“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

大气污染控制工程

（第三版）

郝吉明　马广大　王书肖　主编

高等教育出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

大气污染控制工程

Daqi Wuran Kongzhi Gongcheng

（第三版）

郝吉明　马广大　王书肖　主编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材，是由教学名师奖获得者、清华大学郝吉明院士，西安建筑科技大学马广大教授和清华大学王书肖副教授主编的。本书根据学科的发展和教学需求，针对我国城市大气污染由煤烟型污染转为机动车和煤烟复合型污染的特点，结合国内外大气污染控制技术和大气科学研究的最新进展，借鉴国外著名大学相关课程教学的特点，对第二版教材的内容进行了修订和调整。主要的修订内容包括大气扩散模式及应用、氮氧化物的控制技术、大气污染与气候变化、颗粒物性质及测量技术，精简了除尘部分的内容，改写了挥发性有机物污染控制一章；此外，还补充了气态污染物控制的工程案例，从整体上强化了清洁煤技术，精炼了最后两章内容。为便于教学，本书还附有例题和习题。

本书可作为高等学校环境类专业的教学用书，也可供从事环境保护工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气污染控制工程/郝吉明，马广大，王书肖主编. 北京：高等教育出版社，2010.1(2020.8 重印)

ISBN 978-7-04-028406-5

Ⅰ.大… Ⅱ.①郝…②马…③王… Ⅲ.空气污染控制-高等学校-教材 Ⅳ.X510.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 221249 号

策划编辑	陈 文	责任编辑	谭 燕	封面设计	于文燕
责任绘图	杜晓丹	版式设计	余 杨	责任校对	王效珍
责任印制	毛斯璐				

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	三河市骏杰印刷有限公司		http://www.landraco.com.cn
开 本	787×960 1/16		
印 张	38.75	版 次	1989 年 5 月第 1 版
字 数	730 000		2010 年 1 月第 3 版
购书热线	010-58581118	印 次	2020 年 8 月第 19 次印刷
咨询电话	400-810-0598	定 价	58.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 28406-A0

第三版前言

《大气污染控制工程》自出版以来，受到广大读者的好评，在国内高等学校获得广泛的应用。本书第一版于1989年出版，为推动我国的环境工程教育起到重要作用，在1992年获国家级优秀教材称号；第二版为普通高等教育“十五”国家级规划教材，于2002年出版，并相继配套出版了《大气污染控制工程例题与习题集》（高等教育出版社，2003），《大气污染控制工程实验》（高等教育出版社，2004），《大气污染控制工程多媒体自学课件》（高等教育出版社/高等教育电子音像出版社，2005），初步形成该课程的“立体化”教材。实践证明，同行对教材的修订是认同的。现在有百所以上学校、每年数以万计的环境类学生选用此教材，《大气污染控制工程》第二版于2004年被评为北京市精品教材。《大气污染控制工程》（第三版）为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

《大气污染控制工程》（第二版）自出版至今的过程中，人们对大气污染控制方面的认识在不断深化，大气污染控制的理论和技术也在不断发展。突出特点是面对气候变化和区域性复合大气污染，我们需要立足于多污染物协同控制，探索气候友好的空气质量控制战略，应更加关注二次污染物的人体健康效应。同时，为紧密配合教育部实施“质量工程”，深化教学改革，需要进一步优化课程体系和内容，更加重视实践教学和工程教学，提高课程教学质量。因此，根据学科发展现状和教学的要求，《大气污染控制工程》（第三版）在第二版的基础上进行了修改、补充和完善。

全书由郝吉明、马广大和王书肖担任主编，参加编写的人员有：清华大学郝吉明（第二、六、九、十章），王书肖（第七、八章），傅立新（第十一章），贺克斌（第十二章）；西安建筑科技大学马广大与黄学敏（第一、三、四章），马广大（第五章）和张承中（第十三章）。

本书在编写过程中，得到国内同仁的热情鼓励和帮助，对教材的修订提出许多宝贵建议。高等教育出版社编辑陈文、谭燕为本书的出版付出了辛勤的劳动。清华大学和西安建筑科技大学的多届本科生和研究生为教材的修订提出过许多积极建议，在资料收集、图表加工等方面给予诸多帮助。在此，对上述同志表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，在本书的编写过程中难免会出现漏误之处，热忱希望读者提出批评和意见。

编　者

2009年8月

第二版前言

本书的第一版自1989年出版以来，深受广大读者喜爱，先后印刷6万余册，为推动我国的环境工程教育事业起到一定作用，本书于1992年获国家级优秀教材称号。

《大气污染控制工程》问世已逾13年，无论国内还是国外，人们对大气污染的关注已由局地的或区域的污染扩展至全球气候变化；关注的污染物也不仅是常规的一次污染物，人们越来越关注二次污染物和一些微量的有毒有害物质对环境和人体健康的影响；大气污染控制技术自身也由以末端控制为主发展为以清洁生产为中心的全过程控制。随着社会和经济的发展，我国大气污染控制的重点逐渐由燃煤污染控制扩展至机动车污染控制。最近，清华大学将“大气污染控制工程”列为首批“精品课程”建设计划。为满足21世纪教学的需要，充分体现本学科当前的发展水平，在众多同事及朋友的热情鼓励和催促下，我们对第一版教材作了较大的修改和补充。

在修订过程中，我们对教材的体例进行了新的尝试。在第一版中，对气态污染物的控制是以控制手段为主线展开的。实际上人们更希望对一些重要污染物的控制获得系统的知识。为此，我们在简要讨论气态污染物控制技术基础后，以控制主要污染物和主要控制对象为主线展开。第一版第10章“大气污染控制系统分析”，对于学生建立大气污染控制系统和综合控制的观念是重要的，但多数学校将这部分内容放到“环境系统分析”或类似的课程中，由于篇幅所限，第二版中删去了这部分内容。此外，教材中较多地引用了国外的最新研究成果，其中有些图表的单位不符合国际单位制，为保持原图表的风格和特色，不便对其转化，但在书后给出了相关的换算系数，以供读者参考。

全书由郝吉明和马广大担任主编，参加编写的人员有：

第一章　马广大、黄学敏；

第二章　郝吉明；

第三章　马广大、黄学敏；

第四、五章　马广大；

第六章　郝吉明；

第七章　郝吉明、王书肖；

第八章　陆永琪、郝吉明、王书肖；

第九章　郝吉明；

第十章　郝吉明、李国文；

第十一章　傅立新；

第十二章　贺克斌；

第十三、十四章　张承中。

本书编写过程中，得到教育部“高等学校环境工程教学指导委员会”同仁的热情鼓励和帮助，使用本书第一版的兄弟学校教师对第二版的编写提出了许多宝贵意见。高等教育出版社张月娥编审帮助审阅了部分书稿，本书的责任编辑陈文副编审对工作一丝不苟，为本书的出版付出了辛勤的劳动。清华大学和西安建筑科技大学的多届本科生和研究生为该教材的完善提出过许多积极建议。在此，对上述同志表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，缺点和错误在所难免，热忱希望读者提出批评和建议。

编　者

2002 年 4 月

第一版前言

“大气污染控制工程”是高等学校环境工程专业的一门重要专业课。本书是根据国家教育委员会高等工业学校环境工程类专业教材委员会制定的教学基本要求，结合清华大学和西安冶金建筑学院多年讲授“大气污染控制工程”的经验，在参考了各校教材讲义的基础上，为高等学校环境工程专业编写的一本教材。本书系统地阐述了大气污染控制的原理、方法和有关设计计算问题，并以国内常用的较为成熟的技术为主，适当介绍了国内外的先进实用技术，力求理论联系实际，注意培养学生分析问题和解决问题的能力。其内容适应80～100学时教学需要，也可供从事大气污染控制设备设计和使用的化学、环境及机械工程人员以及环境保护管理干部学习参考。

本书以控制“煤烟型”大气污染为主要内容，不仅包括除尘技术和气态污染物控制等部分，而且对燃烧过程中污染物的产生及控制进行了较深入的论述；为了充分利用大气对污染物的稀释和扩散作用，列入了“大气扩散”一章；结合环境区域规划、综合防治，在单项治理技术的基础上，另列了“大气污染控制系统分析”一章。这些内容反映了国内外同类教科书的目前水平，也初步反映了我国大气污染控制的工业实践和科学研究的现状。

全书由郝吉明和马广大担任主编，参加编写的人员有：清华大学郝吉明（第二、五、六、七章），徐康富（第八章），俞珂（第十章）；西安冶金建筑学院马广大（第一、三、四章）和张承中（第九章）。

在本书编写过程中，许多兄弟学校及研究单位给予了大力的支持和帮助，国家教育委员会高等工业学校环境工程类专业教材委员会林肇信和叶昌仁主持了该书的审稿会，并对全书进行了认真的审校，付出了辛勤的劳动，在此一并致以衷心感谢。由于我们水平有限，实践经验不足，如有缺点、错误，欢迎读者批评指正。

编　者

1988年3月14日

目　录

第一章　概论 …… 1
第一节　大气与大气污染 …… 1
一、大气的组成 …… 1
二、大气污染 …… 3
三、全球性大气污染问题 …… 3
第二节　大气污染物及其来源 …… 4
一、大气污染物 …… 4
二、大气污染物的来源和发生量 …… 7
三、中国城市大气污染概况 …… 11
第三节　大气污染的影响 …… 11
一、对人体健康的影响 …… 11
二、对植物的伤害 …… 14
三、对器物和材料的影响 …… 16
四、对大气能见度和气候的影响 …… 16
第四节　大气污染综合防治 …… 18
一、大气污染综合防治的含义 …… 18
二、大气污染综合防治措施 …… 19
第五节　环境空气质量控制标准 …… 21
一、环境空气质量控制标准的种类和作用 …… 21
二、环境空气质量标准 …… 22
三、工业企业设计卫生标准 …… 23
四、大气污染物排放标准 …… 24
五、空气污染指数及报告 …… 25
第二章　燃烧与大气污染 …… 28
第一节　燃料的性质 …… 28
一、煤 …… 28
二、石油 …… 34
三、天然气 …… 36
四、非常规燃料 …… 36
第二节　燃料燃烧过程 …… 38
一、影响燃烧过程的主要因素 …… 38

二、燃料燃烧的理论空气量 …… 39
三、燃烧产生的污染物 …… 42
四、热化学关系式 …… 44
第三节 烟气体积及污染物排放量计算 …… 46
一、烟气体积计算 …… 46
二、污染物排放量的计算 …… 47
第四节 燃烧过程硫氧化物的形成 …… 49
一、燃料中硫的氧化机理 …… 49
二、SO_2 和 SO_3 之间的转化 …… 52
第五节 燃烧过程中颗粒污染物的形成 …… 54
一、碳粒子的生成 …… 54
二、燃煤烟尘的形成 …… 56
第六节 燃烧过程中其他污染物的形成 …… 59
一、有机污染物的形成 …… 60
二、一氧化碳的形成 …… 61
三、汞的形成与排放 …… 62
第三章 大气污染气象学 …… 66
第一节 大气圈结构及气象要素 …… 66
一、大气圈垂直结构 …… 66
二、主要气象要素 …… 69
第二节 大气的热力过程 …… 73
一、太阳、大气和地面的热交换 …… 73
二、气温的垂直变化 …… 74
三、大气稳定度 …… 76
四、逆温 …… 77
五、烟流形状与大气稳定度的关系 …… 79
第三节 大气的运动和风 …… 80
一、引起大气运动的作用力 …… 80
二、大气边界层中风随高度的变化 …… 82
三、近地层中的风速廓线模式 …… 82
四、地方性风场 …… 83
第四章 大气扩散浓度估算模式 …… 87
第一节 湍流扩散的基本理论 …… 87
一、湍流概念简介 …… 87
二、湍流扩散理论简介 …… 87

第二节　高斯扩散模式…… 88
一、高斯模式的有关假定 …… 88
二、无界空间连续点源扩散模式 …… 89
三、高架连续点源扩散模式 …… 90
四、地面连续点源扩散模式 …… 91
五、颗粒物扩散模式 …… 92
第三节　污染物浓度的估算…… 92
一、烟气抬升高度的计算 …… 92
二、扩散参数的确定 …… 95
第四节　特殊气象条件下的扩散模式…… 103
一、封闭型扩散模式 …… 103
二、熏烟型扩散模式 …… 105
第五节　城市及山区的扩散模式…… 107
一、城市大气扩散模式 …… 107
二、山区扩散模式 …… 111
第六节　区域大气环境质量模型…… 113
一、箱式大气环境质量模型 …… 113
二、多源大气环境质量模型 …… 114
三、《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》中排放总量限值的计算方法 …… 114
第七节　烟囱高度的设计…… 117
一、烟囱高度的计算 …… 117
二、烟囱设计中的几个问题 …… 119
第八节　厂址选择…… 120
一、厂址选择中所需的气候资料 …… 120
二、长期平均浓度的估算 …… 122
三、厂址选择 …… 123
第五章　颗粒污染物控制技术基础 …… 127
第一节　颗粒的粒径及粒径分布…… 127
一、颗粒的粒径 …… 127
二、粒径分布 …… 129
三、平均粒径 …… 134
四、粒径分布函数 …… 136
第二节　粉尘的物理性质…… 143
一、粉尘的密度 …… 143

二、粉尘的安息角与滑动角 …… 144
三、粉尘的比表面积 …… 145
四、粉尘的含水率 …… 146
五、粉尘的润湿性 …… 146
六、粉尘的荷电性和导电性 …… 147
七、粉尘的黏附性 …… 149
八、粉尘的自燃性和爆炸性 …… 150
第三节　净化装置的性能 …… 151
一、净化装置技术性能的表示方法 …… 151
二、净化效率的表示方法 …… 152
第四节　颗粒捕集的理论基础 …… 156
一、流体阻力 …… 156
二、阻力导致的减速运动 …… 159
三、重力沉降 …… 160
四、离心沉降 …… 162
五、静电沉降 …… 162
六、惯性沉降 …… 163
七、扩散沉降 …… 165
第六章　除尘装置 …… 171
第一节　机械除尘器 …… 171
一、重力沉降室 …… 171
二、惯性除尘器 …… 175
三、旋风除尘器 …… 177
第二节　电除尘器 …… 189
一、电除尘器的工作原理 …… 189
二、电晕放电 …… 190
三、粒子荷电 …… 193
四、荷电粒子的运动和捕集 …… 197
五、被捕集粉尘的清除 …… 200
六、电除尘器的结构 …… 202
七、粉尘电阻率 …… 205
八、电除尘器的选择和设计 …… 208
九、热端电除尘器 …… 210
第三节　袋式除尘器 …… 211
一、袋式除尘器的工作原理 …… 211

二、袋式除尘器的压力损失 …… 213
三、袋式除尘器的滤料 …… 215
四、袋式除尘器的清灰 …… 216
五、袋式除尘器的选择、设计和应用 …… 219
六、电袋除尘器 …… 222
第四节　湿式除尘器 …… 226
一、概述 …… 226
二、湿式除尘器的除尘机理 …… 227
三、喷雾塔洗涤器 …… 232
四、旋风洗涤器 …… 234
五、文丘里洗涤器 …… 235
第五节　除尘器的选择与发展 …… 239
一、除尘器的合理选择 …… 239
二、除尘设备的发展 …… 242
第七章　气态污染物控制技术基础 …… 250
第一节　吸收法净化气态污染物 …… 250
一、吸收原理 …… 250
二、物理吸收传质计算 …… 258
三、化学吸收传质计算 …… 266
四、吸收设备 …… 276
第二节　吸附法净化气态污染物 …… 278
一、吸附原理 …… 278
二、吸附剂 …… 282
三、吸附速率 …… 286
四、吸附工艺与设备计算 …… 289
第三节　催化法净化气态污染物 …… 303
一、催化原理与催化剂 …… 304
二、气固催化反应动力学 …… 307
三、SO_2 催化氧化动力学方程 …… 313
四、气固相催化反应器的设计 …… 315
第八章　硫氧化物的污染控制 …… 324
第一节　硫循环及硫排放 …… 324
第二节　燃烧前燃料脱硫 …… 328
一、煤炭的固态加工 …… 328
二、煤炭的转化 …… 329

三、重油脱硫 …… 333
第三节 流化床燃烧脱硫 …… 334
一、流化床燃烧技术概述 …… 334
二、流化床燃烧脱硫的化学过程 …… 336
三、流化床脱硫的主要影响因素 …… 336
四、脱硫剂的再生 …… 339
第四节 高浓度二氧化硫尾气的回收与净化 …… 339
第五节 低浓度二氧化硫烟气脱硫 …… 342
一、烟气脱硫方法概述 …… 342
二、石灰石/石灰法湿法烟气脱硫技术 …… 345
三、喷雾干燥法烟气脱硫技术 …… 355
四、氧化镁湿法烟气脱硫技术 …… 359
五、海水烟气脱硫技术 …… 363
六、湿式氨法烟气脱硫技术 …… 366
七、干法烟气脱硫技术 …… 368
八、烟气脱硫技术的综合比较 …… 370
第九章 固定源氮氧化物污染控制 …… 378
第一节 氮氧化物性质及来源 …… 378
第二节 燃烧过程中氮氧化物的形成机理 …… 380
一、热力型 NO_x 形成的热力学 …… 380
二、热力型 NO_x 形成的动力学——泽利多维奇(Zeldovich)模型 …… 383
三、瞬时 NO_x(prompt NO_x)的形成 …… 387
四、燃料型 NO_x(fuel NO_x)的形成 …… 388
第三节 低氮氧化物燃烧技术 …… 389
一、低 NO_x 燃烧技术 …… 390
二、先进的低 NO_x 燃烧器 …… 394
第四节 烟气脱硝技术 …… 399
一、选择性催化还原法(SCR)脱硝 …… 400
二、选择性非催化还原法(SNCR)脱硝 …… 402
三、吸收法净化烟气中的 NO_x …… 403
四、吸附法净化烟气中的 NO_x …… 403
第五节 烟气同时脱硫脱硝技术 …… 404
一、电子束辐射法 …… 404
二、湿法同时脱硫脱硝技术 …… 407

三、干法同时脱硫脱硝工艺 …… 409
第六节　氮氧化物控制的经济评价 …… 411
第十章　挥发性有机物污染控制 …… 414
第一节　定义与排放源 …… 414
第二节　蒸气压及蒸发 …… 416
一、蒸气压 …… 416
二、挥发与溶解 …… 420
第三节　VOCs 污染预防 …… 422
一、高性能环保产品的替代 …… 423
二、工艺改革 …… 425
三、蒸发散逸控制 …… 425
第四节　燃烧法控制 VOCs 污染 …… 429
一、VOCs 燃烧转化原理及燃烧动力学 …… 429
二、燃烧工艺 …… 433
第五节　吸收(洗涤)法控制 VOCs 污染 …… 439
一、吸收工艺及吸收剂 …… 439
二、吸收设备 …… 440
第六节　冷凝法控制 VOCs 污染 …… 442
一、冷凝原理 …… 442
二、气态污染物的冷凝分离 …… 443
三、VOCs 的冷凝 …… 444
四、冷凝类型和设备 …… 446
第七节　吸附法控制 VOCs 污染 …… 450
一、吸附工艺 …… 450
二、吸附容量 …… 451
三、多组分吸附 …… 452
四、活性炭的吸附热 …… 455
五、沸石转轮吸附浓缩技术 …… 458
第八节　生物法控制 VOCs 污染 …… 459
一、生物法控制 VOCs 污染的原理 …… 459
二、生物法处理 VOCs 工艺 …… 460
三、生物法工艺性能比较及其应用前景 …… 468
第十一章　城市机动车污染控制 …… 471
第一节　机动化交通的环境影响 …… 471

一、机动车保有量的持续增长 …… 471
二、交通源对城市空气污染的影响 …… 471
第二节　汽油车污染排放的形成与控制 …… 473
一、汽油机的工作原理与污染来源 …… 473
二、燃烧过程中污染物的形成 …… 476
三、降低污染排放的发动机技术 …… 482
四、汽油车尾气排放后处理技术 …… 484
五、曲轴箱的污染物排放与控制 …… 488
六、燃油蒸发排放控制 …… 489
七、汽油车排放污染控制的最新进展 …… 490
第三节　柴油发动机污染物的形成与控制 …… 491
一、四冲程柴油机的工作原理 …… 491
二、柴油机污染物的形成过程 …… 493
三、控制柴油机污染物排放的发动机技术 …… 497
四、柴油车排气后处理技术 …… 501
第四节　新型动力车 …… 503
一、电动汽车 …… 503
二、燃料电池汽车 …… 505
三、混合动力车 …… 509
第五节　城市交通规划与管理措施 …… 512
一、城市交通的综合规划 …… 512
二、城市交通规划方法 …… 513
三、关键的战略措施 …… 513
四、减少空气污染的交通管理措施 …… 516
第十二章　大气污染与全球气候 …… 520
第一节　温室气体和气候变化 …… 520
一、全球气候变化问题 …… 520
二、影响气候变化的大气成分 …… 527
三、应对措施与策略 …… 531
第二节　臭氧层破坏问题 …… 532
一、大气臭氧层的主要特征和臭氧层破坏现象 …… 532
二、平流层臭氧形成及破坏机理 …… 534
三、臭氧层破坏的危害 …… 536
四、消耗臭氧层的物质 …… 538
五、制定臭氧层破坏的应对措施与策略 …… 539

第三节　致酸前体物与酸雨 …… 541
一、酸雨问题 …… 541
二、致酸前体物 …… 543
三、控制措施与策略 …… 544
第四节　大气棕色云 …… 546
第十三章　净化系统的设计 …… 549
第一节　净化系统的组成及设计的基本内容 …… 549
一、局部排气净化系统的组成 …… 549
二、局部排气净化系统设计的基本内容 …… 550
第二节　集气罩设计 …… 551
一、集气罩的基本形式 …… 551
二、集气罩性能参数及计算 …… 555
第三节　管道系统设计 …… 557
一、管道系统压力损失计算 …… 557
二、管道系统布置及部件 …… 564
三、管道系统保温、防腐和防爆 …… 568
主要参考文献 …… 571
附录 …… 579
附录一　空气的物理参数(101 325 Pa) …… 579
附录二　水的物理参数 …… 582
附录三　《环境空气质量标准》规定的各项污染物的浓度限值(摘自 GB 3095—1996) …… 583
附录四　大气污染物综合排放标准(摘自 GB 16297—1996) …… 584
附录五　锅炉大气污染物排放标准(摘自 GB 13271—2001) …… 596
附录六　几种气体或蒸气的爆炸特性 …… 598
附录七　几种粉尘的爆炸特性 …… 598

第一章
概　论

第一节　大气与大气污染

一、大气的组成

1. 大气与空气

按照国际标准化组织(ISO)对大气和空气的定义:大气(atmosphere)是指环绕地球的全部空气的总和(the entire mass of air which surrounds the earth);环境空气(ambient air)是指人类、植物、动物和建筑物暴露于其中的室外空气(outdoor air to which people, plants, animals and structures are exposed)。可见,"大气"与"空气"是作为同义词使用的,其区别仅在于"大气"所指的范围更大些,"空气"所指的范围相对小些。大气(或空气)污染控制工程的研究内容和范围,基本上都是环境空气的污染与防治,而且更侧重于和人类关系最密切的近地层空气。即使研究大环境的大气物理学、大气气象学等,主要研究范围也是对流层空气,很难将大气与空气截然区分开。本书以后的论述中,无论使用"大气"或"空气",皆主要指"环境空气"。

2. 大气的组成

大气是由多种气体混合而成的,其组成可以分为三部分:干燥清洁的空气、水蒸气和各种杂质。干洁空气的主要成分是氮、氧、氩和二氧化碳气体,其体积分数占全部干洁空气的99.996%;氖、氦、氪、甲烷等次要成分只占0.004%左右。表1-1列出了乡村或远离大陆的海洋上空典型的干洁空气的化学组成。

表1-1　干洁空气的化学组成

成分	相对分子质量	体积分数/%	成分	相对分子质量	体积分数/10^{-6}
氮(N_2)	28.01	78.084 ±0.004	氖(Ne)	20.18	18
氧(O_2)	32.00	20.946 ±0.002	氦(He)	4.003	5.2
氩(Ar)	39.94	0.934 ±0.001	甲烷(CH_4)	16.04	1.2

续表

成分	相对分子质量	体积分数/%	成分	相对分子质量	体积分数/10^{-6}
二氧化碳(CO_2)	44.01	0.033 ±0.001	氪(Kr)	83.80	0.5
			氢(H_2)	2.016	0.5
			氙(Xe)	131.30	0.08
			二氧化氮(NO_2)	46.05	0.02
			臭氧(O_3)	48.00	0.01 ~0.04

由于大气的垂直运动、水平运动、湍流运动及分子扩散,使不同高度、不同地区的大气得以交换和混合。因而从地面到 90 km 的高度,干洁空气的组成基本保持不变。也就是说,在人类经常活动的范围内,地球上任何地方干洁空气的物理性质是基本相同的。例如,干洁空气的平均相对分子质量为 28.966,在标准状况下(273.15 K,101 325 Pa),密度为 1.293 kg/m^3。在自然界大气的温度和压力条件下,干洁空气的所有成分都处于气态,不可能液化,因此可以看成是理想气体。

大气中的水蒸气含量,平均不到 0.5%,而且随着时间、地点和气象条件等不同而有较大变化,其变化范围可达 0.01% ~4%。大气中的水蒸气含量虽然很少,但却导致了各种复杂的天气现象:云、雾、雨、雪、霜、露等。这些现象不仅引起大气中湿度的变化,而且还导致大气中热能的输送和交换。此外,水蒸气吸收太阳辐射的能力较弱,但吸收地面长波辐射的能力却较强,所以对地面的保温起着重要的作用。

大气中的各种杂质是由于自然过程和人类活动排到大气中的各种悬浮微粒和气态物质形成的。大气中的悬浮微粒,除了由水蒸气凝结成的水滴和冰晶外,主要是各种有机的或无机的固体微粒。有机微粒数量较少,主要是植物花粉、微生物等。无机微粒数量较多,主要有岩石或土壤风化后的尘粒,流星在大气层中燃烧后产生的灰烬,火山喷发后留在空中的火山灰,海洋中浪花溅起在空中蒸发留下的盐粒,以及地面上燃料燃烧和人类活动产生的烟尘等。

大气中的各种气态物质,也是由于自然过程和人类活动产生的,主要有硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、氨、甲烷、甲醛、烃蒸气、恶臭气体等。

在大气中的各种悬浮微粒和气态物质中,有许多是引起大气污染的物质。它们的分布是随时间、地点和气象条件的变化而变化的,通常是陆上多于海上,城市多于乡村,冬季多于夏季。它们的存在,对辐射的吸收和散射,对云、雾和降水的形成,对大气中的各种光学现象,皆具有重要影响,因而对大气污染也具有重要影响。

二、大气污染

大气污染系指由于人类活动或自然过程引起某些物质进入大气中，呈现出足够的浓度，达到了足够的时间，并因此而危害了人体的舒适、健康和福利或危害了生态环境。所谓人类活动不仅包括生产活动，而且也包括生活活动，如做饭、取暖、交通等。自然过程，包括火山活动、森林火灾、海啸、土壤和岩石的风化及大气圈中空气运动等。一般说来，由于自然环境所具有的物理、化学和生物机能（即自然环境的自净作用），会使自然过程造成的大气污染，经过一定时间后自动消除（即使生态平衡自动恢复）。所以可以说，大气污染主要是人类活动造成的。

大气污染对人体的舒适、健康的危害，包括对人体的正常生活环境和生理机能的影响，引起急性病、慢性病乃至死亡等；而所谓福利，系指与人类协调并共存的生物、自然资源以及财产、器物等。

按照大气污染的范围来分，大致可分为四类：① 局部地区污染，局限于小范围的大气污染，如受到某些烟囱排气的直接影响；② 地区性污染，涉及一个地区的大气污染，如工业区及其附近地区或整个城市大气受到污染；③ 广域污染，涉及比一个地区或大城市更广泛地区的大气污染；④ 全球性污染，涉及全球范围的大气污染。

三、全球性大气污染问题

全球性大气污染问题目前主要包括温室效应、臭氧层破坏和酸雨三大问题。

1. 温室效应

大气中的二氧化碳和其他微量气体如甲烷、一氧化二氮、臭氧、氟氯烃（CFCs）、水蒸气等，可以使太阳短波辐射几乎无衰减地通过，但却可以吸收地表的长波辐射，由此引起全球气温升高的现象，称为“温室效应”。二氧化碳和上述那些微量气体，则称为“温室气体”。CO_2是最重要的温室气体。据监测，1850年以来，人类活动使大气中CO_2浓度由280×10^{-6}增加到1990年的354×10^{-6}。根据联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）在1990年气候变化第一次评估报告中指出，在过去的100多年中，全球地面平均温度上升了0.3～0.6 ℃，地球上的冰川大部分后退，海平面上升了14～25 cm。1997年IPCC发表了第四次全球气候变化评估报告指出，气候变暖已经是“毫无争议”的事实，人为活动“很可能”是导致气候变暖的主要原因。从1997年开始到2010年，全球平均气温“最可能的升高幅度”是1.8～4 ℃，海平面也会因此升高18～59 cm。如果气温升高幅度超过1.5 ℃，全球20%～30%的动植物物种面临灭绝；升高幅度超过3.5 ℃，全球40%～70%的动植物物种面临灭绝。

