow{4}H_2+CO$$

光量子有效吸收系数J_4为$0.00296min^{-1}$，

$$HCHO+OH\xrightarrow{5}HO_2+H_2O+CO$$

反应速率常数k_5为$1.9\times10^4ppm^{-1}min^{-1}$，

$$RCHO+h\nu\xrightarrow{6}RO_2+HO_2+CO$$

光量子有效吸收系数J_6为$0.00145ppm^{-1}min^{-1}$，

$$RCHO+OH\xrightarrow[O_2]{7}RCO_3$$

反应速率常数k_7为$2.6\times10^4ppm^{-1}min^{-1}$。

③ 烯烃反应

A. 乙烯

$$C_2H_4+OH\xrightarrow{8}RO_2$$

反应速率常数k_8为$1.2\times10^4ppm^{-1}min^{-1}$，

$$C_2H_4+O\xrightarrow{9}RO_2+HO_2$$

反应速率常数k_9为$1.2\times10^3ppm^{-1}min^{-1}$。

B. 链烯烃（OLE）

$$OLE+OH\xrightarrow{10}RO_2$$

反应速率常数k_{10}为$8.9\times10^4ppm^{-1}min^{-1}$。

$$OLE+O\xrightarrow{11}RO_2+RCO_3$$

反应速率常数k_{11}为$2.2\times10^4ppm^{-1}min^{-1}$

$$OLE+O_3\xrightarrow{12}(\alpha_1)RCHO+(\alpha_2)HCHO+(\alpha_3)HO_2+(\alpha_4)RO_2+(\alpha_5)OH+(\alpha_6)RO$$

反应速率常数 k_{12}为$0.136ppm^{-1}min-1$，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式中 α_1、α_2、α_3、α_4和 α_5为化学计量系数。

④ 烷烃（ALK）反应

$$ALK + OH \xrightarrow{13} RO_2$$

反应速率常数k_{13}为$4.7\times10^{3}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$ALK - O \xrightarrow{14} RO_2 + OH$$

反应速率常数k_{14}为$99.8ppm^{-1}min^{-1}$。

⑤ 芳香烃（ARO）反应

$$ARO + OH \xrightarrow{15} RO_2 + RCHO$$

反应速率常数k_{15}为$1.6\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$。

⑥ 自由基反应与PAN形成和转化

$$RO_2 + NO \xrightarrow{16} RO + NO_2$$

反应速率常数k_{16}为$1.2\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$NO_2 + OH \xrightarrow{17} HNO_3$$

反应速率常数k_{17}为$1.5\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$

$$RCO_3 + NO_2 \xrightarrow{18} PAN$$

反应速率常数k_{18}为$2.07\times10^{4}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$PAN \xrightarrow{19} RCO_3 + NO_2$$

反应速率常数k_{19}为$4.77\times10^{16}e^{-12518/T}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{20} N_2O_5$$

反应速率常数k_{20}为$2.19\times10^{2}e^{861/T}ppm^{-1}min^{-1}$，

$$N_2O_5 + H_2O \xrightarrow{21} 2HNO_3$$

反应速率常数k_{21}为$1.5\times10^{-5}ppm^{-1}min$。

美国环境研究所于1982年提出的ERT模式，利用少数几个模块反应模拟光化学烟雾。

4．经验动力模拟入门(EKMA)

经验动力模拟入门(Empirical Kinetic Modelnig Approach)从箱模式发展而成，自1977年至现在被美国一些城市用来预测光

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表7-8　光化学烟雾中碳链反应机制

反应式	反应速率常数/$(ppm^{-1}\cdot min^{-1})$
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	k_1*
$O + O_2(+M) \rightarrow O_3(+M)$	2.08×10^{-5}
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	25.2
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	1.34×10^{4}
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	5×10^{-2}
$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	2.5×10^{4}
$NO_3 + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	2.0×10^{-3}
$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH$	$0.19k_1$
$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	1.1×10^{4}
$NO + OH \rightarrow HNO_2$	1.4×10^{4}
$CO + OH \xrightarrow{O_2} CO_2 + HO_2$	4.5×10^{2}
$OLE + OH \xrightarrow{O_2} CAR + CH_3O_2$	3.8×10^{4}
$PAR + OH \xrightarrow{O_2} CH_3O_2 + H_2O$	1.3×10^{3}
$ARO + OH \xrightarrow{O_2} CAR + CH_3O_2$	8×10^{3}
$OLE + O \xrightarrow{2O_2} HC(O)O_2 + CH_3O_2$	5.3×10^{3}
$PAR + O \xrightarrow{O_2} CH_3O_2 + OH$	20
$ARO + O \xrightarrow{2O_2} HC(O)O_2 + CH_3O_2$	37
$ARO + NO_3 \rightarrow$ 产物(气溶胶)	1.0×10^{2}
$OLE + O_3 \xrightarrow{O_2} \alpha[HC(O)O_2] + HCHO + OH$	1.5×10^{-2}
$CAR + OH \xrightarrow{O_2} HC(O)O_2 + H_2O$	1.0×10^{4}
$CAR + h\nu \xrightarrow{2O_2} \alpha HC(O)O_2 + \alpha HO_2 + (1-\alpha)CO$	$6.0\times10^{-3}k_1$

[注]：表中OLE表示烯烃（乙烯除外），PAR为烷烃，ARO为芳香烃和乙烯，CAR为酰基碳原子（如醛、酮）。α为化学计量系数。

* k_1视光强度而异。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

化学烟雾。

EKMA 利用上述模块化学反应机制和表7-8中碳链反应机制理出NMHC和NO_x与O_3和其他次生污染物之间关系，作为建模的基础。

EKMA是道奇(Dodge，M.C.)于1977年召开的光化学氧化剂污染及其控制国际会议上提出的。他将NMHC和NO_x初始浓度和O_3浓度之间关系表示在图7-8中，依此可预测O_3浓度的最大值。

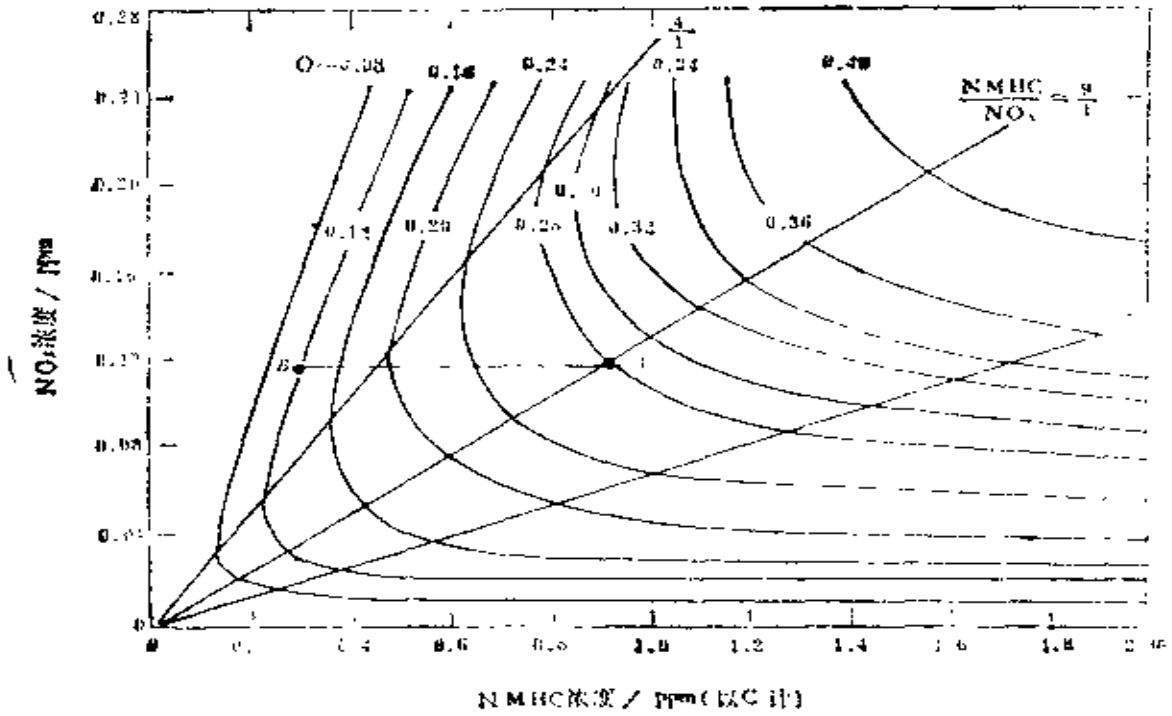


图7-8　EKMA中利用的臭氧等值线图

图7-8　是根据下列条件制定的：

① 在碳氢化合物混合物中，丙烯和丁烯比为1:3(以碳计)。假定在NMHC初始浓度中醛含5%(以碳计)。

② NO_2初始浓度为NO_x初始浓度的25%。

③ 光解速率常数反映太阳光的强度。以北纬34°(通过美国

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

洛杉矶、菲尼克斯（Phoenix）、达拉斯（Dallas）和亚特兰大（Atlanta）附近〕夏至上午8:00至下午5:00（地方白天光照补偿时间）光照日变化为依据，计算每小时的光解速率常数，结果表明它从上午至下午是随时间而变化的。

④ 模拟时期没有新鲜污染物加入。

⑤ 一直到下午3:00稀释率为30%每小时，以后没有稀释。

⑥ O_3背景值或迁移的O_3忽略不计。

在图7-8上有3条斜线，每条线代表NMHC/NO_x的一定比值，从上至下增大。在比值为15/1线的右下方，O_3等值线几乎与横坐标轴平行，表示如NO_x浓度一定，NMHC浓度变化对O_3浓度变化没有明显影响。在这样的条件下，O_3形成受可利用的NO_x量的限制，当NMHC保持在一定水平，NO_x减少，O_3浓度随之下降。NMHC/NO_x的比值保持一定，NMHC和NO_x同时减少，O_3浓度亦会下降。

在图中分角线左上方，NMHC/NO_x比值小于8/1。O_3等值线近似抛物线形。NO_x一定时，NMHC减少，引起O_3峰值明显降低。NMHC和NO_x同时减少时，O_3峰值亦下降。不过当NMHC/NO_x比值很小时，则为例外。此种情况在大气中不常碰到。

当NMHC/NO_x比值较高时，NMHC保持一定，随着NO_x降低，O_3的浓度反而增高，一直到分角线（即NMHC/NO_x = 8/1线）情况均如此，过此线后，随着NO_x降低，O_3亦减少。

图中O_3等值线形状亦反映O_3形成的化学过程，即在分角线之右，光化学烟雾形成“开创者”NO_2光解有利O_3的形成，因此，NO_2浓度限制氧化剂形成。在分角线右下区域，氧化剂浓度对NO_x减少特别敏感。

在分角线左上方，O_3形成不受NO_x限制，而受有利于O_3形成的时间和它形成的速率制约，其速率受自由基浓度和NO转化

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为NO_2情况的影响十分明显。而自由基浓度大小却受NMHC浓度左右。至日落后如OH和HO_2等自由基形成才终止。因此，在日落前，当自由基浓度低和NO转化为NO_2速度慢时，不会出现O_3峰值。O_3峰值可能决定于日落前的日照时数。

图7-8 也可根据O_3峰值的变化来预测NNHC和NO_x的变化。例如假定某城市大气中 NMHC/NO_x 比值为8:1，O_3 的设计值*（design value）为0.28ppm，即为图7-8中的A点。如果城市大气中NO_x不变，O_3峰值须由0.28ppm下降为0.12ppm，NMHC必须降至图中B点，或浓度减少67%。

由于光化学烟雾形成是十分复杂的，EKMA模式并没有反映烟雾形成的全部机制，同时没有考虑O_3的迁移和化学转化，因此，该模式只能认为具有半定量的性质。

参 考 文 献

[1] Finlayson-Pitts B J. Atmospheric Chemistry. New york: A wiley-Interscience publication, 1986

[2] Plunkett E R. Handook of Industial Toxicology. New york: Heyden, 1976

[3] Heicklen J. 大气化学. 长沙：湖南科学技术出版社，1981

[4] 唐永銮. 大气污染及其防治. 北京：科学出版社，1980

[5] Hesketh H E. Understanding & Controlltug Air pellution. Michigan Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1972

[6] 唐永銮、刘育民. 环境学导论. 北京：高等教育出版社，1987

[7] Prober R. Hanbbook of Enrironmental Control. Chemical Rubber CO, 1972

[8] 近藤次郎. 大气污染. 东京：コロナ社，1975

* 设计浓度定义为在该城市曾观测到O_3浓度小时平均值中第二个最高值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第八章　气　溶　胶

气溶胶（aerosols）是在气体中的固体或液体微粒相当稳定的悬胶体（suspensions）。它与气溶胶中的微粒（particles）或颗粒物（particulate matter）的含义不同，气溶胶包含微粒和微粒悬浮其中的气体。

大气微粒为固体或液体，其直径为0.002～100μm之间，其下限为可监测值，其上限相当毛毛雨或极细砂的直径。一般按微粒重力沉降作用分为两类：大于10μm者称为落尘，小于10μm者称为飘尘。0.002～10μm的微粒是大气化学和物理中最重要微粒。在环境科学中常将大于2.5μm的微粒称为粗微粒，小于和等于2.5μm的微粒称为细微粒。大气中细微粒最多，以质量计，细微粒在城市大气中占微粒总量的一半，非城市大气中占1/3。细微粒中直径为0.08～2μm称为累积区间；小于或等于0.08μm称为瞬变（transient）区间或艾特肯核（Aitken nuclei）区间。

大气中的大微粒，如直径为1mm的雨滴和1～20mm的雹等形成后便迅速沉降。在实际研究中，它们不包括在大气微粒之内。

一、物理性质

（一）微粒大小

大气中微粒大小对其化学和物理性质有重要作用，对大气中

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

发生的化学和物理过程有明显影响，因而不同大小的微粒对环境、生态和人群健康影响不同。大气中微粒大小及其分布状况是大气环境的重要特征之一。

大气中各种微粒大小与其组成物质有一定关系。从表8-1可以看出，从厂矿排至空中的尘埃，粒径均比较大，绝大部分在10μm以上，有的达到几十至几百微米，与地面自然物质如土壤等飘至空中微粒大小相近。各种烟雾中微粒直径很小，几乎在10μm以下，一般为2～0.01μm。如油烟为1～0.03 μm，树脂油为1～0.01μm，硫酸雾中微粒较大，亦仅10～0.1μm，但比细菌还小（细菌直径为15～1.0μm）。经常留在大气中的微粒，

表8-1 大气中微粒的大小

种　类	D/μm	种　类	D/μm
1.烟雾		石灰粉、肥料	800～30
金属烟雾	100～0.1	浮选后矿渣	400～20
硫酸烟雾	10～0.1	粉煤	400～10
碱雾	2～0.1	浮选后硫矿渣	200～4
SO_3 雾	3～0.5	铸造震出尘	200～1
NH_4Cl雾	2～0.1	水泥	150～10
氧化锌雾	0.3～0.03	飞灰	80～3
2.烟		引起矽肺的硅尘	10～0.5
油烟	1.0～0.03	颜料	8～1.0
树脂烟	1.0～0.01	5.生物微粒	
香烟	0.15～0.01	花粉	60～20
碳烟	0.2～0.01	孢子	30～10
		细菌	15～1.0
3.平静空气中的		6.天然微粒	
正常杂质	1.0～0.01	雨滴	5000～500
4.尘		天然轻雾(霭)	500～40
铸造砂	2000～200	天然雾	40～1.0

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

以10μm 以下者占优势。据大气采样分 析，在 10^5 个微粒中，有一半直径小于0.075μm。

在具体大气环境中，各种不同粒径的微粒相对含量有一定特点。微粒大小分布从数量、质量、面积和体积的分布特点来分析，分析结果用直方图来表示（图 8－1 ）。图的横坐标为微粒直径（D），纵坐标为$\Delta N/\Delta\log D$ 或$\Delta S/\Delta\log D$或$\Delta V/\Delta\log D$。

图8-1中N、S和V分别代表微粒的数量、面积和体积，ΔN、ΔS和ΔV分别代表在微粒直径的一定间距（ΔD），如 0.002～0.01μm、1～10μm 等的数量、面积和体积。

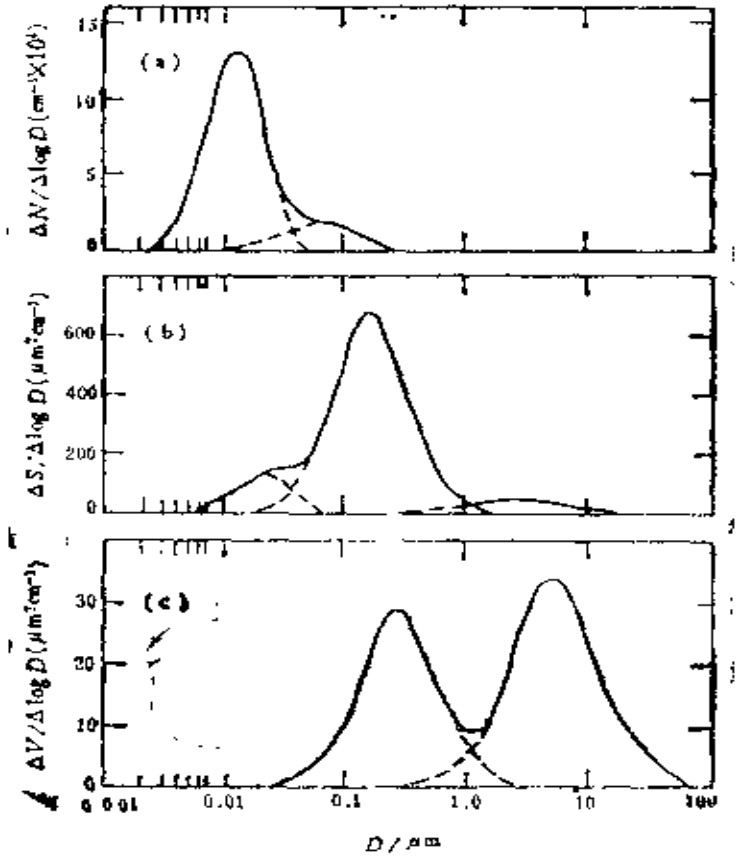


图8-1　典型城市模拟气溶胶中各种微粒的数量、面积和体积的分布（根据Whitby 和 Sverdrup，1980）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

图8-1a 表示数量分布，高峰出现在0.02μm 附近，在0.1μm 附近比较低。面积分布从图8-1b 可看出，在0.01μm 附近有一最高峰，在0.01～0.1μm 和1～10μm 区间各有一个低峰。图8-1c 表示体积分布，为明显双峰型，分别出现在0.1～2μm 和1～16μm之间，在1～2μm间有一低谷。

（二）微粒的形状和相对密度

从表8-2可以看出，大气中微粒有多种多样形状，如球状、片状、板状、羽毛状、绒团状、针状、链条状、立方体、圆柱状和其他一些不规则形状。烟和尘一般为空心形。通过电子显微镜可以清楚分辨各种微粒形状，从其形状可定性地了解微粒大体是哪类物质。

表8-2 大气中微粒的形状

形　状	例	形　状	例
球状	烟、花粉、飞灰	松绒团状	氧化镁
不规则形状	矿物	片状	云母
立方体	煤渣	短圆柱状	石棉
板状	矿物	针状	滑石
羽毛状	植物纤维	链条状	碳黑、烟
紧绒团状	碳粒、烟、雾		

上面所指的微粒直径是把各种微粒当做球状来处理，是一种相当的或有效的直径。与其说它决定于几何形状，不如说决定于物理性质。

微粒的有效直径有几种，最常用的是空气动力直径(aerodynamic diameter)D_a，定义为单位密度（1g/cm³）球体的直径。就是说这类微粒重力下降有相同的终速。根据空气动力直径可以决