2. 臭氧层破坏

大气中的臭氧含量仅占 10^{-8}，主要集中在离地面 20～25 km 的平流层中，并称为臭氧层。臭氧层具有强烈吸收太阳紫外线的功能，从而保护地球上各种生命的存在、繁衍和发展。氟氯烃、NO_x 等物质向大气排放量的逐渐增多，是导致臭氧层破坏的主要原因。氟氯烃的化学稳定性好，在对流层不易被分解而进入平流层，受到紫外线的照射，分解为 Cl·自由基，参与臭氧的消耗。Cl·在反应中并不损耗，可在平流层中存在数十年，甚至上千年，一个 Cl·可消耗数十万个 O_3 分子。与此类似，臭氧的消耗反应还可以通过 Br·来进行。据估计，南极上空臭氧层“空洞”面积已达 2 400 km^2，破坏了约 60%，北半球上空臭氧层比以往任何时候都薄，欧洲和北美上空臭氧层平均减少了 10%～15%，西伯利亚上空甚至减少了 35%。臭氧层的破坏将导致皮肤癌和角膜炎患者增加、破坏地球上的生态系统等严重问题。

3. 酸雨

在清洁的空气中被 CO_2 饱和的雨水 pH 为 5.6，故将 pH 小于 5.6 的雨、雪或其他形式的大气降水（如雾、露、霜）称为酸雨。酸雨的形成主要是因化石燃料燃烧和汽车尾气排放的 SO_x 和 NO_x，在大气中形成硫酸、硝酸及其盐类，又以雨、雪、雾等形式返回地面，形成“酸沉降”。酸雨的危害是破坏森林生态系统和水生态系统，改变土壤性质和结构，腐蚀建筑物，损害人体呼吸道系统和皮肤等。欧洲、北美及东亚地区的酸雨危害较严重。中国的西南、华南和东南地区的酸雨危害也相当严重。

第二节　大气污染物及其来源

一、大气污染物

大气污染物系指由于人类活动或自然过程排入大气的，并对人和环境产生有害影响的物质。

大气污染物的种类很多，按其存在状态可概括为两大类：气溶胶状态污染物、气体状态污染物。

1. 气溶胶状态污染物

气体介质和悬浮在其中的分散粒子所组成的系统称为气溶胶。在大气污染中，气溶胶粒子系指沉降速度可以忽略的小固体粒子、液体粒子或固液混合粒子。从大气污染控制的角度，按照气溶胶粒子的来源和物理性质，可将其分为如下几种：

（1）粉尘（dust）：粉尘系指悬浮于气体介质中的小固体颗粒，受重力作用能

发生沉降，但在一段时间内能保持悬浮状态。它通常是由于固体物质的破碎、研磨、分级、输送等机械过程，或土壤、岩石的风化等自然过程形成的。颗粒的形状往往是不规则的。颗粒的尺寸范围，一般为 1 ~ 200 μm。属于粉尘类的大气污染物的种类很多，如黏土粉尘、石英粉尘、煤粉、水泥粉尘、各种金属粉尘等。

（2）烟（fume）：烟一般系指由冶金过程形成的固体颗粒的气溶胶。它是由熔融物质挥发后生成的气态物质的冷凝物，在生成过程中总是伴有诸如氧化之类的化学反应。烟颗粒的尺寸很小，一般为 0.01 ~ 1 μm。产生烟是一种较为普遍的现象，如有色金属冶炼过程中产生的氧化铅烟、氧化锌烟，在核燃料后处理厂中的氧化钙烟等。

（3）飞灰（fly ash）：飞灰系指随燃料燃烧产生的烟气排出的分散得较细的灰分。

（4）黑烟（smoke）：黑烟一般系指由燃料燃烧产生的能见气溶胶。

在某些情况下，粉尘、烟、飞灰、黑烟等小固体颗粒的界限，很难明显区分开，在各种文献特别是工程中，使用得较混乱。根据我国的习惯，一般可将冶金过程和化学过程形成的固体颗粒称为烟尘；将燃料燃烧过程产生的飞灰和黑烟，在不需仔细区分时，也称为烟尘。在其他情况下，或泛指小固体颗粒时，则通称为粉尘。

（5）霾（或灰霾）（haze）：霾天气是大气中悬浮的大量微小尘粒使空气浑浊，能见度降低到 10 km 以下的天气现象，易出现在逆温、静风、相对湿度较大等气象条件下。

（6）雾（fog）：雾是气体中液滴悬浮体的总称。在气象中，雾系指造成能见度小于 1 km 的小水滴悬浮体。

在工程中，雾一般泛指小液体粒子悬浮体，它可能是由于液体蒸气的凝结、液体的雾化及化学反应等过程形成的，如水雾、酸雾、碱雾、油雾等。

在我国的环境空气质量标准中，还根据粉尘颗粒的大小，将其分为总悬浮颗粒物（total suspended particles）和可吸入颗粒物（inhalable particles）。

总悬浮颗粒物（TSP）：指能悬浮在空气中，空气动力学当量直径 ≤100 μm 的颗粒物。

可吸入颗粒物（PM_{10}）：指能悬浮在空气中，空气动力学当量直径 ≤10 μm 的颗粒物。

2. 气体状态污染物

气体状态污染物是以分子状态存在的污染物，简称气态污染物。气态污染物的种类很多，总体上可以分为五大类：以二氧化硫为主的含硫化合物，以一氧化氮和二氧化氮为主的含氮化合物、碳的氧化物、有机化合物及卤素化合物等，如表 1 - 2 所示。

表 1-2　气体状态大气污染物的总分类

污染物	一次污染物	二次污染物
含硫化合物	SO_2、H_2S	SO_3、H_2SO_4、MSO_4
含氮化合物	NO、NH_3	NO_2、HNO_3、MNO_3
碳的氧化物	CO、CO_2	无
有机化合物	$C_1 \sim C_{10}$化合物	醛、酮、过氧乙酰硝酸酯、O_3
卤素化合物	HF、HCl	无

注：MSO_4、MNO_3分别为硫酸盐和硝酸盐。

对于气态污染物，又可分为一次污染物和二次污染物。一次污染物是指直接从污染源排到大气中的原始污染物质；二次污染物是指由一次污染物与大气中已有组分或几种一次污染物之间经过一系列化学或光化学反应而生成的与一次污染物性质不同的新污染物质。在大气污染控制中，受到普遍重视的一次污染物主要有硫氧化物（SO_x）、氮氧化物（NO_x）、碳氧化物（CO、CO_2）及有机化合物（$C_1 \sim C_{10}$化合物）等；二次污染物主要有硫酸烟雾（sulfurous smog）和光化学烟雾（photochemical smog）。

对上述主要气态污染物的特征、来源等简单介绍如下：

（1）硫氧化物：硫氧化物中主要有 SO_2，它是目前大气污染物中数量较大、影响范围较广的一种气态污染物。大气中 SO_2 的来源很广，几乎所有工业企业都可能产生。它主要来自化石燃料的燃烧过程，以及硫化物矿石的焙烧、冶炼等热过程。火力发电厂、有色金属冶炼厂、硫酸厂、炼油厂以及所有烧煤或油的工业炉窑等都排放 SO_2 烟气。

（2）氮氧化物：氮和氧的化合物有 N_2O、NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4 和 N_2O_5，总体用氮氧化物（NO_x）表示。其中污染大气的物质主要是 NO、NO_2。NO 毒性不太大，但进入大气后可被缓慢地氧化成 NO_2，当大气中有 O_3 等强氧化剂存在时，或在催化剂作用下，其氧化速率会加快。NO_2 的毒性约为 NO 的 5 倍。当 NO_2 参与大气中的光化学反应，形成光化学烟雾后，其毒性更强。人类活动产生的 NO_x，主要来自各种炉窑、机动车和柴油机的排气，除此之外是硝酸生产、硝化过程、炸药生产及金属表面处理等过程。其中由燃料燃烧产生的 NO_x 约占 83%。

（3）碳氧化物：CO 和 CO_2 是各种大气污染物中发生量最大的一类污染物，主要来自燃料燃烧和机动车排气。CO 是一种窒息性气体，进入大气后，由于大气的扩散稀释作用和氧化作用，一般不会造成危害。但在城市冬季采暖季节或在交通繁忙的十字路口，当气象条件不利于排气扩散稀释时，CO 的浓度有可能达到危害人体健康的水平。

CO_2 本身是无毒气体，但当其在大气中的浓度过高时，使氧气含量相对减

小，对人便会产生不良影响。地球上 CO_2 浓度的增加，能产生“温室效应”，迫使各国政府开始实施控制。

（4）有机化合物：有机化合物种类很多，从甲烷到长链聚合物的烃类。大气中的挥发性有机化合物（VOCs），一般是 $C_1 \sim C_{10}$ 化合物，它不完全相同于严格意义上的碳氢化合物，因为它除含有碳和氢原子外，还常含有氧、氮和硫的原子。甲烷被认为是一种非活性烃，所以人们以总非甲烷烃类（NMHCs）的形式来报道环境中烃的浓度。特别是多环芳烃类（PAHs）中的苯并[a]芘（B[a]P），是强致癌物质，因而作为判断大气受 PAHs 污染的依据。VOCs 是光化学氧化剂臭氧和过氧乙酰硝酸酯（PAN）的主要贡献者，也是温室效应的贡献者之一，所以必须进行控制。VOCs 主要来自机动车和燃料燃烧排气，以及石油炼制和有机化工生产等。

（5）硫酸烟雾：硫酸烟雾系大气中的 SO_2 等硫氧化物，在有水雾、含有重金属的悬浮颗粒物或氮氧化物存在时，发生一系列化学或光化学反应而生成的硫酸雾或硫酸盐气溶胶。硫酸烟雾引起的刺激作用和生理反应等危害，要比 SO_2 气体大得多。

（6）光化学烟雾：光化学烟雾是在阳光照射下，大气中的氮氧化物、碳氢化合物和氧化剂之间发生一系列光化学反应而生成的蓝色烟雾（有时带些紫色或黄褐色）。其主要成分有臭氧、过氧乙酰硝酸酯、酮类和醛类等。光化学烟雾的刺激性和危害要比一次污染物严重得多。

二、大气污染物的来源和发生量

1. 大气污染源

大气污染物的来源可分为自然污染源和人为污染源两类。自然污染源是指自然原因向环境释放污染物的地点或地区，如火山喷发、森林火灾、飓风、海啸、土壤和岩石的风化及生物腐烂等自然现象。人为污染源是指人类生活活动和生产活动形成的污染源。

人为污染源有各种分类方法。按污染源的空间分布可分为：点源，即污染物集中于一点或相当于一点的小范围排放源，如工厂的烟囱排放源；面源，即在相当大的面积范围内有许多个污染物排放源，如一个居住区或商业区内许多大小不同的污染物排放源。按照人们的社会活动功能不同，可将人为污染源分为生活污染源、工业污染源和交通运输污染源三类。

根据对主要大气污染物的分类统计分析，大气污染源又可概括为三大方面：燃料燃烧、工业生产和交通运输。前两类污染源统称为固定源，交通运输工具（机动车、火车、轮船、飞机等）则称为流动源。

2. 大气污染物的发生量

全球主要大气污染物的来源、发生量、背景浓度和主要反应等列入表 1－3 中。

表 1-3 全球主要大气污染物的来源、发生量、背景浓度和主要反应

物质	人为源	自然源	发生量/($t \cdot a^{-1}$)		大气中背景浓度	推算在大气中的留存时间	迁移中的反应和沉降	备 注
			人为源	自然源				
SO_2	煤和油的燃烧	火山活动	146×10^6	$148 \times 10^6$①	0.2×10^{-9}	4 d	由于臭氧或固体和液体气溶胶的吸收而被氧化为硫酸盐	与 NO_2 和 HC 发生光化学氧化，使 SO_2 迅速转化为 SO_4^{2-}
H_2S	化学过程污水处理	火山活动，沼泽中的生物作用	3×10^6	100×10^6	0.2×10^{-9}	2 d	氧化为 SO_2	只有一组背景浓度是可用的
CO	机动车和其他燃烧过程排气	森林火灾、海洋、萜烯反应	304×10^6	33×10^6	10^{-7}	<3 a	很可能是土壤中的有机体	海洋提供的自然源可能是小的
NO/NO_2	燃烧过程	土壤中的细菌作用	53×10^6	NO：430×10^6 NO_2：658×10^6	NO：$(0.2 \sim 2) \times 10^{-9}$ NO_2：$(0.5 \sim 4) \times 10^{-9}$	5 d	由于固体和液体气溶胶的吸着、HC 和光化学反应被氧化为硝酸盐	关于自然源所做的工作很少
NH_3	废物处理	生物腐烂	4×10^6	$1\,160 \times 10^6$	$(6 \sim 20) \times 10^{-9}$	7 d	与 SO_2 反应形成 $(NH_4)_2SO_4$，被氧化为硝酸盐	NH_3 的消除主要是形成铵盐
N_2O	无	土壤中的生物作用	无	590×10^6	0.25×10^{-6}	4 a	在平流层中光解离，在土壤中的生物作用	还未提出用植物吸收 N_2O 的报告

续表

物质	人为源	自然源	发生量/（$t \cdot a^{-1}$）		大气中背景浓度	推算在大气中的留存时间	迁移中的反应和沉降	备　注
			人为源	自然源				
HC	燃烧和化学过程	生物作用	88×10^6	CH_4：1.6×10^9 萜烯：200×10^6	CH_4：1.5×10^{-6} 非 $CH_4 < 10^{-9}$	4 a（CH_4）	与 NO/NO_2、O_3 发生光化学反应；CH_4 必然大量消除	从污染源排出的“活性”HC 为 27×10^6 t
CO_2	燃烧过程	生物腐烂、海洋释放	1.4×10^{10}	10^{12}	320×10^{-6}	2～4 a	生物吸附和光合作用，海洋的吸收	大气中 CO_2 含量增长率为 0.7×10^{-6}/a
颗粒物	燃料燃烧，工农业生产	火山活动、森林火灾、风沙、海盐	<5 μm 颗粒 240×10^6	<5 μm 颗粒 630×10^6		对流层：7～14 d 平流层：1～3 a	参与 SO_2、NO_x、HC 的化学或光化学反应，生成硫酸盐或硝酸盐，降水冲刷	

① 礒野謙治. 大气污染物的动态. 东京：东京大学出版社，1979。

1989—2007 年间，中国主要大气污染物的总排放量变化情况如图 1－1 所示。中国的大气污染仍以煤烟型为主，主要污染物是 SO_2 和烟尘。自 1996 年后，烟尘和工业粉尘的排放总量总体呈下降趋势；SO_2 的排放总量在 1997 年至 2002 年间总体呈下降趋势，在 2002 年至 2006 年间总体呈上升趋势，自 2006 年后，开始出现下降趋势。

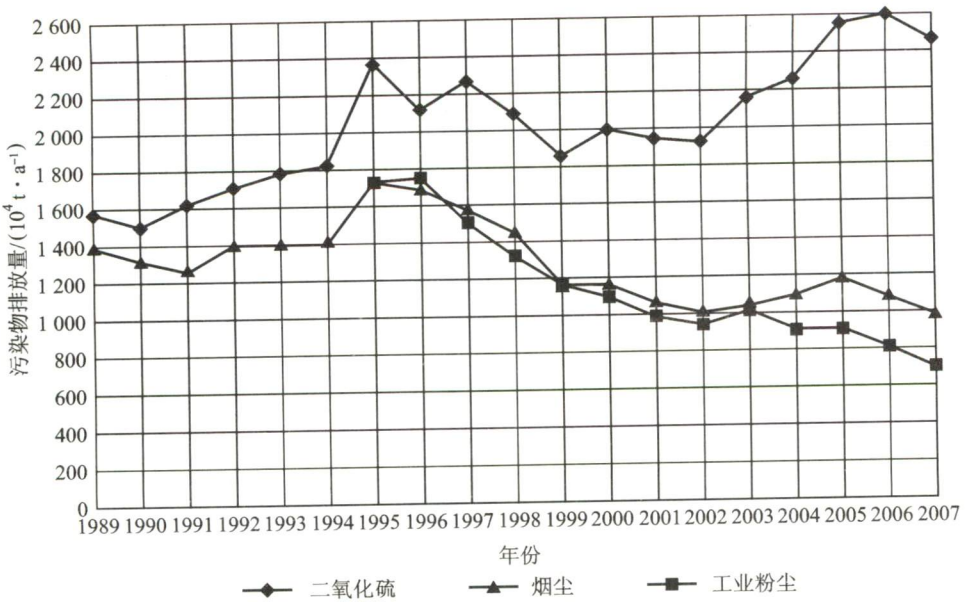


图 1－1　1989—2007 年中国主要大气污染物的总排放量

（按历年《中国环境状况公报》绘制）

表 1－4 给出了美国 1997 年 6 种主要大气污染物的分类排放总量估算。可见主要污染源为交通运输和燃料燃烧，主要污染物（除 CO 外）是 NO_x、VOCs 和 SO_2。

表 1－4　美国 1997 年大气污染物排放量估算　　单位：10^6 t/a

污染源类型	PM_{10}	SO_x	CO	NO_x	VOCs	Pb	合计	比例/ %
交通运输	0.63	1.27	60.78	10.52	6.98	0.000 46	80.18	57.5
燃料燃烧	1.00	15.69	4.36	9.71	0.82	0.000 45	31.58	22.6
工业生产	1.18	1.54	5.53	0.82	8.89	0.002 63	17.963	12.9
混杂源	—	0.0	8.71	0.27	0.73	—	9.71	7.0
总计	2.81	18.50	79.38	21.32	17.42	0.003 54	139.433	100

续表

污染源类型	PM_{10}	SO_x	CO	NO_x	VOCs	Pb	合计	比例/%
比例/%	2.0	13.3	56.9	15.3	12.5	0.0	100	
占1970年排放总量比例/%	—	65	78	116	70	1.7		

注：1. SO_x指所有硫氧化物，主要是SO_2；NO_x指所有氮氧化物，主要是NO和NO_2，其质量以NO_2计算。

2. PM_{10}排放量占1970年排放总量的比例没有数值，是因为1970年PM_{10}排放量没有可靠的可用数值。

3. 对于大多数污染物来说，森林火灾是混杂源的主要污染物来源。

4. 表中未列入臭氧，它虽是主要污染物，但通常总是将其计入二次污染物。对于臭氧，没有主要的一次排放源。

5. VOCs被列入表中，不是因为它直接损害人体健康，而是因为它是二次污染物臭氧的主要一次前体物。

三、中国城市大气污染概况

中国的大气环境污染仍以煤烟型为主，主要污染物为颗粒物和SO_2。部分大城市属煤烟与机动车尾气污染并重类型（如北京、上海、广州等）。自1997年以来，虽然城市空气质量恶化的趋势有所减缓，部分城市空气质量有所改善，但某些城市大气污染仍较严重，且北方城市重于南方城市。

中国酸雨分布区域广泛，成因复杂。酸雨出现的区域近年来基本稳定，主要分布在长江以南、青藏高原以东的广大地区及四川盆地。华中、华南、西南及华东地区存在酸雨污染严重的区域，北方地区局部区域出现酸雨。酸雨区面积约占我国国土面积的30%，酸雨污染依然严重，污染程度居高不下。

第三节　大气污染的影响

大气污染物对人体健康、植物、器物和材料，及大气能见度和气候皆有重要影响。

一、对人体健康的影响

大气污染物侵入人体主要有三条途径：表面接触、食入含污染物的食物和水、吸入被污染的空气，其中以第三条途径最为重要。大气污染对人体健康的危害主要表现为引起呼吸道疾病。在高浓度污染物的突然作用下，人体可发生急性中毒，甚至在短时间内死亡。长期接触低浓度污染物，会引起支气管炎、支气管哮喘、肺气肿和肺癌等病症。此外，还发现一些尚未查明的可能与大气污染有

关的疑难病症。下面即对几种主要大气污染物对人体健康危害的毒理作一简介。

1. 颗粒物

颗粒物对人体健康的影响,取决于颗粒物的浓度和在其中暴露的时间。研究数据表明,因上呼吸道感染、心脏病、支气管炎、气喘、肺炎、肺气肿等疾病而到医院就诊人数的增加与大气中颗粒物浓度的增加是相关的。患呼吸道疾病和心脏病的老人的死亡率也表明,在颗粒物浓度一连几天异常高的时期内就有所增加。暴露在合并有其他污染物(如 SO_2)的颗粒物中所造成的健康危害,要比分别暴露在单一污染物中严重得多。表 1 - 5 中列举了颗粒物浓度与其产生的影响之间关系的有限数据。

表 1 - 5 观察到的颗粒物的影响

颗粒物浓度/($mg \cdot m^{-3}$)	测量时间及合并污染物	影响
0.06 ~ 0.18	年度几何平均,SO_2 和水分	加快钢和锌板的腐蚀
0.08	年平均	环境空气质量一级标准
0.15	相对湿度 < 70%	能见度缩短到 8 km
0.10 ~ 0.15		直射日光减少 1/3
0.08 ~ 0.10	硫酸盐水平为 30 mg/(cm^2 · 月)	50 岁以上的人死亡率增加
0.10 ~ 0.13	SO_2 浓度 > 0.12 mg/m^3	儿童呼吸道发病率增加
0.20	24 h 平均值,SO_2 浓度 > 0.25 mg/m^3	工人因病未上班人数增加
0.30	24 h 最大值,SO_2 浓度 > 0.63 mg/m^3	慢性支气管炎病人可能出现急性恶化的症状
0.75	24 h 平均值,SO_2 浓度 > 0.715 mg/m^3	病人数量明显增加,可能发生大量死亡

颗粒的粒径大小是危害人体健康的另一重要因素。它主要表现在两个方面:① 粒径越小,越不易沉积,长时间飘浮在大气中容易被吸入体内,且容易深入肺部。一般地说,粒径在 100 μm 以上的尘粒会很快在大气中沉降;10 μm 以上的尘粒可以滞留在呼吸道中;5 ~ 10 μm 的尘粒大部分会在呼吸道沉积,被分泌的黏液吸附,可以随痰排出;小于 5 μm 的微粒能深入肺部,0.01 ~ 0.1 μm 的尘粒,50% 以上将沉积在肺腔中,引起各种尘肺病。② 粒径越小,颗粒的比表面积越大,物理、化学活性越高,加剧了生理效应的发生与发展。此外,颗粒的表面可以吸附空气中的各种有害气体及其他污染物,而成为它们的载体,如可以承载

强致癌物质苯并[a]芘及细菌等。

2. 硫氧化物

SO_2在空气中的浓度达到$(0.3\sim1.0)\times10^{-6}$时，人们就会闻到它的气味。包括人类在内的各种动物，对SO_2的反应都会表现为支气管收缩，这可从气管阻力稍有增加判断出来。一般认为，空气中SO_2浓度在0.5×10^{-6}以上，对人体健康已有某种潜在性影响，$(1\sim3)\times10^{-6}$时多数人开始受到刺激，10×10^{-6}时刺激加剧，个别人还会出现严重的支气管痉挛。与颗粒物和水分结合的硫氧化物是对人类健康影响非常严重的公害(见表1-5)。

当大气中的SO_2氧化形成硫酸和硫酸烟雾时，即使其浓度只相当于SO_2的1/10，其刺激和危害也将更加显著。据动物实验表明，硫酸烟雾引起的生理反应要比单一SO_2气体强4~20倍。

3. 一氧化碳

高浓度的CO能够引起人体生理上和病理上的变化，甚至死亡。CO是一种能夺去人体组织所需氧的有毒吸入物。人暴露于高浓度($>750\times10^{-6}$)的CO中就会导致死亡。CO与血红蛋白结合生成碳氧血红蛋白(COHb)，氧和血红蛋白结合生成氧合血红蛋白(O_2Hb)。血红蛋白对CO的亲和力大约为对氧的亲和力的210倍。这就是说，要使血红蛋白饱和所需CO的分压只是与氧饱和所需氧的分压的1/200~1/250。暴露于两种气体混合物中所产生的COHb和O_2Hb的平衡浓度可用如下方程表示：

$$\frac{COHb}{O_2Hb}=M\frac{p_{CO}}{p_{O_2}} \tag{1-1}$$

式中：p_{CO}、p_{O_2}——吸入气体中CO和O_2的分压；

M——常数，在人的血液范围中为200~250。

因此，血液中的COHb量是吸入空气中CO浓度的函数。幸好，COHb在血液中的形成是一可逆过程，暴露一旦中断，与血红蛋白结合的CO就会自动释放出来，健康人经过3~4 h，血液中的CO就会清除掉一半。

COHb的直接作用是降低血液的载氧能力，次要作用是阻碍其余血红蛋白释放所载的氧，进一步降低血液的输氧能力。有些人在CO浓度$(10\sim15)\times10^{-6}$下暴露8 h或更长时间，对时间间隔的辨别力就会受到损害。这种浓度范围是白天商业区街道上的普遍现象，这种暴露情况能在血液中产生大约2.5%的COHb浓度。在30×10^{-6}浓度下暴露8 h或更长时间，会造成损害，出现呆滞现象，血液中能产生5% COHb的平衡值。一般认为，CO浓度100×10^{-6}是一定年龄范围内健康人暴露8 h的工业安全上限。CO浓度达到100×10^{-6}时，大多数人感觉晕眩、头痛和倦怠。

[例1-1]　受污染的空气中CO浓度为100×10^{-6}，如果吸入人体肺中的

CO 全被血液吸收，试估算人体血液中 COHb 的饱和度。

解：设人体肺部气体中氧的含量与环境空气中氧含量相同，即为 21%，取 $M = 210$，则应用式(1 - 1)得到：

$$\frac{COHb}{O_2Hb} = M\frac{p_{CO}}{p_{O_2}} = \frac{210 \times 100 \times 10^{-6}}{21 \times 10^{-2}} = 0.1$$

即血液中 COHb 与 O_2Hb 之比为 1∶10，则血液中 COHb 的饱和度为：

$$\rho_{CO} = \frac{COHb}{COHb + O_2Hb} = \frac{COHb/O_2Hb}{1 + COHb/O_2Hb} = \frac{0.1}{1 + 0.1} = 0.091 = 9.1\%$$

这一值略为偏低，是因为吸入空气中的氧被停留在肺中的气体所稀释的缘故。

4. 氮氧化物

NO 对生物的影响尚不清楚，经动物实验认为，其毒性仅为 NO_2 的 1/5。NO_2 是棕红色气体，对呼吸器官有强烈刺激作用，当其浓度与 NO 相同时，它的伤害性更大。据实验表明，NO_2 会迅速破坏肺细胞，可能是哮喘病、肺气肿和肺癌的一种病因。环境空气中 NO_2 浓度低于 0.01×10^{-6} 时，儿童(2 ~ 3 周岁)支气管炎的发病率有所增加；NO_2 浓度为 $(1 \sim 3) \times 10^{-6}$ 时，可闻到臭味；浓度为 13×10^{-6} 时，眼、鼻有急性刺激感；在浓度为 17×10^{-6} 的环境下，呼吸 10 min，会使肺活量减少，肺部气流阻力增加。NO_x 与碳氢化合物混合时，在阳光照射下发生光化学反应生成光化学烟雾。光化学烟雾的成分是光化学氧化剂，它的危害更加严重。

5. 光化学氧化剂

氧化剂、臭氧(O_3)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、过氧苯酰硝酸酯(PBN)和其他能使碘化钾的碘离子氧化的痕量物质，都称为光化学氧化剂。臭氧和 PAN 以最高的浓度存在。氧化剂(主要是 PAN 和 PBN)会严重地刺激眼睛，当它和臭氧混合在一起时，它们还会刺激鼻腔、喉，引起胸腔收缩，在浓度高达 3.90 mg/m^3 时，就引起剧烈的咳嗽，使注意力不能集中。

6. 有机化合物

城市大气中有很多有机化合物是可疑的致变物和致癌物，包括卤代甲烷、卤代乙烷、卤代丙烷、氯烯烃、氯芳烃、芳烃、氧化产物和氮化产物等。特别是多环芳烃(PAHs)类大气污染物，大多数有致癌作用，其中苯并[a]芘是强致癌物质。城市大气中的苯并[a]芘主要来自煤、油等燃料的未完全燃烧及机动车排气。苯并[a]芘主要通过呼吸道侵入肺部，并引起肺癌。实测数据表明，肺癌与大气污染、苯并[a]芘含量的相关性是显著的。从世界范围看，城市肺癌死亡率约比农村高 2 倍，有的城市高达 9 倍。

二、对植物的伤害

大气污染对植物的伤害，通常发生在叶子结构中，因为叶子含有整棵植物的

构造机理。最常遇到的毒害植物的气体是:二氧化硫、臭氧、PAN、氟化氢、乙烯、氯化氢、氯、硫化氢和氨。

大气中含 SO_2 过高,对叶子的危害首先是对叶肉的海绵状软组织部分,其次是对栅栏细胞部分。侵蚀开始时,叶子出现水浸透现象,干燥后,受影响的叶面部分呈漂白色或乳白色。如果 SO_2 的浓度为 $(0.3 \sim 0.5) \times 10^{-6}$,并持续几天后,就会对敏感性植物产生慢性损害。$SO_2$ 直接进入气孔,叶肉中的植物细胞使其转化为亚硫酸盐,再转化成硫酸盐。当过量的 SO_2 存在时,植物细胞就不能尽快地把亚硫酸盐转化成硫酸盐,并开始破坏细胞结构。菠菜、莴苣和其他叶状蔬菜对 SO_2 最为敏感,棉花和苜蓿也都很敏感。松针也受其影响,不论叶尖或是整片针叶都会变成褐色,并且很脆弱。