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

定微粒在空气中滞留时间；不同微粒在呼吸系统的沉降部位；也可利用它确定各种测定微粒仪器的参数。各种微粒有效直径按下式求得：

$$D_a = D_g K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} \qquad (8\text{-}1)$$

式中：D_g为微粒的几何直径；ρ_p为不计空气浮力效应的微粒密度；ρ_0为对照密度（$1g/cm^3$），K为形状系数，球体为1。

由于微粒密度对空气动力直径有影响，密度大的球体的空气动力直径会比几何直径大。不过绝大多数物质如 $\rho_p \leqslant 10g/cm^3$，实验表明空气动力直径和几何直径之比小于3。由于空气中微粒常有空心、孔隙和裂缝，微粒密度常比纯物质的体积密度小。

大气中微粒由于组成物质不同，其相对密度不一样，如表8-3所示。

表8-3 大气中微粒的相对密度

相对密度	风蚀尘	工业尘	燃烧产物
0～1		锯灰	煤孢、灰烬
1～1.6	纤维、淀粉等生物物质	塑料、树胶、树脂等有机化合物、无机盐类如 $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$，$NaCO_3$，$CaCO_3$，$6H_2O$光卤石	烟
1.6～2.6	砂	玻璃丝、KCl、$NaNO_3$、砂、硼砂、粘土、矾、钾盐、磷酸盐	运输工具排出的烟、飞灰
2.6～3.3	方解石、长石、云母、白云石	滑石、云母、冰晶石、萤石	
>3.3	重晶石、锻石、硅砂、方镁石等	石棉、金属粉尘、刚玉、石灰、方铅矿、赤铁矿等	

从表8-3可以看出，燃烧产物中煤孢和灰烬最轻，烟次之。运输工具排出的烟较重。工业生产排出的尘埃，以锯灰最轻，

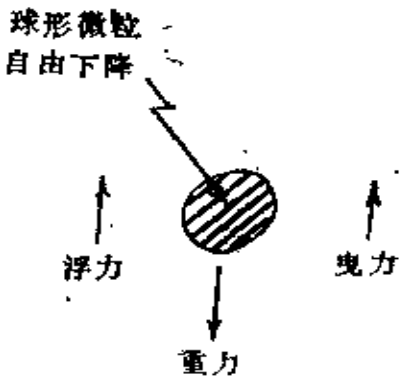
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其次为有机物和无机盐类，金属微粒最重。大气中微粒的相对密度一般为1.3～2.0，平均为1.5。

（三）微粒沉降速度

大小和相对密度不同的微粒在大气中停留时间和空间分布是不同的。这样就会影响大气污染物在空气中的浓度以及它们在地面空气层中的分布情况。

微粒进入大气中后，受重力、浮力和气流运动等作用的影响，可以发生沉降、上升和扩散。



8-2 作用于下降球形微粒的力

微粒在大气中的运动受三种力作用，如图8-2所示。即为重力、浮力和曳力。

重力F_G向下，等于质量乘加速度。以球形微粒而言，即为：

$$F_G = 4/3\pi r^3 \rho_p g \qquad (8-3)$$

式中：r为微粒半径；ρ_p为微粒密度，g为重力加速度。

浮力（F_B）是排挤空气引起向上的力；

$$F_B = 4/3\pi r^3 \rho g$$

式中：ρ_a为空气密度。

曳力（F_D）为与微粒运动的方向相反的力：

$$F_D = \frac{C_D \rho_a (V_p - V_a)^2 A}{2} \qquad (8-4)$$

式中：C_D为无量纲曳力系数，A为微粒投影面积（球体的投影面积为πr^2）。

当三力平衡时，微粒以定常速度下降，称为微粒自由下降的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

终速，或称末速。假定空气运动速度接近零，即为：

$$V_s=\sqrt{\frac{8r(\rho_p-\rho_a)g}{3C_D\rho_a}}=\frac{2r^2(\rho_p-\rho_a)g}{18n}=\frac{d^2(\rho_p-\rho_a)g}{18n}$$

式中：d为微粒直径；n为空气粘滞系数。

二、化学组成

（一）元素

微粒中含有各种金属元素。从表8-4和8-5可以看出，其浓度自城市向郊外降低。

表8-4　大悬浮微粒主要组成成分的浓度和百分比（1966～1967）

（引自Mcmullen，T.）

组成成分	城区（217测站）		近郊（5个测站）		中郊（15测站）		远郊（10测站）	
	浓度/μg·m⁻³	%	浓度/μg·m⁻³	%	浓度/μg·m⁻³	%	浓度/μg·m⁻³	%
悬浮微粒	102.0		45.0		40.0		21.0	
苯溶有机物	6.7	6.6	2.5	5.6	2.2	5.4	1.1	5.1
NH_4^+	0.9	0.9	1.22	2.7	0.28	0.7	0.15	0.7
NO_3^-	2.4	2.4	1.40	3.1	0.85	2.1	0.46	2.2
SO_4^{2-}	10.1	9.9	10.0	22.2	5.29	13.1	2.51	11.8
Cu	0.16	0.15	0.16	0.36	0.078	0.19	0.060	0.28
Fe	1.43	1.38	0.56	1.24	0.27	0.67	0.15	0.71
Mr	0.073	0.07	0.026	0.06	0.012	0.03	0.005	0.02
Ni	0.017	0.02	0.008	0.02	0.004	0.01	0.002	0.01
Pb	1.11	1.07	0.21	0.47	0.096	0.24	0.022	0.10

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-5　微粒中的金属和某些离子的浓度(μg/m³)

项　目	城　市	乡　村
悬浮微粒	90～146	
属　金		
Sb	0.000	0.0000～0.0020
Bi	0.000	0.0000
Cd	0.000～0.017	0.0000～0.0012
Cr	0.000～0.018	0.00055～0.0022
Co	0.000	0.0000
Cu	0.030～0.090	0.0100～0.0230
Fe	0.800～2.800	0.1300～0.2300
Pb	0.500～1.600	0.0021～0.1500
Mn	0.030～0.150	0.0033～0.0097
Mo	0.000～0.010	0.0000～0.0001
Ni	0.004～0.034	0.0006～0.0026
Sn	0.000～0.020	0.0000～0.0003
Ti	0.010～0.050	0.0036～0.0063
V	0.001～0.073	0.00019～0.0039
Zn	0.000～1.090	0.0000～0.0490
阴离子和阳离子		
NH_4^+	0.100～0.900	
NO_3^-	2.400～13.500	
SO_4^{2-}	8.200～18.300	

根据80年代国际上发表的资料，认为大气中微粒大小与来源有密切关系。从而将微粒分为两大类：粗粒和细粒。它们的化学组成有明显差异。

1. 粗粒

粗粒系指直径大于和近于2.5μm 的 微 粒。由磨碎、风蚀等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

机械过程而产生。如空气中土粒和盐沫等。粗粒的元素组成与地壳的相似，以 Si、Al、Ca、Fe、K、Ti、Mn 和 Sr 占优势。特别 Al 等与 Si 的比值与地壳相同元素比值很接近。例如表8-6中所列美国俄亥俄河谷（Ohio River Valley）大气中粗粒的 Al 等元素与 Si 的比值与地壳相同元素比值非常接近。只有 Ca/Si 比值相差较大。如果地壳物质组成把石灰岩包括在内，也是一致的。

表8-6　美国俄亥俄河谷大气微粒中粗粒和地壳组成元素的比值

样　品	资　料　来　源	比　值				
		$\frac{Al}{Si}$	$\frac{Ca}{Si}$	$\frac{Ti}{Si}$	$\frac{Fe}{Si}$	$\frac{K}{Si}$
俄亥俄河谷粗粒	Shaw 和 Paur,1983年	0.36	0.26	0.02	0.14	0.07
地壳物质平均值	aylor, 1964	0.29	0.15	0.02	0.20	0.07

在沿海，大气中气溶胶有海盐的成分，其元素组成与海水相似。表8-7为清洁空气中海盐微粒的组成。

海盐微粒大小变化很大，由小于0.1μm 至大于100μm，同时浓度变化亦大，此与沿海气象条件、特别与风向和风速有关。风由陆而海，NO_3^-/Cl^- 比值最大；风由海而陆，比值最小。

进入大气中海盐的组成成分，在大气中会发生变化，因此，海盐微粒组成成分与海水有某些差异。例如，

$$HNO_3 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + HCl$$

$$H_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$2NO_2 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + NOCl$$

海盐微粒中 I 和 Br 也发生上述反应。这样一来，即海水中相对含量较多的元素如 Na、Cl、I、Br 等，在大气中海盐微粒内会有明显变异。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-7　清洁空气中的海盐微粒组成成分

(Miller等，1972)

化　学　种	质量百分比/(%)
Al	0.00046～0.0055
Ba	0.00014
Ar	0.19
C(非碳酸盐)	0.0035～0.0087
Ca	1.16
Cl	55.04
Cu	
Fe	0.00005～0.0005
I	0.00014
K	1.1
Mg	3.69
Mn	0.0000025～0.000025
Na	30.61
NH_4^+	0.0000014～0.000014
NO_3^-	0.000003～0.002
Pb	0.000012～0.000014
Si	0.00014～0.0094
SO_4^{2-}	7.68
V	0.0000009
Zn	0.000014～0.000040

2. 细粒

大气中细粒微粒包括瞬变微粒($D \leqslant 0.08\mu m$)和累积微粒($0.08 \leqslant D \leqslant 2.0\mu m$)。它们一般由气相转变而成，或者是燃烧产物。因此它们的元素组成与粗粒不同，以S(SO_4^{2-})、N(NO_3^-、NH_4^+)和C(有机碳和元素碳)为主，亦有多种痕量元素(表8-8)。粗粒中组成地壳的大量元素的含量如Si、Al、Ca、Fe等远比

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-8　美国林地和城区大气中气溶胶的平均化学组成（ng/m³）

（引自 Stevens 等，1984）

组成成分	美国烟山林区		美国休斯顿城	
	细　粒*	粗　粒	细　粒	粗　粒
总量	24000 ± 3000	5600 ± 3000	42500 ± 4250	27200 ± 2700
SO_4^{2-}	12000 ± 1300	NA**	16700 ± 1380	1100 ± 200
NO_3^-	300 ± 300	NA	250 ± 260	1800 ± 260
NH_4^+	2280 ± 390	NA	4300 ± 390	<190
H^+	114	NA	67	<1
C（有机）	2220 ± 400	1200 ± 400	NA	NA
C（元素）	1100 ± 800	<100	NA	NA
C（总量）	3300 ± 600	1300 ± 600	7600 ± 500	3300 ± 500
Al	20 ± 18	195 ± 101	95 ± 60	1400 ± 420
Si	38 ± 10	580 ± 262	200 ± 60	3800 ± 1000
S	3744 ± 218	204 ± 187	NA	NA
Cl	<10	7 ± 4	19 ± 6	330 ± 21
K	40 ± 3	108 ± 30	120 ± 7	180 ± 21
Ca	16 ± 1	322 ± 73	150 ± 8	300 ± 160
Ti	<6	18 ± 5	<8	48 ± 14
V	<4	<5	NA	NA
Mn	NA	NA	13 ± 2	23 ± 3
Fe	28 ± 2	118 ± 9	170 ± 9	730 ± 40
Ni	1 ± 0.5	1 ± 0.5	3 ± 1	5 ± 1
Cu	3 ± 0.7	<5	16 ± 2	14 ± 2
Zn	9 ± 1	<4	102 ± 6	68 ± 5
As	2.2 ± 1	<1	NA	NA
Se	1.4 ± 0.3	0.2 ± 0.2	NA	NA
Br	18 ± 1	5 ± 0.4	70 ± 4	39 ± 3
Pb	97 ± 5	14 ± 1	483 ± 23	127 ± 10

* $D \leqslant 2.5\mu m$。

** NA表示未分析。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

细粒的大。而S的含量细粒远大于粗粒。痕量元素一般也以细粒含量大。细粒中V和Ni的含量反映石油类燃料燃烧时对大气的影响状况。As和Se含量与煤燃烧和冶炼工业排放有关。煤飞灰中Mn对V的比值和硫酸盐含量高，依此可作为煤燃烧物排放的指标。细粒中稀土元素的相对含量可作为烧油电厂排放物的指标，如镧/钐（La/Sm）比值，烧油电厂排放物比地表扬尘含量高。

（二）无机盐类、氧化物和氢氧化合物

美国阿尔贡国家实验室（Argonne national laboratory）于1983年曾用X射线衍射分析过公路上大气中气溶胶的组成成分，发现其中有下列化合物：SiO_2、$CaCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$、$CaSO_4\cdot 2H_2O$、$(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$、$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2\cdot H_2O$、$(NH_4)HSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$、$K_2Sn(SO_4)_2$、$(NH_4)_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$、$(NH_4)_3H(SO_4)_2$（基性铵矾 letovicite）、$3(NH_4NO_3)\cdot(NH_4)_2SO_4$、$2(NH_4NO_3)\cdot(NH_4)_2SO_4$、$NH_4MgCl_3\cdot 6H_2O$、NaCl和$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$等。美国宾夕法尼亚（PA）州立大学于80年代初用X射线衍射分析过林区大气中气溶胶的组成成分，发现其中有$(NH_4)_2SO_4$、$(NH_4)_3H(SO_4)_2$、$(NH_4)HSO_4$、$2(NH_4NO_3)\cdot(NH_4)_2SO_4$和$(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$等。其中重要的有硫酸盐、硝酸盐与金属氧化物和氢氧化合物。

1. 硫酸盐

根据阿佩尔（Appel, B. R.）等于1985年发表的资料，把大气微粒中硫酸盐和硝酸盐含量列在表8-9中。

从表8-9可以看出，大气微粒中的硫酸盐含量细粒远比粗粒大。硝酸盐变化一般亦如此。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-9 美国加里福尼亚州3个地区大气微粒中的硫酸盐和硝酸盐含量($\mu g/m^3$)

无机盐	圣何塞	河边	洛杉矶
(细粒)硫酸盐	1.66	6.97	13.9
(细粒)硝酸盐	3.38	13.50	7.88
(粗粒)硫酸盐	0.61	1.46	1.80
(粗粒)硝酸盐	2.11	8.28	7.63

[注] 本表的细粒直径 $D<2.2\mu m$，粗粒直径 $D>2.2\mu m$。

在硫酸盐中以铵盐为主。计有 $(NH_4)HSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$。其组成微粒大小与大气湿度有关，直径 D 变化是大气相对湿度的函数。从图8-3可以看出，随着相对湿度提高，各种硫酸铵盐微粒直径增大。

在 NH_3-HNO_3-H_2SO_4 系统中，可形成硫酸铵和硝酸铵复盐。在气溶胶中已有发现，如 $3(NH_4NO_3)\cdot(NH_4)_2SO_4$ 和 $2(NH_4NO_3)\cdot(NH_4)_2SO_4$。

2. 硝酸盐

从表8-9可以看出，在城市大气中的微粒，不论细粒或粗粒，硝酸盐浓度都高于硫酸盐。如圣何塞细粒中硝酸盐为硫酸盐平均浓度的2倍以上，粗粒为3.46倍。河边细粗硝酸盐平均浓度亦为硫酸盐的2倍，粗粒为5.67倍。洛杉矶粗粒硝酸盐平均浓度为硫酸盐的4.41倍，但细粒硫酸盐浓度却大于硝酸盐，前者为后者的1.65倍。一般细粒上硝酸盐多于粗粒，但洛杉矶粗粒上硝酸盐浓度略大于细粒。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

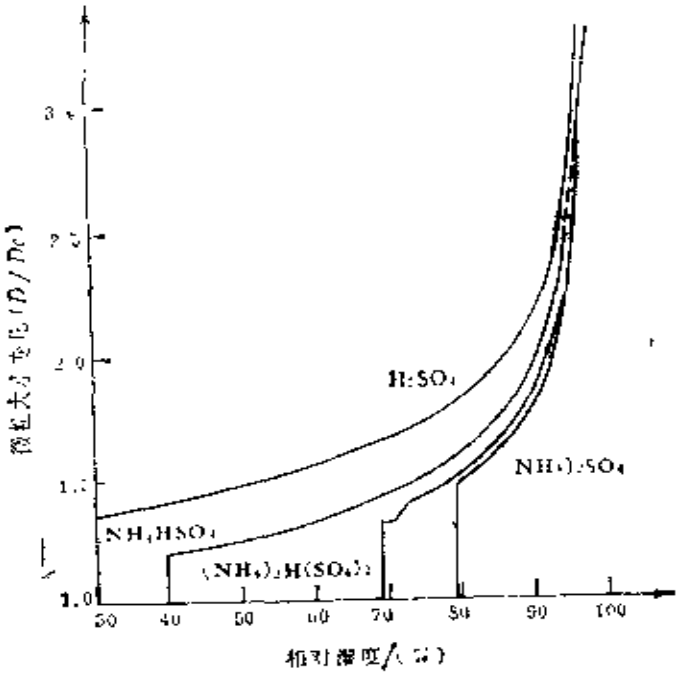


图8-3　在25℃时硫酸和各种硫酸铵微粒大小与相对湿度之间的关系

三、氧化物和氢氧化合物

在大气气溶胶中已知含有 Al、Ca、Fe、Mg 和 Pb 等元素，它们存在的化学形式不定。在公路上的大气微粒中，比金斯（Biggins, P. D. E, 1980）等鉴定有 Fe_2O_3、Fe_3O_4、Al_2O_3 和 $AlPO_4$。Ca 和 Mg 可能以 CaO 和 MgO 形式存在；在雾水中，会出现 $Ca(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$。Na 和 K 也可能如此，即 Na_2O 和 K_2O；在雾水中也会生成 NaOH 和 KOH。公路上大气微粒中 Pb 以多种形式存在：$PbSO_4$、Pb_3O_4、$PbSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$、$PbO \cdot PbSO_4$、$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$、$2PbBrCl \cdot NH_4Cl$、$PbBrCl$、$(PbO)_2PbBrCl$、$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbBrCl$ 和有机铅。

（三）有机物

大气微粒中除含硫酸盐、硝酸盐和各种金属外，还含有各种有机化合物，常见的有烷烃、烯烃和芳香烃，有长链和支链的碳

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

氢化合物，有多环芳香化合物，有含氧、氮和硫的有机化合物。其中大部分自地面天然源和人工源排放而来，有的是进入大气中的有机化合物经过转化而成。在各种有机化合物中以多环芳烃最重要，其中不少是致癌物质。

由于微粒来源不同，其有机物组成成分有很大差异。

1．非城市气溶胶中微粒态有机化合物

根据哈恩（Hahn, I. 1980）和杜斯（Duce, R. A. 1983）等研究，非城市气溶胶的有机物组成相当复杂。表8-10中所列是在北大西洋南部收集的气溶胶用乙醚提取的有机化合物。这些鉴定出的有机化合物只占乙醚提取有机物的10%，在不溶于乙醚的部分，还有其他有机化合物，可见表中所列的只是非城市气溶胶中的有机化合物的小部分。

从表8-10可以看出，已鉴定出有机化合物有烷烃、芳香烃、极性化合物及有机酸和有机碱。其中有机酸浓度比较高，为39.5 ng/m^3，其次烷烃为14.0ng/m^3，芳香烃为11.3ng/m^3，有机碱为2.1ng/m^3，极性化合物浓度低，为0.76ng/m^3。此外，还发现有脂肪醇、脂肪酮、脂肪酸酯和脂肪酸盐等。

组成有机物的碳原子数是奇数或偶数，反映其来源不同。例如 C_{21}～C_{35} 直链烷烃来自维管束植物的外角质层蜡。C_{24}～C_{32}的正脂肪醇和 C_{20}～C_{32} 的正脂肪酸来自植物蜡。由石油衍生的有机化合物有这样特点：C_1～C_{35} 的长链烷烃，有支链和环状的烷烃异构体和异戊间二烯碳氢化合物。

2．城市大气气溶胶微粒态有机化合物

70年代休珀（Hueper, W. C.）等对美国和欧洲各国城市大气气溶胶进行过研究，用苯从大气微粒中提取的有机化合物可分为中性、酸性和碱性。有机微粒中性部分占苯溶有机质总量的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-10　在北大西洋南部收集到气溶胶微粒中，由乙醚提取及鉴定出的有机化合物

（引自 Hahn,1980）

有机化合物	浓度/ng.m^{-3}
Ⅰ 烷烃	
正癸烷	0.55
正十一烷	1.9
正十二烷	0.92
正十三烷	0.85
正十四烷	1.2
正十五烷	0.70
正十六烷	0.58
正十七烷	1.0
正十八烷	0.69
正十九烷	2.1
正廿烷	0.01
正廿一烷	0.51
正廿二烷	1.3
正廿三烷	0.81
正廿四烷	0.24
正廿五烷	0.10
正廿六烷	0.39
正廿七烷	0.01
正廿八烷	<0.01
正廿九烷	<0.01
正三十烷（蜂花烷）	<0.01
合　计	14.0
Ⅱ 芳香烃	
萘	2.7
2-甲基萘	1.8
乙撑基萘	0.38
蒽	0.25

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表8-10

有机化合物	浓度/ng.m^{-3}
芴	0.31
菲	0.05
蒽	0.49
2-甲基蒽	1.2
荧蒽	1.4
芘	0.24
1,2-苯并芴	0.78
䓛	0.87
1,2-苯并蒽	0.23
3,4-苯并芘	<0.01
1,2苯并芘	<0.01
苝	<0.01
合　计	11.3
Ⅲ 极性化合物	
香豆素(氧杂萘邻酮)	0.04
周萘酮	0.11
呫吨酮(夹氧杂蒽酮)	0.22
蒽酮	0.04
黄酮(2苯基苯并对氧杂己酮)	0.07
苯并蒽酮	0.24
咔唑(9-氮杂芴)	0.04
合　计	0.76
Ⅳ 有机酸	
壬酸	2.5
癸酸	3.5
十一烷酸	6.1
十二烷酸(月桂酸)	2.0
十三烷酸	1.6
十四烷酸(肉豆蔻酸)	1.3

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表8-10

有机化合物	浓度/ng.m^{-3}
十五烷酸	3.8
十六烷酸(棕榈酸)	5.3
十七烷酸	2.1
十八烷酸(硬脂酸)	2.4
油酸	1.7
十八二烯酸(亚油酸)	3.1
十八三烯酸(亚麻酸)	1.1
十九烷酸	1.1
廿烷酸	1.1
廿一烷酸	0.01
廿二烷酸	0.82
合　计	39.5
V 有机碱	
喹啉(氮杂萘)	<0.01
异喹啉	<0.01
苯胺	<0.01
吲哚(氮杂茚)	0.20
2-甲基吲哚	0.20
7-甲基吲哚	0.17
2,3-二甲基吲哚	0.14
2,5-二甲基吲哚	0.15
2,4-二甲基喹啉	0.41
2,6-二甲基喹啉	0.02
2,8-二甲基喹啉	0.78
α-萘胺	<0.01
苯并(h)喹啉	<0.01
吖啶(氮蒽)	<0.01
菲啶(氮杂菲)	<0.01
合　计	2.1
总　计	67.7

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

60～74%，其中包括饱和的和不饱和的碳氢化合物与多环芳烃，以及含氧有机物和有机氯农药等。酸性部分占15～23%，包括不发挥的脂肪酸和酚。碱性部分占0.6～9.0%，包括氮杂环芳香烃和非挥发性胺。

据美国80年代发表的资料，在城市大气微粒中发现有植物蜡和树脂残留物中的有机物，也有石油残留物的长链碳氢化合物，有由气相转变而成的各种小量多官能团的有机化合物。在发生光化学氧化过程的城市大气中，发现有两个官能团被代换的烷烃衍生物。如在美国洛杉矶出现的

$$X-(CH_2)_n-X \text{ 和 } X-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{(CH)}}-(CH_2)_{n-1}-X$$

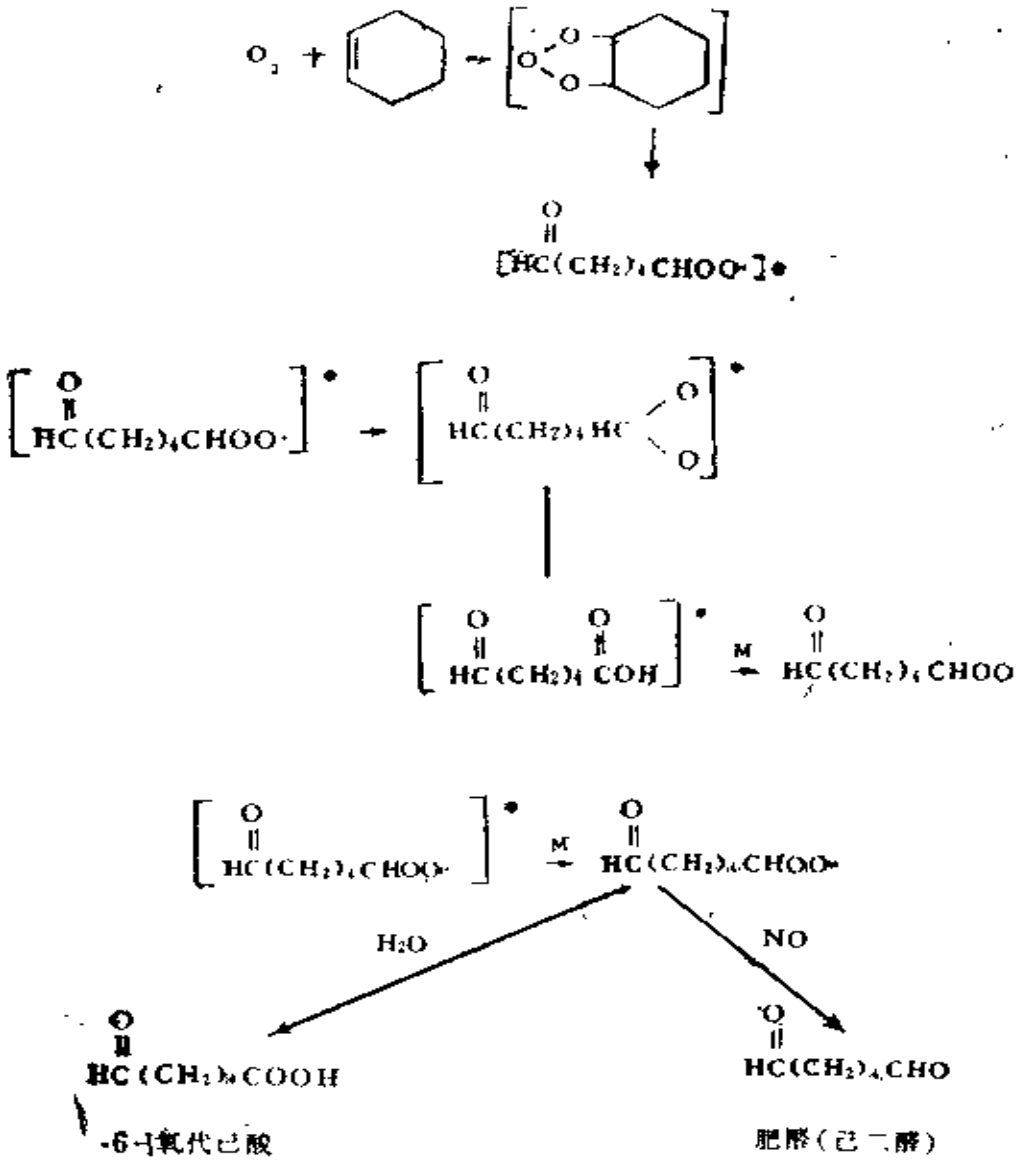
上式 n 为 1～5，取代基X为—COOH，—CHO，$—CH_2OH$，$—CH_2ONO$，—COONO，或$—COONO_2$。在洛杉矶大气微粒中已鉴定出双官能团的有机化合物，如表8-11所列。也发现有支链的二羧酸，如表8-12所示。但没有见一元羧酸：

$$CH_3—(CH_2)_n—X$$

由于它们的蒸气压大，主要存在于气相中。

不过，在有一元羧酸存在的地区，气溶胶中可能有被取代的一元羧酸。例如在美国洛杉矶气溶胶中曾测出有羟基取代的一元羧酸，如6-羟基己酸和5-羟基己酸，并测出有芳香烃被取代而形成的一元羧基，还发现有由环烯烃转化而成的6-氧代己酸和肥醛（己二醛）。其反应如下：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



根据大量研究，大气微粒中二烯烃、环烯烃和芳香烃经取代后会形成相似形式的一元羧酸、二羧酸和硝基有机化合物（表8-13、8-14）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

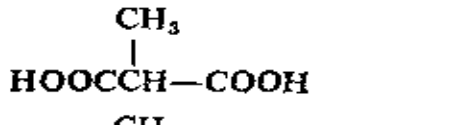
表8-11 城市大气微粒中发现的双官能团衍生物的烷烃衍生物

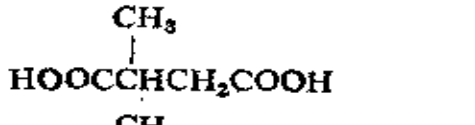
化合物	n
$HOOC(CH_2)_nCOOH$	1～5
$HOOC(CH_2)_nCHO$	3～5
$HOOC(CH_2)_nCH_2OH$	3～5
$HOOC(CH_2)_nCH_2ONO$ 或 $CHO(CH_2)_nCH_2ONO_2$	3～5
$CHO(CH_2)_nCH_2OH$	3～5
$CHO(CH_2)_nCHO$	3～5
$HOOC(CH_2)_nCOONO$ 或 $CHO(CH_2)_nCOONO_2$	3～5
$CHO(CH_2)_nCOONO$	3,4
$HOOC(CH_2)_nCOONO_2$	4,5
$HOOC(CH_2)_nCH_2ONO_2$	3,4

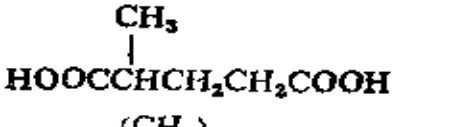
（引自 Schuetzle等，1975）

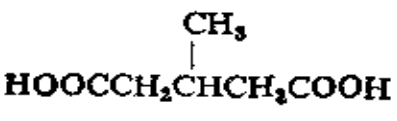
表8-12 城市大气微粒中已鉴定出的某些烷基二羟酸

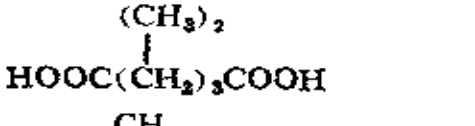
$HOOC(CH_2)_nCOOH(n=1\sim8)$

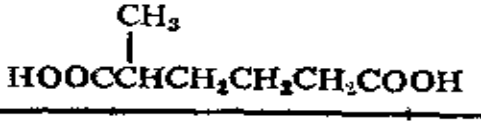


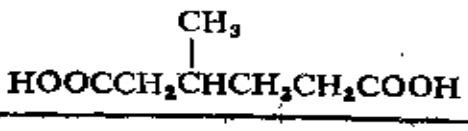








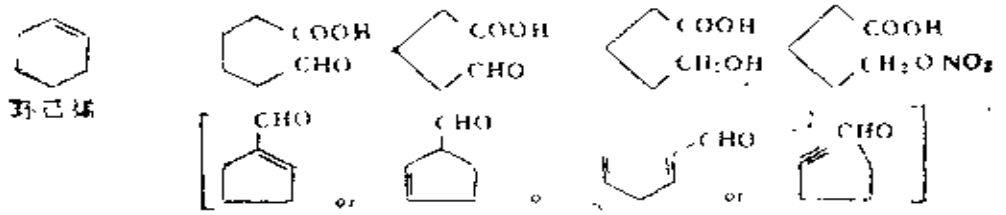
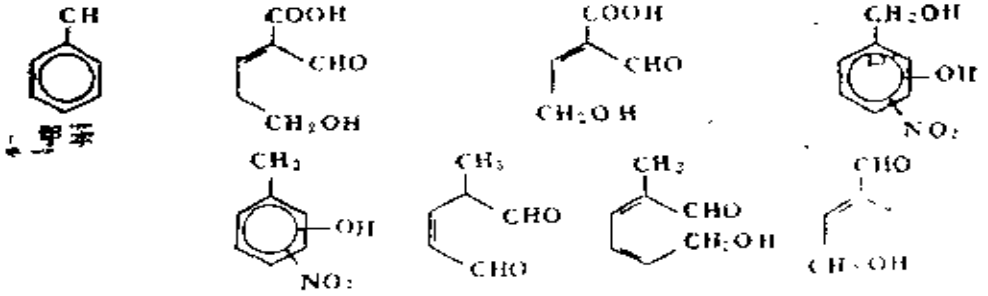
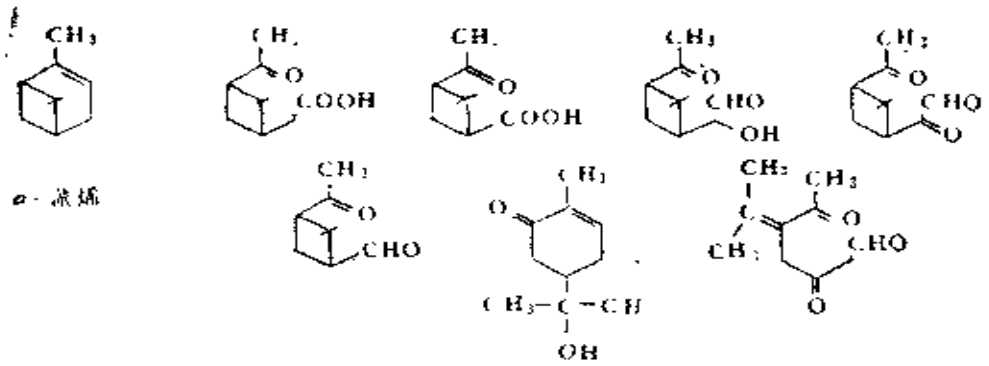




（引自 Grosjean 等，1978）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-13 由有机物-NO_x-空气系统照射模拟实验中鉴定出的某些有机气溶胶产物

反应剂碳氢化合物	从气溶胶提取物极性小的部分鉴定出的有机化合物
环己烯	
甲苯	
α-蒎烯	

（引自 Schwartz,1974）

特别有趣的是在气溶胶组成中发现有甲醛，其浓度可超过10 ppm，它可能与醇、酚和胺形成络合物。在雾水中还发现有高级碳酰化合物，它们可能是雾形成的凝结核。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-14　在环己烯-NO_x-空气系统的微粒中鉴定出的化合物

产　　物	分　子　式
肥酸(己二酸)	$COOH—(CH_2)_4COOH$
6-硝代己酸	$COOH—(CH_2)_4CH_2ONO_2$
6-氧代己酸	$COOH—(CH_2)_4CHO$
6-羟基己酸	$COOH—(CH_2)_4)CH_2OH$
戊-二酸	$COOH—(CH_2)_3COOH$
5-硝代戊酸	$COOH—(CH_2)_3CH_2ONO_2$
5-氧代戊酸	$COOH—(CH_2)_3—CHO$
5-羟基戊酸	$COOH—(CH_2)_3CH_2OH$
戊　醛	$CHO—(CH_2)_3CHO$

（引自Grosjcan和Friedlander，1980）

在液态大气气溶胶中发现表面活化剂，如油酸[$CH_3(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7COOH$]。它们的分子呈“弯曲状”，常包在微粒外形成薄膜。疏水官能团进入空气中，亲水官能团（极化部分）进入液态水中。城市中出现霾时，其中气溶胶滴中含有这类化合物。

大气微粒包有表面活化剂薄膜后，会产生以下影响：

① 降低微粒中水的蒸发速率；

② 抑制稳定分子和很活泼的自由基如 OH、OH_2 等从气相向微滴迁移。自由基减少会降低微粒液相的氧化作用；

③ 降低雨滴对微粒的清洗作用效应。

（四）多环芳香烃

多环芳香烃及其衍生物是大分子有机化合物，它们多贴附在大气微粒上，在大气中迁移。从表8-15和表8-16可以看出，多环芳香烃及其衍生物在城市大气中含量最高，其中四环、五环和六

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-15 城市空气中大分子有机化合物的平均含量

化合物	飘尘中含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	空气中含量/ $\mu g \cdot 10^{-3} m^{-3}$
苯并(*f*)喹啉	2	0.2
苯并(*h*)喹啉	3	0.3
苯并(*a*)吖啶	2	0.2
苯并(*c*) 吖啶	4	0.6
1H苯并(1,2-*b*)喹啉	1	0.1
二苯并(*a*,*b*)吖啶	0.6	0.08
二苯并(*a*,*j*)吖啶	0.3	0.04
苯并(*a*)蒽	~30	~4.0
苯并芘	~30	~4.0
芘	42	5.0
苯并(*a*)芘	46	5.7
苯并(*e*)芘	42	5.0
苝	5.5	0.7
苯并(*g*,*h*,*i*)苝	63	8.0
蒽嵌蒽	2.3	0.26
晕苯	15	2.0
烷烃	3535.0	442.5
总计	3800	480.0

环芳香烃多为致癌物质，如苯并(*a*)芘和苯并(*e*)芘等。

思恩（Thrane，K.）等于1979年曾对挪威南部比克内斯（Birkenes）的旷野和奥斯陆（Oslo）的繁华街道大气中的多环芳香烃(PAH)进行较详细的测定和研究，获得有意义的结果：

① 多环芳香烃存在气相和微粒相中，在大气微粒中含量远比空气中大。多环芳香烃两地总平均值在气相和微粒相分别为20 ng/m³和1680ng/m³；变动区间为7～40ng/m³和1000～3500 ng/m³。不同多环芳香烃在气相和微粒相中分配不同。根据奥斯

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-16　城市和野外微粒及其上苯并芘含量（算术平均值）

地　区	测点数	悬浮微粒含量/($\mu g \cdot m^{-3}$)	苯溶部分含量/($\mu g \cdot m^{-3}$)	苯并(a)芘含量/($pg \cdot m^{-3}$)
城　市	57	32～213	1.9～12.5	0.16～10.37
沿　海	16	30～52	1.1～2.0	
沿　湖	7	26～35	1.6	
农　田	16	36～43	2.2～2.4	
森　林	12	25～28	1.5～1.7	
沙　漠	7	13～20	1.0～1.3	
山　地	13	21～25	1.5	

陆冬季分析结果，萘、联二苯、芴和硫芴全部存在气相中；菲、蒽和咔唑绝大部分也在气相中；萤蒽和芘大约有60%吸附在微粒上；苯并(a)蒽(BaA)、䓛、三亚苯（苯稠[9,10]菲）、苯并（e）芘、苯并(a)芘(BaP)、苝、苯并(g,h,i)菲和晕苯（六苯并苯）全部存在于微粒中。考特里尔斯（Cautreels，W.）等于1978年在比利时的研究结果与上述一致。

② 多环芳香烃在微粒上进行长距离迁移，它没有发生显著的降解和被稀释。挪威比克内斯位于西风带，英国空气微粒经过欧洲大陆输入比克内斯。大西洋上空新鲜空气多环芳香烃平均浓度为10ng/m³，经过英国后浓度大大提高，输运空气中多环芳香烃含量为挪威北部的20倍，至比克内斯时，平均浓度达25ng/m³。