20 世纪 50 年代后期,臭氧对植物的损害才引起人们的注意。臭氧首先侵袭叶肉中的栅栏细胞区。叶子的细胞结构瓦解,叶子表面出现浅黄色或棕红色斑点。针叶树的叶尖变成棕色,而且坏死。菠菜、斑豆、西红柿和白松显得特别敏感。在某些森林中的很多松树,似乎由于长期暴露在光化学氧化剂中而濒于死亡。据估计,损害阈值约为 0.03×10^{-6},暴露时间为 4 h。上述植物在 0.1×10^{-6} 或更低的浓度中暴露 1 ~ 8 h,也曾出现受害情况。苜蓿在浓度 0.06×10^{-6} 的臭氧中暴露 3 ~ 4 h,会受到损害。臭氧还阻碍柠檬的生长。

过氧乙酰硝酸酯(PAN)侵害叶子气孔周围空间的海绵状薄壁细胞。可以窥见的主要影响是叶子的下部变成银白色或古铜色。虽然牵牛花在浓度 0.005×10^{-6} 中暴露 8 h,就会受到影响。但是,有害的阈值估计为 0.01×10^{-6},暴露时间为 6 h。以成熟状况看,幼叶是最敏感的。

氟化氢对植物是一种累积性毒物。即使暴露在极低的浓度中,植物也会最终把氟化物累积到足以损害其叶子组织的程度。最早出现的影响表现为叶尖和叶边呈烧焦状。显然,氟化物通过气孔进入叶子,然后被正常的流动水分带向叶尖和叶边,最后使内部细胞遭受破坏。当细胞被破坏变干时,受害部分就由深棕色变成棕褐色。桃树、葡萄藤和糖菖蒲等对氟化物十分敏感,超过 4 至 5 个星期暴露期的损害阈值低至 0.1×10^{-9}。氟化氢的浓度接近 1×10^{-9} 时,就值得我们重视了。

在普通碳氢化合物中,乙烯是唯一的在已知环境水平下就能引起植物遭受损害的物质。浓度为 $(0.001 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ 的乙烯,曾使敏感的植物受到损害。乙烯对植物的影响包括,使花朵凋落和叶子不能很好地舒展。已证实它对兰花和棉花有害。在乙烯下暴露 6 h 的损害总阈值为 0.05×10^{-6}。

其他气体和蒸气,如氯化氢、氯、硫化氢和氨,比别的气体更能引起叶子组织剧烈瓦解。有关文献中列举了 200 种植物对 13 种不同污染物的敏感性。

关于颗粒物对植物的总影响还了解得很少。然而,人们已观察到几种特定

物质所引起的损害作用。含氟化物的颗粒物能引起某些植物损害。降落在农田上的氧化镁,曾使农作物生长不良。动物误食沾有有毒颗粒物的植物时,健康会受到损害。这些有毒化合物会被吸收进植物组织,或成为植物表面污染而存在下去。

三、对器物和材料的影响

大气污染对金属制品、油漆涂料、皮革制品、纸制品、纺织品、橡胶制品和建筑物等的损害也是严重的。这种损害包括玷污性损害和化学性损害两个方面。玷污性损害主要是粉尘、烟等颗粒物落在器物表面或材料中造成的,有的可以通过清扫冲洗除去,有的很难除去,如煤油中的焦油等。化学性损害是指由于污染物的化学作用,使器物和材料腐蚀或损坏。

颗粒物因其固有的腐蚀性,或惰性颗粒物进入大气后因吸收或吸附了腐蚀性化学物质,而产生直接的化学性损害。金属通常能在干空气中抗拒腐蚀,甚至在清洁的湿空气中也是如此。然而,在大气中普遍存在吸湿性颗粒物时,即使在没有其他污染物的情况下,也能腐蚀金属表面。

大气中的 SO_2、NO_x及其生成的酸雾、酸滴等,能使金属表面产生严重的腐蚀,使纺织品、纸品、皮革制品等腐蚀破损,使金属涂料变质,降低其保护效果。造成金属腐蚀最为有害的污染物一般是 SO_2,已观察到城市大气中金属的腐蚀率约是农村环境中腐蚀率的 1.5 ~ 5 倍。温度,尤其是相对湿度,皆显著影响着腐蚀速率。铝对 SO_2的腐蚀作用具有很好的抗拒力。但是,在相对湿度高于 70% 时,其腐蚀率就会明显上升。据研究,铝在农村地区暴露达 20 年以上,其抗张强度只减小 1% 或更少些。而在同样长的时间内,在工业区大气中铝的抗张强度却减小了 14% ~ 17%。含硫物质或硫酸会侵蚀多种建筑材料,如石灰石、大理石、花岗岩、水泥砂浆等,这些建筑材料先形成较易溶解的硫酸盐,然后被雨水冲刷掉。尼龙织物,尤其是尼龙管道等,对大气污染物也很敏感,其老化显然是由 SO_2或硫酸气溶胶造成的。

光化学氧化剂中的臭氧,会使橡胶绝缘性能的寿命缩短,使橡胶制品迅速老化脆裂。臭氧还侵蚀纺织品的纤维素,使其强度减弱。所有氧化剂都能使纺织品发生不同程度的褪色。

四、对大气能见度和气候的影响

1. 对大气能见度的影响

大气污染最常见的后果之一是大气能见度降低。一般说来,对大气能见度或清晰度有影响的污染物,应是气溶胶粒子、能通过大气反应生成气溶胶粒子的气体或有色气体。因此,对能见度有潜在影响的污染物有:① 总悬浮颗粒物

(TSP);② SO_2和其他气态含硫化合物,因为这些气体在大气中以较大的反应速率生成硫酸盐和硫酸气溶胶粒子;③ NO 和 NO_2,在大气中反应生成硝酸盐和硝酸气溶胶粒子,还在某些条件下,红棕色的 NO_2会导致烟羽和城市霾云出现可见着色;④ 光化学烟雾,这类反应生成亚微米级的气溶胶粒子。

能见度的气象学定义是:在指定方向上仅能用肉眼看见和辨认的最大距离:① 在白天,能看见地平线上直指天空的一个显著的深色物体;② 在夜间,能看见一个已知的、最好未经聚焦的中等强度的光源。能见度观测是观测者通过对指定方向上一个目标的反差度的估计而对光衰减的主观评价。如果观测者视力完好,则这种反差度极限估计为 2%。通常认为,普通观测者需要接近 5% 的反差度才能辨别出以背景为衬托的物体。

反差度的降低及大气能见度的下降,主要是大气中微粒对光的散射和吸收作用所造成的。还有某些散射是空气分子引起的,这就是瑞利散射过程。大气中由散射引起的光衰减,主要是由与入射光波长相近的粒子造成的。可见光辐射波长约为 0.4 ~ 0.8 μm,其最大强度为 0.52 μm 左右。因此,粒径处于 0.1 ~ 1.0 μm 的亚微米级范围内的固体和液体粒子对能见度降低的影响很大。城市大气中硫酸盐的粒径大多小于 2 μm,粒径分布峰值为 0.2 ~ 0.9 μm,因而这类气溶胶的存在会引起能见度明显降低。

大气能见度的降低,不仅会使人感到不愉快,而且会造成极大的心理影响,还会产生交通安全方面的危害。

如果假设光衰减只是由于微粒散射造成的,微粒为尺寸相同的球体,且分布均匀,则能见度可按如下近似方程估算:

$$L_v = \frac{2.6\rho_p d_p}{K\rho} \quad (\mathrm{m}) \tag{1-2}$$

式中:ρ——视线方向上的颗粒浓度,mg/m^3;

ρ_p——颗粒的密度,kg/m^3;

d_p——颗粒直径,μm;

K——散射率,即受颗粒作用的波阵面积与颗粒面积之比。

根据范德赫尔斯(van de Hulst)提出的数据,不吸收光的球体散射率 K 值一般在 1.7 ~ 2.5 变化。

实测数据表明,在空气相对湿度超过 70% 时,按式(1 - 2)计算可能产生较大误差。因为天然的气溶胶微粒及很多大气污染物都是吸湿的,在相对湿度 70% ~ 80% 的范围内开始潮解或发生吸湿反应,从而使颗粒粒径增大。

[例 1 - 2]　大气中悬浮颗粒物的平均粒径为 1.0 μm,密度为 2 500 kg/m^3,如果散射率 $K = 2$,能见度为 8 000 m 时颗粒物的浓度是多少?

解:将各数据带入式(1 - 2)得出:

$$\rho = \frac{2.6\rho_p d_p}{KL_v} = \frac{2.6 \times 2\,500 \times 1.0}{2 \times 8\,000}\ \mathrm{mg/m^3} = 0.41\ \mathrm{mg/m^3}$$

这是城市大气中颗粒物浓度的典型值。当大气能见度低于 8 000 m 时，主要机场飞机的起降率则必须减少。

2. 对气候的影响

大气污染对能见度的长期影响相对较小。但是，如果大气污染对气候产生大规模影响，则其结果肯定是极为严重的。已被证实的全球性影响有，CO_2 等温室气体引起的温室效应以及 SO_2、NO_x 排放产生的酸雨等。除此之外，在较低大气层中的悬浮颗粒物形成水蒸气的“凝结核”，当大气中水蒸气达到饱和时，就会发生凝结现象。在较高的温度下，凝结成液态小水滴；而在温度很低时，则会形成冰晶。这种“凝结核”作用有可能导致降水的增加或减少。对特殊情况的研究尚未取得一致结果，一些研究证明降水将增加，例如颗粒物浓度高的城区和工业区的降雨量明显大于其周围相对清洁区的降雨量，通过云催化造成的冰核少量增加来进行人工降雨等。另有一些研究表明降水会减少。

一些研究者认为，那些伴随着大规模气团停滞的大范围的霾层，可能也会有一些气候意义。由于太阳辐射的散射损失和吸收损失，大气气溶胶粒子会导致太阳辐射强度的降低。计算表明，在受影响的气团区域，辐射 - 散射损失可能会致使气温降低 1 ℃。虽然这是一种区域性影响，但它在很大的地区内起作用，以致具有某种全球性影响。

第四节 大气污染综合防治

一、大气污染综合防治的含义

大气污染综合防治的基本点是防与治的综合。这种综合是立足于环境问题的区域性、系统性和整体性之上的。大气污染作为环境污染问题的一个重要方面，也只有将其纳入区域环境综合防治之中，才能真正获得解决。

所谓大气污染综合防治，实质上就是为了达到区域环境空气质量控制目标，对多种大气污染控制方案的技术可行性、经济合理性、区域适应性和实施可能性等进行最优化选择和评价，从而得出最优的控制技术方案和工程措施。

例如，对于我国大中城市存在的颗粒物和 SO_2 等污染的控制，除了应对工业企业的集中点源进行污染物排放总量控制外，还应同时对分散的居民生活用燃料结构、燃用方式、炉具等进行控制和改革，对机动车排气污染、城市道路扬尘、建筑施工现场环境、城市绿化、城市环境卫生、城市功能区规划等方面，一并纳入城市环境规划与管理，才能取得综合防治的显著效果。

二、大气污染综合防治措施

1. 全面规划、合理布局

城市或工业区的大气污染控制，是一项十分复杂、综合性很强的技术、经济和社会问题。影响环境空气质量的因素很多，从社会、经济发展方面看，涉及城市的发展规模、城市功能区划分、人口增长和分布、经济发展类型、规模和速度、能源结构及改革、交通运输发展和调整等各个方面；从环境保护方面看，涉及污染源的类型、数量和分布，及污染物排放的种类、数量、方式和特性等。因此，为了控制城市和工业区的大气污染，必须在进行区域的经济和社会发展规划的同时，根据该区域的大气环境容量，做好全面环境规划，采取区域性综合防治措施。

环境规划是经济、社会发展规划的重要组成部分，是体现环境污染综合防治以预防为主的最重要、最高层次的手段。环境规划的主要任务，一是综合研究区域经济发展将给环境带来的影响和环境质量变化的趋势，提出区域经济可持续发展和区域环境质量不断得以改善的最佳规划方案；二是对由于工作失误已经造成的环境污染和环境问题，提出对改善和控制环境污染具有指令性的最佳实施方案。我国明确规定，新建和改、扩建的工程项目，要先作环境影响评价，论证该项目的建设可能会产生的环境影响和采取的环境保护措施等。

2. 严格环境管理

环境管理的概念，一般有两种范畴：一种是狭义的环境管理，即对环境污染源和污染物的管理，通过对污染物的排放、传输、承受三个环节的调控达到改善环境的目的；另一种是广义的环境管理，即从环境经济、环境资源、环境生态的平衡管理，通过经济发展的全面规划和自然资源的合理利用，达到保护生态和改善环境的目的。环境管理的方法是运用法律、经济、技术、教育和行政等手段，对人类的社会和经济活动实施管理，从而协调社会和经济发展与环境保护之间的关系。

完整的环境管理体制是由环境立法、环境监测和环境保护管理机构三部分组成的。环境法是进行环境管理的依据，它以法律、法令、条例、规定、标准等形式构成一个完整的体系。环境监测是环境管理的重要手段，可为环境管理及时提供准确的监测数据。环境保护管理机构是实施环境管理的领导者和组织者。

我国的环境管理体制已逐步建立和完善。近 30 年来，我国相继制定（或修订）并公布了一系列法律，如《中华人民共和国环境保护法》（1979 年公布试行，1989 年修改后实施），《中华人民共和国大气污染防治法》（1987 年 9 月公布，1995 年 8 月和 2000 年 9 月两次修订），《中华人民共和国森林法》（1984 年公布，1998 年修订），《中华人民共和国草原法》（1985 年公布，2002 年修订），以及各种环境保护方面的条例、规定和标准等。与此同时，从国务院到各省、市、区、

县以至各工业企业，都建立了相应的环境保护管理机构及环境监测中心、站、室，为环境法的实施和严格环境管理提供了组织保证。

3. 控制大气污染的技术措施

（1）实施清洁生产。清洁生产包括清洁的生产过程和清洁的产品两个方面：对生产工艺而言，节约资源与能源、避免使用有毒有害原材料和降低排放物的数量和毒性，实现生产过程的无污染或少污染；对产品而言，使用过程中不危害生态环境、人体健康和安全，使用寿命长，易于回收再利用。

（2）实施可持续发展的能源战略，包括四个方面：① 综合能源规划与管理，改善能源供应结构和布局，提高清洁能源和优质能源比例，加强农村能源和电气化建设等；② 提高能源利用效率和节约能源；③ 推广少污染的煤炭开采技术和清洁煤技术；④ 积极开发利用新能源和可再生能源，如水电、核能、太阳能、风能、地热能、海洋能等。

（3）建立综合性工业基地，开展综合利用，使各企业之间相互利用原材料和废弃物，减少污染物的排放总量。

（4）对 SO_2 实施总量控制。2005 年我国 SO_2 排放总量为 $2\ 549 \times 10^4$ t，居世界第一位，约有 40% 以上的城市达不到国家二级标准（年均值 60 $\mu g/m^3$），是我国大气污染最需要解决的问题之一。《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》要求到 2010 年我国 SO_2 年排放总量要在 2005 年的基础上削减 10%。SO_2 排放总量减少 10% 是国家“十一五”规划纲要提出的重要约束性指标。为了确保实现“十一五”减排目标，目前已将削减任务分配给各级政府，并作为政府领导干部综合考核评价和企业负责人业绩考核的重要内容，实行严格的问责制。

4. 控制污染的经济政策

（1）保证必要的环境保护投资，并随着经济的发展逐年增加。目前世界上大多数国家用于环境保护方面的投资占国民生产总值（GNP）的比例，发展中国家为 0.5% ~1%，发达国家为 1% ~2%。我国目前的比例为 0.7% ~0.8%，如果能达到 1.5%，则我国的环境污染将会得到基本控制。

（2）实行“污染者和使用者支付原则”，可以采用的经济手段包括：① 建立市场（如可交易的排污许可证、土地许可证、资源配额、环境股票等）；② 税收手段（如污染税、原料税、资源税、产品税等）；③ 收费制度（如排污费、使用者付费、环境补偿费等）；④ 财政手段（如治理污染的财政补贴、低息长期贷款、生态环境基金、绿色基金等）；⑤ 责任制度（如赔偿损失和罚款，追究行政及法律责任等）。

我国已实行的经济政策有排污收费制度、SO_2 排污收费、排污许可证制度、治理污染的排污费返还和低息贷款制度，以及综合利用产品的减免税制度等。

5. 控制污染的产业政策

国家发展和改革委员会同国务院有关部门依据国家有关法律法规制订，经国务院批准后公布的《产业结构调整指导目录》，由鼓励、限制和淘汰三类目录组成。

（1）鼓励类主要是对经济社会发展有重要促进作用，有利于节约资源、保护环境、产业结构优化升级，需要采取政策措施予以鼓励和支持的关键技术、装备及产品。

（2）限制类主要是工艺技术落后，不符合行业准入条件和有关规定，不利于产业结构优化升级，需要督促改造和禁止新建的生产能力、工艺技术、装备及产品。

（3）淘汰类主要是不符合有关法律法规规定，严重浪费资源、污染环境、不具备安全生产条件，需要淘汰的落后工艺技术、装备及产品。

通过淘汰污染严重的生产工艺技术、装备及产品，限制工艺技术落后和不符合行业准入条件项目的建设，来逐步改善环境质量。

6. 绿化造林

绿色植物是区域生态环境中不可缺少的重要组成部分，绿化造林不仅能美化环境，调节空气温湿度或城市小气候，保持水土，防风治沙，而且在净化空气（吸收二氧化碳、有害气体、颗粒物，杀菌）和降低噪声方面皆会起到显著作用。

7. 安装废气净化装置

当采取了各种大气污染防治措施之后，大气污染物的排放浓度（或排放量）仍达不到排放标准或环境空气质量标准时，则必须安装废气净化装置，对污染源进行治理。安装废气净化装置，是控制环境空气质量的基础，也是实行环境规划与管理等项综合防治措施的前提。各种净化装置的结构原理、性能特点和设计计算等，是本书的重要内容，将在以后各章中详细介绍。

第五节　环境空气质量控制标准

环境空气质量控制标准是执行环境保护法和大气污染防治法、实施环境空气质量管理及防治大气污染的依据和手段。

一、环境空气质量控制标准的种类和作用

环境空气质量控制标准按其用途可分为环境空气质量标准、大气污染物排放标准、大气污染控制技术标准及大气污染警报标准等。按其使用范围可分为国家标准、地方标准和行业标准。此外，我国还实行了大中城市空气污染指数报告制度。

1. 环境空气质量标准

环境空气质量标准是以保护生态环境和人群健康的基本要求为目标，而对各种污染物在环境空气中的允许浓度所作的限制规定。它是进行环境空气质量管理、大气环境质量评价及制定大气污染防治规划和大气污染物排放标准的依据。

2. 大气污染物排放标准

大气污染物排放标准是以实现环境空气质量标准为目标，对从污染源排入大气的污染物浓度（或数量）所作的限制规定。它是控制大气污染物的排放量和进行净化装置设计的依据。

3. 大气污染控制技术标准

大气污染控制技术标准是根据污染物排放标准引申出来的辅助标准，如燃料、原料使用标准，净化装置选用标准，排气筒高度标准及卫生防护距离标准等。他们都是为保证达到污染物排放标准而从某一方面作出的具体技术规定，目的是使生产、设计和管理人员容易掌握和执行。

4. 警报标准

大气污染警报标准是为保护环境空气质量不致恶化或根据大气污染发展趋势，预防发生污染事故而规定的污染物含量的极限值。达到这一极限值时就发出警报，以便采取必要的措施。警报标准的制定，主要建立在对人体健康的影响和生物承受限度的综合研究基础之上。

二、环境空气质量标准

1. 制定原则

制定环境空气质量标准，首先要考虑保障人体健康和保护生态环境这一空气质量目标。为此，需综合研究这一目标与空气中污染物浓度之间关系的资料，并进行定量的相关分析，以确定符合这一目标的污染物的允许浓度。

目前各国判断空气质量时，多依据世界卫生组织（WHO）1963 年提出的空气质量四级水平：

第一级：在处于或低于所规定的浓度和接触时间内，观察不到直接或间接的反应（包括反射性或保护性反应）。

第二级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，对人的感觉器官有刺激，对植物有损害或对环境产生其他有害作用。

第三级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，可以使人的生理功能出现障碍或发生衰退，引起慢性病，导致寿命缩短。

第四级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，敏感的人发生急性中毒或死亡。

其次，要合理地协调与平衡实现标准所需的代价与社会经济效益之间的关系。这就需要进行损益分析，以求得为实施环境空气质量标准投入的费用最少，收益最大。此外，还应遵循区域差异性的原则。特别是像我国这样地域广阔的大国，要充分注意各地区的人群构成、生态系统的结构功能、技术经济发展水平等的差异性。

2. 环境空气质量标准

我国1982年制定并于1996年修订的《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)，规定了二氧化硫(SO_2)、总悬浮颗粒物(TSP)、可吸入颗粒物(PM_{10})、二氧化氮(NO_2)、一氧化碳(CO)、臭氧(O_3)、铅(Pb)、苯并[a]芘(B[a]P)和氟化物(F)共9种污染物的浓度限值(见附录三)。该标准根据对空气质量要求的不同，将环境空气质量分为三级：

一级标准：为保护自然生态和人群健康，在长期接触情况下，不发生任何危害性影响的空气质量要求。

二级标准：为保护人群健康和城市、乡村的动、植物，在长期和短期的接触情况下，不发生伤害的空气质量要求。

三级标准：为保护人群不发生急、慢性中毒和城市一般动、植物(敏感者除外)正常生长的空气质量要求。

该标准将环境空气质量功能区分为三类：

一类区为自然保护区、风景名胜区和其他需要特殊保护的地区。

二类区为城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区。

三类区为特定工业区。

一类区执行一级标准，二类区执行二级标准，三类区执行三级标准。

三、工业企业设计卫生标准

我国于1962年颁发并于1979年修订的《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—79)，规定了“居住区大气中有害物质的最高容许浓度”标准和“车间空气中有害物质的最高容许浓度”标准。2002年颁布的《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1—2002)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2—2002)，规定了工作场所空气中330种有毒物质的容许浓度、47种粉尘的容许浓度及生物因素(白僵蚕孢子)的容许浓度。

居住区大气中有害物质的最高容许浓度标准，考虑到居民中有老、幼、病、弱，昼夜接触有害物质的特点，采用了较敏感的指标。这一标准是以保障居民不发生急性或慢性中毒，不引起黏膜的刺激，闻不到异常气味和不影响生活卫生条件为依据而制定的。这一标准，在我国环境空气质量标准制定之前，基本上起着

环境空气质量标准的作用。至今，环境空气质量标准中未规定的污染物容许浓度限值，仍参考此标准执行。

工作场所空气中有害物质最高容许浓度，是指工人在该浓度下长期进行生产劳动，不致引起急性和慢性职业性危害的数值，在具有代表性的采样测定中均不应超过。

四、大气污染物排放标准

1. 制定原则

制定大气污染物排放标准应遵循的原则是，以环境空气质量标准为依据，综合考虑控制技术的可能性和经济合理性，以及地区的差异性，并尽量做到简明易行。排放标准的制定方法，大体上有两种：按最佳适用技术确定的方法和按污染物在大气中的扩散规律推算的方法。

最佳适用技术是指现阶段控制效果最好，经济合理的实用控制技术。按最佳适用技术确定污染物排放标准的方法，就是根据污染现状、最佳控制技术的效果和对现有控制效果较好的污染源进行损益分析来确定排放标准。这样确定的排放标准便于实施，便于管理，但有时不一定能满足环境空气质量标准，有时又可能显得过严。这类排放标准的形式，可以是浓度标准、林格曼黑度标准和单位产品允许排放量标准等。

按污染物在大气中扩散规律推算排放标准的方法，是以环境空气质量标准为依据，应用污染物在大气中的扩散模式推算出不同烟囱高度时的污染物允许排放量或排放浓度，或者根据污染物排放量推算出最低烟囱高度。这样确定的排放标准，由于模式的准确性可能受到各地的地理环境、气象条件和污染源密集程度等的影响，对不同地区可能偏严格或偏宽松。

2. 大气污染物综合排放标准

我国于1973年颁布了《工业“三废”排放试行标准》(GBJ 4—73)，暂定了13类有害物质的排放标准。经过20多年试行，1996年修改制定了《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)，规定了33种大气污染物的排放限值，其指标体系为最高允许排放浓度、最高允许排放速率和无组织排放监控浓度限值(见附录四)。

该标准规定，任何一个排气筒必须同时遵守最高允许排放浓度(任何1 h浓度平均值)和最高允许排放速率(任何1 h排放污染物的质量)两项指标，超过其中任何一项均为超标排放。

该标准将1997年1月1日前设立的污染源称为现有污染源，执行该标准附录六所列的标准值；将1997年1月1日起设立(包括新建、扩建、改建)的污染源称为新污染源，执行该标准附录七所列的标准值。该标准规定的最高允许排放

速率，现有污染源分为一、二、三级，新污染源分为 二、三级。按污染源所在的环境空气质量功能区类别，执行相应级别的排放速率标准。

对于排放二氧化硫的污染源或企业，除执行相关的浓度排放标准外，还必须执行总量控制指标，企业必须向当地政府环境保护主管部门申请二氧化硫排放指标，获准后方能在满足浓度和总量的要求下排放二氧化硫。

按照综合性排放标准与行业性排放标准不交叉执行的原则，仍继续执行的行业性标准有：《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271—2001）、《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078—1996）、《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223—2003）、《炼焦炉大气污染物排放标准》（GB 16171—1996）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915—2004）、《恶臭污染物排放标准》（GB 14554—1993）、《车用压燃式、气体燃料点燃式发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法（中国Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ阶段）》（GB 17691—2005）、《摩托车污染物排放限值及测量方法（工况法，中国第Ⅲ阶段）》（GB 14622—2007）等污染物排放标准。

3. 制定地方大气污染物排放标准的技术方法

我国于 1983 年制定并于 1997 年修订的《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》（GB/T 13201—1997），以环境空气质量标准为控制目标，在大气污染物扩散稀释规律的基础上，使用控制区排放总量允许限值和点源排放允许限值控制大气污染的方法，制定地方大气污染物排放标准。此外，各地还可结合当地技术经济条件，应用最佳可行和最佳实用技术方法，或其他总量控制方法制定地方大气污染物排放标准。气态污染物排放控制分为总量控制区和非总量控制区。总量控制区是当地政府根据城镇规划、经济发展与环境保护要求而决定对大气污染物排放实行总量控制的区域。总量控制区以外的区域称为非总量控制区。但对大面积酸雨危害地区应尽量设置 SO_2 和 NO_2 排放总量控制区。

五、空气污染指数及报告

1. 空气污染指数分级及其浓度限值

为客观反映我国空气污染状况，近年开始了大中城市空气污染指数（API）日报工作。目前计入空气污染指数的项目定为：可吸入颗粒物（PM_{10}）、二氧化硫（SO_2）、二氧化氮（NO_2）、一氧化碳（CO）和臭氧（O_3）。空气污染指数的范围从 0 到 500，其中 50、100、200 分别对应于我国《环境空气质量标准》中的一、二、三级标准的污染物平均浓度限值，500 则对应于对人体健康产生明显危害的污染水平。

空气污染指数分级的浓度限值见表 1－6，相应的空气质量级别及对人体健康的影响见表 1－7。

表 1-6　空气污染指数分级浓度限值

空气污染指数	污染物浓度/($mg \cdot m_N^{-3}$)				
API	PM_{10}（日均值）	SO_2（日均值）	NO_2（日均值）	CO（小时均值）	O_3（小时均值）
50	0.050	0.050	0.080	5	0.120
100	0.150	0.150	0.120	10	0.200
200	0.350	0.800	0.280	60	0.400
300	0.420	1.600	0.565	90	0.800
400	0.500	2.100	0.750	120	1.000
500	0.600	2.620	0.940	150	1.200

表 1-7　空气污染指数范围及相应的空气质量级别

空气污染指数 API	空气质量级别	空气质量描述	表征颜色	对健康的影响	对应空气质量的适用范围
0～50	Ⅰ	优秀	蓝色	可正常活动	自然保护区、风景名胜区和其他需要特殊保护的地区
51～100	Ⅱ	良好	绿色	可正常活动	为城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区
101～200	Ⅲ	轻度污染	黄色	长期接触，易感人群症状有轻度加剧，健康人群出现刺激症状	特定工业区
201～300	Ⅳ	中度污染	橘黄色	一定时间接触后，心脏病和肺病患者症状显著加剧，运动耐受力降低，健康人群中普遍出现症状	
≥301	Ⅴ	重度污染	红色	健康人群出现明显强烈症状，降低运动耐受力，提前出现某些疾病	

2. 空气污染指数的计算方法

污染分指数 I_k，可由其实测浓度值 ρ_k 按照分段线性方程计算。对于第 k 种污染物的第 j 个转折点（$\rho_{k,j}$，$I_{k,j}$）的污染分指数值 $I_{k,j}$ 和相应浓度值 $\rho_{k,j}$，可由表 1-6确定。

当第 k 种污染物浓度满足 $\rho_{k,j} \leqslant \rho_k \leqslant \rho_{k,j+1}$ 时，则其分指数：

$$I_k = \frac{\rho_k - \rho_{k,j}}{\rho_{k,j+1} - \rho_{k,j}} (I_{k,j+1} - I_{k,j}) + I_{k,j} \tag{1-3}$$

式中：I_k——第 k 种污染物的污染分指数；

ρ_k——第 k 种污染物平均浓度的监测值，mg/m_N^3；

$I_{k,j}$——第 k 种污染物第 j 个转折点的污染分指数；

$I_{k,j+1}$——第 k 种污染物第 $j+1$ 个转折点的污染分指数；

$\rho_{k,j}$——第 j 个转折点上第 k 种污染物的浓度限值（对应于 $I_{k,j}$），mg/m_N^3；

$\rho_{k,j+1}$——第 $j+1$ 个转折点上第 k 种污染物的浓度限值（对应于 $I_{k,j+1}$），mg/m_N^3。

污染指数的计算结果只保留整数，小数点后的数值全部进位。

各种污染物的污染分指数都计算出以后，取最大者为该区域或城市的空气污染指数 API，则该种污染物即为该区域或城市空气中的首要污染物。API < 50 时，则不报告首要污染物。

习　题

1-1　干洁空气中 N_2、O_2、Ar 和 CO_2 气体所占的质量分数是多少？

1-2　根据我国的《环境空气质量标准》的二级标准，求出 SO_2、NO_2、CO 三种污染物日平均浓度限值的体积分数。

1-3　CCl_4 气体与空气混合成 CCl_4 体积分数为 1.50×10^{-4} 的混合气体，在管道中流动的流量为 10 m_N^3/s，试确定：① CCl_4 在混合气体中的浓度 $\rho(g/m_N^3)$ 和 $c(mol/m_N^3)$；② 每天流经管道的 CCl_4 质量是多少千克？

1-4　成人每次吸入的空气量平均为 500 cm^3，假若每分钟呼吸 15 次，空气中颗粒物的浓度为 200 $\mu g/m^3$，试计算每小时沉积于肺泡内的颗粒物质量。已知该颗粒物在肺泡中的沉降系数为 0.12。

1-5　设人体肺部气体含 CO 为 2.2×10^{-4}，平均含氧量为 19.5%。如果这种浓度保持不变，求 COHb 浓度最终将达到饱和水平的百分率。

1-6　设人体内有 4 800 mL 血液，每 100 mL 血液中含 20 mL 氧。从事重体力劳动的人的呼吸量为 4.2 L/min，受污染空气中所含 CO 浓度为 10^{-4}。如果血液中 CO 水平最初为：① 0%；② 2%，计算血液达到 7% 的 CO 饱和度需要多少分钟。设吸入肺中的 CO 全被血液吸收。

1-7　粉尘密度 1 400 kg/m^3，平均粒径 1.4 μm，在大气中的浓度为 0.2 mg/m^3，对光的散射率为 2.2，计算大气的最大能见度。

第二章
燃烧与大气污染

主要的大气污染物，例如烟尘、NO_x和SO_2等，源于燃料燃烧。本章侧重介绍燃料燃烧过程的基本原理、污染物的生成机理，以及如何控制燃烧过程以便减少污染物的产生量。

第一节　燃料的性质

燃料是指用以产生热量或动力的可燃性物质。其主要是含碳物质或碳氢化合物，如煤、石油和天然气等化石燃料，以及统称为非常规燃料的多种其他燃料，如生活垃圾、农作物秸秆等。本书将简要地介绍这些燃料的各种物理和化学性质。

燃料按物理状态分为固体燃料、液体燃料和气体燃料三类。气体燃料的优点是燃烧迅速，其燃烧状态可基本上由空气与燃料的扩散或混合所控制。液体燃料也是以气态形式燃烧的，因此它的燃烧速率受其蒸发过程控制。固体燃料的燃烧受此两种现象控制：燃料中挥发性组分被蒸馏后以气态燃烧，而遗留下来的固定碳则以固态燃烧，后者的速率由氧分子向固体表面的扩散控制。

燃料的性质影响燃烧设备设计和各种操作条件，也影响大气污染物的形成和排放。

一、煤

煤是最重要的固体燃料，它是一种不均匀的有机燃料，主要是由植物的部分分解和变质而形成的。煤的可燃成分主要是由碳、氢以及少量氧、氮和硫等一起构成的有机聚合物。各种聚合物之间由不同的碳氢支链互相连接成更大的颗粒。煤中有机成分和无机成分的含量，因煤的种类和产地的不同而有很大差别。

1. 煤的分类

煤的形成要经历一个很长的时期，常常是处于高压覆盖层以及较高温度条

件。不同种类的植物及其不同的腐蚀程度，形成不同成分的煤。植物性原料变成煤的过程称之为“煤化”过程，这个过程是分阶段发生的，并形成各种各样的煤。

（1）褐煤：褐煤是最低品位的煤，是由泥煤形成的初始煤化物，形成年代最短。呈黑色、褐色或泥土色，其结构类似于木材。褐煤呈现出黏结状及带状，水分含量高，与高品位煤相比，其热值较低。

（2）烟煤：烟煤的形成年代较褐煤为长，呈黑色，外形有可见条纹，挥发分含量为20%～45%，碳含量为75%～90%。烟煤的成焦性较强，且含氧量低，水分和灰分含量一般不高，适宜工业上的一般应用。在空气中，它比褐煤更能抵抗风化。

（3）无烟煤：无烟煤是碳含量最高、煤化时间最长的煤。它具有明亮的黑色光泽，机械强度高。碳的含量一般高于93%，无机物含量低于10%，因而着火困难，储存稳定，不易自燃。无烟煤的成焦性极差。

2．煤的工业分析

煤的工业分析包括测定煤中水分、灰分、挥发分和固定碳，以及估测硫含量和热值，这是评价工业用煤的主要指标。

（1）水分：水分包括外部水分和内部水分。测定外部水分的方法是：称取一定量的13 mm以下粒度的煤样，置于干燥箱内，在318～323 K温度下干燥8 h，取出冷却，干燥后所失去的水分质量占煤样原来质量的百分比就是煤的外部水分（w_w）。测定内部水分的方法是将上述失去外部水分的煤样继续在375～380 K下干燥约2 h，所失去的水分质量占样品原来质量的百分比即为内部水分（w_n）。两部分水分之和即为煤所含的全水分。煤中含水使热值降低，影响燃烧的稳定性，一般控制煤中水分在10%～13%左右。

（2）灰分：灰分是煤中不可燃矿物物质的总称，其含量和组成因煤种及粗加工的不同而异，我国煤炭的平均灰分约为25%。煤中灰分的存在，降低了煤的热值，也增加了烟尘污染及出渣量。高灰分、低熔点的煤极易结渣，使煤不能充分燃烧，从而影响热效率。以氧化物形式表示，灰分的组成见表2－1。

表2－1　煤中灰分的组成

成分	含量/%	成分	含量/%
SiO_2	20～60	MgO	0.3～4
Al_2O_3	10～35	TiO_2	0.5～2.5
Fe_2O_3	5～35	Na_2O 和 K_2O	1～4
CaO	1～20	SO_3	0.1～12

(3) 挥发分:煤在隔绝空气条件下加热分解出的可燃气态物质称为挥发分,通过将风干的煤样在 1 200 K 的炉中加热 7 min 而测定。挥发分主要由氢气、碳氢化合物、一氧化碳及少量的硫化氢等组成。在相同的热值下,煤中挥发分越高,就越容易燃着,火焰越长,越易燃烧完全。但挥发分含量过高,容易造成炉膛内没有充分的空间、时间使氧气与逸出的挥发分充分混合,这时所分解的大量碳粒子与烟气形成浓烟从烟囱冒出,污染环境。

(4) 固定碳:从煤中扣除水分、灰分及挥发分后剩下的部分就是固定碳,是煤的主要可燃物质。煤中的碳不是以单质状态存在的,而是与氢、氮、硫、氧等组成有机化合物,图 2 - 1 表示了煤的一种化学结构的理化模型,煤的结构无疑要比这种模型更为复杂和多变。

3. 煤的元素分析

煤的元素分析旨在用化学方法测定去掉外部水分的煤中主要成分碳、氢、氮、硫和氧等的含量。这些元素在煤有机质中的含量与煤的成因类型、煤岩组成和煤化程度有关,了解煤的元素组成是煤质分析与研究的重要内容。

(1) 煤中碳和氢的测定:碳是煤中有机质的主要组成元素,在煤的结构单元中构成稠环芳烃的骨架,是发热量的主要来源,其含量随煤化度升高而有规律地增加。氢在煤中的重要性仅次于碳,是组成煤大分子骨架和侧链的重要元素,与碳相比单位质量的燃烧热更大,随着煤化度增高,氢含量逐渐下降。从中变质烟煤到无烟煤,氢含量与碳含量之间有较好的相关关系。

(2) 煤中氧的测定:有机氧在煤中主要以羧基、羟基、羰基、甲氧基和醚基形态存在,也有些与碳骨架结合成杂环。氧在煤中存在的总量和形态直接影响煤的性质。煤中有机氧含量随煤化度增高而明显减少,在研究煤的煤化度演变过程中经常用 O/C 和 H/C 原子比来描述煤元素组成的变化以及煤的脱羧、脱水和脱甲基反应。

煤中氧含量的测定可分为直接法和间接法。直接法的测定原理为:在氮气流和 105 ~ 110 ℃下干燥煤样,然后使之在(1 125 ± 25) ℃下分解,有机物挥发只留下不含氧的焦砟。挥发物中含有以有机状态结合的氧,用纯碳将挥发产物中的氧转化为一氧化碳,并进一步氧化为二氧化碳,然后用滴定法或重量法测定。直接法测定所用仪器设备和操作步骤都比较复杂,在元素分析实际工作中一般不采用,而是通过其他元素测定结果间接计算氧含量,见式(2 - 2)。

(3) 煤中氮的测定:煤中的氮含量较少,一般约为 0.5% ~ 3.0%。氮是煤中唯一完全以有机状态存在的元素,如比较稳定的杂环和复杂的非环结构化合物,其来源可能是动植物的脂肪、蛋白质等成分。测定煤中氮含量主要是为了计算煤中氧的含量、估算煤炼焦时生成氨的量;煤在燃烧时约有 25% 的氮转化为氮氧化物,因此环保部门也经常需要了解煤中氮的含量。

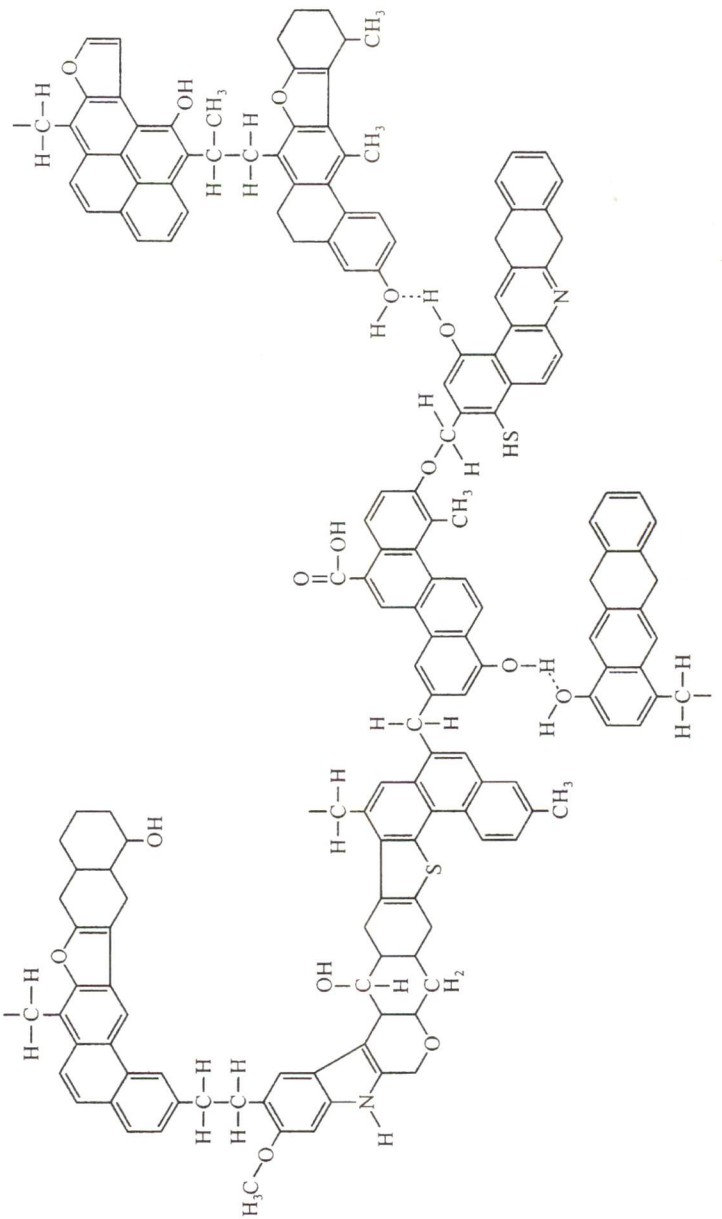


图 2 - 1　煤的一种化学结构的理化模型

(4) 煤中硫的测定:各类煤中硫含量高低不等,硫含量与成煤时的沉积环境有关。煤中硫对于炼焦、气化、燃烧和贮运都十分有害,硫含量是评价煤质的重要指标之一。硫含量与煤燃烧时二氧化硫的排放密切相关,因此也受到环保部门的关注。煤中硫的测定分为全硫测定和各种形态硫的测定两类,下面仅简要介绍全硫的测定方法。

国家标准《煤中全硫的测定方法》(GB/T 214—2007)规定了三种全硫测定方法,即艾氏法、库仑滴定法和高温燃烧法,其中艾氏法为仲裁分析法,亦为各国通用的经典方法。艾氏法测定过程中将空气干燥基样与艾氏混合剂(两份轻质氧化镁和一份无水碳酸钠配制而成)混匀,缓慢燃烧,使煤中可燃硫与不可燃硫都转化为硫酸钠和硫酸镁,再加入热水使之溶解。在一定酸度下加入氯化钡溶液,使可溶性硫酸盐全部转化为硫酸钡沉淀,过滤灼烧后称量硫酸钡质量即可算出煤中全硫含量。

4. 煤中硫的形态

采用物理、化学和放射化学方法测定的结果证实,煤中主要含有四种形态的硫:黄铁矿硫(FeS_2)、硫酸盐硫($MeSO_4$)、有机硫($C_xH_yS_z$)和单质硫。煤中硫的分类情况见图 2-2。

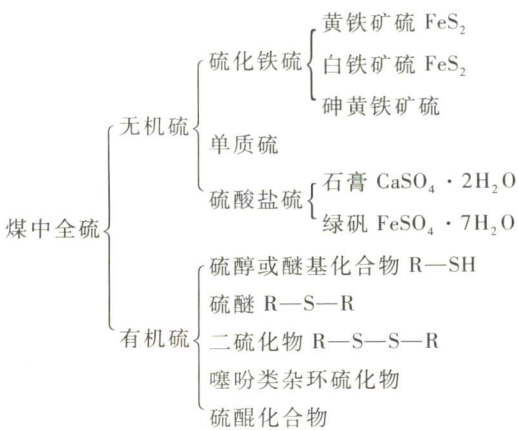


图 2-2　煤中硫的分类

煤中各种形态硫的比例,直接影响煤炭脱硫方法的选择。人们一般把硫分划为硫化铁硫、有机硫和硫酸盐硫三种。前两种能燃烧放出热量称为挥发硫;硫酸盐硫不参加燃烧,是灰分的一部分。

(1) 硫化铁硫:其主要代表为黄铁矿硫,是煤中主要的含硫成分,它在煤中通常呈独立相弥散分布。黄铁矿的硬度为 6 ~ 6.5,属中等硬度;相对密度为 4.7 ~ 5.2,比矸石和煤重得多;本身虽无磁性,但在强磁场感应下能够转变为顺磁性物质;和煤炭相比有不同的微波效应,吸收微波能力较强。根据这些性质,

可以采用不同的物理或化学方法，把黄铁矿从煤中脱除。

（2）有机硫：有机硫可分为原生有机硫和次生有机硫两类。原生有机硫来源于成煤植物蛋白质的原生质，一般蛋白质含硫量为5%，以各种不同形式的含硫杂环分布在煤的有机质中。次生有机硫是在成煤时期形成，在形成黄铁矿的同时分离出来的。这种有机硫并未与煤中的其他有机质构成真正的分子，而是由一种松弛的键与煤中有机物构成有机联系。次生有机硫在煤中不是均匀分布的，主要局限于黄铁矿包裹体的周围。有机硫是以各种官能团形式存在的，如噻吩、芳香基硫化物、环硫化物、脂肪族硫化物、二硫化物、硫醇等。烟煤中的有机硫分主要由噻吩组成，占全部有机硫分的40%～70%，其余由芳香基硫化物、环硫化物、脂肪族硫化物组成。烟煤中的二硫化物和硫醇不多，这些物质在褐煤中所占比例较高。有机硫分与煤中有机质构成复杂的分子，不宜用一般重力分选的方法除去，需要采用化学方法进行脱硫。

（3）硫酸盐硫：硫酸盐硫主要以钙、铁和锰的硫酸盐形式存在，以石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）为主，也有少量绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）。硫酸盐硫比前两种硫含量少得多。

据分析，低硫煤中主要是有机硫，约为无机硫的8倍，高硫煤中主要为无机硫，约为有机硫的3倍。

5. 煤的成分表示方法

由于煤中水分和灰分受外界条件的影响，其百分比必然也随之改变。要确切说明煤的特性，必须同时指明百分比的基准。常用的基准有：收到基、空气干燥基、干燥基和干燥无灰基四种（见图2－3）。

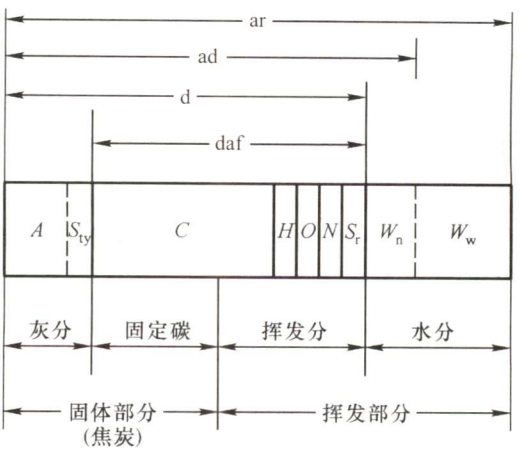


图2－3　煤的成分表示方法及其组成相互关系

（1）收到基：以包括全部水分和灰分的燃料作为100%的成分，亦即锅炉燃料的实际成分（锅炉炉前使用的燃料）可表示为：

$$w(C^{ar}) + w(H^{ar}) + w(O^{ar}) + w(N^{ar}) + w(S^{ar}) + w(A^{ar}) + w(W^{ar}) = 100\% \quad (2-1)$$

式中：上角“ar”表示收到基成分。因为收到基表示的是实际燃料，所以在进行燃料计算和热效应实验时，都以收到基为准。但由于煤的外部水分是不稳定的，收到基的成分（%）也随之波动，因此利用收到基评价煤的性质是不准确的。

（2）空气干燥基：以去掉外部水分的燃料作为100%的成分，亦即在实验室内进行燃料分析时的样品成分，以上角“ad”表示，即：

$$w(C^{ad}) + w(H^{ad}) + w(O^{ad}) + w(N^{ad}) + w(S^{ad}) + w(W^{ad}) + w(A^{ad}) = 100\% \quad (2-2)$$

（3）干燥基：以去掉全部水分的燃料作为100%的成分，以上角“d”表示，即：

$$w(C^{d}) + w(H^{d}) + w(O^{d}) + w(N^{d}) + w(S^{d}) + w(A^{d}) = 100\% \quad (2-3)$$

灰分含量常用干燥基成分表示，因为排除了水分的影响，干燥基更能确切地反映出灰分的多少。

（4）干燥无灰基：以去掉水分和灰分的燃料作为100%的成分，用上角“daf”表示，即：

$$w(C^{daf}) + w(H^{daf}) + w(O^{daf}) + w(N^{daf}) + w(S^{daf}) = 100\% \quad (2-4)$$

干燥无灰基成分由于避免了水分和灰分的影响，故而比较稳定。煤矿通常提供的煤质资料为干燥无灰基成分。

表2-2给出了我国部分煤种的煤质分析结果。

二、石油

石油是液体燃料的主要来源。原油是天然存在的易流动的液体，相对密度在0.78至1.00之间。它是多种化合物的混合物，主要由链烷烃、环烷烃和芳香烃等碳氢化合物组成。这些化合物主要含碳和氢，还有少量的硫、氮和氧，它们的含量因产地而异。通常原油还含有微量金属，如钒和镍，也会受到氯、砷和铅的污染。这些微量金属和污染物质通常的含量是10×10^{-6}左右。

原油虽然是易燃的，但出于安全和经济的考虑，一般将原油加工为各种石油化学产品。通过蒸馏、裂化和重整过程，生产出各种汽油、溶剂、化学产品和燃料油。

表 2-2　我国部分煤种的煤质分析结果

煤种	产地	收到基水分 $w(W^{ar})$/%	干燥基灰分 $w(A^{d})$/%	干燥无灰基元素分析					收到基低位发热量 Q^{dw}/(kJ·kg^{-1})	干燥无灰基挥发分 $w(V^{daf})$/%	空气干燥基水分 $w(W^{ad})$/%
				碳 $w(C^{daf})$/%	氢 $w(H^{daf})$/%	氧 $w(O^{daf})$/%	氮 $w(N^{daf})$/%	硫 $w(S^{daf})$/%			
褐煤	内蒙古扎赉特旗	35.42	15.2	73.0	4.85	20.3	0.89	0.96	14 038	43.0	6.24
	辽宁平庄	24.0	28.0	72.0	4.9	20.4	1.0	1.7	14 570	44.0	10.0
	云南皂角矿	45.0	24.91	70.02	5.91	20.94	1.82	1.31	10 312	56.11	13.47
烟煤	河南观音堂	3.0	26.0	87.0	5.5	5.0	1.5	1.0	24 702	20.0	1.0
	安徽淮南	6.92	22.8	81.4	5.6	10.6	1.43	0.92	22 588	38.52	
	黑龙江鹤岗	5.5	24.0	83.1	5.7	10.0	0.8	0.4	23 865	36.0	1.6
	广西合山（劣烟煤）	4.93	49.2	77.6	4.5	6.9	1.7	9.3	14 150	22.07	
无烟煤	山西阳泉	5.0	26.0	91.7	3.8	2.2	1.3	1.0	26 377	9.0	1.0
	湖南金竹山	7.5	24.0	92.5	3.6	2.0	0.9	1.0	22 190	0.7	2.0
	北京京西	4.0	24.0	94.0	1.4	3.7	0.6	0.3	23 027	5.5	0.8
洗中煤	河北开滦	9.0	38.0	81.5	5.4	10.2	1.3	1.6	17 166	35.0	0.9
	安徽淮北	9.2	43.0	79.7	6.69	10.92	1.92	0.77	16 806	25.0	1.62
	黑龙江鸡西	7.0	45.0	87.2	5.2	1.2	1.2	0.5	17 166	24.0	0.8

燃料油的一个重要性质是其相对密度为燃料油的化学组成和发热值提供了一种指示。当氢的含量增加时，相对密度减少，发热量增加。闪点是与安全有关的性质，在用泵输送或雾化过程导致燃料油温度升高时，必须避免超过其闪点。燃料油的黏度是随温度升高而降低的，当黏度较大时，雾化产生的液滴较大，因而不易较快汽化，导致不完全燃烧。

原油中的硫大部分以有机硫的形式存在，形成非碳氢化合物的巨大分子团。原油中硫的含量变化范围较大，一般为 0.1% ~7%（质量分数）。在轻馏分中，硫以下列形态存在：

硫化氢：H_2S，溶解于原油中的一种气体；

硫醇：C_2H_5—S—H，硫乙醇；

一硫化物：R—S—R；

二硫化物：R—S—S—R；

环状硫化物：四氢噻吩（四氢硫杂茂）。

原油中的硫分约有 80% ~90% 留于重馏分中，以复杂的环状结构存在。因为硫原子仅是庞大分子中的一小部分，因此当含硫 3% ~5% 时，重馏分中含硫化合物的量可能占到全部质量的一半以上。由于需要从燃料中去除的仅是硫原子，因此不能用物理方法分离硫化物来降低燃料油中的硫分。采用高压下的催化加氢，以破坏 C—S—C 键，形成硫化氢气体，可以达到降低硫分的目的，但费用很高。

重馏分与一定比例的轻油相配合而成为重油，通常作为固定燃烧装置的燃料，这时原油中的硫分便大部分转入重油中。

三、天然气

天然气是典型的气体燃料，它的组成一般为甲烷 85%、乙烷 10%、丙烷 3%；含碳更高的碳氢化合物也可能存在于天然气中。天然气还含有碳氢化合物以外的其他组分，如 H_2O、CO_2、N_2、He 和 H_2S 等。

天然气中的硫化氢具有腐蚀性，它的燃烧产物为硫的氧化物，因此许多国家都规定了天然气中总硫含量和硫化氢含量的最大允许值。

在大多数情况下，天然气中的惰性组分可忽略不计，但当其所占比例增加时，将降低其燃烧热，并增加输送成本。惰性组分也会影响燃料的其他燃烧特征，当其影响严重时，必须除去惰性组分或与其他气体混合以使其稀释。例如，氦在天然气中的体积分数超过 0.2% 时，就必须设法除去。

四、非常规燃料

除了煤、石油和天然气等常规燃料外，所有可燃性物质都包括在非常规燃料

之列。某些较低级的化石燃料，如泥炭、焦油砂、油页岩，也作为非常规燃料对待。

根据来源，非常规燃料可分为如下几类：

（1）城市固体废物。

（2）商业和工业固体废物。

（3）农业废物及农村废物。

（4）水生植物和水生废物。

（5）污泥处理厂废物。

（6）可燃性工业和采矿废物。

（7）天然存在的含碳和含碳氢的资源。

（8）合成燃料。

非常规燃料的重要性在于它能够在某些领域代替日益减少的化石燃料的供应，同时也是处理废物的有效方式。因此，非常规燃料的开发是建立在复杂的环境因素基础之上的，它既能提供能源，又能处置废物，减轻对环境的压力。但是非常规燃料的燃烧常常产生较常规燃料更严重的空气污染和水体污染，应予以特殊的重视。

另外，非常规燃料常需要一些专门的制备技术，才能将其转变为更易使用的形式，如使之便于加工或改善其燃烧特性等。所用的技术可能只导致物理性能的改变，也可能使其纯化，或者引起化学变化而使之成为其他燃料形式，完全改变其特性（例如通过微生物作用转化为醇或气化为燃料气）。现有的制备技术很多，其中有些对控制空气污染有重要的意义。例如，表 2－3 中列出的许多技术已用于将城市固体废物制成实用燃料，也就是常说的再生燃料（RDF），但选择这些技术时，必须考虑可能导致的空气污染问题。

表 2－3　城市固体废物制备燃料的方法

燃料制备技术	燃烧系统应用举例	可能导致的空气污染
1. 有用物品的分离	特制的水冷壁堆积燃烧的焚烧炉	—
2. 含铁金属的粉碎和磁分离	特制的悬浮燃烧锅炉	颗粒物排放比堆积燃烧略低，HCl、痕量碳氢化合物
3. 粉碎、磁分离以及筛分、浮选和其他技术分离有色金属和玻璃等	RDF 用于特制的悬浮燃烧锅炉或供给现有的煤粉炉	颗粒物排放量低，HCl、痕量烃

续表

燃料制备技术	燃烧系统应用举例	可能导致的空气污染
4. 将由 3 制得的 RDF 进一步粉碎至 200 目的粉末	供现有的煤粉炉	排放物同 3
5. 将由 3 制得的 RDF 造粒或模压成型	供应或取代煤作层燃锅炉燃料	颗粒物排放较 3 低，HCl、痕量烃
6. 由未处理的城市废物或 RDF 经热解制成固体、液体和气体燃料	各种常规燃烧设备	燃烧污染物排放量随燃烧物组分及燃烧器类型而变化

第二节　燃料燃烧过程

一、影响燃烧过程的主要因素

1. 燃烧过程及燃烧产物

燃烧是指可燃混合物的快速氧化过程，并伴随着能量（光和热）的释放，同时使燃料的组成元素转化为相应的氧化物。多数化石燃料完全燃烧的产物是二氧化碳和水蒸气。然而，不完全燃烧过程将产生黑烟、一氧化碳和其他部分氧化产物等大气污染物。若燃料中含有硫和氮，则会生成 SO_2 和 NO，以污染物形式存在于烟气中。此外，当燃烧室温度较高时，空气中的部分氮也会被氧化成 NO_x，常称为热力型氮氧化物（thermal NO_x）。