多环芳香烃多存在微粒中。从表8-17可以看出，空气动力直径为 0.075～0.12μm 的微粒上苯并(a)芘和晕苯浓度均最高，在此范围不论直径减小或增大，浓度变化总的趋势均是迅速下降。

中国预防医学中心卫生研究所于1984年曾对北京、太原、淄博和宣威等城市大气中苯并(a)芘进行过测定，亦发现大气中苯并(a)芘集中在直径≤1.1μm 微粒内。从表8-18可以看出，在这一直径范围内苯并(a)芘的含量占总量的百分比，北京为42.20%，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-17　美国加里福尼亚州帕萨迪纳收集的大气微粒中苯并(a)芘和晕苯在不同大小微粒的分布

微粒的空气动力直径/μm	浓度/($pg \cdot m^{-3}$)			
	1976年10月25～28日		1976年12月14～17日	
	苯并(a)芘	晕　苯	苯并(a)芘	晕　苯
0.05～0.075	30	431	83	1 200
0.075～0.12	196	1390	523	4 220
0.12～0.26	79	460	208	907
0.26～0.50	28	205	67	113
0.5～1.0	36	166	81	218
1.0～2.0	16	107	44	<45
2.0～4.0	16	118	30	<45
>4.0	21	136	23	<45

（引自Migue，1978）

表8-18　北京、太原、淄博和宣威大气中苯并(a)芘在不同粒径微粒上的分布

城市	质量中值微粒直径/μm	浓度/($\mu g \cdot 10^{-3} m^{-3}$)	累积分布/%				
			≤1.1μm	≤1.1～2.0μm	≤1.1～3.3μm	≤1.1～7.0μm	≤7.0μm
北京	5.36	2.40	42.20	67.40	78.10	87.90	100
太原	5.35	6.99	64.52	79.97	91.56	96.71	100
淄博	3.60	4.18	80.32	92.28	96.13	98.31	100
宣威	1.96	7.58	74.09	90.91	97.77	98.88	100

太原为64.52%，淄博为80.32%，宣威为74.09%。

四川成都市是燃煤城市，大气颗粒物中多环芳烃比较高，从表8-19可以看出，市区远高于郊区，冬季高于夏季。表8-20中亦

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-19　四川成都大气颗粒物中多环芳香烃的浓度分布

（单位：μg/100m³）

季节	地点	菲	蒽	蒽蒽	芘	䓛	苯并(a)芘	二苯并(a,h)蒽	苯并(g,h,i)苝	晕苯	多环芳烃
冬季	市中心	5.70	1.20	21.19	21.19	7.26	5.43	10.47	11.88	8.45	94.06
	市南区	4.64	0.66	15.07	14.76	5.04	5.02	7.80	8.72	13.96	75.66
	郊　区	2.65	0.51	9.52	6.90	3.63	4.34	5.36	7.80	8.31	49.01
	对照点	0.507	0.190	1.997	2.056	0.471	0.340	0.486	0.260	0.160	6.64
夏季	市中心	1.89	0.55	5.63	8.66	2.68	4.05	4.35	5.56	1.68	35.06
	市东区	7.96	2.69	28.33	19.39	5.16	8.22	14.10	25.13	3.07	114.03
	市南区	3.15	1.99	11.57	11.79	2.13	2.69	3.45	6.37	3.04	45.51
	市北区	2.15	0.92	11.87	8.93	3.27	2.85	16.78	17.20	1.18	65.13
	市　区	0.85	0.93	12.65	5.20	1.46	2.37	5.33	4.42	0.45	33.66
	郊　区	1.90	0.66	8.93	5.54	1.60	2.17	4.61	5.19	1.31	31.89

表8-20　四川成都大气颗粒物中多环芳香烃的浓度及其在主要分级中的累积百分数

项目 \ 多环芳烃		菲	蒽	蒽蒽	芘	䓛	苯并(a)芘	二苯并(a,h)蒽	苯并(ghi)苝	晕苯	多环芳烃
总浓度/μg·10³m⁻³		1.82	1.09	0.66	7.58	4.53	5.49	6.84	20.49	1.37	49.87
累积数(%)	<9μm	94.3	97.0	87.5	99.5	99.4	94.2	99.5	99.8	98.3	98.1
	<3.3μm	60.4	58.0	49.0	98.0	81.2	73.7	73.8	89.7	61.1	83.9
	<1.1μm	46.7	44.8	25.0	64.7	43.8	44.3	41.7	60.5	33.0	53.3

可见到多环芳烃几乎全部集中在小于9μm 的颗粒物中，存在于小于1.1μm 的颗粒物中的占一半左右。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、微粒的危害

根据流行病学调查，大气中微粒可引起呼吸道疾病、支气管炎、支气管收缩和肺功能降低，提高气喘发病率和增加死亡率。它们对人群健康的影响大小不只是决定于微粒在大气中的含量，而且与其物理和化学性质有关。

大气微粒是经过呼吸系统进入人体后，对健康才会有影响。呼吸系统对外来物质有几道屏蔽作用，据研究直径大于5μm的微粒大部分被阻挡在上呼吸道，沉积在鼻腔内粘液层，一般难进入肺部。小于0.5μm微粒在空气中不断做布朗运动(Brownian motion)，进入口腔和鼻腔内后，由于呼气又会扩散到空气中。只有0.5～5μm的微粒可深入肺部，在肺泡中沉积，研究认为0.5～5μm的微粒为损害肺部的成分。整个肺部有几亿个肺泡，总表面积约50m^2。据李普曼（Lippmann, M.）等于60年代末至80年代的研究，直径1μm的微粒占肺部沉积量和进入量的20%，2μm的占30%，3～4μm的占40～50%。

微粒进入呼吸系统后之所以产生毒害，是因为有的微粒本身由毒物组成，如硫酸烟雾微粒。硫酸烟雾对人群健康的危害，国际上已有许多研究。英国环境工作者根据伦敦硫酸烟雾及其影响的大量资料，提出烟雾及引起死亡人数之间关系的经验公式为：

$$D = 0.6PS$$

式中：D为由硫酸烟雾引起的死亡人数，P为烟尘浓度(mg/m^3)，S为二氧化硫浓度(ppm)。英国伦敦当大气中二氧化硫浓度超过0.71mg/m^3，烟尘超过0.75mg/m^3时，死亡率会上升。大气中微粒本身有时不一定有毒，但其吸附着各种各样的有毒物质。大气微粒浓度与呼吸系统疾病和死亡率之间常有一定关系。例如美国

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

新奥尔良（New Orleans）1963年秋季调查资料，证明大气中微粒浓度与气喘发病率之间有明显相关。美国纽约州布法罗（Buffalo）1959～1961年资料也表明该城呼吸系统疾病死亡率随微粒浓度提高而上升。其危害最大是致癌物质集中在深入和沉积在肺泡中的小微粒上。中国预防医学中心卫生研究所对北京、太原、淄博和宣威的研究成果充分表明上述情况的普遍意义(表8-21)。沉积在肺泡区的苯并(a)芘以宣威最高，其次是太原、淄博、北京。肺癌发病率也是以宣威最高，其次为太原。

表8-21　北京、太原、淄博和宣威大气微粒中苯并(a)芘在呼吸系统各主要部位的沉积分布

		北京	太原	淄博	宣威
大气中苯并(a)芘浓度/($\mu g \cdot 10^{-2} m^{-3}$)		2.40	6.99	4.18	7.58
微粒质量中值直径/μm		5.30	5.35	3.60	1.95
鼻咽区	沉积量/(%)	72	72	30	14
	沉积浓度/($\mu g \cdot 10^{-2} m^{-3}$)	1.73	5.03	1.25	1.06
气管支气和管区	沉积量/(%)	7	7	6	6
	沉积浓度/($\mu g \cdot 10^{-2} m^{-3}$)	0.17	0.50	0.25	0.45
肺泡区	沉积量/(%)	20	19	24	25
	沉积浓度/($\mu g \cdot 10^{-2} m^{-3}$)	0.48	1.33	1.00	1.90

[注]：根据《Task Group on Lung Donamics, Health phys. 12:173, 1966》文中气溶胶在肺中各主要部位沉积的理论模式计算。

目前世界各国以总悬浮颗粒物（TSP)(total suspended particulate matter）的浓度作为鉴定大气环境质量重要指标之一，总悬浮颗粒物包含有粗和细的微粒。为了更好评价大气微粒的影响，至少把直径小于2μm和2～15μm的微粒分别进行测定。但在环境监测实际工作中，进行这样的测定尚存相当大的困难。

美国环境保护局对空气污染事件评价的指标中仍采用总悬浮

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

颗粒物，其具体指标如表8-22所列。

表8-22　美国环境保护局空气污染事件评价指标

污染物	平均时间/h	单位	评价等级		
			警戒	危险	明显危害
一氧化碳	8	ppm	15	30	40
二氧化氮	1	ppm	0.60	1.20	1.60
	24	ppm	0.15	0.30	0.40
颗粒物	24	mg/m^3	0.375	0.625	0.875
二氧化硫和颗粒物的乘积	24	mg^2/m^6	0.065	0.261	0.393

在大气环境质量标准中亦采用总悬浮颗粒物这一概念。世界卫生组织1978～1979年推荐的标准值，总悬浮颗粒物年平均值为0.060～0.090mg/m^3。前苏联大气环境质量标准规定24小时平均为0.15mg/m^3；并规定碳黑20分钟平均值为0.15mg/m^3，24小时平均为0.05mg/m^3。日本规定1小时平均值为0.200mg/m^3。以色列规定24小时平均为0.200mg/m^3。加拿大规定24小时平均为0.12mg/m^3；年平均为0.07mg/m^3。瑞典规定24小时平均为0.26mg/m^3；年平均为0.075mg/m^3。美国1984年公布的国家大气环境质量标准（NAAQS），其中分为二类，第一类规定年几何平均值为0.075mg/m^3，24小时平均值为0.26mg/m^3；第二类年几何平均值为0.06mg/m^3，24小时平均值为0.15mg/m^3。

中国大气环境质量标准（UDC551.510.4，GB3095—82）中分为三级：一级标准规定总悬浮微粒日平均浓度为0.15mg/m^3，任何一次为0.30mg/m^3；二级标准日平均浓度为0.30mg/m^3，任何一次为1.00mg/m^3；三级标准日平均浓度为0.50mg/m^3，任何一次为1.50mg/m^3。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

四、微粒的来源

大气微粒的来源有自然源和人工源两大类。下面分别介绍世界和中国大气微粒来源的状况。

（一） 世界

1. 自然源

1979年联合国发表了自然界排入大气中和在大气中形成的直径小于20μm的微粒全球估计量资料（表8-23），从这些资料中可以看出，大气微粒自然来源大致有一半是原生微粒，直接从地球表面排入；一半是次生微粒，主要由各种生物过程排入的气体转化而成。

表8-23 自然界输入大气中和在大气中形成的直径小于20μm微粒的全球估计量（1979年联合国公布）

来源	估计排入量	
	10^{12}g/a	%
土壤和岩石碎屑	50～250	6.93～13.51
林火	1～50	0.14～2.70
海沫	300	41.61～16.22
火山喷发物	25～150	3.47～8.11
排至大气中的硫化氢、氨、氮氧化合物和碳氢化合物等形成的微粒	345～1100	47.85～59.46
合计	721～1850	100

排入大气中小于20μm的土粒和岩石碎屑约占自然源排放总

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

量的6.93～13.51%。这个数字之所以偏小，是由于进入大气中土粒和岩石碎屑多为大的颗粒。从表8-24可以看出，各种大小土被尘埃占自然源排放总量的9.1～28.56%。

表8-24　全球大气微粒的自然来源强度的估计

自然源	源强	
	10^{12}g/a	%
土圈尘埃	100～500	9.1～28.56
海　　沫	900	81.73～51.40
生物过程产物	75～200	6.81～11.42
火山喷出物	(25～150)*	2.27～8.57
林　　火	1	0.09～0.05
合　　计	1101～1751	100

(注)(引自 Finlayson-pitts)

*表中原来没有列出火山喷出物数字，此处数字来源于表8-23。

由海浪运动转入空气中的微粒，其大小变化很大，直径由0.1～100μm，≥3μm 的在50%以上。因此表8-24中的估计数值远高于表8-23中所列数值。

表8-23所列排至大气各种物质形成的次生微粒的数值远比表8-24生物过程的数值大，此由于表8-24所指生物过程，仅指植物排至大气中的微粒和挥发有机物如萜烯在大气中形成的微粒。

火山喷出物变化很大。表 8-24 的原来资料中没有列具体数字。为了便于计算百分比，该表插入了由表8-23所列的数字，火山排出微粒的直径由0.01～66μm。据资料美国阿拉斯加的圣·奥古斯丁火山于1976年爆发，一年内排出0.01～5μm的微粒总量为 0.25×10^{12}g，0.01～66μm 微粒为 6×10^{12}g，林野山火中的微粒直径绝大部分为0.1～1μm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2．人工源

全世界由于人类活动排至大气中微粒数量尚缺乏全面统计数据，现以美国为例加以说明。美国环保局于1982年发表了美国工业和交通运输等排至大气中微粒量，如表8-25所列。

表8-25　美国每年由人工源排入大气中的微粒量

人工源	微粒排放量	
	排放量/($10^{12}g \cdot a^{-1}$)	占总量百分比/(%)
燃料燃烧和工业生产	10	8.03～2.60
工业生产无组织排放	3.3	2.65～0.86
非工业生产无组织排放	110～376	88.28～96.20
交通运输	1.3	1.04～0.34
合　计	124.6～384.6	100.00

从表8-25可以看出，由于人类活动排入大气中微粒，90.93～97.06%属于无组织排放。其中非工业生产无组织排放占88.28～96.20%，主要由农作物栽培和收获、运载和农家燃烧等过程产生。工业无组织排放占2.65～0.86%，主要指由工业生产过程、厂内交通和仓库排出的微粒。例如近代的钢铁厂，由烟囱直接排出悬浮颗粒物占厂悬浮颗粒物排放总量的15%，25%是生产过程中无组织排放，60%是由原料和产品在厂内输送和储存排出的尘埃。

燃料燃烧排出的微粒，由火电厂烟囱排出的相当高。一般烧1kg的煤，排出的煤灰为煤的灰分含量（百分比）的8～10倍。

在表8-25中，由运输排出微粒量占总量的0.34～1.04%。包括汽车、火车和飞机的排放物。其中75%是由在高速公路上行驶的汽车排出。由发动机排出的微粒绝大部分直径小于1μm，主要由

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

氯化铅、硫酸盐和含碳物质组成，大约40%是由轮胎与路面磨擦产生的微粒，直径小于10μm的主要是碳粒，其中有20%微粒直径小于1μm。由座垫破损出现的微粒，直径小于1μm，除含碳外，还含有致癌物质、石棉。

表8-26 美国几个城市悬浮颗粒物来源比较

（单位：t/a）

来源	纽约（1969年11月）		华盛顿（1965～1966）		圣·路易斯（1966）		洛杉矶（1965）	
	排放量	%	排放量	%	排放量	%	排放量	%
燃料燃烧	33200	48.0	19280	55.41	86800	58.94	8580	19.3
运输	9900	14.3	6245	17.95	7100	4.82	21585	48.6
工业生产			1110	3.20	37556	25.50	8395	19.0
焚烧	26020	37.7	8155	23.44	15800	10.73	365	0.8
有机溶剂							5470	12.3
合计	69120	100.0	34790	100.0	147256	99.99	44345	100.0

从表8-26可以看出，城市主要功能不同，悬浮颗粒物排放量和主要排放源有明显差异。华盛顿是美国首都，要求大气环境清洁，除电厂外，未安排大型工厂，因此，悬浮颗粒物排放量最小，只有纽约的1/2、圣·路易斯的1/4。它主要由火电厂排出，排放量占华盛顿颗粒物排放总量的28.5%，其次为垃圾焚烧，占23.44%，运输占17.95%。纽约为商业城市，在燃料燃烧中主要是家庭生活排出，颗粒物排出量占该城总排放量48.0%，焚烧亦高，占37.7%。圣·路易斯是美国工业城市，以水泥、粮食加工和金属加工工业等为主，它们排出颗粒物占该城排放总量25.4%，工业和发电燃料燃烧排出量占41.7%，合计占67.1%。洛杉矶是具有综合功能的城市，由于燃料为石油类，排出悬浮颗粒物较少，只占该城总排放量19.3%。由于汽车很多，汽车排出颗粒物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

占该城排放总量38.7%，可见从城市功能可估计悬浮颗粒物排放状况。

（二）中国

对中国大气环境中微粒的来源尚未有系统研究，特别自然源排放至目前为止未开展研究。现就人类活动产生的微粒加以分

表8-27　山西省太原市自然源和人工源微粒排放量对大气中各种微粒贡献的百分比

源 \ 粒径	<2μm	2～10μm	<10μm（飘尘）	10～100μm（落尘）	<100μm
1. 自然源	10	19.8	14.2	52.6	42.0
2. 燃煤源	82	71.2	78.4	38.9	50
（1）工业源	35.5	37.4	42.7	15.7	62
① 生产锅炉	23.5	25.3	28.0	9.6	16.9
② 工业窑炉	12.0	12.1	14.7	6.1	9.1
（2）民用源	7.6	33.6	18.7	23.0	18.7
① 采暖锅炉	3.1	17.2	9.1	18.9	12.8
② 茶炉	0.5	1.9	1.1	0.9	0.9
③营业炉灶	0.8	2.9	1.7	0.7	1.0
④ 居民炉灶	3.2	11.6	6.8	2.5	4.0
（3）SO_2 转化成微粒	36.4	0	14.3	0	5.9
（4）其它燃煤源	2.5	0.4	2.8	0.2	1.3
3. 其它源（汽车、垃圾等）	8	9.0	7.4	8.5	7.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

析，主要是对各城市排放源加以介绍。

根据中国国家环境保护局1981年统计，中国每年向大气中排放污染物为4 300万t，其中粉尘（颗粒物）约2 000万t，SO_2 1 800万t，NO_x约400万t，是世界污染物排放量大的国家之一。其中燃烧过程产生的大气污染物占污染物总量的70%，由于中国以煤为最主要燃料，燃煤排放量占整个燃烧排放量的96%。燃煤产生的烟尘占粉尘总排放量60%，SO_2占87%，NO_x占67%。

中国环境科学院大气环境所和山西太原市环境科学研究所等单位于1982～1985年对太原市的气溶胶进行过大规模的现场观测（包括飞机航测）和研究。太原市是山西省会，冶金、煤炭、电力和化工等工业发达，已成为一座现代化重工业城。城市大气中气溶胶状况和特点在中国北方重工业城市中具有代表性。

太原市是燃煤城市，每年有大量颗粒物排至大气中。从表8-27可以看出，在落尘中，自然源占52.6%，人工源占47.4%。在飘尘中，自然源占14.2%，人工源占85.8%。颗粒物愈小，在自然源中占的比例愈小，在小于2μm的颗粒物中，90%为人工源，10%为自然源。

人们生活和生产排至太原市的颗粒物每年约为18万t以上，略大于美国工业城圣·路易斯60年代颗粒物排放量。

从表8-28可见，在太原市人工源排放中，工业源占81.42%，生活源占16.81%，交通占0.16%，其它占1.6%，全年中，采暖期占60.3%，非采暖期占39.7%。

（三）源的分辨

大气中由各种各样源排出的微粒混杂在一起，分辨其来源是相当困难的，通常采用的方法有下列几种。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8-28　山西省太原市各类源SO_2和颗粒物排放量及其占总量的百分比