2. 燃料完全燃烧的条件

要使燃料完全燃烧，必须具备如下条件。

（1）空气条件：很显然，燃料燃烧时必须保证供应与燃料燃烧相适应的空气量。如果空气供应不足，燃烧就不完全。相反空气量过大，也会降低炉温，增加锅炉的排烟热损失。因此按燃烧不同阶段供给相适应的空气量是十分必要的。

（2）温度条件：燃料只有达到着火温度，才能与氧作用而燃烧。着火温度系在氧存在下可燃质开始燃烧所必须达到的最低温度。各种燃料都具有其特征着火温度，按固体燃料、液体燃料、气体燃料的顺序依次上升。各种燃料的着火温度见表 2－4。

表 2-4　燃料的着火温度

燃　料	着火温度/K
木炭	593～643
无烟煤	713～773
重油	803～853
发生炉煤气	973～1 073
氢气	853～873
甲烷	923～1 023

当温度高于着火温度时，只有燃烧过程的放热速率高于向周围的散热速率，从而能够维持在较高的温度时，才能使燃烧过程继续进行。

（3）时间条件：燃料在燃烧室中的停留时间是影响燃烧完全程度的另一基本因素。燃料在高温区的停留时间应超过燃料燃烧所需要的时间。因此，在所要求的燃烧反应速率下，停留时间将决定于燃烧室的大小和形状。反应速率随温度的升高而加快，所以在较高温度下燃烧所需要的时间较短。设计者必须面对这样一个经济问题：燃烧室越小，在可利用时间内氧化一定量的燃料的温度就必须越高。

（4）燃料与空气的混合条件：燃料和空气中氧的充分混合也是有效燃烧的基本条件。混合程度取决于空气的湍流度。若混合不充分，将导致不完全燃烧产物的产生。对于蒸气相的燃烧，湍流可以加速液体燃料的蒸发。对于固体燃料的燃烧，湍流有助于破坏燃烧产物在燃料颗粒表面形成的边界层，从而提高表面反应的氧利用率，并使燃烧过程加速。

适当地控制这四个因素——空气与燃料之比、温度、时间和湍流度，是在大气污染物排放量最低条件下实现有效燃烧所必需的，评价燃烧过程和燃烧设备时，必须认真地考虑这些因素。通常把温度、时间和湍流度称为燃烧过程的“3 T”。

二、燃料燃烧的理论空气量

1. 理论空气量

燃料燃烧所需要的氧，一般是从空气中获得；单位量燃料按燃烧反应方程式完全燃烧所需要的空气量称为理论空气量，它由燃料的组成决定，可根据燃烧方程式计算求得。建立燃烧化学方程式时，通常假定：

（1）空气仅是由氮和氧组成的，其体积比为 79.1/20.9 = 3.78。

（2）燃料中的固定态氧可用于燃烧。

（3）燃料中的硫主要被氧化为 SO_2。

（4）热力型 NO_x 的生成量较小，燃料中含氮量也较低，在计算理论空气量时可以忽略。

（5）燃料中的氮在燃烧时转化为 N_2 和 NO，一般以 N_2 为主。

（6）燃料的化学式为 $C_xH_yS_zO_w$，其中下标 x、y、z、w 分别代表碳、氢、硫和氧的原子数。

由此可得燃料与空气中氧完全燃烧的化学反应方程式：

$$C_xH_yS_zO_w + \left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2}\right)O_2 + 3.78\left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2}\right)N_2 \longrightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + zSO_2 + 3.78\left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2}\right)N_2 + Q \qquad (2-5)$$

式中：Q 为燃烧热。

那么，理论空气量：

$$V_a^0 = 22.4 \times 4.78\left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2}\right)/(12x + 1.008y + 32z + 16w)$$

$$= 107.1\left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2}\right)/(12x + 1.008y + 32z + 16w) \quad (m^3/kg) \qquad (2-6)$$

［例 2-1］ 计算辛烷（C_8H_{18}）在理论空气量条件下燃烧时的燃料/空气质量比，并确定燃烧产物气体的组成。

解：辛烷在理论空气量条件下燃烧，可表示为：

$$C_8H_{18} + 12.5(O_2 + 3.78N_2) \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47.25N_2$$

燃烧每摩尔燃料需要 59.75 mol 的空气，辛烷的摩尔质量为 114 g/mol，因此，理论空气量下燃烧时燃料/空气的质量比为：

$$\left(\frac{m_f}{m_a}\right)_s = \frac{114}{12.5(32 + 3.78 \times 28)} = \frac{114}{1\,723} = 0.066\,2$$

气体的组成通常以摩尔分数表示，它不随气体温度和压力变化。燃烧产物总物质的量为：(8 + 9 + 47.25) mol = 64.25 mol。因此，辛烷燃烧产生的烟气组成为：

$$y_{CO_2} = 8/64.25 = 0.125 = 12.5\%$$

$$y_{H_2O} = 9/64.25 = 0.140 = 14.0\%$$

$$y_{N_2} = 47.25/64.25 = 0.735 = 73.5\%$$

对于大部分燃料，可得到关于化学组成的信息多为基于质量的元素分析结果，在进行燃烧计算之前，首先要把这些数据转化为等效的摩尔组成。

［例 2-2］ 假定煤的化学组成以质量计为：C：77.2%；H：5.2%；N：1.2%；S：2.6%；O：5.9%；灰分：7.9%。试计算这种煤燃烧时的理论空气量。

解：首先由煤的质量组成确定其摩尔组成。为了计算简便，相对于单一碳原子标准化其摩尔组成。

化学成分	w/%	单位质量摩尔组成/[mol·(100 g煤)$^{-1}$]	摩尔分数/[mol·mol^{-1}(C)]
C	77.2	77.2 ÷ 12 = 6.43	6.43 ÷ 6.43 = 1.00
H	5.2	5.2 ÷ 1 = 5.2	5.2 ÷ 6.43 = 0.809
N	1.2	1.2 ÷ 14 = 0.085 7	0.085 7 ÷ 6.43 = 0.013
S	2.6	2.6 ÷ 32 = 0.081 2	0.081 2 ÷ 6.43 = 0.013
O	5.9	5.9 ÷ 16 = 0.369	0.369 ÷ 6.43 = 0.057
灰分	7.9	—	—

对于该种煤，其组成可表示为：$CH_{0.809}N_{0.013}S_{0.013}O_{0.057}$

燃料的摩尔质量，即相对于每摩尔碳的质量，包括灰分，为：

$$M_\delta = \frac{100}{6.43}\ \frac{\text{g}}{\text{mol(C)}} = 15.55\ \text{g/mol(C)}$$

对于这种燃料的燃烧，根据上面的6项简化假定，我们有：

$$CH_{0.809}N_{0.013}S_{0.013}O_{0.057} + a(O_2 + 3.78N_2) \longrightarrow CO_2 + 0.404\ H_2O + 0.013\ SO_2 + (3.78\ a + 0.006\ 5)\ N_2$$

其中 $a = 1 + \frac{0.809}{4} + 0.013 - \frac{0.057}{2} = 1.19$

因此，理论空气条件下燃料/空气的质量比为：

$$\left(\frac{m_f}{m_a}\right)_s = \frac{15.55\ \text{g/mol(C)}}{1.19(32 + 3.78 \times 28)\ \text{g/mol(C)}} = 0.094\ 8$$

若以单位质量燃料（例如1 kg）燃烧需要空气的标准体积 V_a^0 表示，我们有：

$$V_a^0 = \frac{1.19 \times (1 + 3.78)\ \text{mol}}{15.55\ \text{g}} \times \frac{1\ 000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} \times 22.4 \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{mol}$$

$$= 8.19\ \text{m}^3/\text{kg(燃料)}$$

一般煤燃烧的理论空气量 $V_a^0 = 4 \sim 9\ \text{m}^3/\text{kg}$，液体燃料的 $V_a^0 = 10 \sim 11\ \text{m}^3/\text{kg}$。

2. 空气过剩系数

燃料完全燃烧时所需的实际空气量取决于所需的理论空气量和“3 T”条件的保证程度。在理想的混合状态下，理论量的空气即可保证完全燃烧；但在实际的燃烧装置中，“3 T”条件不可能达到理想化的程度，因此为使燃料完全燃烧，就必须供给过量的空气。一般把超过理论空气量而多供给的空气量称为过剩空气量，并把实际空气量 V_a 与理论空气量 V_a^0 之比定义为空气过剩系数 α，即：

$$\alpha = \frac{V_a}{V_a^0} \tag{2-7}$$

通常 $\alpha > 1$，α 值的大小取决于燃料种类、燃烧装置形式及燃烧条件等因素。表 2－5给出了不同燃料和炉型的空气过剩系数。

表 2－5 不同燃料和炉型的空气过剩系数

燃烧方式	烟煤	无烟煤	重油	煤气
手烧炉和抛煤机炉	1.3～1.5	1.3～2.0		
链条炉	1.3～1.4	1.3～1.5		
悬燃炉	1.2	1.25	1.15～1.2	1.05～1.1

3. 空燃比

有时也采用空燃比(AF)这一术语。空燃比定义为单位质量燃料燃烧所需要的空气质量，它可以由燃烧方程式直接求得。例如，甲烷在理论空气量下的完全燃烧：

$$CH_4 + 2O_2 + 7.56N_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 7.56N_2$$

空燃比：

$$AF = \frac{2 \times 32 + 7.56 \times 28}{1 \times 16} = 17.2$$

随着燃料中氢相对含量的减少，碳相对含量的增加，理论空燃比随之减小。例如汽油(C_8H_{18})的理论空燃比为 15，纯碳的理论空燃比约 11.5。同时也可以根据燃烧方程式计算燃烧产物的量，即燃料燃烧产生的烟气量。

对于纯的化合物，方程式(2－5)中的下标 x、y、z 和 w 为整数或零。然而大多数燃料为可燃质的混合物，x、y 等下标可以取为分数。燃料的通用分子式仅表示各种原子的相对丰度，而不是实际的分子结构，但方程式(2－5)仍然能够适用。对于混合燃料，下标 x、y 等可由燃料的元素分析确定。

三、燃烧产生的污染物

燃料燃烧过程并不像方程式(2－5)表示得简单过程，它还有分解、其他的氧化、聚合等过程。燃烧烟气主要由悬浮的少量颗粒物、燃烧产物、未燃烧和部分燃烧的燃料、氧化剂以及惰性气体(主要为 N_2)等组成。燃烧可能释放出的污染物有：二氧化碳、一氧化碳、硫的氧化物、氮的氧化物、烟、飞灰、金属及其氧化物、金属盐类、醛、酮和稠环碳氢化合物等。这些都是有害物质，它们的形成与燃烧条件有关。从图 2－4 可以看出，燃烧温度对各种燃烧产物的绝对量和相对量都有影响，由于各种燃料组成不同，燃烧方式不同，燃烧产物也有一定差异。表 2－6 给出了一座 1 000 MW 电站产生的主要污染物的数量。

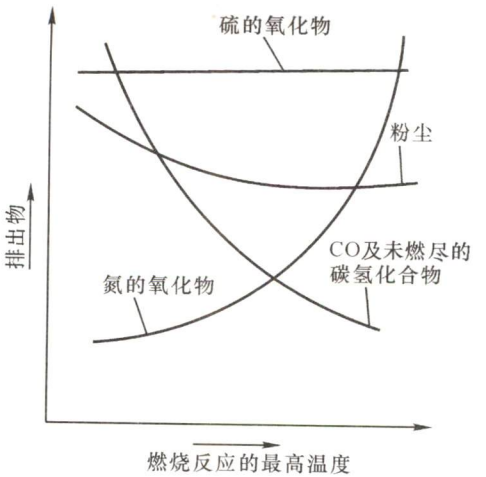


图 2－4　燃烧产物与温度的关系

表 2－6　由 1 000 MW 电站产生的主要污染物

污染物 \ 燃料种类	年产生量/(10^6 kg)		
	气①	油②	煤③
颗粒物	0.46	0.73	4.49
SO_x	0.012	52.66	139.00
NO_x	12.08	21.70	20.88
CO	可忽略	0.008	0.21
CH	可忽略	0.67	0.52

① 假定每年燃气 1.9×10^9 m^3。

② 假定每年燃油 1.57×10^9 kg，油的硫含量为 1.6%，灰分为 0.05%。

③ 假定每年耗煤 2.3×10^9 kg，煤的硫含量为 3.5%，硫转化为 SO_x 的比例为 85%，煤的灰分为 9%。

在我国的能源消费结构中，煤炭是第一能源，占 70% 以上。燃煤比燃油造成的环境负荷要大得多。因为煤的发热量低，灰分含量高。含硫量虽然可能比重油低，但为获得同样的热量所耗煤量要大得多，所以产生的 SO_x 反而可能更多。煤的含氮量约比重油高 5 倍，因而 NO_x 的生成量也高于重油。此外，煤炭燃烧还会带来汞、砷等微量重金属及类金属污染，氟、氯等卤素污染和低水平的放射性污染。

[例 2－3]　某燃烧装置采用重油作燃料，重油成分分析结果如下(质量分

数)：C：88.3%；H：9.5%；S：1.6%；H_2O：0.05%；灰分：0.10%。试确定燃烧1 kg重油所需要的理论空气量。

解：以1 kg重油燃烧为基础，则：

	质量/g	重油成分物质的量/mol	理论需氧量/mol
C	883	73.58	73.58
H	95	47.5	23.75
S	16	0.5	0.5
H_2O	0.5	0.027 8	0

所以理论需氧量为(73.58 + 23.75 + 0.5) mol/kg = 97.83 mol/kg(重油)。

假定干空气中氮和氧的摩尔比为3.78，则1 kg重油完全燃烧所需要的理论空气量为：

$$97.83 \times (3.78 + 1)\ \text{mol/kg} = 467.63\ \text{mol/kg(重油)}$$

即

$$467.63 \times \frac{22.4}{1\,000}\ \text{m}_\text{N}^3/\text{kg} = 10.47\ \text{m}_\text{N}^3/\text{kg(重油)}$$

四、热化学关系式

1. 发热量

燃烧过程是放热反应，释放的能量(光和热)产生于化学键的重新排列。单位燃料完全燃烧时发生的热量变化，即在反应物开始状态和反应产物终了状态相同的情况下(通常为298 K和101 325 Pa)的热量变化，称为燃料的发热量，单位是kJ/kg(固体、液体燃料)，或kJ/m³(气体燃料)；燃料的发热量有高位发热量和低位发热量之分。高位发热量包括燃料燃烧生成物中水蒸气的汽化潜热；低位发热量是指燃烧产物中的水蒸气仍以气态存在时，完全燃烧过程所释放的热量。一般燃烧设备的排烟温度均远远超过水蒸气的凝结温度，因此大都按低位发热量计算燃料发热量。

若已知燃料中氢和水的含量，低位发热量q_L可由高位发热量q_H减去水蒸气的凝结热而求得。若发热量以kJ/kg表示，则：

$$q_L = q_H - 25\ (9w_H + w_w) \tag{2-8}$$

式中：w_H和w_w——燃料中氢和水分的质量分数。

2. 燃料设备的热损失

应当指出，燃料燃烧产生的热量仅有一部分能够被有效利用。这是因为所有的燃烧设备都存在热损失，最优的设计和操作能使这种损失减至最小。燃烧设备的热损失，主要包括排烟热损失、不完全燃烧热损失和炉体散热损失等。

(1) 排烟热损失：这主要是由于排烟带走了一部分热量所造成的。一般锅

炉排烟热损失为6% ~12%，可根据排烟的焓与进入锅炉冷空气的焓之差计算。影响排烟热损失的主要因素是排烟温度和排烟体积。烟温每升高12 ~15 K，排烟热损失可增加1%。锅炉尾部设置省煤器和空气预热器，就是为了降低排烟温度。但也应防止烟温过低而造成受热面的酸性腐蚀。工业锅炉的排烟温度选取433 ~473 K，大、中型锅炉的排烟温度选取383 ~453 K。

（2）不完全燃烧热损失：包括化学不完全燃烧和机械不完全燃烧造成的热损失。前者是由于烟气中含有残余的可燃气体所致，主要为CO，还有少量的H_2、CH_4等。这项损失不大，煤粉炉不超过0.5%，油炉和气体炉约为1% ~1.5%，层燃炉为1%左右。机械不完全燃烧热损失是由于灰中含有未燃尽的碳造成的，它包括灰渣损失、飞灰损失、漏煤损失（层燃炉中，通过炉箅缝隙将煤漏入灰坑引起的损失）。机械不完全燃烧损失是比较大的一项损失，煤粉炉约为1% ~5%，层燃炉可高达5% ~15%，液体、气体炉正常燃烧可使该项损失减少到零。

（3）炉体散热损失：由于锅炉炉墙、锅筒、联箱、汽水管道等部分温度高于周围空气温度，因而有部分热量散失到空气中而造成的损失。散热损失不仅会降低锅炉的热效率，而且使锅炉房的温度升高，恶化司炉工的劳动条件。这项损失取决于锅炉外表面积的大小、绝热层质量的优劣，以及环境温度和风速等。

图2-5表明了空燃比对燃烧热量损失的影响。在充分混合的条件下，热量总损失在理论空气量条件下最低。当混合不充分时，热量总损失的最小值出现在空气过量一侧，精确位置取决于燃料与空气之间混合的程度，也取决于各种燃料的特征燃烧速率。

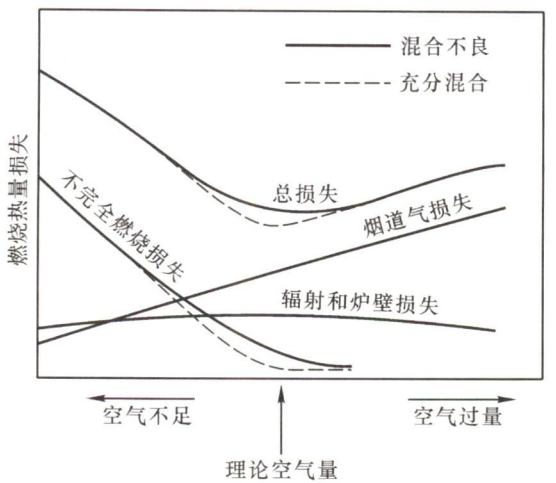


图2-5　燃烧热量损失与空燃比的关系

防治大气污染的最有力的措施就是有效地利用燃料资源，所有的节能措施几乎都会降低大气污染物的排放量，因此，如何减少燃料燃烧过程的热损失是环境保护工程师的重要职责之一。

第三节　烟气体积及污染物排放量计算

一、烟气体积计算

1. 理论烟气体积

在理论空气量下，燃料完全燃烧所生成的烟气体积称为理论烟气体积，以V_{fg}^{0}表示。烟气成分主要是CO_2、SO_2、N_2和水蒸气。通常把烟气中除了水蒸气以外的部分称为干烟气，把包括水蒸气在内的烟气称为湿烟气。所以理论烟气体积等于干烟气体积和水蒸气体积之和。

理论水蒸气体积是由三部分构成的：燃料中氢燃烧后生成的水蒸气体积，燃料中所含的水蒸气体积和由供给的理论空气量带入的水蒸气体积。

2. 烟气体积和密度的校正

燃烧装置产生的烟气的温度和压力总是高于标准状况(273 K、101 325 Pa)，在烟气体积和密度计算中往往需要换算成为标准状况。

大多数烟气可以视为理想气体，所以在烟气体积和密度换算中可以应用理想气体状态方程。若设观测状态下(温度T_s、压力p_s)烟气的体积为V_s、密度为ρ_s，在标准状况下(温度T_N、压力p_N)烟气的体积为V_N，密度为ρ_N，则由理想气体状态方程式可以得到标准状况下的烟气体积。

$$V_N = V_s \frac{p_s}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T_s} \tag{2-9}$$

及标准状况下烟气密度：

$$\rho_N = \rho_s \frac{p_N}{p_s} \cdot \frac{T_s}{T_N} \tag{2-10}$$

应该指出，美国、日本和全球监测系统网的标准状况是指 298 K 和 101 325 Pa，在作数据比较或校对时须加注意。

3. 过剩空气校正

因为实际燃烧过程是有过剩空气的，所以燃烧过程中的实际烟气体积应为理论烟气体积与过剩空气量之和。用奥萨特仪测定干烟气中CO_2、O_2和 CO 的含量，可以确定燃烧设备在运行中烟气成分和空气过剩系数。

以碳在空气中的完全燃烧为例：

$$C + O_2 + 3.78N_2 \longrightarrow CO_2 + 3.78N_2$$

烟气中仅含有 CO_2 和 N_2，若空气过量，则燃烧方程式变为：

$$C + (1+a)O_2 + (1+a)3.78N_2 \longrightarrow CO_2 + aO_2 + (1+a)3.78N_2$$

式中：a——过剩空气中 O_2 的过剩物质的量。根据定义，空气过剩系数为：

$$\alpha = \frac{\text{实际空气量}}{\text{理论空气量}} = \frac{(1+a)[M(O_2) + 3.78M(N_2)]}{1 \times [M(O_2) + 3.78M(N_2)]} = 1 + a$$

要计算 α，必须知道过剩氧的量。

若燃烧是完全的，过剩空气中的氧仅以 O_2 的形式存在，假如燃烧产物以下标 p 表示：

$$C + (1+a)\ O_2 + (1+a)3.78N_2 \longrightarrow CO_{2p} + O_{2p} + N_{2p}$$

式中：$O_{2p} = aO_2$——过剩氧；

N_{2p}——实际空气量中所含的总氮。

假定空气的体积组成为 20.9% O_2 和 79.1% N_2，则实际空气量中所含的总氧量为：

$$\frac{20.9}{79.1}\varphi(N_{2p}) = 0.264\varphi(N_{2p})$$

理论需氧量为 $0.264\ \varphi(N_{2p}) - \varphi(O_{2p})$，因此空气过剩系数：

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi(O_{2p})}{0.264\varphi(N_{2p}) - \varphi(O_{2p})} \tag{2-11}$$

假如燃烧过程产生 CO，过剩氧量必须加以校正，即从测得的过剩氧中减去氧化 CO 为 CO_2 所需要的氧。因此：

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi(O_{2p}) - 0.5\varphi(CO_p)}{0.264\varphi(N_{2p}) - [\varphi(O_{2p}) - 0.5\varphi(CO_p)]} \tag{2-12}$$

式中：各组分的量（φ）均为奥萨特仪所测得的各组分的体积分数。

例如奥萨特仪分析结果为：$\varphi(CO_2) = 10\%$，$\varphi(O_2) = 4\%$，$\varphi(CO) = 1\%$，那么 $\varphi(N_2) = 85\%$，则：

$$\alpha = 1 + \frac{4 - 0.5 \times 1}{0.264 \times 85 - (4 - 0.5 \times 1)} = 1.18$$

考虑过剩空气校正后，实际烟气体积：

$$V_{fg} = V_{fg}^0 + V_a(\alpha - 1) \tag{2-13}$$

二、污染物排放量的计算

通过测定烟气中污染物的浓度，根据实际排烟量，很容易计算污染物的排放量。但在很多情况下，需要根据同类燃烧设备的排污系数、燃料组成和燃烧状况，预测烟气量和污染物浓度。各种污染物的排污系数由其形成机理和燃烧条件决定，将在今后分别给予讨论。

下面以例题来说明有关的计算。

[例 2-4]　对于例 2-3 给定的重油，若燃料中硫全部转化为 SO_x（其中 SO_2 占 97%），试计算空气过剩系数 $\alpha=1.2$ 时烟气中 SO_2 及 SO_3 的体积分数，以 10^{-6} 表示；并计算此时干烟气中 CO_2 的含量，以体积分数表示。

解：由例 2-3 可知，理论空气量条件下烟气组成（mol）为：

$$CO_2:73.58,H_2O:47.5+0.027\,8,$$

$$SO_x:0.5,N_2:97.83\times3.78$$

理论烟气量为：

$$[73.58+(47.5+0.027\,8)+0.5+97.83\times3.78]\ \text{mol/kg(重油)}$$

$$=491.4\ \text{mol/kg(重油)}$$

即 $491.4\times\dfrac{22.4}{1\,000}\ m_N^3/kg(重油)=11.01\ m_N^3/kg(重油)$

空气过剩系数 $\alpha=1.2$ 时，实际烟气量为：

$$(11.01+10.47\times0.2)\,m_N^3/kg(重油)=13.10\ m_N^3/kg(重油)$$

其中 10.47 m_N^3/kg（重油）为 1 kg 重油完全燃烧所需理论空气量（见例 2-3）。

烟气中 SO_2 的体积为：

$$0.5\times0.97\times22.4/1\,000\ m_N^3/kg=0.010\,9\ m_N^3/kg$$

SO_3 的体积为：

$$0.5\times0.03\times22.4/1\,000\ m_N^3/kg=3.36\times10^{-4}\ m_N^3/kg$$

所以烟气中 SO_2 及 SO_3 的体积分数分别为：

$$\varphi_{SO_2}=\frac{0.010\,9}{13.10}=832\times10^{-6}$$

$$\varphi_{SO_3}=\frac{3.36\times10^{-4}}{13.10}=25.6\times10^{-6}$$

当 $\alpha=1.2$ 时，干烟气量为：

$$\left\{[491.4-(47.5+0.027\,8)]\times\frac{22.4}{1\,000}+10.47\times0.2\right\}\ m_N^3=12.04\ m_N^3$$

CO_2 的体积为：

$$73.58\times\frac{22.4}{1\,000}\ m_N^3/kg(重油)=1.648\ m_N^3/kg(重油)$$

所以干烟气中 CO_2 的体积分数为：

$$\frac{1.648}{12.04}\times100\%=13.69\%$$

[例 2-5]　已知某电厂烟气温度为 473 K，压力等于 96.93 kPa，湿烟气量 $q_V=10\,400\ m^3/min$，含水汽 6.25%（体积分数）。奥萨特仪分析结果是：$\varphi(CO_2)$ 为 10.7%，$\varphi(O_2)$ 为 8.2%，不含 CO。污染物排放的质量流量是 22.7 kg/min。

求：(1) 污染物排放的质量流量(以 t/d 表示)；

(2) 污染物在烟气中的浓度；

(3) 燃烧时的空气过剩系数；

(4) 校正至空气过剩系数 $\alpha = 1.4$ 时污染物在烟气中的浓度。

解：(1) 污染物排放的质量流量为：

$$22.7\ \frac{\text{kg}}{\text{min}} \times \frac{60\ \text{min}}{\text{h}} \times 24\ \frac{\text{h}}{\text{d}} \times \frac{1\ \text{t}}{1\ 000\ \text{kg}} = 32.7\ \text{t/d}$$

(2)测定条件下的干烟气量：

$$q_{V,\text{d}} = 10\ 400 \times (1 - 0.062\ 5)\ \text{m}^3/\text{min} = 9\ 750\ \text{m}^3/\text{min}$$

测定条件下在干烟气中污染物的浓度：

$$\rho = \frac{22.7 \times 10^6}{9\ 750}\ \text{mg/m}^3 = 2\ 328.2\ \text{mg/m}^3$$

修正为标准状况下的浓度：

$$\rho_{\text{N}} = \rho\left(\frac{p_{\text{N}}}{p}\right)\left(\frac{T}{T_{\text{N}}}\right) = 2\ 328.2 \times \frac{101.325}{96.93} \times \frac{473}{273}\ \text{mg/m}_{\text{N}}^3 = 4\ 217.0\ \text{mg/m}_{\text{N}}^3$$

(3) 空气过剩系数：

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi(\text{O}_{2\text{p}})}{0.264\varphi(\text{N}_{2\text{p}}) - \varphi(\text{O}_{2\text{p}})} = 1 + \frac{8.2}{0.264 \times 81.1 - 8.2} = 1.621$$

(4) 校正至空气过剩系数 $\alpha = 1.4$ 条件下的污染物浓度：

根据近似推算校正：

$$\rho_{\text{折}} = \rho_{\text{实}}\frac{\alpha_{\text{实}}}{1.4}$$

式中：$\rho_{\text{折}}$——空气过剩系数 1.4 时的污染物浓度；

$\rho_{\text{实}}$——实测的污染物浓度；

$\alpha_{\text{实}}$——实测的空气过剩系数。

所以：

$$\rho_{\text{折}} = \rho_{\text{实}}\frac{\alpha_{\text{实}}}{1.4} = 4\ 217.0 \times \frac{1.621}{1.4}\ \text{mg/m}_{\text{N}}^3 = 4\ 882.7\ \text{mg/m}_{\text{N}}^3$$

第四节　燃烧过程硫氧化物的形成

一、燃料中硫的氧化机理

1. 燃料中硫的氧化

煤受热后，在热解释放挥发分的同时，煤中有机硫与无机硫也挥发出来。松散结合的有机硫在低温(< 700 K)下分解，紧密结合的有机硫在较高温度

(800 K)下分解释出。遇到氧气时,它们全部氧化成 SO_2 和少量的 SO_3;在还原气氛下,挥发出的主要是 H_2S 和 COS,在燃烧过程中也会被氧化为 SO_2。焦炭中的硫,与 H_2 反应生成 H_2S,也可能与氧反应生成 SO_2。

无机硫的分解速率较慢,在还原气氛、温度 < 800 K,以及足够停留时间的条件下,无机硫将分解为 FeS、S_2 和 H_2S。生成的 FeS 在更高的温度下(≥1 700 K)和更长的时间才能分解,其分解产物为 Fe、S_2 和 COS 等,它们再氧化成 SO_2 或 SO_3,有一部分 FeS 残留在焦炭中。它与灰分中的其他成分形成低熔点共熔体,将导致结渣。

含硫燃料燃烧的特征是火焰呈浅蓝色,这种颜色是由于以下反应产生的:

$$O + SO \longrightarrow SO_2 + h\nu \qquad (2-14)$$

在所有情况下,它都作为一种重要的反应中间体出现。对 H_2S、COS 和 CS_2 的燃烧机理已有相当详细的描述,但很少知道煤炭燃烧过程中放出的其他一些含硫气体的燃烧机理。

2. H_2S 的氧化

萨克简(Sachzan)等人的研究认为,H_2S 的氧化过程分三个阶段。首先,大部分 H_2S 被消耗掉,其燃烧产物主要是 SO_2 和 H_2O。主要反应为:

$$O + H_2S \longrightarrow SO + H_2 \qquad (2-15)$$

$$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O \qquad (2-16)$$

还有某种程度的链分支反应:

$$O + H_2S \longrightarrow OH + SH \qquad (2-17)$$

在第二阶段,SO 浓度减少,OH 浓度达到其最大值,SO_2 达到其最终浓度。反应(2-17)较反应(2-14)所起的作用大。最后,当氢浓度达最大值时,水的浓度开始上升。其反应为:

$$H_2 + O \longrightarrow OH + H \qquad (2-18)$$

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \qquad (2-19)$$

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H \qquad (2-20)$$

3. CS_2 和 COS 的氧化

CS_2 是很易燃的,COS 则是 CS_2 火焰中的一种中间体。有人提出,CS_2 氧化的链起始反应为:

$$CS_2 + O_2 \longrightarrow CS + SOO \qquad (2-21)$$

由该反应产生 CS,使一系列链反应开始:

$$CS + O_2 \longrightarrow CO + SO \qquad (2-22)$$

$$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$$

$$O + CS_2 \longrightarrow CS + SO \qquad (2-23)$$

$$CS + O \longrightarrow CO + S \qquad (2-24)$$

$$O + CS_2 \longrightarrow COS + S \tag{2-25}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO + O \tag{2-26}$$

COS 火焰显示出两个区域，第一区中生成 CO 和 SO_2，在第二区中 CO 转化为 CO_2。链反应是由 COS 的光解诱发的：

$$COS + h\nu \longrightarrow CO + S \tag{2-27}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO + O$$

$$O + COS \longrightarrow CO + SO \tag{2-28}$$

$$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$$

与 CS_2 相比，COS 的可燃性较差。

4. 元素硫的氧化

所有硫化物的火焰中都曾发现元素硫，通常这种硫呈原子态或二聚硫 S_2。低温下纯硫蒸发时，这些蒸气分子是聚合的，其分子式为 S_8。对 373 K 左右的纯硫氧化的气相研究表明，此种氧化反应具有链反应特性。谢苗诺夫提出了下列链分支反应：

$$S_8 \longrightarrow S_7 + S \tag{2-29}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO + O$$

$$S_8 + O \longrightarrow SO + S + S_6 \tag{2-30}$$

反应生成物来自下列反应：

$$SO + O \longrightarrow SO_2^* \longrightarrow SO_2 + h\nu$$

$$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$$

$$SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3 + O \tag{2-31}$$

$$SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M \tag{2-32}$$

纯硫氧化的唯一特点在于生成的 SO_3 所占 SO_x 的百分比较通常情况高得多（约 20%）。

5. 有机硫化物的氧化

燃料中的有机硫可能以硫醇、硫化物或二硫化物的形式存在，它们燃烧的主要产物都是二氧化硫。

在贫燃料状态下硫醇氧化时，即使温度约为 573 K，其中的硫也会全部转化成 SO_2。当温度较低且在富燃料状态下，可以生成 SO_2 并可获得其他一些产物，如醛和甲醇。

二硫化物的氧化是按照与硫化物类似的反应路线进行的。初始步骤为：

$$RCH_2SSCH_2R + O_2 \longrightarrow RCH_2S—S—CHR + HO_2 \tag{2-33}$$

接着发生基的分解：

$$RCH_2S—S—CHR \longrightarrow RCH_2S + RCHS \tag{2-34}$$

然后再通过氢的取代生成硫醇：

$$RCH_2S + RH \longrightarrow RCH_2SH + R \tag{2-35}$$

硫醇的氧化反应为：

$$RSH + O_2 \longrightarrow RS + HO_2 \tag{2-36}$$

$$RS + O_2 \longrightarrow R + SO_2 \tag{2-37}$$

最后生成烃基和二氧化硫。

二、SO_2和SO_3之间的转化

低浓度的SO_3通过下述反应产生于燃烧过程中：

$$SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M$$

式中：M——第三体，起着吸收能量的作用。三体过程本来是相当缓慢的，然而在炽热的反应区因氧原子浓度达到最大值，这个过程会迅速进行。在高温下，SO_3可能会通过下列反应而被消耗：

$$SO_3 + O \longrightarrow SO_2 + O_2 \tag{2-38}$$

$$SO_3 + H \longrightarrow SO_2 + OH \tag{2-39}$$

$$SO_3 + M \longrightarrow SO_2 + O + M \tag{2-40}$$

最后一步是反应(2-32)的简单可逆反应，是一种热分解过程。

在炽热的反应区，原子态氧浓度很高，假定反应(2-32)和反应(2-38)支配整个反应的机理是合理的。应用基本的动力学概念，SO_3生成速率：

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = k_1[SO_2][O][M] - k_2[SO_3][O] \tag{2-41}$$

SO_3最大浓度可以令$\frac{d[SO_3]}{dt}=0$而求得，结果是：

$$[SO_3]_{max} = \frac{k_1[SO_2][M]}{k_2} \tag{2-42}$$

根据k_1、k_2和[M]的估值，可以求得$[SO_3]_{max}$的数值。估算结果表明，SO_3的最大值为SO_2浓度的0.1%～5%，基本上与测量值一致。

在富燃料的碳氢化合物火焰中，因为氧原子浓度低得多，SO_3去除反应主要是反应(2-39)，根据反应(2-32)和反应(2-39)，可以得到在富燃料条件下SO_3的最大浓度：

$$[SO_3]_{max} = \frac{k_1[SO_2][M][O]}{k_2[H]}$$

在这种情况下，[O]/[H]的比值控制着$[SO_3]_{max}$的数值。因为[O]/[H]的值是很小的。富燃料条件下SO_2向SO_3的转化就基本上被抑制了。这就是从防止腐蚀的观点考虑，希望炉膛中空气过剩系数降低的原因。当燃烧产物离开炽热的反应区后，温度迅速降低，同时各种原子的浓度也急剧减少，因而SO_3生成

和除去的步骤得以忽略。当温度降低时，一些 SO_3 可能通过反应(2－40)而发生热分解，但这个反应具有较高的活化能，所以当温度降低时，它的反应速率也就变得不重要了。因而，动力学预测在贫燃料时的碳氢化合物火焰区，SO_3 浓度超过平衡值；当气体冷却时，SO_3 浓度只略有降低。动力学预测表明 SO_3 最终浓度是 SO_2 浓度的 1/40～1/80，这与工业上的经验是一致的。

在有些燃烧设备中，烟气离开炉膛进入低温受热面，虽然烟气温度降低了，但 SO_3 的生成量将不断增加，这是受热面积和金属氧化物的催化作用的结果。这种催化作用也与温度有关。例如 Fe_2O_3 的催化作用在 590 ℃左右最大，V_2O_5 在 540 ℃左右时出现最大值，V_2O_5 的催化作用比 Fe_2O_3 的还强。SO_2 在 430～620 ℃条件下与 V_2O_5 接触，产生以下反应：

$$V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow V_2O_4 + SO_3$$

$$2SO_2 + O_2 + V_2O_4 \longrightarrow 2VOSO_4$$

$$2VOSO_4 \longrightarrow V_2O_5 + SO_3 + SO_2$$

据报道，在富含钒的燃料油燃烧烟气中，SO_3 的产生量高达 30%。其他氧化物如氧化硅、氧化铝、氧化钠等对 SO_2 的氧化均有一定的催化作用。受热面的燃料灰也能促进这种催化作用，因为燃料灰中含有多种金属氧化物。选择性催化还原法烟气脱硝过程也会导致 SO_2 向 SO_3 的转化，后续的污染控制设备必须考虑这一因素。

燃料燃烧后烟气中含有部分水蒸气，这些水分和生成的 SO_3 化合生成 H_2SO_4 蒸气。SO_3 向 H_2SO_4 转化的份额 x 定义为：

$$x = 100p_{H_2SO_4}/(p_{SO_3} + p_{H_2SO_4}) \quad (\%) \qquad (2-43)$$

转化率 x 与温度的关系很大。当温度低于 473 K 时，烟气中 SO_3 明显地转变成 H_2SO_4 蒸气，即转化率增加。而且温度越低，x 越大。当温度低至 383 K 时，几乎全部的 SO_3 都和水蒸气结合成硫酸蒸气(图 2－6)。硫酸蒸气的存在使烟气的露点(通常称酸露点)显著升高，例如，体积分数为 1×10^{-6} 的硫酸蒸气可使含水蒸气 11% 的烟气的露点由 48 ℃升高至 110 ℃。硫酸浓度越高，酸露点则越高(图 2－7)。烟气露点的升高极易引起管道和空气净化设施的腐蚀。

在特殊环境下，硫与无机组分的反应可以将硫固定在固相中。例如，加入氧化钙，可以有效地减少烟气中的 SO_2：

$$CaO(s) + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CaSO_4(s)$$

该反应的平衡常数：

$$K_p = 1.17\times10^{-14}e^{58\,840/T}$$

平衡时 SO_2 的摩尔分数：

$$y_{SO_2} = p^{-3/2}K_p^{-1}y_{O_2}^{-1/2}$$

因此，低温和稀薄燃烧有利于将 SO_2 转化为硫酸钙。

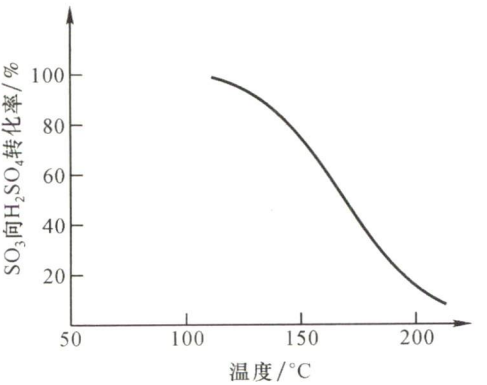


图 2-6　SO_2向 H_2SO_4的转化率与温度的关系

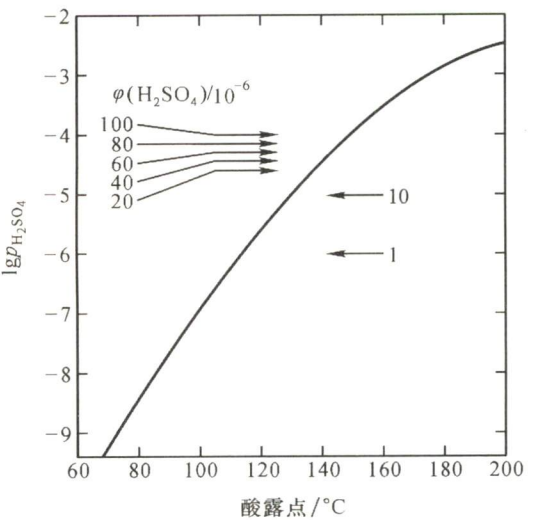


图 2-7　烟气的酸露点曲线(水蒸气含量 11%,101 325 Pa)

第五节　燃烧过程中颗粒污染物的形成

一、碳粒子的生成

燃烧过程中生成一些主要成分为碳的粒子,通常由气相反应生成积炭,由液态烃燃料高温分解产生的粒子都是结焦或煤胞。

1. 积炭的生成

火焰中形成的积炭至少含有1%(质量分数)的氢,近似地相当于一个经验分子式C_8H。电子显微镜观测表明,积炭由大量粗糙的球形粒子组成,很像项链上穿在一起的珍珠,其粒子直径在100～2 000 Å范围,随火焰形式变化而明显改变。扩散火焰总是比预混火焰产生的碳粒多。多数人认为,生成积炭的过程有三个阶段:第一阶段是最复杂的所谓核化过程,即发生气相脱氢反应并产生凝聚相固体碳,下一阶段就在这些核表面上发生一些非均质反应,最后阶段是一种较为缓慢的聚团或凝聚过程。表2－7给出的乙炔火焰中生碳反应过程是生成积炭的一个例子。

表2－7　乙炔火焰中生碳反应过程

乙炔	与C_2H和C_2H_3的基反应 →	聚乙炔 → 聚乙炔基
加入某种基 →	支链基	加入C_2H_2和聚乙炔成环作用 →
	聚环芳香烃	
→	部分活化的环烃,富氢燃料(第3组烃)	再加入聚乙炔 →
→	细小积炭粒子(已活化)由一些表面反应生成聚环芳香烃	加入细小积炭粒子,并发生聚乙炔过程,非活化的 →
→	大积炭粒子(非活化的,直径250 Å)	
→	聚团的大积炭粒子聚结,通过C_2H_2和聚乙炔的非均质分解,使碳的量缓慢增加	

是否出现积炭主要取决于核化步骤和氧化这些中间体的那些反应速率是否较快。燃料的分子结构是影响积炭的主导因素。通常碳氢比是控制积炭趋势的度量,有机化合物的不饱和度对生碳有一定影响,支链化合物比直链化合物释放碳的趋势要大。在扩散火焰中,碳的生成按下列顺序:

萘＞苯＞炔＞双烯＞单烯＞烷

或按更一般的次序:

芳香烃＞炔烃＞烯烃＞烷烃

在预混火焰中,从分子结构来看,这种发烟趋势是不同的,其发烟大小的顺序为:

萘＞苯＞醇＞烷＞烯＞醛＞炔

实践证明,如果让碳氢化合物燃料与足量的氧化合,能够防止积炭生成。另外,在所有火焰中,压力越低则积炭生成趋势越小。这种受压敏感性与核化过程

中的所有反应速率的下降是一致的。三氧化硫、气态氢、镍和碱土金属盐都能抑制碳的生成，在实用中，可在工业汽油中加入钡盐作为积炭的一种抑制剂。

2. 石油焦和煤胞的生成

在多数情况下，液态燃料的燃烧尾气不仅含有气相过程形成的积炭，而且也会含有由液态烃燃料本身生成的碳粒。燃料油雾滴在被充分氧化之前，与炽热壁面接触，会导致液相裂化，接着发生高温分解，最后出现结焦。由此产生的碳粒叫石油焦，是一种比积炭更硬的物质。多组分重残油的燃烧试验表明：燃料液滴燃烧的后期，将生成一种称为煤胞的焦粒，并且难以燃烧。早期的研究表明，这种焦粒的生成反应的顺序可能是：烷烃→烯烃→带支链芳香烃→凝聚环系→柏油→沥青→半圆体沥青→沥青焦→焦炭。煤胞外形为微小空心的球形粒子，其大小与油滴的直径成正比，一般为 10 ~ 300 μm。

二、燃煤烟尘的形成

固体燃料燃烧产生的颗粒物通常称为烟尘，它包括黑烟和飞灰两部分。黑烟主要是未燃尽的碳粒，飞灰则主要是燃料所含的不可燃矿物质微粒，是灰分的一部分。飞灰中含有 Hg、As、Se、Pb、Cu、Zn、Cl、Br、S，均属污染元素，有害健康。这些污染物的浓度在飞灰中富集了数百至数千倍。Hg、Se、Pb、Cu、Zn 在原煤中均属痕量元素。煤中痕量元素含量与成煤环境、时代和含硫量成正相关性。

1. 煤粉燃烧过程

为了解燃煤黑烟的产生，研究煤燃烧现象是必要的。煤中挥发物对能量的释放过程影响相当大，比起其他固体可燃成分来说，它们的燃烧速率快。决定煤燃烧过程性能的是残留下来的固体部分，即碳的表面燃烧速率决定煤的燃烧性能。试验已经证实，靠近碳表面的燃烧产物是 CO，它扩散离开表面，并与氧反应以生成 CO_2，然后二氧化碳在两个方向上——向着表面和离开表面扩散。当 CO_2 达到碳表面时，它就通过反应

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

还原成 CO。实际上到达碳表面的氧气很少，碳主要消耗在使 CO_2 还原成 CO 上面。在表面燃烧碳层中气体成分和温度的分布如图 2 - 8 所示。

如果燃烧条件非常理想，煤可以完全燃烧，即完全氧化为 CO_2 等气体，余下为灰分。如果燃烧不够理想，甚至很差，煤不但燃烧不好，而且在高温下发生热解作用。煤热解很易形成多环化合物，这样就会冒黑烟。虽然开展了许多研究，但我们对形成黑烟机制的认识并不十分完全。已经证明，当碳与氧的摩尔比接近于 1.0 时，最易形成黑烟。

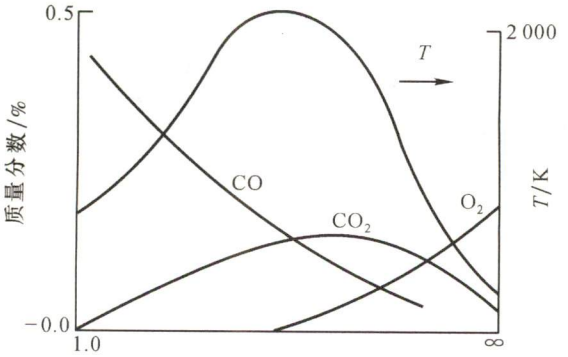


图 2-8　在表面燃烧碳层中，气体成分和温度的分布

$$C_mH_n + \alpha O_2 \longrightarrow 2\alpha CO + \frac{n}{2}H_2 + (m-2\alpha)C_s$$

式中：C_s——固态的碳粒子。

研究也发现，在预混火焰中，C/O 小于 1.0，并大约为 0.5 时最易形成黑烟。据测定，在黑烟中含有芘、蒽、苯并芘等。燃烧装置不同，燃烧条件不同，产生这些多环芳烃的数量有很大差异。以手烧炉最差，其次为下饲式加煤机，而以链条炉栅抛煤机燃烧效果为最佳。

在理想条件下，是否容易形成黑烟，与煤的种类和质量有很大关系。据研究，易于燃烧又较少出现黑烟的燃料顺序为：无烟煤→焦炭→褐煤→低挥发分烟煤→高挥发分烟煤。即烟煤最易形成黑烟。

另外，煤中还含有灰分。假定煤燃烧时保存下来一个多孔的灰分层，当然这种灰分可能对非均质碳的燃烧反应具有催化作用，然而它增加了气体扩散阻力。因为氧气向颗粒的扩散比氧气穿过灰分的扩散快得多，所以通常假设在灰层边界上氧气浓度和烟气中氧的浓度相同，在燃料表面，氧气（或二氧化碳）浓度接近于零，如图 2-9 所示。

基于以上燃烧模型导出的燃烧速率方程表明，碳粒子燃尽的时间与粒子的初始直径、粒子表面温度、氧气浓度等有关。因此，减少燃煤层气体中未燃尽碳粒的主要途径应当是改善燃料和空气的混合，保证足够高的燃烧温度，以及碳粒在高温区必要的停留时间。

2. 影响燃煤烟气中飞灰排放特征的因素

燃煤烟气中飞灰的浓度和粒度与煤质、燃烧方式、烟气流速、炉排和炉膛的热负荷、锅炉运行负荷以及锅炉结构等多种因素有关。表 2-8 给出了几种燃烧方式的烟尘占燃料中灰分的质量分数。

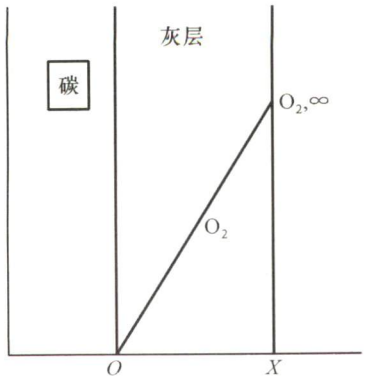


图 2－9　高灰分燃料扩散燃烧的灰层厚度

由表 2－8 可以看出，燃烧方式不同，排尘浓度可以相差几倍，甚至几十倍，以煤粉炉的烟尘量为最大。燃烧方式对烟尘粒径分布影响也很大，如表 2－9 所示，其中煤粉炉的烟尘颗粒最细。

表 2－8　几种燃烧方式的烟尘占燃料中灰分的质量分数

燃烧方式	占燃料中灰分的质量分数/%
手烧炉	15～20
链条炉	15～20
抛煤机炉(机械风动)	24～40
沸腾炉	40～60
煤粉炉	75～85

表 2－9　几种燃烧方式的烟尘颗粒大小分布

飞灰颗粒组成	手烧炉排/%	链条炉/%	抛煤机炉/%	煤粉炉/%	沸腾炉/%
<10 μm 的含量	5	7	11	25	4
<20 μm 的含量	8	15	23	49	10
<44 μm 的含量	30	25	42	79	20
<74 μm 的含量	40	38	56	92	26
<149 μm 的含量	49	57	73	98	74
>149 μm 的含量	51	43	27	2	26

煤质(灰分和水分含量以及颗粒大小)对排尘浓度也有较大影响。一般,灰分越高,含水量越少,则排尘浓度就越高。

自然引风锅炉的烟气流速较低,排尘浓度也较低。但自然引风只适用于小锅炉,对于较大锅炉,自然引风会造成炉膛内氧量不足,致使炉温降低,燃烧不完全,热损失较大。对于机械引风锅炉,需合理地控制风量,防止引风带尘的浓度过高。

炉排和炉膛的热负荷也将对排尘浓度产生影响。炉排热负荷是指每平方米炉排面积上每小时燃料燃烧所释放出来的热量。炉排热负荷增加,导致单位炉排面积上燃煤量增大,则流过炉排的气流速度也将成正比增加,灰分被气流夹带而飞逸的可能性就增大。炉膛热负荷是每立方米炉膛容积内每小时燃料燃烧所释放出的热量。炉膛必须保持足够的燃烧空间,以使燃烧过程逸出的可燃气体有充分的时间进行燃烧,提高锅炉的消烟效果。

燃煤锅炉排尘浓度还与锅炉运行负荷有关。锅炉运行负荷是指锅炉每小时蒸发量与该锅炉额定蒸发量的百分比;锅炉负荷越高,燃煤量越大,烟气量必然越大,排尘浓度就会越高。图 2-10 给出了三台往复炉和一台链条炉的排尘浓度与锅炉负荷的关系,显然排尘浓度随锅炉运行负荷的增加而增加。

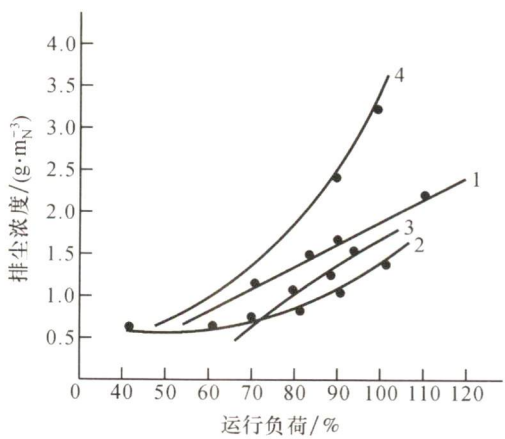


图 2-10　锅炉运行负荷对排尘浓度的影响

1,2,3. 往复炉;4. 链条炉

第六节　燃烧过程中其他污染物的形成

除前面讲到的污染物外,燃烧过程还产生氮氧化物、有机污染物、一氧化碳以及汞、砷等重金属和类金属。第九章将详细讨论燃烧过程中氮氧化物的形成,

这里仅对有机污染物、一氧化碳以及汞的形成作简要介绍。

一、有机污染物的形成

有机污染物，常常指未燃尽的碳氢化合物，是燃料燃烧不完全的结果。从生理学观点考虑，有些碳氢组分，例如烷烃，对人体健康的危害并不严重，它在低浓度下总是惰性的。其他碳氢化合物，例如多核有机化合物（POM），已经证明当积累到某一临界浓度之上后能够引起癌症。比较活泼的碳氢化合物可能是产生光化学烟雾的直接原因。

燃烧排出的碳氢化合物的相对浓度受燃料组成的影响很大，对于含有较大浓度烯烃和芳香烃的燃料，燃烧尾气含有较高浓度的易反应的碳氢化合物和POM。已经发现燃料中相对分子质量较高的碳氢化合物的浓度与排出 POM 水平之间的相关性。燃烧过程中碳氢化合物通过链式反应进行热分解，同时也会发生合成反应。在简单燃料的火焰后区形成复杂的碳氢化合物，其主要历程为：

（1）链烃分子氧化脱氢形成乙烯和乙炔。

（2）延长乙炔的链形成各种不饱和基。

（3）不饱和基进一步脱氢形成聚乙炔。

（4）不饱和基通过环化反应形成 C_6—C_2 型芳香族化合物。

（5）C_6—C_2 基逐步合成为多环有机物。

上述步骤与积炭的形成紧密相关。积炭是在未燃尽的碳氢化合物存在下形成的，但未燃尽的碳氢化合物未必导致积炭的形成。

碳氢组分氧化的机理被划分为两个区域：低温区（$T < 1\ 000$ K）和高温区（$T > 1\ 000$ K）。存在于燃烧尾气中的大部分碳氢组分是在低温条件下形成的。链式反应通过下述反应激发：

$$RH + O_2 \longrightarrow R + HO_2$$

式中：R——烃基。

高温氧化机理不同于低温时的情况，因为有几种中间组分（比如过氧化物、醛类和过酸类）的重要性降低了。

在氮的氧化物被认为是一种重要的大气污染物之前，曾经通过充分混合把许多燃烧系统排出的碳氢化合物的浓度降到非常低的水平，并且在低过量空气下亦获得很高的燃烧效率。在这些系统中较高的温度有利于氮氧化物（NO_x）形成，而 NO_x 的浓度加大会造成污染，故要改变空燃比，以降低燃烧温度，以减少 NO_x 的排放量，但增加了碳氢化合物的排放量，同时也降低了燃烧效率。要同时满足减少碳氢化合物和 NO_x 两者的排放量，只能通过仔细控制混合的形式、温度水平和在整个系统内的停留时间分布来实现。

二、一氧化碳的形成

一氧化碳(CO)是所有大气污染物中量最大、分布最广的一种,亦是燃烧过程中产生的主要污染物之一。因为它对健康有害甚至能致死,仔细监测和严格控制 CO 的排出一直被大部分工业部门所重视。当建筑物内的燃烧室和烟囱未做到严格密闭时,可能导致室内 CO 的浓度达危险水平。CO 的主要来源是汽车尾气。在北半球大气中 CO 的浓度是 0.14×10^{-6},而在南半球为 0.06×10^{-6}。CO 的全球排放量是 200×10^{6}t/a,但大气中 CO 浓度似乎保持不变。CO 由天然过程,例如通过土壤微生物,转变为 CO_2 和 CH_4。在含氢燃料的氧化中,CO 作为一种反应中间产物形成,其向 CO_2 转变几乎全部依赖下述基本反应:

$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$$

其中:

$$k_{+1} = 4.4T^{1.5}e^{372/T} \quad [m^3/(mol\cdot s)]$$

目前,可以肯定,最初存在于燃料中的所有 C 都将形成 CO。因此,所有控制 CO 排出的努力都集中在完全氧化 CO,而不是企图阻止它的形成。各种气体在预混的碳氢化合物火焰中的浓度分布示于图 2-11。从图中可以看出,作为中间产物的 CO,在甲烷将要燃尽时,其浓度达最大值。假如在火焰温度下有足够的氧存在并且停留时间足够长,CO 浓度可以达到非常低的水平,转变为 CO_2。对于反应混合物的绝热燃烧,火焰中 CO 的最大浓度一般都大于平衡浓度值。在尾气中监测到的 CO 浓度低于在火焰中的最大值,但仍高于尾气条件下的平衡浓度值。

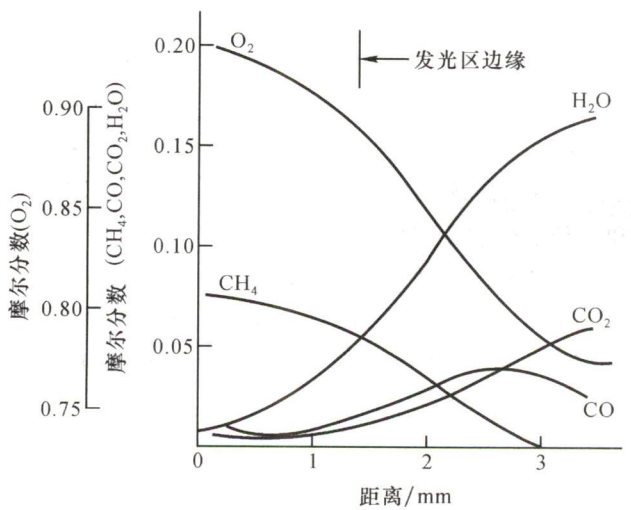


图 2-11　一维预混层流火焰中的浓度分布

CO 的形成和破坏过程都是由动力学控制的。在碳氢化合物燃烧机理中形成 CO 的最基本反应路线之一，可以表示为：

$$RH \rightarrow R \rightarrow RCHO \rightarrow RCO \rightarrow CO$$

式中：R——烃基。

主要的 CO 形成反应是由于 RCO 基的热分解。可以用一个准综合的模式描述 CO 的形成，即：$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$