排放源	SO_2 排放量		颗粒物排放总量		>10μm排放量		10～2μm 排放量		<2μm 排放量	
	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%
1. 工业源	85 631.6	76.23	150 193.7	81.42	45 151.0	71.81	32 598.6	76.74	72 455.0	90.90
生产锅炉	76 057.3	67.71	110 698.5	60.01	31 734.3	50.47	24 743.9	58.25	54 220.3	68.02
工业窑炉	9 574.3	8.52	39 495.2	21.41	13 416.7	21.34	7 854.7	18.49	18 234.7	22.88
2. 生活源	25 221.2	22.45	31 003.2	16.81	17 781.9	28.15	9 741.3	22.94	4 164.54	5.22
采暖锅炉	10 593.4	9.43	17 693.9	9.59	13 058.9	20.8	3 538.6	8.33	1 096.4	1.37
茶炉	1 436.5	1.28	1 316.8	0.71	684.7	1.11	434.6	1.02	197.7	0.25
营业炉灶	2 748.5	2.44	2 551.8	1.38	920.7	1.46	1 121.1	2.64	510.04	0.63
居民炉灶	10 442.8	9.30	9440.7	5.12	3037.6	4.83	4 650.0	10.95	2360.4	2.96
3. 公路交通	284.4	0.25	292.3	0.16	0.0	0.0	14.12	0.03	277.7	0.35
4. 其它	1 1°5.2	1.67	2964.9	1.61	25.05	0.04	125.2	0.29	2 815.5	3.53
合　计	112 332.4	100.00	184 454.1	100.00	62 878.0	100.00	42 482.2	100.00	79 712.74	100.00
采暖期	67 826.0	60.38	111 173.5	60.3	33 212.7	52.8	24 371.7	57.4	48 805.8	61.23
非采暖期	44 506.4	39.62	73 280.6	39.7	29 665.3	47.7	18 110.5	42.6	30 906.9	38.77

1. 元素组合法

不同源排出的微粒，其化学元素组合有不同特点。例如微粒来自土壤，其元素组成与地壳元素组成相似。汽车排出的微粒则大不相同，N、H、O、C 等元素在组合中占优势，在重金属中，常以pb 比较多。炼油工业中排出微粒，钒（V）和镍（Ni）比较突出。冶炼厂排出的微粒，以各种重金属占优势。不过燃煤后的飞灰，化学元素组合也与地壳组成相似(表8-29)。如何分辨来自土壤，抑或来自燃煤的微粒，常采用标型元素来区别。土壤源的微粒锰（Mn）的含量比较突出；燃煤的飞灰中As、Hg和S 等元素相对

表8-29 燃煤飞灰的化学组成

化学组成及某些理化性质	占运输业飞灰量/(干重%)	占工业飞灰量/(干重%)
C	0.37～36.2	2.4～64
$Fe_2O_3 + Fe_3O_4$	2.0～26.8	10.6～.3.6
MgO	0.06～4.77	0.10～1.49
CaO	0.12～14.73	1.92～11.8
Al_2O_3	9.81～58.4	10.0～21.0
SO_3	0.12～24.43	0.66～28.0
TiO_2	0.50～2.8	0.22～3.81
CO_2(碳酸盐)	0.05～2.6	0.05
SiO_2	17.3～63.6	25.0～46.0
P_2O_5	0.07～47.2	0.05～1.93
未定	0.08～18.9	
其他测定		
pH值	4.7～11.7	6.3～12
相对密度	0.8～3.0	0.77～1.45
留在325眼筛上44μm飞灰	8～95%	29～84%
通过325眼筛的44μm飞灰	5～92%	16～71%
飞灰熔化温度/(°F)	1 910～3 000	1 980～2 900

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

含量比较突出。因此，利用大气中微粒的元素组合可以识别其来源。要定量地算出各种来源相对比重，有以下几种方法：

（1）化学元素平衡法

米勒(Miller, M. S.)等于1972年提出化学元素平衡法（chemical element balance technique），简称为CEB法。该法利用测点和源采集的悬浮颗粒物化学元素的分析数据，建立测点和源之间化学元素相关模式。利用微粒从源至测点迁移过程中不发生变化的元素组合来建立这一关系。此类元素称为标识元素或标型元素。按质量守恒的原则，建立一组联立方程。即

$$c_i = \sum_{j=1}^{m} f_{ij} a_{ij} s_j \quad i = 1, 2, \cdots, n \tag{8-6}$$

式中：i代表元素($i = 1, 2, \cdots, n$)；j代表源，($j = 1, 2, \cdots, m$)；c_i为测点大气悬浮颗粒物元素i的浓度；a_{ij}为元素i在源j排放物中所占分数（相对含量）；f_{ij}为由于排放物从源至测点迁移过程中元素i相对变化的修正系数，通常假定为1；s_j为测点测出源j排出的悬浮颗粒物的质量浓度(mg/m³)。由于假定f_{ij}为1，则上式可表示为

$$c_i = \sum_{j=1}^{m} a_{ij} s_j \quad i = 1, 2, \cdots, n \tag{8-7}$$

这样，测点的每一化学元素浓度成为每一个源对该测点颗粒物贡献的线性组合。可将(8-6)式变为系列线性方程，由于c_i已知，则可求出源的贡献s_j。

当化学元素数目超过源类型数目时，估计源的贡献s的m-度向量(m-dimensional vector)可由(8-7)式最小二乘方逆矩阵决定，

$$s = [A^T W A]^{-1} A W c \tag{8-8}$$

式中：c为测定的化学元素浓度的n-度向量；A为各元素a_{ij}的$n \times m$的矩阵；W为权因子的对角矩阵。选定的权因子要能反映特定化

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

学元素测定浓度的准确性。一般选定的权因子为 $1/\sigma_i^2$；σ_i 为元素 i 在一个大气样品中测定的浓度标准差。

科瓦尔奇克(Kowalczyk, G. S.)等于1982年曾利用化学元素平衡法辨别美国华盛顿悬浮颗粒物来源。他选出9个标识元素代表9个源：Na代表海盐，V代表燃料油，Pb代表机动车，Zn代表垃圾焚烧，Ca代表石灰岩，Al和Fe代表煤和土壤总贡献，Mn代表土壤，As代表煤。以这9种元素在大气悬浮颗粒物样品分析数据中所占的比重来确定9种源的贡献，从而以此预测各种源对其余元素的贡献。

中国环境科学院大气环境所和山西省太原市环境科学研究所曾于1985年利用化学元素平衡法，即主因子分析法对太原市冬季大气悬浮颗粒物的来源进行了分析，分析结果如表8-30所列。

表8-30 山西省太原市各种源对悬浮颗粒物及其不同大小颗粒物贡献的百分比

a. 自然源与人工源贡献的比较

源 \ 粒径	<2μm	2～10μm	>10μm (10～100μm)	TSP (<100μm)
自然源	10.0	19.8	64.58	42.21
燃煤源	82.0	71.2	24.86	50.01
其　它	8.0	9.0	10.57	7.74

b. 自然源与人工源中各种不同大小微粒的比较

源 \ 粒径	<2μm	2～10μm	>10μm (10～100μm)	TSP (<100μm)
自然源	12.53	6.56	80.96	100
燃煤源	37.46	34.18	28.35	100
其　它	35.09	11.11	53.79	100

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从表8-30可以看出，太原市城市大气悬浮颗粒物的50%由燃煤排出的飞灰，42.21%来于自然扬尘。其中小于10μm的飘尘，71.2%来自煤烟；大于10μm的落尘，64.58%由扬尘引起，其结果符合太原市实际情况。

(2) 目标转移因子分析法

目标转移因子分析 (target transformation factor analysis) (TTFA)于1980年由马利诺韦基(Malinoweki, E. R.)等提出，阿尔伯特(Alpert, D. J.)等利用该法研究过美国波士顿和圣·路易斯大气中气溶胶的来源。该法将汇与源之间关系以下式表示：

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} s_{jk} \quad \left| \begin{array}{l} i = 1,2,\cdots,n \\ j = 1,2,\cdots,m \\ k = 1,2,\cdots,l \end{array} \right. \tag{8-9}$$

式中：c_{ik}为第k个样品中元素i的量，s_{jk}为第j源对k样品贡献的质量（排放量），a_{ij}为j源排放量中元素i所占的分数。式(8-9)可写成系列线性方程，以下列矩阵形式表示：

$$c = as \tag{8-10}$$

先由观测矩阵c求得关于原点的样品间相关矩阵D。并进行对角化，即

$$D = (cV^{-1})'(cV^{-1}) \tag{8-11}$$

其中V为对角阵，

$$\sigma_{ik} = \delta_{ik}\left[\sum_{i=1}^{n} c_{ik}^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$Q'DQ = \Lambda \tag{8-12}$$

Λ为特征值对角阵。Q在此表示初因子解。初因子解不是唯一的，因而不具有物理意义，必须对它进行变换，使Q同研究对象结合起来。将D代入式(8-12)中，得

$$Q'(cV^{-1})'(cV^{-1})Q = \Lambda \tag{8-13}$$

令

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$A = cV^{-1}Q, \quad F = Q'V$$

可使

$$AF = c, \quad 即 c = AF \tag{8-14}$$

式(8-14)与式(8-10)具有相同形式，但一般 $A \neq a$，$F \neq s$，需要经过一定变换。设有一方阵R，使 $a = AR$，则

$$c = AF = ARR^{-1}F = as \tag{8-15}$$

只要找到一个适当的变换阵R，就可求出A和F，再转化为所需要的解析结果 a 和 s。R是利用最小二乘法使 A 的旋转轴和检验矢量 b 之差最小求得。b 为要求解 a 的某一列推测值。即变换后 A 列向量尽可能与 b 接近，亦即使

$\varepsilon^2 = (Ar - b)'(Ar - b)$最小，$r$为$R$中的某列。令 $\partial\varepsilon^2/\partial r = 0$，

可解出

$$r = (A'A)^{-1}A'b \tag{8-16}$$

$$\overline{b} = Ar \tag{8-17}$$

$\overline{b}$就是由 b 得到的 a 的某一列的预测值，即某一排放源成分谱的预测值。

罗斯科(Roscoe, B. A.)等提出迭代旋转法求排放源成分谱。其办法为：首先猜想任一值为b。由 r 和A按下式求出预测检验矢量b'：

$$b' = Ar \tag{8-18}$$

其中

$$r = (A'WA)^{-1}A'Wb \tag{8-19}$$

W为权重对角矩阵，利用变量方差作为权重。Ar和 b 的差值决定b是否为逼近一个真实源，如果b' 和 b 能更好地趋近一个源，然后以 b'代 b 计算新的b'。按此反复计算，一直到b的变化小于10^{-4}。这时b 就是一个源成分谱。在计算中 b'常会出现负值，这时令其为零。这样可以继续迭代，如无负值，迭代法失败。

代迭法求得的$\overline{a}$只是一个相对值，还须对它比例化，将

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

式(8-9)表示为

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}(s_{jk}) \qquad (8\text{-}20)$$

$$= \sum_{j=1}^{n} (\overline{a}_{ij}/d_j)(d_j \overline{s}_{ik}) \qquad (8\text{-}20)$$

式中：d_j 为比例因子。

按F的定义，s_{jk}应满足下式：

$$\mathrm{TSP}_k = \sum_{j=1}^{n} d_j \overline{s}_{jk} + U \qquad (8\text{-}21)$$

式中假定未包括的源对悬浮颗粒物(TSP_k)的贡献为一常数 (U)。用最小二乘法可解(8-21)式，求出 d_j。至此，完成了目标转移因子分析法计算。d_j 亦可按$\overline{a}_{ij}/a_{ij}$求出。

南开大学环境科学系曾采用图论聚类法对按上法求得的 b'进行聚类分析，研究了天津市城市大气中悬浮颗粒物的来源。根据其一组数据分析结果：燃煤来源占 24.15%，汽车占 9.12%，二氧化硫转化为硫酸盐气溶胶占26.19%，而自然源（包括海沫和土壤等）占40.54%。

2. 谱分析法

由大气气溶胶中各种大小的微粒数目、表面积和质量的相对浓度的谱分析，可以定性地查明其来源。

由图8-4可以看出，太原市冬季市区大气气溶胶空气动力学尺度的粒子谱为单峰型，峰值位于0.7～1.0μm 处。此为目前城市气溶胶空气动力尺度粒子谱的共同特征，反映微粒大部分是由气体转化成为次生微粒，如硫酸盐微粒等。但太原市粒子谱比较宽，反映还有其他来源。

图8-5是太原市冬季市区大气气溶胶空气动力学尺度表面积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

谱。谱线上出现三个峰：第一峰出现在0.6～1.0μm间，与图 8-4 高峰一致。第二峰出现 1～10μm间，此为一突出高峰，反映太原市大气中有较多的工业微粒，如烟尘、飞灰等。第三个峰出现大于 10μm 区间，峰最矮，反映太原市除受人工源作用外，还受自然源影响。

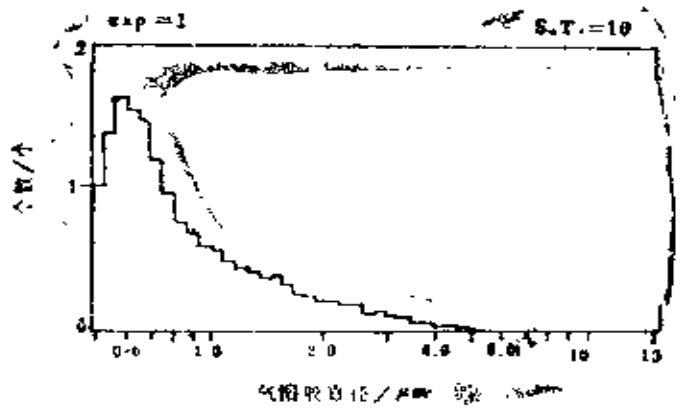


图8-4　太原市市区冬季大气气溶胶粒子谱

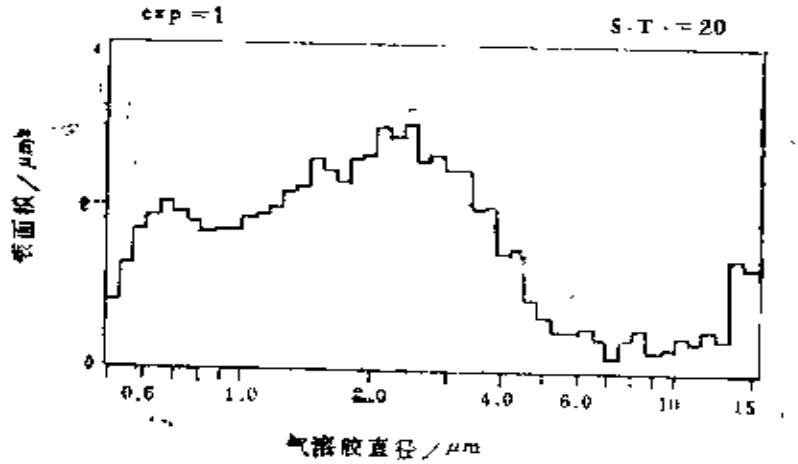


图8-5　太原市市区冬季大气气溶胶表面积谱

气溶胶质量谱如图8-6至图8-10所示。其中太原市大气气溶胶有三个峰，出现在小于2μm、2～10μm和大于 10μm 区间，与表

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

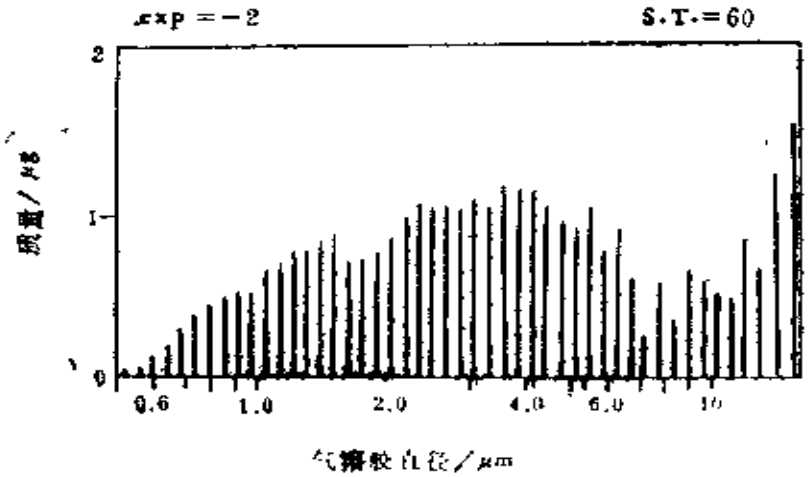


图8-6　太原市市区冬季大气气溶胶质量谱

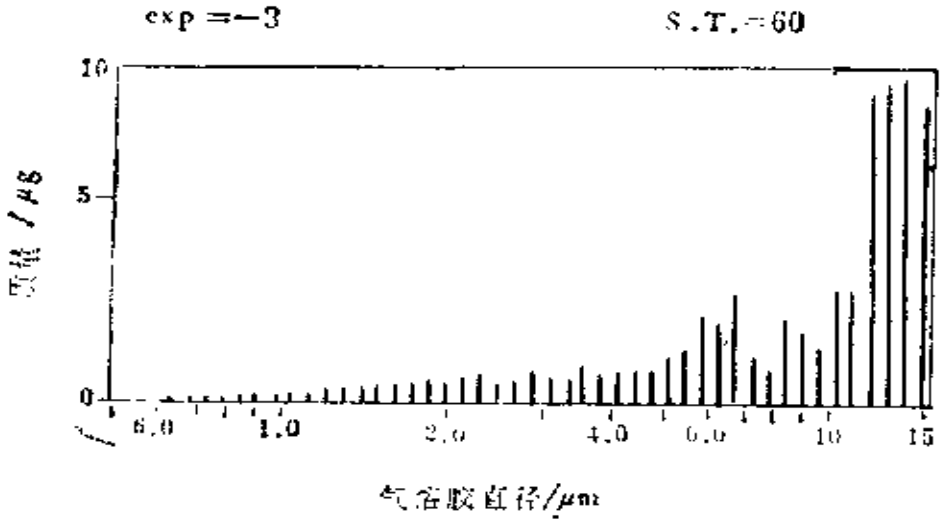


图8-7　昆明市区大气气溶胶质量谱

面积谱很相似，其中差异是质量谱最高峰出现在大于 10μm 的区间，符合客观规律。整个谱反映太原市大气气溶胶受汽车源、工业源和自然源的影响。北京和沈阳城区与太原城区很相似，只是 0.6～1μm 高峰比较突出。昆明市城区两个次峰出现在 4～10μm