CO 氧化为 CO_2 的速率较 CO 形成速率为慢。在碳氢火焰中，通常有相对较大的 OH 基浓度，CO 的氧化主要通过与 OH 基的反应。而 CO 通过以下反应：

$$CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + O$$

被氧化的过程，由于反应速率很慢，在许多情况下可以忽略。氧化 CO 的各种基本步骤是清楚的，但除像甲烷一样简单的燃料外，CO 形成的步骤并不十分清楚。

三、汞的形成与排放

近来燃煤过程中的汞排放受到广泛关注。汞的挥发性很强，对人体健康造成危害，如导致肾功能衰竭、损害神经系统等。进入水体的汞经甲基化后，易积累在鱼类和以食鱼动物为主的食物链中，然后进入人的消化系统。孕妇、胎儿、婴儿最易受到伤害。

一般来说煤中汞的赋存形态与其成因密切相关，黄铁矿是煤中最普遍的汞载体，汞也以硒化物形式存在，或者以有机汞的形式存在。在煤的燃烧过程中，汞的排放由在燃烧室内的挥发及其后续的氧化、在灰分表面的凝聚等因素控制。凝聚在颗粒表面的汞可在除尘设备中被部分捕集。在煤－空气燃烧体系，颗粒态汞的形成路径如图 2－12 所示。因为汞具有挥发性金属的性质，首先直接从煤炭颗粒挥发，继而参与气相反应，通过成核过程形成新的粒子，或者凝结在已存在的颗粒表面。因此，燃煤烟气中汞有三种形态：与颗粒物结合的汞（Hg_p）、单质汞（Hg^0）和二价的气态汞（Hg^{2+}）。

煤中汞的析出率与燃烧条件有关。当燃烧温度高于 900 ℃时，析出率大于 90%。相对而言，还原气氛下的析出率低于氧化气氛。对燃煤循环流化床锅炉的汞平衡计算结果表明，不加石灰石的工况下，烟气中汞排放为 0.17 mg/m_N^3；在添加石灰石的工况（Ca/S = 2.2）下，烟气中汞的浓度为 0.018 ~ 0.044 mg/m_N^3。当添加石灰石时，在飞灰和灰渣中的汞的比例明显增加。图 2－13 为煤燃烧过程中汞的流向示意图。燃煤飞灰和额外添加的吸附剂可以有效捕集烟气中的汞，排入除尘器内，因而减少了汞向大气的直接排放，而富集汞于飞灰中。在飞灰利用或长期贮存过程中，化学过程有可能使汞稳定，也有可能导致汞的释放。

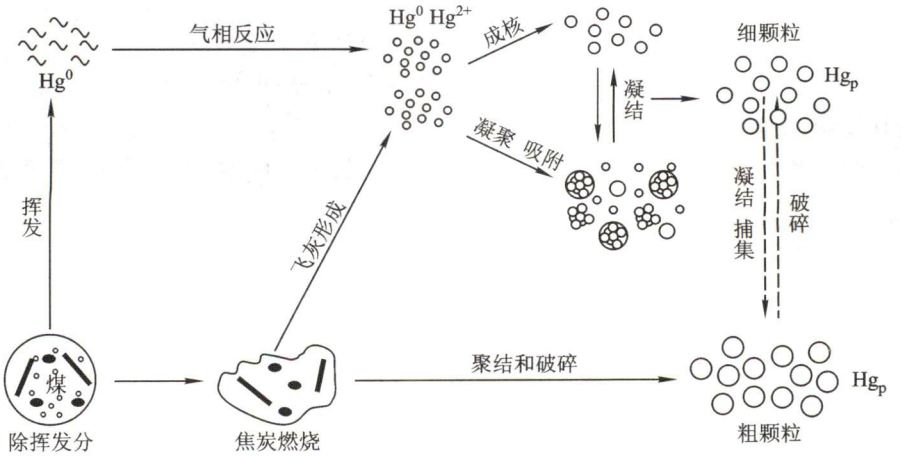


图 2－12　煤燃烧过程颗粒态汞的形成路径

有效控制燃煤过程的汞排放，是燃煤污染控制的新课题之一。研究煤燃烧过程影响汞等重金属流向的因素，对制定减少这些金属向环境排放的有效策略是十分必要的。

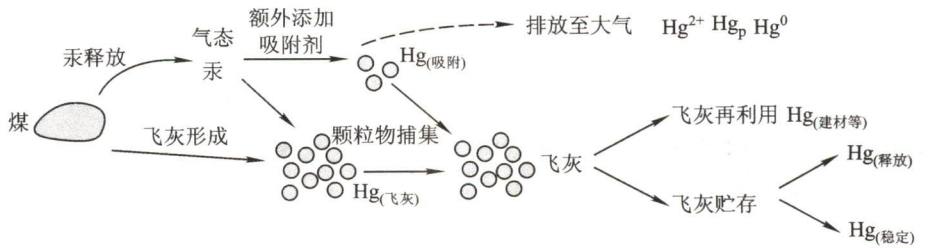


图 2－13　煤燃烧过程中汞的流向示意图

据调查，美国煤炭中平均汞含量范围为 0.06～0.33 mg/kg。1994—1995 年间，仅电站锅炉向大气排放的汞就达 51 t/年，占各行业汞排放量的 32.6%，排在第一位，成为美国最大的人为汞排放源。初步估算，2003 年中国人为源大气汞排放为 696 t，约占全球排放的 1/3，煤炭燃烧和有色金属冶炼是最主要的人为汞排放源，分别占 41% 和 40%。

习　题

2－1　已知重油成分分析结果（质量分数）如下：

C：85.5%；H：11.3%；O：2.0%；N：0.2%；S：1.0%

试计算：（1）燃油 1kg 所需的理论空气量和产生的理论烟气量；

（2）干烟气中 SO_2 的浓度和 CO_2 的最大浓度；

(3) 当空气的过剩量为10%时,所需的空气量及产生的烟气量。

2-2 普通煤的成分分析结果(质量分数)如下:

C:65.7%;灰分:18.1%;S:1.7%; H:3.2;水分:9.0%;O:2.3%;含N量不计

(1) 计算燃煤1 kg所需要的理论空气量和SO_2在烟气中的浓度(以10^{-6}计);

(2) 假定烟尘的排放因子为80%,计算烟气中灰分的浓度(以mg/m^3表示);

(3) 假定用流化床燃烧技术加石灰石脱硫。石灰石中含Ca 35%。当Ca/S为1.7(摩尔比)时,计算燃煤1 t需加石灰石的量。

2-3 煤的成分分析结果(质量分数)如下:

S:0.6%;H:3.7%;C:79.5%;N:0.9%;O:4.7%;灰分10.6%

在空气过剩20%条件下完全燃烧。计算烟气中SO_2的浓度。

2-4 某锅炉燃用煤气的成分分析结果(质量分数)如下:

H_2S:0.2%;CO_2:5%;O_2:0.2%;CO:28.5%;

H_2:13.0%;CH_4:0.7%;N_2:52.4%

空气含湿量为12 g/m_N^3,$\alpha=1.2$,试求实际需要空气量和燃烧时产生的实际烟气量。

2-5 干烟道气的组成(体积分数)为CO_2:11%;O_2:8%;CO:2%;SO_2:120$\times10^{-6}$;颗粒物30.0 g/m^3(在测定状态下),烟道气流量在700 mmHg① 和443 K条件下为5 663.37 m^3/min,水汽含量8%(体积分数)。

试计算:

(1) 过剩空气量(%);

(2) SO_2的排放浓度($\mu g/m^3$);

(3) 在标准状况(101 325 Pa和273 K)下,干烟道气的体积;

(4) 在标准状况下颗粒物的浓度。

2-6 煤炭的成分分析结果(质量分数)如下:

H:5.0%;C:75.8%;N:1.5%;S:1.6%;O:7.4%;灰分:8.7%

燃烧条件为空气过量20%,空气的湿度为0.011 6 mol(H_2O)/mol(干空气),并假定完全燃烧,试计算烟气的组成。

2-7 运用图2-7和习题2-6的计算结果,估算燃煤烟气的酸露点。

2-8 燃料油的成分组成(质量分数)为:C:86%; H:14%。在干空气下

① 1 mmHg = 133.322 4Pa。

燃烧，烟气分析结果（基于干烟气）为：O_2：1.5%；CO：600×10^{-6}。试计算燃烧过程的空气过剩系数。

2-9　我国原煤中的平均汞含量约为0.19 mg/kg。已知2003年我国燃煤电厂总共消耗7.7×10^8 t原煤，燃煤电厂安装ESP的比例为93%，同时安装ESP和烟气脱硫设备（FGD）的比例为3%。假设汞在煤燃烧过程中全部释放至烟气，ESP的脱汞效率为31%，ESP+FGD的脱汞效率为74%。请估算：

（1）2003年我国燃煤电厂的汞排放量是多少？

（2）ESP和ESP+FGD对我国燃煤电厂汞排放的削减量分别是多少？

第三章
大气污染气象学

从污染源排放到大气中污染物的传输和扩散过程，与污染源本身特性、气象条件、地面特征和周围地区建筑物分布等因素皆有密切关系。特别是与气象条件的关系更为密切，随着风向、风速、大气湍流运动、气温垂直分布及大气稳定度等气象因素的变化，污染物在大气中的扩散稀释情况千差万别，所造成的污染程度有很大不同。因此，为了有效地控制大气污染，除应采取各种综合防治措施外，还应充分利用大气对污染物的扩散和稀释能力。本章主要对大气污染气象学的基本知识作一扼要介绍，下一章（第四章）再对污染物在大气中的扩散规律及浓度估算模式作进一步介绍。

第一节　大气圈结构及气象要素

一、大气圈垂直结构

地球表面环绕着一层很厚的气体，称为环境大气或地球大气，简称大气。大气是自然环境的重要组成部分，是人类及生物赖以生存的必不可少的物质。

自然地理学将受地心引力而随地球旋转的大气层称为大气圈。大气圈与宇宙空间之间很难确切划分，在大气物理学和污染气象学研究中，常把大气圈的上界定为 1 200 ~ 1 400 km。在 1 400 km 以外，气体非常稀薄，就是宇宙空间了。

大气圈的垂直结构是指气象要素的垂直分布情况，如气温、气压、大气密度和大气成分的垂直分布等。这里主要对气温的垂直分布情况作一简介。根据气温在垂直于下垫面（即地球表面情况）方向上的分布，可将大气圈分为五层：对流层、平流层、中间层、暖层和散逸层（图 3 - 1）。

（1）对流层：对流层是大气圈最低的一层。由于对流程度在热带要比寒带强烈，故自下垫面算起的对流层的厚度随纬度增加而降低；赤道处约 16 ~ 17 km，中纬度地区约 10 ~ 12 km，两极附近只有 8 ~ 9 km。对流层的主要特征是：① 对流层虽然较薄，但却集中了整个大气质量的 3/4 和几乎全部水蒸气，主

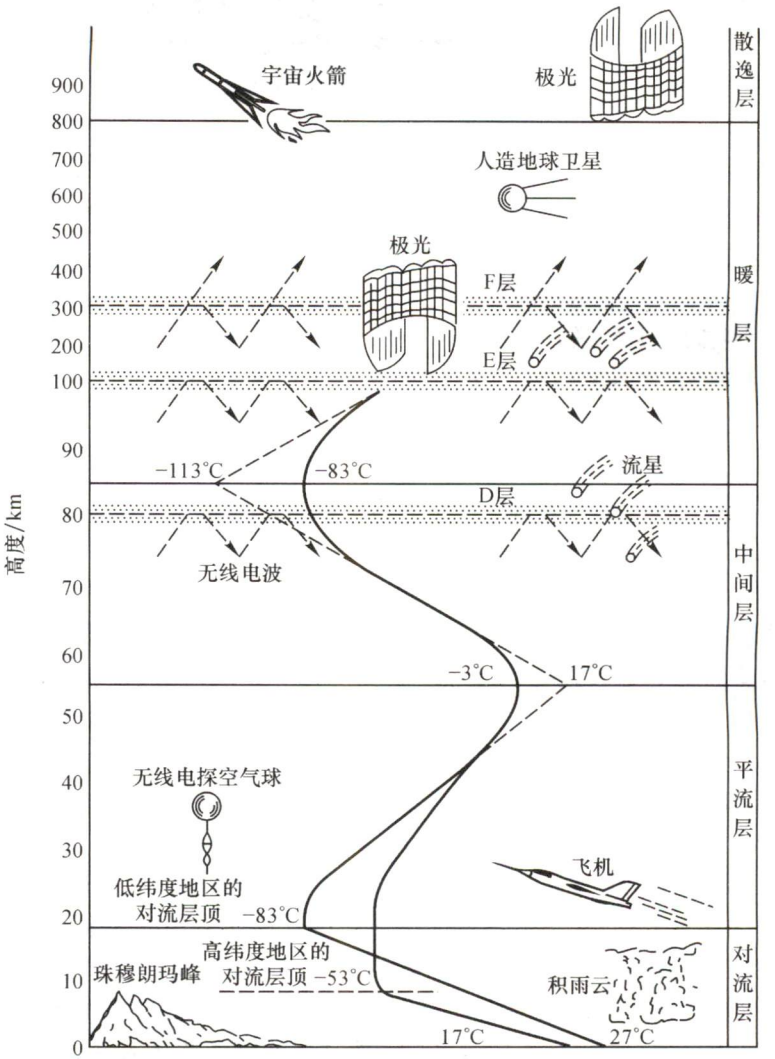


图 3－1　大气垂直方向的分层

要的大气现象都发生在这一层中，它是天气变化最复杂、对人类活动影响最大的一层；② 大气温度随高度增加而降低，每升高 100 m 平均降温约 0.65℃；③ 空气具有强烈的对流运动，主要是由于下垫面受热不均及其本身特性不同造成的。④ 温度和湿度的水平分布不均匀，在热带海洋上空，空气比较温暖潮湿，在高纬度内陆上空，空气比较寒冷干燥，因此也经常发生大规模空气的水平运动。

对流层的下层，厚度约为 1 ~ 2 km，其中气流受地面阻滞和摩擦的影响很

大,称为大气边界层(或摩擦层)。其中从地面到 50 ~ 100 m 左右的一层又称近地层。在近地层中,垂直方向上热量和动量的交换甚微,所以上下气温之差很大,可达 1 ~ 2℃。在近地层以上,气流受地面摩擦的影响越来越小。在大气边界层以上的气流,几乎不受地面摩擦的影响,所以称为自由大气。

在大气边界层中,由于受地面冷热变化的直接影响,所以气温的日变化很明显,特别是近地层,昼夜可相差十几乃至几十摄氏度。由于气流运动受地面摩擦的影响,故风速随高度的增高而增大。在这一层中,大气上下有规则的对流和无规则的湍流运动都比较盛行,加上水汽充足,直接影响着大气污染物的传输、扩散和转化。

(2) 平流层:从对流层顶到 50 ~ 55 km 高度的一层称为平流层。从对流层顶到 25 ~ 35 km 左右的一层,气温几乎不随高度变化,为 - 55℃左右,故称为同温层。从这以上到平流层顶,气温随高度增高而增高,至平流层顶达 - 3℃左右,亦称逆温层。平流层集中了大气中大部分臭氧(O_3),并在 20 ~ 25 km 高度上达到最大值,形成臭氧层。臭氧层能强烈吸收波长为 200 ~ 300 nm 的太阳紫外线,保护了地球上的生命免受紫外线伤害。

在平流层中,几乎没有大气对流运动,大气垂直混合微弱,极少出现雨雪天气,所以进入平流层中的大气污染物的停留时间很长。特别是进入平流层的氟氯烃(CFCs)等大气污染物,能与臭氧发生光化学反应,致使臭氧层的臭氧逐渐减少。

(3) 中间层:从平流层顶到 85 km 高度的一层称为中间层。这一层的特点是,气温随高度升高而迅速降低,其顶部气温可达 - 83℃以下。因此大气的对流运动强烈,垂直混合明显。

(4) 暖层:从中间层顶到 800 km 高度为暖层。其特点是,在强烈的太阳紫外线和宇宙射线作用下,再度出现气温随高度升高而增高的现象。暖层气体分子被高度电离,存在着大量的离子和电子,故又称为电离层。

(5) 散逸层:暖层以上的大气层统称为散逸层。它是大气的外层,气温很高,空气极为稀薄,空气粒子的运动速度很高,可以摆脱地球引力而散逸到太空中。

大气压力的垂直分布,总是随着高度的升高而降低,并可用气体静力学方程来描述。大气密度随高度的变化几乎和压力的变化规律相同。大气成分的垂直分布,主要取决于分子扩散和湍流扩散的强弱。在 80 ~ 85 km 以下的大气层中,以湍流扩散为主,大气的主要成分氮和氧的组成比例几乎不变,称作均质大气层(简称均质层)。在均质层以上的大气层中,以分子扩散为主,气体组成随高度变化很大,称为非均质层。这层中较轻的气体成分有明显增加。

二、主要气象要素

表示大气状态的物理量和物理现象，称为气象要素。气象要素主要有：气温、气压、气湿、风向、风速、云况、能见度等。这些气象要素，都是从观测直接获得的。下面对几个主要气象要素作一简介。

1. 气温

气象上讲的地面气温一般是指距地面 1.5 m 高处的百叶箱中观测到的空气温度。表示气温的单位一般用摄氏温度(℃)，或用热力学温度(K)。

2. 气压

气压是指大气的压力。气压单位用帕(Pa)，1 Pa = 1 N/m^2。气象上常采用百帕(hPa)作单位，1 hPa = 100 Pa。国际上规定：温度 0℃、纬度 45℃的海平面上的气压为一个标准大气压，即

$$1\text{ 个标准大气压 } p_0 = 101\ 325\ \text{Pa} = 1\ 013.25\ \text{hPa}$$

3. 气湿

空气的湿度简称气湿，表示空气中水汽含量的多少。气湿常用的表示方法有绝对湿度、水汽压、饱和水汽压、相对湿度、含湿量、水汽体积分数及露点等。

(1) 绝对湿度：在 1 m^3 湿空气中含有的水汽质量(kg)，称为湿空气的绝对湿度。由理想气体状态方程可得到：

$$\rho_w = \frac{p_w}{R_w T} \tag{3-1}$$

式中：ρ_w——空气的绝对湿度，kg/m^3(湿空气)；

p_w——水汽分压，Pa；

R_w——水汽的气体常数，$R_w = 461.5\ J/(kg \cdot K)$；

T——空气温度，K。

(2) 相对湿度：空气的绝对湿度 ρ_w 占同温度下饱和空气的绝对湿度 ρ_v 之百分比，称为空气的相对湿度。由式(3-1)可知，它等于空气的水汽分压占同温度下饱和空气的水汽分压 p_v 之百分比，即：

$$\phi = \frac{\rho_w}{\rho_v} \times 100 = \frac{p_w}{p_v} \times 100 \tag{3-2}$$

式中：ϕ——空气的相对湿度，%；

ρ_v——饱和绝对湿度，kg/m^3(饱和空气)；

p_v——饱和空气的水汽分压，Pa。

(3) 含湿量：湿空气中 1 kg 干空气所包含的水汽质量(kg)称为空气的含湿量，气象中也称为比湿，其定义式为：

$$d = \frac{\rho_w}{\rho_d} \tag{3-3}$$

式中：d——空气的含湿量，kg(水汽)/kg(干空气)；

ρ_d——干空气的密度，kg/m^3。

由理想气体状态方程及式(3-1)、式(3-2)和式(3-3)，可将含湿量表示成：

$$d = \frac{R_d p_w}{R_w p_d} = \frac{R_d}{R_w} \cdot \frac{p_w}{p - p_w} = \frac{R_d}{R_w} \cdot \frac{\phi p_v}{p - \phi p_v} \tag{3-4}$$

式中：p——湿空气的总压力，Pa；

p_d——干空气分压，Pa，因而有 $p = p_d + p_w$。

干空气的气体常数 $R_d = 287.1$ J/(kg · K)，则 $R_d/R_w = 287.1/461.5 = 0.622$，代入式(3-4)得：

$$d = 0.622 \frac{p_w}{p_d} = 0.622 \frac{p_w}{p - p_w} = 0.622 \frac{\phi p_v}{p - \phi p_v} \tag{3-5}$$

在工程中常将湿空气的含湿量定义为1标准立方米(1 m_N^3)干空气所包含的水汽质量(kg)，其单位是kg(水汽)/m_N^3(干空气)，并用 d_0 表示，则得：

$$d_0 = d\rho_{Nd} \tag{3-6}$$

式中：ρ_{Nd}——标准状况(273.15 K，101 325 Pa)下干空气的密度，kg/m_N^3。

考虑到 $R_d/R_w = 0.804/\rho_{Nd}$，则得：

$$d_0 = 0.804 \frac{p_w}{p_d} = 0.804 \frac{p_w}{p - p_w} = 0.804 \frac{\phi p_v}{p - \phi p_v} \tag{3-7}$$

(4)水汽体积分数：对于理想气体来说，混合气体中某一气体的体积分数等于其摩尔分数，所以水汽的体积分数可表示成：

$$\varphi_w = \frac{p_w}{p} = \frac{\phi p_v}{p} = \frac{d_0}{0.804 + d_0} = \frac{d\rho_{Nd}}{0.804 + d\rho_{Nd}} \tag{3-8}$$

[例3-1]　已知大气压力 $p = 101\ 325$ Pa，气温 $t = 28$℃，空气相对湿度 $\phi = 70\%$，确定空气的含湿量、水汽体积分数。

解：由附录一查得，$t = 28$℃时饱和水汽压力 $p_v = 3\ 746.5$ Pa，由式(3-5)求得空气含湿量：

$$d = 0.622 \frac{0.7 \times 3\ 746.5}{101\ 325 - 0.7 \times 3\ 746.5}\ \text{kg/kg(干空气)} = 0.016\ 5\ \text{kg/kg(干空气)}$$

由式(3-7)得：

$$d_0 = 0.804 \frac{0.7 \times 3\ 746.5}{101\ 325 - 0.7 \times 3\ 746.5}\ \text{kg/m}_N^3\text{(干空气)} = 0.021\ 4\ \text{kg/m}_N^3\text{(干空气)}$$

由式(3-8)得水汽体积分数：

$$\varphi_w = \frac{0.7 \times 3\,746.5}{101\,325} = 0.025\,9 = 2.59\%$$

或

$$\varphi_w = \frac{0.021\,4}{0.804 + 0.021\,4} = 0.025\,9 = 2.59\%$$

（5）露点：在一定气压下空气达到饱和状态时的温度，称为空气的露点。如例 3－1 中，若空气相对湿度 $\phi = 100\%$，即 $p_w = p_v = 3\,746.5$ Pa，则此时空气的露点即为 28℃。

4. 风向和风速

气象上把水平方向的空气运动称为风，垂直方向的空气运动则称为升降气流。风是一个矢量，具有大小和方向。风向是指风的来向。例如，风从东方来称东风；风往北吹称南风。风向可用 8 个方位或 16 个方位表示。也可用角度表示，如图 3－2 所示。

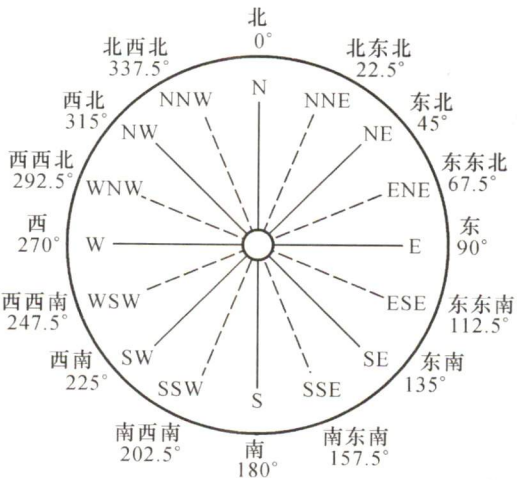


图 3－2　风向的 16 个方位

风速是指单位时间内空气在水平方向运动的距离，单位用 m/s 或 km/h 表示。通常气象台站所测定的风向、风速，都是指一定时间（如 2 min 或 10 min）的平均值。有时也需要测定瞬时风向、风速。根据自然现象将风力分为 13 个等级（0～12 级），若用 F 表示风力等级，则风速 u（单位：km/h）为：

$$u \approx 3.02\sqrt{F^3} \tag{3-9}$$

5. 云况

云是飘浮在空中的水汽凝结物。这些水汽凝结物是由大量小水滴或小冰晶或两者的混合物构成的。云的生成与否、形成特征、量的多少、分布及演变，不仅反映了当时大气的运动状态，而且预示着天气演变的趋势。云对太阳辐射和地面辐射起反射作用，反射的强弱视云的厚度而定。白天，云的存在阻挡太阳向地

面辐射，所以阴天地面得到的太阳辐射减少。夜间云层的存在，特别是有浓厚的低云时，使地面向上的长波辐射反射回地面，因此地面不容易冷却。云层存在的效果是使气温随高度的变化程度减小。

从大气污染物扩散的观点来看，主要关心的是云高和云量。

（1）云高：云高是指云底距地面的高度，根据云底高度可将云分为：高云——云底高度一般在 5 000 m 以上，它是由冰晶组成的，云体呈白色，有蚕丝般光泽，薄而透明；中云——云底高度一般在 2 500 ~ 5 000 m 之间，由过冷的微小水滴和冰晶构成，颜色为白色或灰白色，没有光泽，云体稠密；低云——云底高度一般在 2 500 m 以下，不稳定气层中的低云常分散为孤立的大云块，稳定气层中的低云云层低而黑，结构稀松。

（2）云量：云量是指云遮蔽天空的成数。我国将天空分为十份，云遮蔽了几份，云量就是几。例如碧空无云，云量为零；阴天云量为十。国外常将天空分为八等份，云遮蔽几份，云量就是几。两者间的换算关系为：

国外八等份云量 ×1.25 = 我国十等份云量

总云量：指所有云遮蔽天空的成数，不论云的层次和高度。

低云量：指低云遮蔽天空的成数。

云量记录：一般总云量和低云量以分数的形式记入观测记录。总云量作分子，低云量作分母，如 10/7、5/5、7/2 等。任何情况下，低云量不得大于总云量。

6. 能见度

能见度是指视力正常的人在当时的天气条件下，能够从天空背景中看到或辨认出的目标物（黑色、大小适度）的最大水平距离，单位用 m 或 km。能见度表示大气清洁、透明的程度。能见度的观测值通常分为 10 级，如表 3 - 1 所示。

表 3 - 1　能见度级数与白日视程

能见度/级	白日视程/m
0	< 50
1	50 ~ 200
2	200 ~ 500
3	500 ~ 1 000
4	1 000 ~ 2 000
5	2 000 ~ 4 000
6	4 000 ~ 10 000
7	10 000 ~ 20 000
8	20 000 ~ 50 000
9	> 50 000

第二节　大气的热力过程

一、太阳、大气和地面的热交换

太阳是地球和大气的主要热源，低层大气的增热与冷却，是太阳、大气和地面之间进行热量交换的结果。

太阳是一个炽热的球形体，表面温度约为 6 000 K，不断地以电磁波方式向外辐射能量。太阳是以紫外线（<0.4 μm）、可见光（0.4 ~ 0.76 μm）和红外线（>0.76 μm）的形式向外辐射能量，波长在 0.15 ~ 4 μm 之间的辐射能占太阳总辐射能的 99% 左右，辐射最强波长在 0.475 μm 附近。

大气本身直接吸收太阳短波辐射的能力很弱，而地球表面上分布的陆地、海洋、植被等直接吸收太阳辐射的能力很强，因此太阳辐射到地球上的能量的大部分穿过大气而被地面直接吸收。地面和大气吸收了太阳辐射，同时按其自身温度向外辐射能量。由于地面和大气温度低，因而其辐射是低温长波辐射，波长主要集中在 3 ~ 120 μm 之间。大气中的水汽、二氧化碳吸收长波辐射的能力很强，大气中的水滴、臭氧和颗粒物也能选择吸收一定波长的长波辐射。据统计，约有 75% ~ 95% 的地面长波辐射被大气所吸收，而且几乎在近地面 40 ~ 50 m 厚的气层中就被全部吸收了。低层大气吸收了地面辐射后，又以辐射的方式传给上部气层，地面的热量就这样以长波辐射的方式一层一层地向上传递，致使大气自下而上增热。

综上所述可以认为，太阳、大气、地面之间的热量交换过程，首先是太阳短波辐射加热了地球表面，然后是地面长波辐射加热了大气。因此，近地层大气温度随地表温度的升高而增高（自下而上地被加热）；随地表温度的降低而降低（自下而上地被冷却）；地表温度的周期性变化引起低层大气温度随之发生周期性的变化。

大气辐射的方向既可以向上，也可以向下。大气向下辐射可使地面长波辐射的热损失减少，有利于地面温度的保持，大气的这种作用称为大气的保温效应。大气中的水汽和水汽凝结物（云），释放长波辐射的能力较强，它们的存在增强了大气向下的辐射，在有云（特别是浓密的低云）存在时，可以减少夜间地面向外部空间的辐射损失。因此，一般在有云的夜间和清晨的气温，要比晴天的夜间和清晨的气温高一些。

此外，应当指出，虽然长波辐射是地面与大气之间热交换的重要方式，但不是唯一方式。地面与大气之间、空气团与空气团之间还存在着温差热传导方式，气流的上下运动或不规则运动所形成的对流或湍流换热方式，以及由于水蒸发（或冰升华）后，不是在原处凝结（或凝华）等实现的潜热交换方式。但是，这些

热交换方式，只有在空气密度大、温度梯度大的低层大气中才较为明显。

二、气温的垂直变化

1. 大气的绝热过程与泊松方程

大气的升降运动总是伴有不同形式的能量交换。如果大气中某一空气块作垂直运动时与周围空气不发生热量交换，则将这样的状态变化过程称为大气的绝热过程。在实际大气中，当一干空气块作绝热上升时，将因周围气压的减小而膨胀，消耗一部分内能而对外作膨胀功，导致气块内能减少和温度降低；反之，当干空气块作绝热下降时，则因周围气压的增大而被压缩，外压力对气块作压缩功，转换为它的内能，气块温度升高。空气块在升降过程中因膨胀或被压缩引起的温度变化，要比它与外界进行热交换引起的温度变化大得多，所以一般可以将没有水相变化的空气块的垂直运动近似地看作绝热过程。

根据热力学第一定律和理想气体状态方程，可以推导出描述大气热力过程的微分方程：

$$\mathrm{d}Q = c_p \mathrm{d}T - RT\frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{3-10}$$

式中：Q——加入体系的热量，J/kg；

c_p——干空气的定压比热容，$c_p = 1\ 005\ \mathrm{J/(kg \cdot K)}$；

R——干空气的气体常数；

T——气块温度，K；

p——气块压力，hPa。

对于大气的绝热过程，$\mathrm{d}Q = 0$，式(3-10)变为：

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{R}{c_p} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{3-11}$$

将式(3-11)从气块升降前的状态(T_0，p_0)积分到气块升降后的状态(T，p)，则得到：

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{R/c_p} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{0.288} \tag{3-12}$$

上式称为泊松(Poisson)方程，它描述了气块在绝热升降过程中，气块的初态(T_0，p_0)与终态(T，p)之间的关系，说明气块在绝热升降过程中气温的变化完全是由气压变化引起的。

2. 干绝热直减率

干空气块(包括未饱和的湿空气块)绝热上升或下降单位高度(通常取100 m)时，温度降低或升高的数值，称为干空气温度绝热垂直递减率，简称干绝

热直减率，以 γ_d 表示，其定义式为：

$$\gamma_d = -\left(\frac{dT_i}{dZ}\right)_d \tag{3-13}$$

式中：下标 i——空气块；

下标 d——干空气。

利用式(3-11)和式(3-13)，及气压随高度变化的气体静力学方程等关系式，可以得出：

$$\gamma_d = -\left(\frac{dT_i}{dZ}\right) \approx \frac{g}{c_p} \tag{3-14}$$

式中：重力加速度 $g = 9.81\ m/s^2$；

干空气的定压比热容 $c_p = 1\ 005\ J/(kg \cdot K)$；

$\gamma_d \approx 0.98\ K/(100\ m)$。通常取 $\gamma_d \approx 1\ K/(100\ m)$，它表示干空气块(或未饱和的湿空气块)每升高(或下降)100 m 时，温度降低(或升高)约 1 K。

3. 位温

一干空气块绝热升降到标准大气压(1 013.25 hPa)处所具有的温度称为它的位温，以 θ 表示。由式(3-12)得：

$$\theta = T_0\left(\frac{1\ 013.25}{p_0}\right)^{R/c_p} = T_0\left(\frac{1\ 013.25}{p_0}\right)^{0.288} \tag{3-15}$$

式中：T_0、p_0——气块最初的温度和压力。

对式(3-15)两端取对数后微分，代入绝热方程(3-11)可得到 $d\theta/\theta = 0$，则 $d\theta = 0$，θ = 常数。这表明干空气块作绝热升降运动时，虽然其温度 T_i 是变化的，但其位温 θ 却是不变的。所以 θ 比 T_i 更能代表气块的热力学状态。

4. 气温的垂直分布

气温随高度的变化可以用气温垂直递减率 $\gamma = -\partial T/\partial Z$ 来表示，简称气温直减率。它系指单位高度(通常取 100 m)气温的变化值。若气温随高度增加是递减的，γ 为正值；反之，γ 为负值。

气温沿垂直高度的分布，可用坐标图上的曲线表示，如图 3-3 所示。这种曲线称为气温沿高度分布曲线或温度层结曲线，简称温度层结。

大气中的温度层结有四种类型：① 气温随高度增加而递减，且 $\gamma > \gamma_d$，称为正常分布层结或递减层结；② 气温直减率接近于 1 K/(100 m)，即 $\gamma = \gamma_d$，称为中性层结；③ 气温不随高度变化，即 $\gamma = 0$，称为等温层结；④ 气温随高度增加而增加，即 $\gamma < 0$，称为气温逆转，简称逆温。

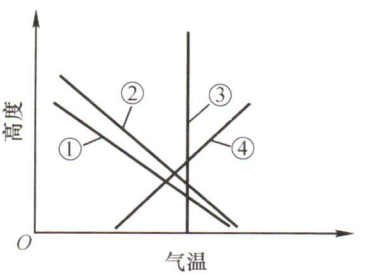


图 3-3　温度层结曲线

三、大气稳定度

1. 大气稳定度的概念

污染物在大气中的扩散与大气稳定度有密切关系。大气稳定度是指在垂直方向上大气稳定的程度，即是否易于发生对流。对于大气稳定度可以作这样的理解。如果一空气块受到外力的作用，产生了上升或下降运动，当外力去除后，可能发生三种情况：① 气块减速并有返回原来高度的趋势，则称这种大气是稳定的；② 气块加速上升或下降，称这种大气是不稳定的；③ 气块被外力推到某一高度后，既不加速也不减速，保持不动，称这种大气是中性的。

2. 大气稳定度的判别

判别大气是否稳定，可用气块法来说明。假设一气块的状态参数为 T_i、p_i和 ρ_i，周围大气状态参数为 T、p 和 ρ，则单位体积气块所受四周大气的浮力为 ρg，本身重力为 $\rho_i g$，在此二力作用下产生的向上加速度为：

$$a = \frac{g(\rho - \rho_i)}{\rho_i} \tag{3-16}$$

利用准静力条件 $p_i = p$ 和理想气体状态方程，则有：

$$a = \frac{g(T_i - T)}{T} \tag{3-17}$$

若气块运动过程中满足绝热条件，则气块运动 Δz 高度时，其温度 $T_i = T_{i0} - \gamma_d \cdot \Delta z$；而同样高度的周围空气温度 $T = T_0 - \gamma \cdot \Delta z$。假设起始温度相同，即 $T_0 = T_{i0}$，则有：

$$a = g\frac{\gamma - \gamma_d}{\gamma}\Delta z \tag{3-18}$$

从式(3-18)可见，$(\gamma - \gamma_d)$的符号决定了气块加速度 a 与其位移 Δz 的方向是否一致，也就决定了大气是否稳定。若 $\Delta z > 0$，则有三种情况：

(1) $\gamma > \gamma_d$时，$a > 0$，气块的加速度与其位移方向相同，气块作加速运动，大气不稳定；

(2) $\gamma < \gamma_d$时，$a < 0$，气块的加速度与其位移方向相反，气块作减速运动，大气稳定；

(3) $\gamma = \gamma_d$时，$a = 0$，大气是中性的。

还可参考图 3-4 来进一步说明大气稳定度。在图 3-4(a)中，$\gamma > \gamma_d$，气块上升(或下降)后，气块温度 T_i将高于(或低于)周围大气温度 T，气块密度 ρ_i小于(或大于)大气密度 ρ，因而气块继续上升(或下降)，所以是不稳定的。反之，在图 3-4(b)中，$\gamma < \gamma_d$，气块上升(或下降)后，它的温度低于(或高于)周围大气，则气块的升降运动受到阻碍，所以大气是稳定的。

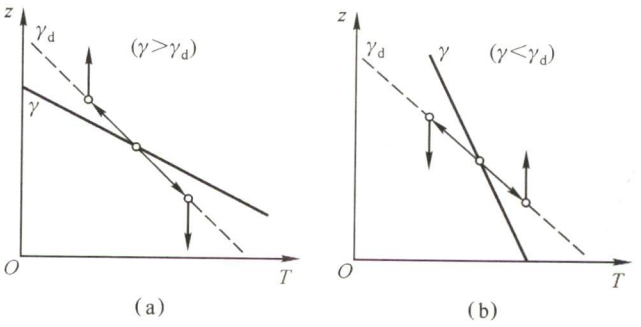


图 3－4　气块在不同层结中的稳定性

大气稳定度还可用位温梯度进行判别。对式(3－15)两边取对数,再对高度 z 求偏微分,可以得到:

$$\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{\theta}{T}(\gamma_d-\gamma) \tag{3-19}$$

可见,当 $\partial\theta/\partial z<0$,即 $\gamma>\gamma_d$ 时,大气不稳定;当 $\partial\theta/\partial z>0$,即 $\gamma<\gamma_d$ 时,大气稳定;$\partial\theta/\partial z=0$,即 $\gamma=\gamma_d$ 时,大气是中性的。

四、逆温

具有逆温层的大气层是强稳定的大气层。某一高度上的逆温层像一个盖子一样阻碍着气流的垂直运动,所以也叫阻挡层。由于污染的空气不能穿过逆温层,而只能在其下面积聚或扩散,所以可能造成严重污染。空气污染事件多数都发生在有逆温层和静风条件下,因此对逆温应予以足够重视。

逆温可发生在近地层中,也可能发生在较高气层(自由大气)中。根据逆温生成的过程,可将逆温分为辐射逆温、下沉逆温、平流逆温、湍流逆温及锋面逆温五种。

1. 辐射逆温

由于地面强烈辐射冷却而形成的逆温,称为辐射逆温。在晴朗无云(或少云)、风速不大的夜间,地面辐射冷却很快,贴近地面的气层冷却最快,较高的气层冷却较慢,因而形成了自地面开始逐渐向上发展的逆温层,即辐射逆温。图3－5示出了辐射逆温在一昼夜间从生成到消失的过程。图中(a)是下午时递减温度层结;(b)是日落前 1 h 逆温开始生成;随着地面辐射冷却加剧,逆温逐渐向上扩展,黎明时逆温强度最强[图中(c)];日出后太阳辐射逐渐增强,地面逐渐增温,空气也随之自下而上地增温,逆温便自下而上逐渐消失[图中(d)];大约在上午 10:00 左右逆温层完全消失[图中(e)]。

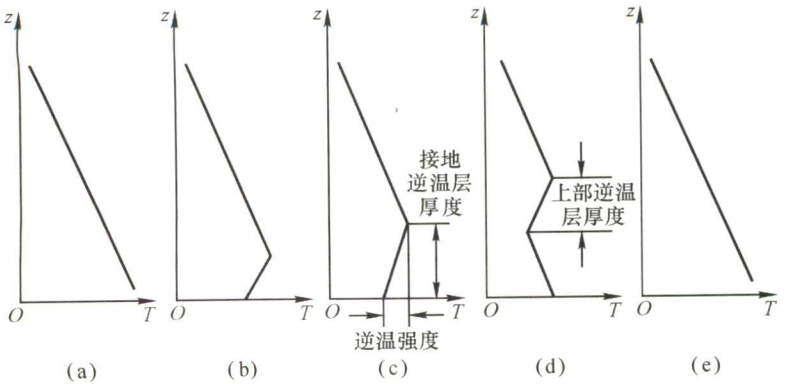


图 3－5　辐射逆温的生消过程

辐射逆温在陆地上常年可见，但以冬季最强。在中纬度地区的冬季，辐射逆温层厚度可达 200～300 m，有时可达 400 m 左右。冬季晴朗无云和微风的白天，由于地面辐射超过太阳辐射，也会形成逆温层。辐射逆温与大气污染关系最为密切。

2．下沉逆温

由于空气下沉受到压缩增温而形成的逆温称为下沉逆温。下沉逆温的形成原因可用图 3－6 说明。假定某高度有一气层 $ABCD$，其厚度为 h，当它下沉时，由于低空气压增大及气层向水平方向辐散，该气层被压缩成 $A'B'C'D'$，厚度减小为 h'（$<h$）。这样，气层顶部 CD 比底部 AB 下降的距离大（$H>H'$），因而气层顶部绝热增温比底部增温多，从而形成逆温。

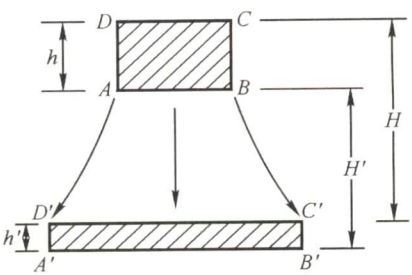


图 3－6　下沉逆温形成示意图

下沉逆温多出现在高压控制区内，范围很广，厚度也很大，一般可达数百米。下沉气流一般达到某一高度就停止了，所以下沉逆温多发生在高空大气中。

3．平流逆温

由暖空气平流到冷地面上形成的逆温称为平流逆温。这是由于低层空气受地面影响大，降温多，上层空气降温少所形成的。暖空气与地面之间温差越大，逆温越强。当冬季中纬度沿海地区海上暖空气流到大陆上，以及暖空气平流到低地、盆地内积聚的冷空气上面时，皆可形成平流逆温。

4．湍流逆温

由低层空气的湍流混合形成的逆温称为湍流逆温。湍流逆温的形成过程如

图 3－7 所示，*AB* 线是气层在湍流混合前的气温分布，$\gamma < \gamma_d$；低层空气经湍流混合后，混合层的温度分布将逐渐接近于干绝热直减率 γ_d，如图中的 *CD* 线。但在混合层以上，混合层与不受湍流混合影响的上层空气之间出现了一个过渡层 *DE*，即逆温层。湍流逆温层厚度不大，约几十米。

5. 锋面逆温

在对流层中的冷空气团与暖空气团相遇时，暖空气因其密度小就会爬升到冷空气团上面去，形成一个倾斜的过渡区，称为锋面（图 3－8）。在锋面上，如果冷暖空气的温差很大时，即可出现锋面逆温。

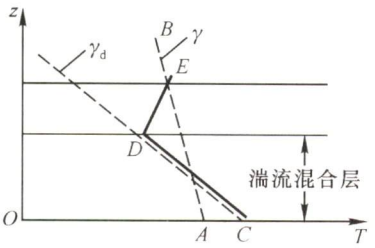


图 3－7　湍流逆温的形成过程

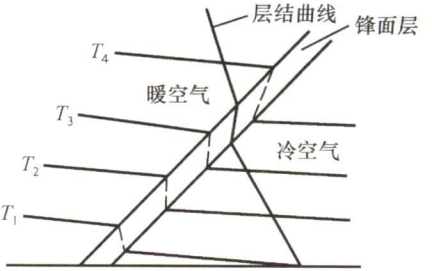


图 3－8　锋面逆温

在实际大气中出现的逆温，有时是由几种原因共同形成的，比较复杂，所以必须作具体的分析。

五、烟流形状与大气稳定度的关系

大气污染状况与大气稳定度有密切关系。大气稳定度不同，高架点源排放烟流扩散形状和特点不同，造成的污染状况差别很大。典型的烟流形状有五种类型，如图 3－9 所示。

（1）波浪型：烟流呈波浪状，污染物扩散良好，发生在全层不稳定大气中，即 $\gamma > \gamma_d$。多发生在晴朗的白天，地面最大浓度落地点距烟囱较近，浓度较高。

（2）锥型：烟流呈圆锥形，发生在中性条件下，即 $\gamma = \gamma_d$。垂直扩散比平展型好，比波浪型差。

（3）扇型：烟流垂直方向扩散很小，像一条带子飘向远方。从上面看，烟流呈扇形展开。它发生在烟囱出口处于逆温层中，即该层大气 $\gamma - \gamma_d < -1$。污染情况随烟囱高度不同而异。当烟囱很高时，近处地面上不会造成污染，在远方会造成污染；烟囱很低时，会造成近处地面上严重污染。

（4）爬升型（屋脊型）：烟流的下部是稳定的大气，上部是不稳定的大气。一般在日落后出现，由于地面辐射冷却，低层形成逆温，而高空仍保持递减层结。它持续时间较短，对近处地面污染较小。

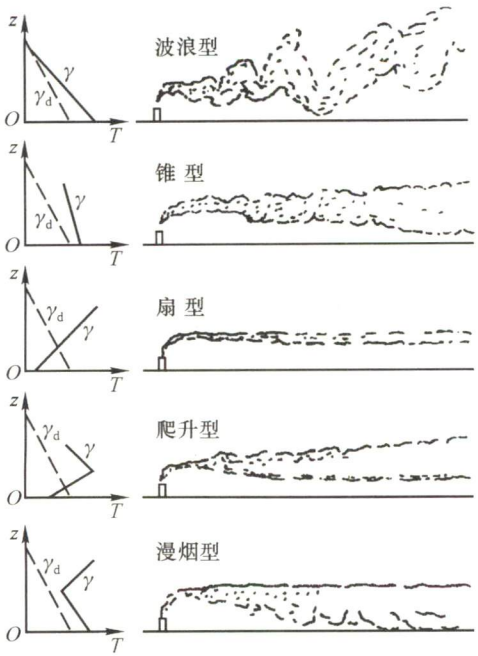


图 3－9　温度层结与烟流形状

(5) 漫烟型(熏烟型):对于辐射逆温,日出后逆温从地面向上逐渐消失,即不稳定大气从地面向上逐渐扩展,当扩展到烟流的下边缘或更高一点时,烟流便发生了向下的强烈扩散,而上边缘仍处于逆温层中,漫烟型便发生了。这时烟流下部 $\gamma-\gamma_d>0$,上部 $\gamma-\gamma_d<-1$。这种烟流多发生在上午 8:00 ~ 10:00,持续时间很短。

对上述五种典型的烟流,这里只从温度层结和大气稳定度的角度作了粗略分析。实际的烟流要复杂得多,影响因素也复杂得多。例如,还应考虑动力因素的影响,在近地层主要考虑风和地面粗糙度的影响。

第三节　大气的运动和风

一、引起大气运动的作用力

大气的运动是在各种力的作用下产生的。作用于大气上的力,有气压梯度力、重力、地转偏向力、摩擦力(即黏滞力)和惯性离心力。这些力之间的不同结合,构成了不同形式的大气运动和风。

1. 水平气压梯度力

单位质量的空气在气压场中受到的作用力,称为气压梯度力。这一力可分

解为垂直和水平方向的两个分量。垂直气压梯度力虽大，但由于有空气重力与之平衡，所以空气在垂直方向所受作用力并不大。水平气压梯度力虽小，但却是大气运动的主要原因。水平气压梯度力 G 的大小，与空气密度 ρ 成反比，与水平气压梯度 $\partial p/\partial n$ 成正比，即：

$$G = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial n} \tag{3-20}$$

上式表明，只要水平方向存在着气压梯度，就有水平气压梯度力作用在大气上，使大气由高压侧向低压侧运动，直到有其他力与之平衡为止。例如，实际大气中空气密度 $\rho = 1.293\ \text{kg/m}^3$，水平气压梯度 $\partial p/\partial n = 1\ \text{hPa}/$赤道度（1 赤道度 = 111 km），则可算出 $G = 7 \times 10^{-4}\ \text{N/kg}$。在这一水平气压梯度力作用下，1 kg 大气可获得 $0.07\ \text{cm/s}^2$ 的加速度，如果此力持续 3 h，可使风速由零增大到 7.56 m/s。可见，尽管水平气压梯度力很小，但却是大气水平运动的直接动力。

2. 地转偏向力

由于地球自转而产生的使运动着的大气偏离气压梯度方向的力，称为地转偏向力。如果以 u、ω 和 ϕ 分别表示风速、地球自转角速度和当地地理纬度，以 D_n 表示水平地转偏向力，则有：

$$D_n = 2u\omega \sin \phi \tag{3-21}$$

地转偏向力具有如下性质：① 伴随风速的产生而产生；② 水平地转偏向力的方向垂直于大气运动方向，在北半球指向运动方向的右方，在南半球则指向左方；③ 由于与大气运动方向垂直，所以只改变风向，不改变风速；④ 该力正比于 $\sin \phi$，随纬度增高而增大，在两极最大（$2u\omega$），在赤道为零。

3. 惯性离心力

当大气作曲线运动时，将受到惯性离心力的作用。其方向与大气运动方向垂直，由曲线路径的曲率中心指向外；其大小与大气运动的线速度的平方成正比，与曲率半径成反比。实际上，由于大气运动的曲率半径一般很大，所以惯性离心力通常很小。

4. 摩擦力

运动速度不同的相邻两层大气层之间以及贴近地面运动的大气和地表之间，皆会产生阻碍大气运动的阻力，即摩擦力。前者称为内摩擦力，后者称为外摩擦力。外摩擦力的方向与大气运动方向相反，其大小与其运动速度和下垫面的粗糙度成正比。内摩擦力与外摩擦力的向量和称为总摩擦力。摩擦力的大小随大气高度不同而异，在近地层中最为显著，高度越高，作用越弱，在 1 ~ 2 km 高度，摩擦力始终存在。所以一般把 1 ~ 2 km 以下的大气层称为摩擦层，把这以上的大气层称为自由大气层。

上述作用于大气的四种力中，水平气压梯度力是引起大气运动的直接动力。

其他三力的作用，则视具体情况而定。例如，在讨论低纬度大气或近地层大气的运动时，地转偏向力可不考虑；在大气运动近于直线时，惯性离心力可不考虑；在讨论自由大气的运动时，摩擦力可忽略不计。

二、大气边界层中风随高度的变化

在大气边界层中，由于摩擦力随高度增加而减小，当气压梯度力不随高度变化时，风速将随高度增加而增大，风向与等压线的交角随高度增加而减小。在北半球，如果把边界层中不同高度的风矢量用矢量图表示，并把它们投影到同一水平面上，把风矢量顶点连接起来，就得到一风矢量迹线，称为埃克曼（Ekman）螺线，如图 3－10 所示。从地面向高空望去，风向是沿顺时针方向变化的。当到达大气边界层顶时，风速和风向完全接近了地转风。以上讨论的是理想的大气边界层，在实际的大气中，风矢量的变化没有那么整齐。

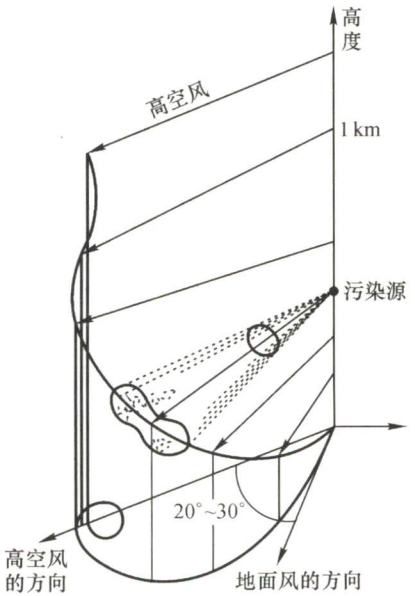


图 3－10　埃克曼螺线

三、近地层中的风速廓线模式

平均风速随高度的变化曲线称为风速廓线，其数学表达式称为风速廓线模式。近地层的风速廓线模式有多种，这里介绍两种根据湍流半经验理论推导出的模式。

1. 对数律风速廓线模式

中性层结时近地层的风速廓线，可用对数律模式描述：

$$\bar{u} = \frac{u^*}{k} \ln \frac{z}{z_0} \tag{3-22}$$

式中：$\bar{u}$——高度 z 处的平均风速，m/s；

u^*——摩擦速度，m/s；

k——卡门（Karman）常数，常取 0.4；

z_0——地面粗糙度，m。

表 3－2 给出了一些有代表性的地面粗糙度 z_0。实际的 z_0 和 u^* 值，可利用不同高度上测得的风速值按式（3－22）求得。在近地层中性层结条件下应用对数律模式，精度较高，但在非中性层结条件下应用，将会产生较大误差。

表 3-2　有代表性的地面粗糙度

地面类型	z_0/cm	有代表性的 z_0/cm
草原	1~10	3
农作物地区	10~30	10
村落、分散的树林	20~100	30
分散的大楼(城市)	100~400	100
密集的大楼(大城市)	400	>300

2. 指数律风速廓线模式

由实测资料分析表明,非中性层结时的风速廓线,可以用指数律模式描述:

$$\bar{u} = \bar{u}_1 \left(\frac{z}{z_1}\right)^m \tag{3-23}$$

式中:$\bar{u}_1$——已知高度 z_1 处的平均风速,m/s;

m——稳定度参数。

参数 m 的变化取决于温度层结和地面粗糙度,$0 < m < 1$,层结越不稳定时 m 值越小。m 值最好取实测值,当无实测值时,在高度 500 m 以下,可按《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB/T 3840—91)选取(见表 3-3)。

表 3-3　参数 m 值

稳定度		A	B	C	D	E、F
m	城市	0.15	0.15	0.20	0.25	0.30
	乡村	0.07	0.07	0.10	0.15	0.25

一般认为,在中性层结条件下,指数律模式不如对数律模式准确,特别是在近地层时。但指数律在中性层结条件下,能较好地应用于 300~500 m 的气层,而且在非中性层结条件下应用也较为准确和方便。所以在大气污染物浓度估算中应用指数律较多。

四、地方性风场

1. 海陆风

海陆风是海风和陆风的总称。它发生在海陆交接地带,是以 24 h 为周期的一种大气局地环流。海陆风是由于陆地和海洋热力性质的差异而引起的。如图 3-11 所示,在白天,由于太阳辐射,陆地升温比海洋快,在海陆大气之间产生了温度差、气压差,使低空大气由海洋流向陆地,形成海风,高空大气从陆地流向海

洋，形成反海风，它们同陆地上的上升气流和海洋上的下降气流一起形成了海陆风局地环流。在夜晚，由于有效辐射发生了变化，陆地比海洋降温快，在海陆之间产生了与白天相反的温度差、气压差，使低空大气从陆地流向海洋，形成陆风，高空大气从海洋流向陆地，形成反陆风，它们同陆地下降气流和海面上升气流一起构成了海陆风局地环流。

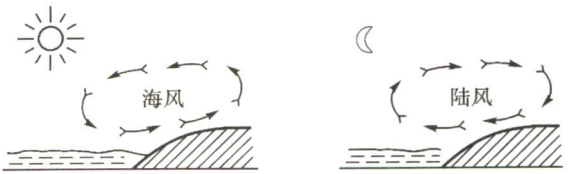


图 3－11　海陆风局地环流

在大湖泊、江河的水陆交界地带也会产生水陆风局地环流，称为水陆风。但水陆风的活动范围和强度比海陆风要小。

由上可知，建在海边排出大气污染物的工厂，必须考虑海陆风的影响，因为有可能出现在夜间随陆风吹到海面上的污染物，在白天又随海风吹回来，或者进入海陆风局地环流中，使污染物不能充分地扩散稀释而造成严重的污染。

2．山谷风

山谷风是山风和谷风的总称。它发生在山区，是以 24 h 为周期的局地环流。山谷风在山区最为常见，它主要是由于山坡和谷地受热不均而产生的。如图 3－12 所示，在白天，太阳先照射到山坡上，使山坡上大气比谷地上同高度的大气温度高，形成了由谷地吹向山坡的风，称为谷风。在高空形成了由山坡吹向山谷的反谷风。它们同山坡上升气流和谷地下降气流一起形成了山谷风局地环流。在夜间，山坡和山顶比谷地冷却得快，使山坡和山顶的冷空气顺山坡下滑到谷底，形成了山风。在高空形成了自山谷向山顶吹的反山风。它们同山坡下降气流和谷地上升气流一起构成了山谷风局地环流。

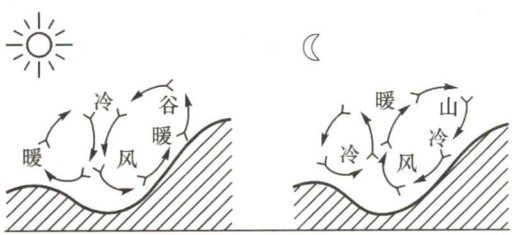


图 3－12　山谷风局地环流

山风和谷风的方向是相反的，但比较稳定。在山风与谷风的转换期，风方向是不稳定的，山风和谷风均有机会出现，时而山风，时而谷风。这时若有大量大

气污染物排入山谷中，由于风向的摆动，污染物不易扩散，在山谷中停留时间较长，有可能造成严重的大气污染。

3. 城市热岛环流

城市热岛环流是由城乡温度差引起的局地风。产生城乡温度差异的主要原因是：① 城市人口密集、工业集中，使得能耗水平高；② 城市的覆盖物（如建筑、水泥路面等）热容量大，白天吸收太阳辐射热，夜间放热缓慢，使低层空气冷却变缓；③ 城市上空笼罩着一层烟雾和二氧化碳，使地面有效辐射减弱。

由于上述原因，使城市上方空气的热量净收入比周围乡村多，平均气温比周围乡村高（特别是夜间），于是形成了所谓城市热