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

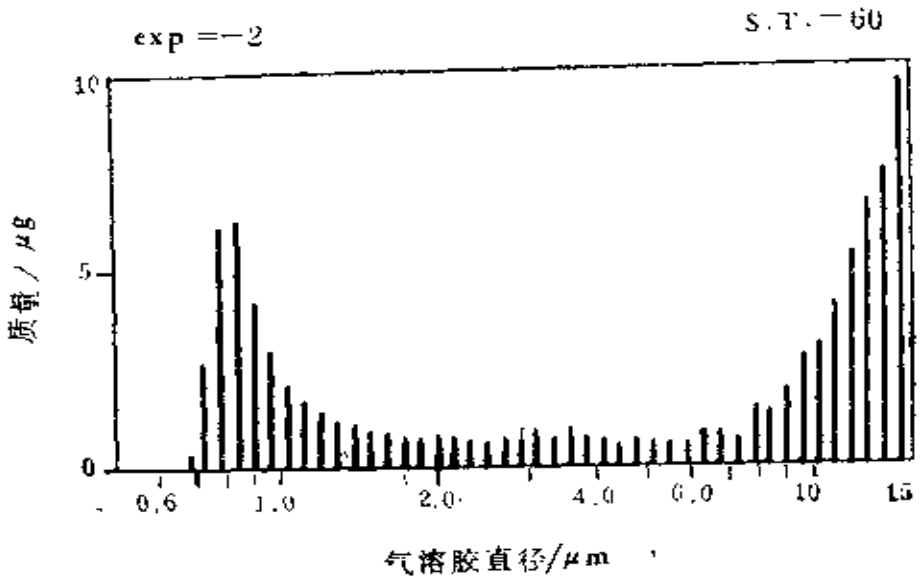


图8-8　沈阳市区大气气溶胶质量谱

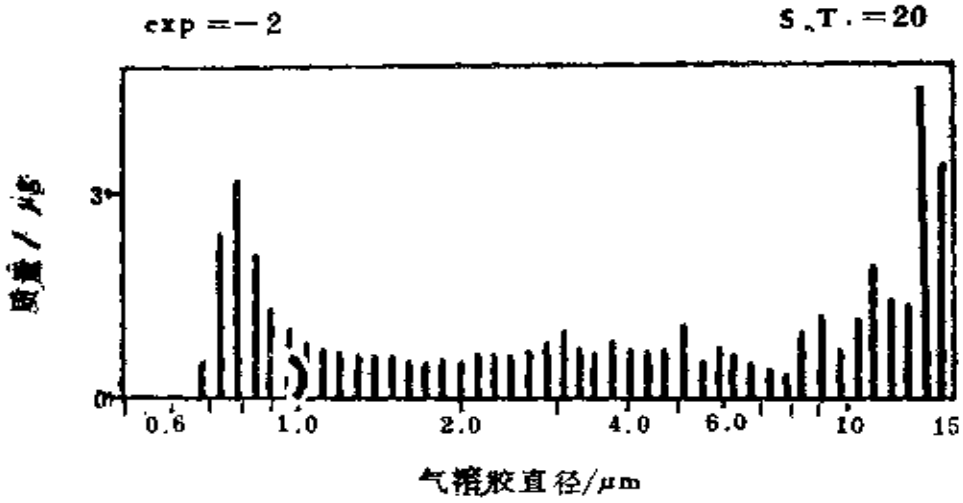


图8-9　北京市大气气溶胶质量谱

间，生活源在此影响较大。甘肃兰州市西固区是全国有名的光化学烟雾发生区，同时风大扬尘严重，图8-10气溶胶质量谱反映了此特点。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

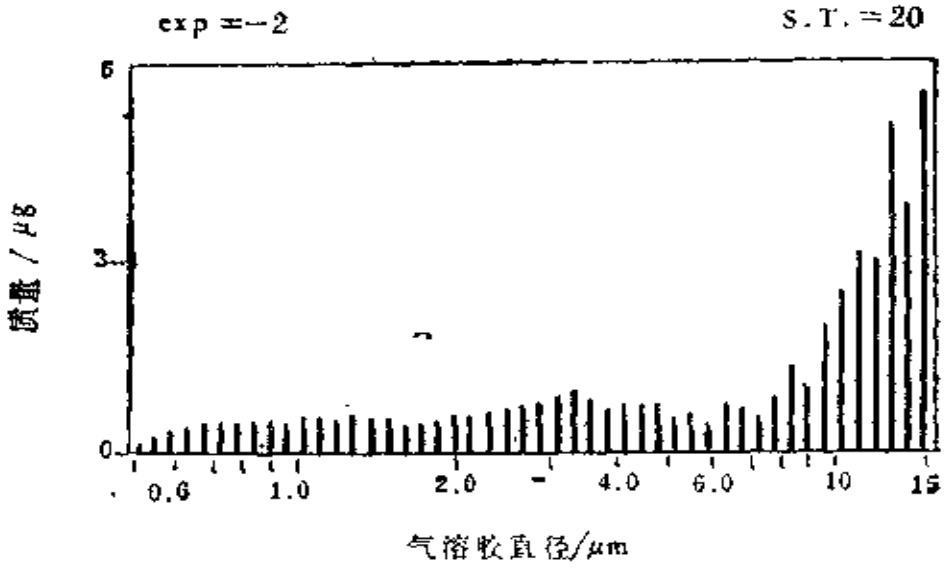


图8-10　兰州西固大气气溶胶质量谱

五、 悬浮颗粒物的含量

大气悬浮颗粒物平均质量浓度，在清洁空气中为0.02mg/m³，在城市污染空气中为0.06～0.2mg/m³。严重污染区可高达2 mg/m³。颗粒数量浓度，在清洁空气中为10^2个/cm³，污染空气中可达10^5个/cm³。

据1983年中国33个城市统计，悬浮颗粒物年日平均浓度范围为0.164～1.358mg/m³，平均为0.6mg/m³。北方城市年日平均浓度范围为0.427～1.358mg/m³，平均为0.87mg/m³，全部超过中国大气环境质量二级标准，89.5%城市超过三级标准。南方城市年日平均浓度范围为0.164～0.541mg/m³，平均为0.33mg/m³，普遍超过一级标准，50%城市超过二级标准，重庆市超过三级标准。1988年中国悬浮颗粒物浓度及其空气分布形势没有明显变化，与1983年相似，远大于美国城市1961～1965年水平，平均浓度变化范围为0.113～0.180mg/m³。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

六、 气溶胶与大气环境

大气环境问题归根结底是大气气溶胶问题。世界上出现大的大气环境问题如硫酸烟雾、光化学烟雾和酸雨等均与气溶胶有密切关系。

二氧化硫气体毒性不很大，一旦转变为硫酸气溶胶，其毒性大大增强，50年代震动全世界的烟雾事件，就是由于硫酸烟雾引起。而且二氧化硫转化为硫酸是在大气微粒表面上进行。因此，认为硫酸烟雾的危害是二氧化硫和大气微粒共同作用的结果。对硫酸烟雾的防治，除削减排入大气二氧化硫的量外，还须对各类锅炉和其他排放源进行消烟除尘，这样对硫酸烟雾的控制方能见效。英国伦敦大气环境质量变化足以证明这一点。伦敦是世界有名的雾都，煤几乎为生活和生产唯一的燃料，大量烟尘和二氧化硫排出，混杂在雾的微滴中，极易转化为硫酸雾。因此，自13世纪以来，伦敦常在浓密的烟雾笼罩中，最初认为是二氧化硫的影响，曾对火电厂烟气采用石灰乳法脱硫，但收效甚微。1952年12月 5 日～ 8 日出现严重硫酸烟雾．二氧化硫浓度高达3.75mg/m³(1.34 ppm)，烟尘最高浓度达 4.4mg/m³，其死亡人数与 1947～1954 年同期平均死亡人数比较，多 3500～4000人。此后进行详细的研究，当伦敦二氧化硫超过0.71mg/m³，烟尘超过0.75mg/m³时，死亡率便会上升，于是肯定硫酸烟雾是二氧化硫和烟尘共同作用的结果。1956年英国立法机关通过大气清洁法 (clean air act)，并提出建立无烟带，削减工业和生活源的颗粒物来源，自此伦敦大气中微粒逐渐减少。1962年12月 3 日至 7 日出现与1952年冬季类似的天气条件，又出现一次大的烟雾，当时大气中二氧化硫浓度高于1952年烟雾时期，而颗粒物浓度却大大降低，结果产

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生的危害远比1952年小，死亡人数为340人，约为1952年烟雾的1/10～1/12。

在6世纪以前对硫酸烟雾已经有所认识，而光化学烟雾于1940年首次在美国加里福尼亚州洛杉矶发现。在光化学烟雾形成过程中，除形成 O_3 和PAN 等外，还形成气溶胶，含有大量硝酸盐和有机化合物，95%微粒直径小于0.5μm，对光有良好扩散作用，形成大片浅蓝色烟雾，有如薄纱在低空飘移。它除刺激眼睛外，其内可能有致癌物质。中国兰州市亦出现光化学烟雾。据1974～1979监测资料，西固上空夏季臭氧小时平均浓度常超过100ppb，PAN 有时竟高达24ppb。又据1974～1977年监测，大气中飘尘日平均浓度变化范围，夏季为0.3～0.88mg/m³，冬季为1.2～3.5mg/m³。其上会有 Pb，Cd，As，Cr，Cu，Zn，Mn 和Ni 等重金属，其中 Pb 平均度浓达0.86μg/m³。已分析出有144种有机化合物，其中多环芳烃有47种。1980～1981年冬季分析，苯并（α）芘含量约为50μg/1000m³，与欧美和日本一些较重的污染城市50～60年代城市大气中苯并（α）芘最高浓度相近。

酸雨形成的机理虽尚未完全弄清，可以肯定，酸雨形成和变化与大气微粒有着密切关系。酸性气溶胶如硫酸和硝酸气溶胶容易吸收水分，很易成为云和雨滴的凝结核。云在飘移和升降过程中，自然会大量吸收和溶并酸性气溶胶，是否会形成酸雨，还决定大气中碱性微粒及其气溶胶的含量、进入云和雨滴中的量，及其与酸性气溶胶相互结合，产生的中和效应。对酸雨形成机理要有新的突破，必须首先弄清酸性和碱性气溶胶形成过程及其变化，然后分析这些气溶胶进入云和雨滴中的过程，以及它们在云和雨滴中的相互作用；当然还须研究它们在成云致雨过程中的作用。酸雨形成机理弄清后，才能提出防治酸雨的良策。

还须清醒认识气溶胶是许多污染物的运载工具。特别累积性重金属和致癌有机化合物靠吸收在大气微粒上，或存在微粒中随

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大气运行，甚至作全球性运行。而且与组成地球各圈层物质间进行交换。这样，通过各种途径如呼吸作用、饮水和食物链，直接、间接进入人体，从而造成危害。

参 考 文 献

[1] Finlayson-pitts B J etc. Atmospheric Chenistry. New york: A wiley-Interscience publication, 1986

[2] 唐永銮。大气污染及其防治。北京：科学出版社，1980

[3] Heicklen J. 大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981

[4] Bond R C ete. Handbook of Environmental Control, vol. I. Air Pollution. Cleveland: Chemical Rubber CO., 1972

[5] 赵炳成等。空气中苯并(a)芘在不同粒径悬浮颗粒物上含量的分布。环境与健康，1986，(2)

[6] Seinfeld J H. Atmospheric Chemistry and Pnysics of Air Pollution. New york: John Wiley & sons, Inc. 1986

[7] 王永明等。成都市大气颗粒物中多环芳烃分布规律的研究。四川环境，1989，8 (2)

[8] 曲格平。中国环境问题及对策。北京：中国环境科学出版社，1984

[9] 并文涌、何强主编。当代世界环境。北京：中国环境科学出版社，1989

[10] 广东省环境保护监测中心站。广东省环境监测年鉴。1986

[11] Henderson-sellers B. Pollution of our Atmosphere. Lndon: Adam Hilger Ltd, 1984

[12] Faith W. L. etc. Air pollution. Second Edition. New york: Wiley-Interscience, 1972

[13] 田炳申。兰州地区大气污染的特征及防治。中国环境科学，1983，3 (2)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第九章　大气环境质量的改善和提高

一、 突出的大气环境问题

空气是宝贵的资源之一。人们每时每刻要呼吸空气，成人一天需要13～15kg(10～12m³)空气，相当于食物重量的10倍，饮水的5～6倍。据有关资料表明，一个人可以5周不吃食物，5天不喝水，但缺少5分钟空气就不行，而且需要新鲜空气。

在上列各章中，已分析各种污染物对大气环境质量的影响。由于人类活动，排入大气中的 CO_2 不断增多，可能促使气温上升，地球变暖。而各种颗粒物不断增加，大气能见度下降，也可能使气温下降。由于 SO_2 和 NO_x 增多，促使降水酸度增强。致冷剂氟里昂进入平流层，可能引起臭氧层破坏等等。形成当前世界三大突出大气环境问题，地球变暖、酸雨和臭氧层破坏。

当前中国大气环境问题以城市大气最突出，普通出现煤烟型污染。在东部沿海开放大城市中，由于机动车急剧增加，尾气污染已渐突出，发展下去可能出现光化学烟雾，所以城市大气环境质量极待改善和提高。

二、中国环境保护的方针

中国环境保护工作是从1973年第一次全国环境保护会议正式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

开始。会上明确提出环境保护32字方针："全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民。"

按环境保护32字方针精神，制定了《中华人民共和国环境保护法》，1979年9月经人民代表大会常务委员会通过，并公布试行。

1983年底召开了第二次全国环境保护会议，制定了我国环境保护事业的方针：

① 环境保护是中国的一项基本国策；

② 经济建设、城乡建设、环境建设同步规划、同步实施、同步发展，实现经济效益、社会效应和环境效益统一；

③ 把强化环境管理作为环境保护工作的中心环节。

在上述方针指引下，中国环境保护工作取得良好的效果。

1989年4～5月召开的第三次全国环境保护会议，明确提出开拓有中国特色的环境保护道路。为了深化环境管理，提出了建立五项制度：

① 环境保护目标责任制；

② 城市环境综合整治定量考核制度；

③ 实行污染物排放许可证制度；

④ 推进污染物集中控制；

⑤ 推行限期治理政策。

三、 提高大气环境质量的措施

中国城市大气中各种污染物的平均浓度相当世界工业发达国家城市大气污染严重时期的50～60年代水平。这些国家采取了下列系列措施，自70年化以来，大气环境质量已逐渐改善：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

① 改善城市大气环境质量首在工业合理布局。工业发达国家曾将城市闹市（商业中心区）工业迁出郊外。如日本东京等采用此办法，城市空气质量迅速获得改善。前苏联莫斯科也是用此办法，获得良好效果。美国将大型火电厂布置在离大城市较远的沿海，避免其排放物对城市大气的影响。

② 改变工业能源结构。以石油代替煤，或以含硫低精洗煤代换高硫煤。在有可能导致烟雾事件的天气形势出现时，工业发达国家各大城市均通知各工厂采取措施。

③ 不断更新工艺过程，使污染物消灭在生产过程中，尽量减少污染物排出量。

④ 加强除尘、脱硫等治理装置。

⑤ 改善公共事业和家庭能源结构，推行城市煤气化、电气化和集中供热，大大降低了低架源和面源的排放。

⑥ 控制流动源和加强流动源治理。不断更新燃烧装置和净化器，减少机动车的排放。扩建地下铁路和兴建高速公路。加速机动车的分流和减少机动车数量。

⑦ 加强环境管理。实行环境影响评价、排污收费、发放排污许可证和市长负责等制度。

这些措施对工业发达国家城市大气环境质量改善曾起过好的作用，对我国城市大气环境质量提高有参考价值。但必须结合我国具体情况加以采用，不能生搬硬套。因为我国是发展中的社会主义国家，要开拓中国式的环境保护道路。

四、 防治大气环境污染的基本方法

“谁污染谁治理”是中国环境保护工作中一项基本原则。工厂企业必须使污染物达到排放标准才能排放，否则就应受环境

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

保护法规和政策的制约和制裁。

现代污染治理技术发展很快，采用什么治理方法必须根据具体情况而定，同时必须充分考虑中国当前经济和技术发展水平。

（一） 含碳化合物排放的控制和治理

1. CO 排放的控制与治理

城市街道大气中，CO 为重要污染物之一，主要由机动车排出。控制 CO 的排放量在于改善燃烧装置和安装净化器。

(1) 改善燃烧装置

1970年美国联邦轻型汽车排放标准，规定 CO 排放的最大容许量为14.3g/辆·km，1977年规定为9.3g/辆·km。1980～1981年采用1975年加利福尼亚标准，CO 排放量为5.6g/辆·km。中国汽油车怠速排放限定值：在用车CO≤6%，国产车≤5%，

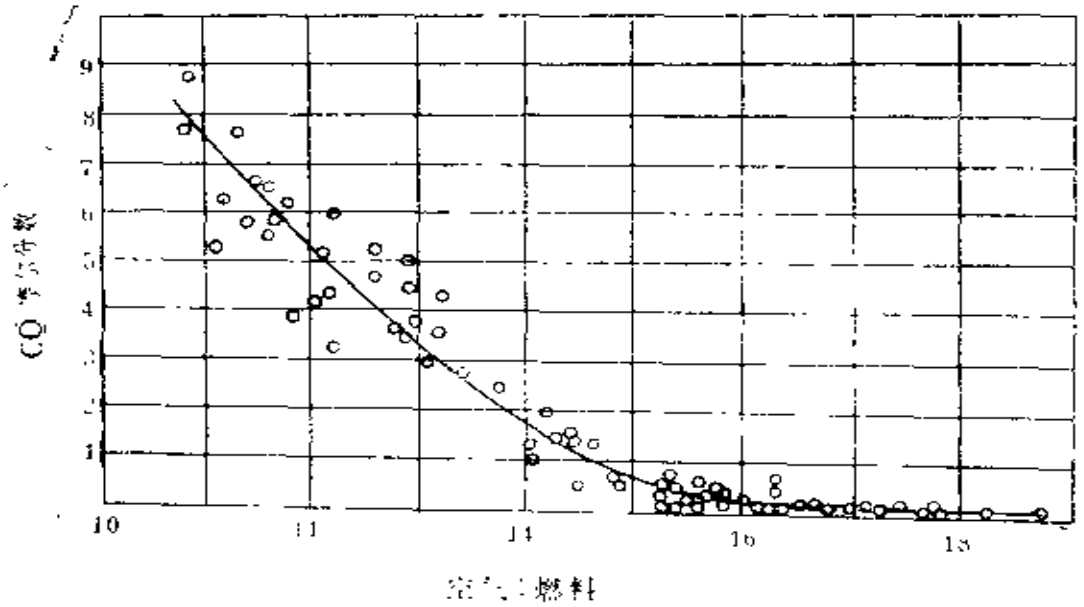


图9-1 汽车尾车排出的 CO 含量与空气-燃料比之间关系

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

进口车≤4.5%。进口车限定值与日本轻型车规定相同。

汽车尾气中 CO 含量（摩尔分数）是空气-燃料比的函数，如图9-1所示。可见 CO 排放的控制在于控制燃烧装置及其燃烧条件。

从图9-1可以看出，空气-燃料比值为14以上，CO 含量趋于低而平稳。

（2）氧化净化器

空气-燃料比控制在14.7可以使燃料充分燃烧，CO 转化为 CO_2。但实际上常不易达到这一要求。1975年美国和日本汽车普遍装有氧化净化器，利用催化剂促使 CO 氧化为 CO_2。催化剂活性组分有贵金属，如铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)等；非贵金属有铜(Cu)、镍(Ni)、铬(Cr)、锰(Mn)等过渡金属氧化物及其复合物，还有稀土氧化物。主要催化剂有铂族金属催化剂和稀土系催化剂，载体有 Al_2O_3 小球和蜂窝陶瓷体两种。

2. 碳氢化合物的排放控制与治理

城市大气中碳氢化合物绝大部分是由机动车排出。1969年美国各大城市汽车排出的碳氢化合物占可能排出总量的70%，其中90%是反应性碳氢化合物。在美国洛杉矶的闹市区大气中90%的辛烷、60%的石蜡、45%芳香烃由机动车排出。城市周围环境大气中碳氢化合物主要由炼油和石油化工厂排出。

（1）流动源

汽车排出的碳氢化合物中，由燃料挥发出的占20%，曲轴箱窜气占25%，由尾气中排出的占55%。

1970年美国联邦对轻型汽车排出碳氢化合物最大容许量（以已烷计）规定为1.36g/辆·km，1980年规定为 0.25g/辆·km。中国规定汽车怠速排放碳氢化合物浓度限定值：在用车≤3 000ppm，国产车≤2 500ppm，进口车≤1 000ppm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

美国1960年开始实行对车辆碳氢化合物排放的控制。最初从改变燃料组分入手，企图除去具有化学活性的烯烃，代之以活性较低的烷烃，但效果甚微。因为烷烃在燃烧过程中一开始就被氧化成为烯烃。1963～1971年采用曲轴箱和挥发控制装置，十分有效。至于尾气中碳氢化合物控制采用控制 CO 的办法，也能收到良好效果。

(2) 固定源

根据美、日等工业发达国家的统计，在大气碳氢化合物的人工来源中，汽车排气占50～70%，涂料等施工行业占20～30%，石油化工占10～20%。中国除大城市外，碳氢化合物主要来自石油工业。

排气净化是目前切实可行的治理途径。常用的净化方法计有：

① 吸附法

用活性碳吸附废气，用水蒸气脱附碳氢化合物，活性碳再生。脱附的碳氢化合物经过冷凝、分离、回收。此法适用于中低浓度废气净化，即碳氢化合物浓度为 1～5000mg/m³，温度以常温为宜。

② 催化燃烧法

用贵金属等催化剂，在200～400℃使碳氢化合物氧化为 CO 和 H_2O，此法适用于连续排放的废气。废气中碳氢化合物浓度宜较高，为1 000～10 000mg/m³，排气温度宜大于50℃。

③ 直接燃烧法

含碳氢化合物为1 000～10 000mg/m³的废气可直接引入炉膛中，在600～800℃温度中燃烧。

④ 浓缩燃烧法和浓缩回收法

对含碳氢化合物约为1 000mg/m³的低浓度废气，可先用蜂轮式吸收装置，使碳氢化合物浓缩10～30倍。然后用其他装置燃烧

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

或回收。

⑤ 吸收法

对含高浓度碳氢化合物废气可通过适当的溶液进行物理吸收。

（二）氮氧化合物的排放控制与治理

城市街道大气中氮氧化合物大部分来自车辆。据美国1969年资料，由车辆排出的氮氧化合物占城市大气中氮氧化合物排放总量的65%。城市周围大气中氮氧化合物除自然来源外，主要来自燃料的燃烧以及某些化学工厂排出，其中由燃料燃烧排出的占人工源的90%。

1. 流动源

美国在60年代对氮氧化合物在光化学烟雾形成中的作用没有足够的认识，1960年只对车辆碳氢化合物排放加以控制。1960～1965年，NO_x 含量在城市大气中没有明显变化，碳氢化合物峰值下降了17%，O_3 最大值略有提高。1966年美国绝大部分车辆采用控制气燃比的方法，使燃烧较完全，大气中碳氢化合物明显下降，NO_x 却明显上升。在1965～1970年期间，碳氢化合物的峰值继续下降，只有1960年的一半，但 NO_x 却升高近40%，O_3 最大值也上升，1967～1968年达到最大值。1971年美国开始对车辆 NO_x 排放加以控制。1973～1976年美国轻型汽车 NO_x 排放标准，规定为1.86g/辆·km，1977年以后规定为1.24g/辆·km。

对车辆 NO_x 排放的控制采用了下列办法：

(1) 废气再循环法 (EGR)

此法将部分废气从排气管引入气缸，对气缸中燃料稀释，降低了最高燃烧温度，减少 NO_x 的形成，从而使 NO_x 的排出量

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

减少。符合理论混合比时，废气再循环量达20%，NO_x 浓度下降60～70%，循环量再大，可下降到80%。此法是净化 NO_x 有效措施。

日本本田技研社研制成功的复合涡流控制燃烧 (CVCC) 发动机，采用废气再循环，NO_x 排放量为0.186～0.497g/辆·km，约为1975年出产的汽车 NO_x 排放量(1.926g/辆·km)的1/4～1/10。美国福特公司出产的程序化燃烧过程(PROCO) 发动机，NO_x排放量为0.217g/辆·km,约为1975年出产汽车的 NO_x 排放量的1/9，为美国1977年以后轻型汽车 NO_x 排放量标准的 1/10。

(2) 还原催化转化法

还原催化转化法利用排气中的 CO、碳氢化合物和 H_2 等还原剂，在催化剂促进下，使 NO_x 还原为 N_2。其反应如下：

$$2NO + 2CO \longrightarrow N_2 + CO_2$$

$$4NO + CH_4 \longrightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

由于还原 NO 与净化碳氢化合物和 CO 氧化过程有矛盾，必须采用双床式转化装置。在发动机空气-燃料比控制在 13.5～14.0 范围内运转，先用还原催化剂将排气中 NO_x 还原，然后喷入两次空气，在氧化型催化器中促使 CO 和碳氢化合物氧化，这种装置主要问题在NO_x 还原过程中有氨生成，氨通过氧化型催化器再次被氧化为 NO_x，降低了 NO_x 的净化率。因此，还原催化转化器尚未装车使用。

2. 固定源

燃料燃烧过程中主要由大气中氮氧化为 NO，然后转化为 NO_x。烟气中 NO_x 含量变化很大，由 200～2000ppm，因燃烧条件不同而异。

化学工业也是大气NO_x 的来源之一。例如平均生产1t 硝酸，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

排出 NO_x 30kg；平均生产1t己二酸，排出 NO_x 5.4kg；每生产1t对苯二甲酸，平均排出 NO_x 5.9kg；各种硝化过程，每消耗1t硝酸，排出 NO_x 0.09～6.35kg。

固定源排出的NO_x净化方法比较多，一般分为干、湿法两大类。

(1) 干法

① 吸附法

常用吸附剂如分子筛、活性炭、硅胶和泥炭等可吸附 NO_x，以回收利用。

A．丝光沸石吸附法

丝光沸石分子筛为笼型孔洞骨架晶，比表面积大，一般为500～1000m^2/g。化学成分为 $Na_2Al_2Si_{10}O_{24}\cdot 7H_2O$。截面呈椭圆形，平均直径为0.68nm。吸附分子主要由主孔进行。烟气中NO_2与分子筛上水蒸汽发生下反应：

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

形成的 NO 与烟气中 NO 与分子筛上 O_2 反应：

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

NO_2 被进入的水蒸汽结合，形成 HNO_3，从主孔中回收。我国已合成氢型丝光沸石分子筛，用此筛处理后，尾气中的 NO_x 可由.3～0.5%下降至0.(05%以下。

B．活性炭吸附法

活性炭对 NO_x 有很好吸附能力，能吸附 NO_2，亦可促使NO氧化为 NO_2，然后用碱液再生处理：

$$2NO_2 + 2NaOH \longrightarrow NaNO_3 + Na_2NO_2 + H_2O$$

采用特种活性炭，可使 NO_x 转化为 N_2：

$$2NO + C \longrightarrow N_2 + CO_2$$

$$2NO_2 + 2C \longrightarrow N_2 + 2CO_2$$

② 催化还原法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

A．非选择性催化还原法

利用 H_2、CH_4、CO 和低分子碳氢化合物或由上述组分的混合气体，如合成氨释放气、焦炉气、天然气和炼油厂尾气等作为还原剂，它们将烟气中 NO_x 还原为 N_2，O_2 还原为 H_2O和CO_2，即

还原剂 H_2：

$$H_2 + NO_2 \longrightarrow H_2O + NO$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$2H_2 + 2NO \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

还原剂 CH_4：

$$CH_4 + 4NO_2 \longrightarrow CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$CH_4 + 4NO \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$$

还原剂 CO：

$$CO + NO_2 \longrightarrow N_2 + CO_2$$

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

$$2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$$

贵金属铂、钯可作为非选择性催化还原催化剂，载体为氧化铝。

B．选择性催化还原法

选用 NH_3 作为还原剂，由于此反应比较容易，可用 Cu、Fe、V、Cr 和 Mn等化合物作为催化剂。其反应：

$$4NH_3 + 6NO \longrightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \longrightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

如果以白金做催化剂，可除去99%的 NO_x。北京石油化工总厂胜利化工厂1974年利用此法消除尾气中 NO，浓度从0.2～1.0%下降至0.005%，转化率达99%。

（2）湿法

① 吸收法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

液体吸收法广泛使用，吸收液为水、碱或盐的水溶液、浓硫酸和稀硝酸等。

A．稀硝酸吸收法

此法比单用水吸收 NO_2 和 NO效果好。此法净化硝酸尾气，效率可达90%。

B．氨-碱溶液两段吸收法

用硝酸处理金属表面时，产生大量 NO_x 和水蒸气。单用碱吸收 NO_x，效率只有 70%左右。各种碱性溶液(浓度10～100g/L)吸收 NO_x 反应活性相对值为：

$$KOH > NaOH > Ca(OH)_2 > Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Ba(OH)_2$$
$$1.0 \quad 0.84 \quad 0.80 \quad 0.78 \quad 0.63 \quad 0.56$$
$$> NaHCO_3 > KHCO_4 > MgCO_3 > CaCO_3 > Mg(OH)_2$$
$$0.51 \quad 0.44 \quad 0.40 \quad 0.39 \quad 0.35$$

一般选用 NaOH 比较好。如果先用氨气将 NO_x 进行还原，再用碱处理，效率可达90%。即

氨在气相中和 NO_x、水蒸气反应：

$$2NH_3 + NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_4NO_3$$
$$2NH_3 + 2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2$$
$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

碱吸收反应：

$$2NaOH + 2NO_2 \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$
$$2NaOH + NO + NO_2 \longrightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

C．亚硫酸铵法

亚硫酸铵有较强还原能力，净化效率高。

在同时生产硫酸和硝酸的行业，可利用处理硫氧化物而得到的$(NH_4)_2SO_3$-$(NH_4)HSO_3$溶液来吸收硝酸生产中排出的 NO_x。

亚硫酸铵溶液与 NO_x 反应，使 NO_x 还原为 N_2：

$$4(NH_4)_2SO_3 + 2NO_2 \longrightarrow 4(NH_4)_2SO_4 + N_2 \uparrow$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$4(NH_4)HSO_3 + 2NO_2 \longrightarrow 4(NH_4)HSO_4 + N_2\uparrow$$

$$4(NH_4)_2SO_3 + NO + NO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2N(OH)(NH_4SO_3)_2 + 4NH_4OH$$

$$4(NH_4)HSO_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2N(OH)(NH_4SO_3)_2 + H_2O$$

$$2(NH_4)OH + NO + NO_2 \longrightarrow 2NH_4NO_2 + H_2O$$

D．硫代硫酸钠法

硫代硫酸钠在碱性溶液中是一种比较强的还原剂，适用于氧化度较高的 NO_2 尾气的净化，其反应：

$$4NO_2 + 2Na_2S_2O_3 + 4NaOH \longrightarrow 4Na_2SO_4 + 2H_2O + N_2\uparrow$$

（三）硫氧化合物排放的控制和治理

硫氧化合物包括 SO_2 和 SO_3，其中 SO_3 含量很小，主要为 SO_2。

SO_2 的排放控制和治理是目前中国环境保护中十分重视的工作之一，但尚缺乏经济、有效控制硫排放的方法。国际采用的方法计有控制燃料含硫量、高烟囱排放、燃料脱硫和烟气脱硫等。

1．控制燃料含硫量

控制燃料含硫量是减少大气中硫的来源的重要措施之一。

日本1967年规定输入原油最大含硫量为1.93%，1981年下降为1.5%。美国一些地区规定燃料油含硫量应低于0.3%。英国规定火电厂用煤含硫量不超过1～1.2%。德国要求火电厂用煤含硫量低于1.5%。当气象条件不利于大气扩散时，工业发达国家大城市较普遍要求改烧低硫煤，含硫在1.0%以下。

2．高烟囱排放

火力发电厂排出的烟气量大，含硫低，烟温高，处理难度比较大，投资也较多。世界各国电力部门均企图利用大气环境容

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

量，采取高烟囱排放办法，使烟气在高空稀释扩散。工业发达国家已建的高烟囱几乎均在250m 以上，美国有高达360m 的烟囱。大气污染物落地最大浓度大致与烟囱有效高度平方成反比，烟囱造价与高度的平方成正比。中国火电厂烟囱高度有的已超过 210 m。采用高烟囱排放有降低火电厂附近地区低层大气 SO_2 浓度的作用。但物质是不灭的，进入高空的 SO_2 可能转化为硫酸气溶胶，成为酸雨的酸性物质来源。为了预防酸雨的形成和减少其严重性，需大力采取措施，以减少 SO_2 排入大气。大的火电厂宜设置在距大城市较远的沿海，不要过于集中，以较分散为宜。

3. 燃料脱硫

(1) 重油脱硫

重油是原油的常压蒸馏残油，含硫比原油高。重油含硫可达 2～5%。重油中的硫分大多为有机硫，一般认为多半是环状硫化物，如联苯并硫（杂）茂、萘硫（杂）茂和 1，2-苯-联苯并硫(杂)茂等，其平均分子质量为400。如含油以3%计，重油中硫化物含量可达37.5%。因此，使重油硫分降低，必须切断硫化物中的 C—S 键，使硫变为简单的固体或气体从重油中分离出来。即采用加氢脱硫法。在催化剂参与下，使 H_2 切断 C—S 键，并与碳发生置换反应，形成 H_2S。由于工艺过程的差异，分间接脱硫和直接脱硫法。

① 间接脱硫法。间接脱硫法是将常压重油在加氢脱硫过程中，采用减压蒸馏，催化剂用氧化铝作载体，其上附有金属成分。金属多采用元素周期表中第六族副族元素如铬、钼、钨和第八族的铁、钴、镍、铂。也有把这些元素组合起来使用，这样生成的 H_2S 和 NH_3，最后结合为硫氢化铵。

这种办法可将含硫 4 %的重油变为含硫2.5%左右的脱硫油。由于各种油分混合在一起，故其效果比直接脱硫法差，而且重油

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

和沥青中硫分照样残存，影响催化剂活性。此外，由于重油中存在含钒或镍的有机化合物，对催化剂也有影响。

为了避免上述缺陷，可采用下列措施：

把常压蒸馏出的重油进行减压蒸馏而分成馏出油和重油。单将馏出物加氢脱硫，然后再与重油进行混合。

将上述减压蒸馏的重油以液化丙烷、丁烷作溶剂进行处理，使油分溶解而分离出沥青后，将这种油分与减压蒸馏的馏出油一起加氢脱硫，再与沥青混合。

② 直接脱硫法。直接脱硫法从改进催化剂入手，直接对重油加氢脱硫。在反应生成物进行冷却前用高温高压分离器和高温冲洗进行气液分离，将沥青等高沸点部分送至直接蒸馏装置。这样可以避免沥青粘附管壁，以至造成传热不良并避免洗涤水形成乳状液而难于分离。直接脱硫法效果较好，可使脱硫油含硫量下降到1.0%。

1975年日本脱硫的重油量为1967年的32倍，其中直接脱硫占1/4，间接脱硫占3/4。

(2) 煤脱硫

① 物理法。煤中的硫约有2/3以硫化铁(黄铁矿)形式存在，黄铁矿的比重大于煤，是顺磁性物质，磁性系数为$25\times10^{-6}g/cm^3$，而煤是反磁性物质，磁性系数为$-0.5\times10^{-6}g/cm^3$。将煤破碎后，用高梯度磁分离法或重力分离法将黄铁矿除去，脱硫率为60%左右。

② 化学法。煤破碎后与硫酸铁水溶液混合，在反应器中加热至100～130℃，硫酸铁与黄铁矿反应，生形硫酸亚铁和元素硫。同时通入氧气，使硫酸亚铁氧化为硫酸铁，以循环使用，煤通过过滤器和溶液分离，硫成为副产品。

③ 气化法。煤经气化，煤中的硫大部分生成硫化氢，然后加以去除。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

④ 液化法。煤在高温、高压和催化剂作用下，加入氢与煤起反应，形成液体燃料。其中硫与氢反应形成硫化氢，然后加以去除。

4．烟气脱硫

自20年代开始采用烟气脱硫以来，已有60多年历史，脱硫方法有50种以上。由于烟气量大，含硫低，烟温高，脱硫技术还存在一些问题，不少方法处于中间试验阶段。特别是投资大和运转费高，成为目前烟气脱硫技术进展的重要障碍。

(1) 湿法

① 石灰乳法。本法以含5～10%石灰石粉末或消石灰的乳浊液作为吸收剂，吸收烟气中的SO_2，生成亚硫酸钙，再氧化为硫酸钙，即

$$CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O$$

$$2CaSO_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

此法最先于1927年为英国伦敦两个发电厂（12万kW）采用，处理56.6万m^3/h的烟气，其中SO_2含量为0.083%。形成的亚硫酸钙，再氧化为硫酸钙，然后排入河中。

中国上海闸北电厂，1974～1976年曾利用此法处理2 500m^3/h含烟浓度为1000～3000ppm的烟气，脱硫率为85～93%。

② 氨法。氨法是用$(NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3溶液吸收SO_2。优点是脱硫费用低，氨可留在产品中，成为化肥供使用。

有色金属冶炼厂和硫酸制造厂由于烟气中含SO_2高，常用此法脱硫，制成硫铵，同时回收气体SO_2。其反应

$$(CH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_3$$

$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

这样可吸收除去90～97%的 SO_2。

采用上法，也可形成硫铵与硫：

$$6NH_4HSO_3 \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O + H_2SO_4 + 2S$$

$$3(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + H_2O + S$$

$$3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + H_2O + 4S$$

北京通县化肥厂曾采用此法，回收硫酸尾气，生成液体二氧化硫、亚硫酸氢铵和硫酸铵，获得良好效果。

③ 亚硫酸钠法。以亚硫酸钠作为 SO_2 的吸收剂，即

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \longrightarrow 2NaHSO_3$$

再加 ZnO，可使亚硫酸循环使用。即

$$2NaHSO_3 + ZnO + H_2O \longrightarrow Na_2SO_3 + ZnSO_3 \cdot 2H_2O$$

$ZnSO_3$ 煅烧后，ZnO 可重复使用，SO_2 被液化回收。

此法成本高，工艺复杂。湖南三〇〇电厂于1975～1977年曾利用此法处理了 10 000m^3/h 烟气，脱硫效率大于 90%，脱吸率在80%以上。

④ 钠盐-氟铝酸分解法。用纯碱吸收 SO_2，然后用氟铝酸分解吸收液，得到冰晶石和液体 SO_2，即

$$6HF + Al(OH)_3 \longrightarrow H_3AlF_6 + 3H_2O$$

$$H_3AlF_6 + 3Na_2SO_3 \longrightarrow Na_3AlF_6 + 3NaHSO_3$$

$$H_3AlF_6 + 3NaHSO_3 \longrightarrow Na_3AlF_6 + 3SO_2 + 3H_2O$$

(2) 干法

湿法由于受水汽影响，会使烟气温度降低，从而影响烟气上升高度，缩小稀释范围，而且冒白烟。为了避免上述缺陷，采用固体或非水液体作为吸收剂、吸附剂或催化剂，进行烟气脱硫，此称为干法脱硫。

① 活性炭吸附法。由于烟气中除 SO_2 外，还有 O_2 和 H_2O，烟气通过活性炭对 SO_2 不但发生物理吸附作用，还发生化学吸附作用。活性炭吸附 SO_2、O_2 和 H_2O 后，由于活性炭表面的催化作

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用，促使SO_2转化为SO_3，最后变为硫酸。湖北松木坪电厂于1976年曾对此法进行试验，处理6000m³/h的烟气，回收了23%浓度的硫酸。

② 铝酸钠法。用$Al_2O \cdot Na_2O$作吸收剂，与SO_2发生以下反应：

$$Al_2O \cdot Na_2O + SO_2 \longrightarrow Al_2(SO_3)_3 + Na_2SO_3$$

此法脱硫率可达90%。

③ 氧化锰法。氧化锰是SO_2的良好吸收剂，其反应为

$$MnO + SO_2 \longrightarrow MnSO_3$$

通入氧气再把$MnSO_3$转化为$MnSO_4$。

④ 催化氧化法。利用各种催化剂，促使SO_2氧化为SO_3，达到脱硫效果。采用SiO_2为载体，V_2O_5和K_2SO_4作催化剂，取得良好效果。

此外，还有采用在炉膛内加石灰石、白云石粉末或消石灰等，在燃烧过程中脱硫。即为

$$CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

$$MgO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MgSO_4$$

此法可脱硫40%。

（四）消烟除尘

1．消烟

烟是引起大气污染的最明显、最大量的物质，特别是燃料燃烧不完全时出现的黑烟。烟中不完全是碳粒，而有许多多环芳烃化合物，其中有的是致癌物质，如苯并芘、苯并蒽等。所以，消

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

烟是防治城市大气污染首要措施。

烟囱冒黑烟，主要由于燃料燃烧不完全所引起。燃烧不良与燃烧条件和燃烧过程有很大关系，当然燃料种类也有影响。因此，解决这个问题，首先是改善燃烧方法，把黑烟消灭在燃烧装置之中。

燃料可由碳、氢、硫组成。燃料燃烧是氧化过程、是放热过程：

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + x \text{ 焦耳}$$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO + x \text{ 焦耳}$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + x \text{ 焦耳}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

可见燃料燃烧需要一定氧气，还要求氧气与燃料间有良好混合接触，并要保持在一定的温度以上。从图9-2和9-3可以看出，燃烧产物与氧气含量和温度有很大关系。

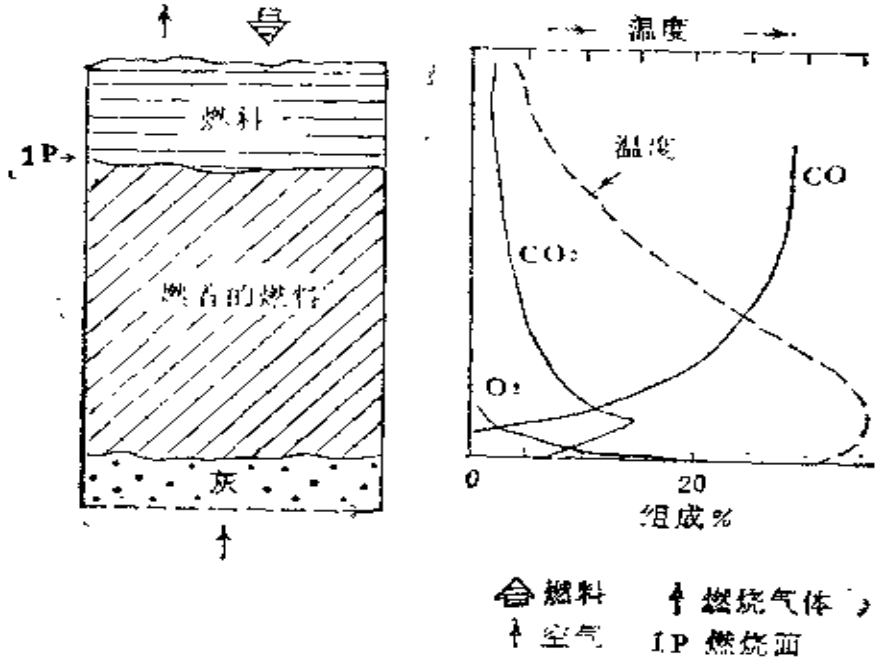


图9-2　燃烧产物与O_2含量和温度之间的关系（从上加燃料）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

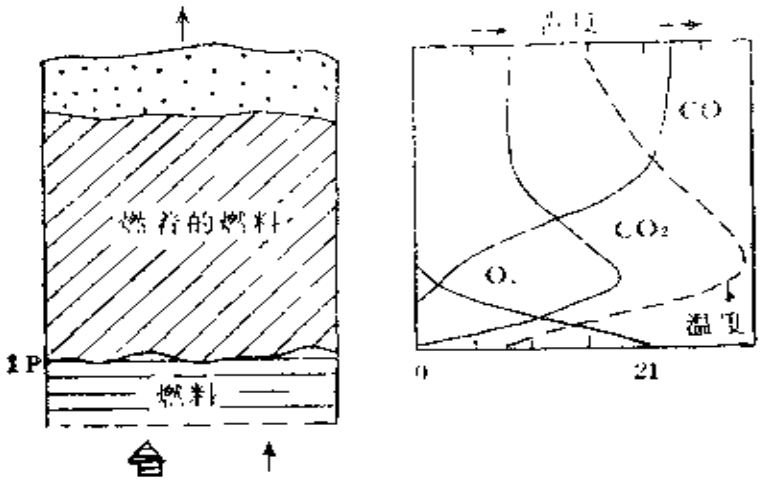


图9-3 燃烧产物与 O_2 含量和温度之间的关系（从下加燃料）

（1）理论空气量

燃料燃烧需要的氧气都是靠空气供应。燃料完全燃烧需要的最小空气量，称为理论空气量（A_0）。不同燃料的理论空气量是不一样的（表9-1）。

表9-1 各种燃料燃烧需要的理论空气量（A_0）和产生 CO_2 的最大值

燃料	A_0/（标准$m^3 \cdot kg^{-1}$或标准m^3）	CO_2最大值/（%）
柴、泥炭	4.5～5.0	20
褐炭	5.5～6.0	18.6～19.8
烟煤	7.5～8.5	18.5～18.8
无烟煤	9.0～10.0	19～20
焦炭	8.5	20.6
木炭	8.9	21.0
燃料油	10～13	15～16
焦炉煤气	4.5～5.5	11
发生炉煤气	0.9～1.2	18～19
高炉煤气	0.7	24

如果供应空气量少于理论空气量，燃料燃烧就会不完全，烟

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

冒冒黑烟。如果进入的空气量多于理论空气量，火焰温度会降低，达不到要求加热的温度。假设某燃料在理论空气量情况下燃烧，火焰温度为1 600℃，加热温度为1 200℃。如进入空气量超过理论空气量10%，由于冷空气进入，火焰温度下降6%，为1 500℃，传热效率降低20%。如进入空气量多过理论空气量的100%，则火焰温度下降到800℃，就不能达到加热1 200℃的要求。

要掌握运用燃烧技术恰好达到理论空气量，使燃料能完全燃烧是不可能的。实际上供应空气量多少才不会冒黑烟，与燃料和燃烧方式有很大关系。例如手烧，若小于理论空气值的50～100%，就不能完全燃烧。油类或气体燃料只要送入约10～30%的多余空气，能获得高温火焰。

一般按下列公式确定空气量（A）：

$$A = mA_0 \qquad m > 1$$

式中：A 为实际需要空气量，m 为过剩空气系数或空气比。m 值可根据燃料种类、燃烧装置的机械性能和经验来确定，如表9-2所示。

表9-2　实际燃烧时的m值和CO_2含量

燃烧装置	手烧式水平炉排	撒布抛煤机和水平炉排	移动式炉排抛煤机	粉煤喷烧器	油类喷烧器	气体喷烧器
m 值	1.5～2.0	1.4～1.7	1.3～1.5	1.2～1.4	1.2～1.4	1.1～1.3
CO_2 含量/(%)	8～10	11～13	10～14	11～15	11～14	8～20

通过烟道气分析，从其中 CO_2 或 O_2 的含量（%）亦可判断燃烧状况。有经验的工人，可从燃烧时的火焰状况判断通风是否良好。例如烧油时，火焰呈暗红色，炉内暗黑，反映空气不足；火焰短而白，炉内空透可见，则空气过多；火焰淡橙色，炉内稍可透见，反映进入空气量适中。

根据空气燃料比（AF），即燃烧反应中空气质量与燃料质

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

量之比可计算空气实际需要量：

$$AF = \frac{28.97 n_a}{m_f n_f}$$

式中：n_a为氧和氮分子个数的总和，m_f为燃料相对分子质量，n_f为燃料分子个数。

例如甲烷（CH_4）在150%的理论空气量中燃烧，其空气燃料比（AF）按下式计算，甲烷在理论空气量中燃烧方程：

$$CH_4 + 2O_2 + 7.52N_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 7.52N_2$$

甲烷在150%理论空气量燃烧方程：

$$CH_4 + 3O_2 + 11.3N_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + O_2 + 11.3N_2$$

燃料空气比：

$$AF = \frac{28.97(3 + 11.3)}{16(1)} = 25.9$$

从上式可以看出，甲烷燃烧需要的空气量为甲烷燃烧量的25.9倍。

(2) 热强度

理论空气量对完全燃烧而言，它是必要的条件，而不是充分条件。燃料燃烧除需 O_2 外，还要一定的温度，因为燃料如煤，其中含有水分，在燃烧前需要一定的热量使水分蒸发，而且使其中挥发物质变为气体或蒸气，即温度达到着火点才会燃烧。炉膛温度维持在着火点以上才能继续燃烧。随着温度升高，挥发分不断而且急剧挥发，如果送进充分空气，燃烧火焰会越烧越旺，称为空间燃烧。当挥发分发散以后，残留物为固定炭分，它与自表而渗透进来的氧进行反应而燃烧，这种燃烧称为余烬燃烧。由于余烬燃烧仅是固体燃烧，不发生煤烟，烧完后，余下为残灰。

此外，为了烧尽一定量的燃料，需要一定时间和空间，这些条件常以炉膛热强度来表示，单位为 $J/m^3 \cdot h$，即小时每立方米的发热量。炉膛热强度大小与燃料种类有关，例如粉煤为 41.868

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$\times 10^7 \sim 62.802 \times 10^7$ J/m³·h，重油为 $41.868 \times 10^7 \sim 125.604 \times 10^7$J/m³·h，煤气为$41.868 \times 10^7 \sim 125.604 \times 10^7$J/m³·h。

(3) 燃料与空气混合

有时有维持燃烧的足够空气，热强度值也适合，烟囱却仍然冒黑烟。这是由于燃料与空气没有很好混合的缘故。这种情况多在烧煤时发生，有时烧油也可能发生这种情况。因此燃料油微粒化，使与空气良好混合，是喷雾燃烧的极为重要前提。气体燃料与空气容易混合，一般燃烧良好，不过需注意过多混合会有爆炸危险。

燃料与空气混合是否良好还与燃料颗粒大小和炉膛冷态空气动力状况有关。

① 燃料颗粒大小

A．煤。煤经破碎或研磨后的煤粉，其细度特性一般符合下列关系式：

$$R_x = 100\exp(-bx^n)$$

式中：x 为颗粒直径(μm)；R_x 为粒径大于 x 的颗粒占全部粉料的百分比；n 为表征粉料粒度分布（即颗粒组成）的特征系数；b为表征粉料研磨程度的特征系数。

从上式取 $R_x = f(x)$ 的导数和二阶导数进行分析，可知 $n>1$，煤粉颗粒分布比较均匀；$n<1$，颗粒大小不一。从燃料燃尽角度考虑，过细的微粒并不需要，颗粒太粗却会因灰渣未完全燃烧而损失热量，因此，n 值在0.8～1.2间即可。

B．燃料油。经过喷雾器喷出的油滴，其粒径大小可用下式表示：

$$R = 100\exp\left\{-\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^m\right\}$$

式中：R 为直径大于 x 的微粒占总体质量或体积百分比；x 为微粒直径；$\bar{x}$ 为粒径常数；m 为分布常数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

重油燃烧时，油滴大小在10～300μm 内。

② 冷态空气动力状况

空气以一定速度进入炉膛，当超过某值时，炉膛内引起湍流。炉膛内燃料与空气混合，属于湍流混合。雷诺数(Re)是决定湍流形成一种重要参数。根据实际经验，当雷诺数(Re)大于10^4时，炉膛内气流呈湍流状态。

要燃料与空气充分混合，须注意控制空气进入速度和炉膛结构的设计，就是燃烧器要保持适当的一、二、三次风出口速度。一次风速过高会推迟着火，过低容易烧损燃烧器。二次风速过高过低会破坏气流正常混合扰动。三次风的喷射压力、喷射量和喷射位置非常重要，如气流贴壁，管子可能产生腐蚀，炉内容易结焦。气流偏斜，会造成燃烧室局部过热，或者使火焰骤冷，形成黑烟。

从上分析可知，掌握好燃烧条件是消除黑烟的关键。不但能消除黑烟，而且可减少进入大气中 NO_x 和 CO，同时可节约燃料，特别是抑制烟黑形成过程，减少多环芳烃量。

2．除尘

除尘工作最先是在化学工业发展起来的，最近已成为各种工业生产进行环境保护的一项重要措施。它不但起着减少进入大气中的粉尘量，而且能收集飞散的产品（如有色、黑色金属和水泥等），收集的粉尘还可综合利用，如作建筑材料。

(1) 除尘效率

① 总除尘效率

A．总除尘效率 η 根据除尘器进口、出口管道内烟气的流量[Q_i、Q_0(m^3/h)]和烟尘浓度[c_i、c_0(mg/m^3)]计算。即

当 $Q_i = Q_0$

$$\eta = \left(1 - \frac{c_0}{c_i}\right) \times 100$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当 $Q_i \neq Q_0$

$$\eta = \left(1 - \frac{c_0 Q_0}{c_i Q_i}\right) \times 100$$

B．根据除尘器出口管道内烟气流量、烟尘浓度和除尘器灰斗收入的尘量 M_0(kg/h)计算：

$$\eta = \frac{M_0}{M_0 + \dfrac{c_0 Q_0}{1000\,000}} \times 100$$

C．两级除尘时总效率，即按一级除尘器总效率(η_1)和二级除尘器总效率(η_2)计算：

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2$$

② 分级除尘效率

上面已分析过不同大小的微粒对环境、特别对人群健康有不同影响，除尘器能除去那一等级微粒是表示其除尘效率的重要标志。在尘粒密度一定的情况下，除尘效率的高低与其粒径有密切关系。对不同粒径尘粒的去除效率，称为分级效率。

A．根据除尘器的进口烟尘和除尘器收集尘中某一粒级频率密度计算除尘效率：

$$\Delta\eta_i = \frac{f_0}{f_i}\eta$$

式中：$\Delta\eta_i$ 为某一粒级尘的除尘效率（%）；f_0 和 f_i 分别为除尘器灰斗收集尘和进口尘的某一粒级的频率密度（%）；η 为总除尘效率（%）。

B．根据除尘器进、出口烟尘某一粒级的频率密度计算除尘效率：

$$\Delta\eta_i = 1 - \frac{f_1}{f_i}(1 - \eta)$$

式中：f_1 为除尘器出口尘的某一粒级的频率密度（%）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2) 除尘器分类

除尘设备一般分为机械式、洗涤式、过滤式除尘器及电除尘器和声波除尘器等。

① 机械式除尘器

A．重力沉降室。重力沉降室是一种最古老、最简易的除尘装置。含尘气体进入沉降室，借重力作用使粉尘沉降，但其除尘效率只有40～60%，也只能除去大于40～50μm 大的颗粒。

B．惯性除尘器。这种除尘器是采用挡板或滤层使气流急剧改变方向，粉尘由于惯性力作用继续按原方向运动，结果与挡板或滤层相碰而下沉。它能除去大于10μm 以上的颗粒物，除尘效率为50～70%。

C．旋风除尘器。利用烟气从除尘器圆柱体的上部沿切线方向进入，成旋转运动，产生离心力，把尘粒甩到器壁上碰撞下落，达到除尘效果。它可除去 8～10μm 以上颗粒物，除尘效率为70～90%以上。

国内生产的旋风除尘器主要有 PW 型、DG 型、CLG 型、XZY 型（直流式）、XZS 型（直流式）、XZZ 型、SG 型、XPX 型（下排烟式）、XS 型、 XND/G 型、 XCX 型及 XWD 型（睡式多管型）等旋风除尘器。

② 洗涤除尘器

洗涤除尘器一般用水洗涤含尘气体，可除去0.5μm 以上微粒，除尘效率为70～90%，高效者可达99%。

A．喷淋洗涤器。喷淋洗涤器按气流和水流的方向而言有顺流、逆流和错流三种型式。它对10μm 以上颗粒物除尘效率较高，除尘效率可达90%。

B．文丘里洗涤器。文丘里洗涤器是由文丘里管和脱水装置两部分所组成，文丘里管包括渐缩管、喉管和渐扩管。含尘气体以高速通过喉管，水在喉管处注入并被高速气流雾化，尘粒和液

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

滴相互碰撞，几率极高，对尘粒捕集效果很好。

此种除尘器结构简单，处理量大，除尘效率可达99%，能除去0.05～5μm 以上的微粒。

C．喷射式洗涤器。喷射式洗涤器将水在高压下注入喷射器，并抽吸进入的含尘气体。尘粒和液滴相互冲击，尘粒被捕集，然后进入沉降室，水和尘粒与气流分离。这种除尘器除去0.5～5μm 的微粒，它的除尘效率达90%，但运转费高，不适用处理烟气量大和粒径大的颗粒物。

D．水膜除尘器。我国中、小型工厂较广泛应用水膜除尘器。它是利用流水冲击形成水膜，除去烟气中的尘埃。已有管式、旋风式和卧式旋风式水膜除尘器。它可除去5μm 以上颗粒物，除尘效率为85～99%。

③ 过滤式除尘器

过滤式除尘器可分内部和外部过滤式两种。颗粒层除尘器属于前一种，袋式除尘器属于后一种。

A．颗粒层除尘器。颗粒层除尘器以一定厚度固体颗粒作为过滤层。常用形状不规则的石英砂作为滤料，厚度为100～150mm，这种除尘器的最大特点是：耐高温（可达400℃）、耐腐蚀，滤料可长期使用，除尘效率可达95%以上。它适用于冲天炉和一般工业炉窑，不宜用于净化粘性较大的粉尘。

B．布袋除尘器。布袋除尘器中所用布袋是用天然纤维、合成纤维或玻璃纤维制成，要求具有良好的机械强度、并能耐热和耐腐蚀。这类除尘器不受尘源的粉尘浓度、粒度和空气量变化的影响，对0.1～0.5μm微粒也有很高的捕集效率，可达98～99%。在我国冶金、水泥、陶瓷、化工、食品、机械等工业已有较广泛应用。目前国内使用布袋除尘器最大的袋，长为12m，直径近300mm，总过滤面积近1万m^2，每小时可处理100万m^3的烟气。

④ 静电除尘器

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

静电除尘器在火力发电、冶金、水泥、造纸、化工等行业广泛应用。在70年代各国工业采用的静电除尘器中，火力发电厂占60%、冶金占16%、水泥占10%、造纸占9%、化工占3%、其他占5%。

烟气进入静电除尘器，烟气中尘粒带有电荷，在电场驱动下作定向运动，因而从烟气中分离。它可捕集0.01～100μm 的粉尘，对粒径大于0.1μm 的粉尘，除尘效率可高达99%以上，它用于处理大流量烟气(60 000m³/h 以上)，经济效果比较好。

国产静电除尘器计有 SHWB、YWZSR 和 GP117D 等类型。

⑤ 声波除尘器

声波除尘器是利用声波使含尘气体发生振动。尘粒大小不同振动不一样，其结果促使它们相互碰撞，小微粒结合为大微粒，因重力而沉降，达到除尘效果。

这种除尘器由声波发生器、凝集塔和集尘器等部分组成。它可除去0.01μm 以上的粉尘，除尘效率可达80～95%。其设备费比较低，能除高温烟气中的尘埃，但发生声波需耗费大量电能。要凝集1μm 以上粉尘一般需要频率为几千赫以上的声波。处理1 000m³/h 烟气，需用电1.5～1.7kW，估计其运转费比电除尘器高10倍，因此，目前使用不广泛。

参 考 文 献

[1] 曲格平.中国环境问题及对策。北京：中国环境科学出版社,1984

[2] 井文涌、何强主编.当代世界环境.北京：中国环境科学出版社，1989

[3] Hdicklen J. 大气化学.吴景学等译.长沙：湖南科学技术出版社，1981

[4] 唐永銮.大气污染及其防治，北京：科学出版社，1980

[5] 北京市环境保护科学研究所编.大气污染防治手册.上海：上海科学技术出版社，1987

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn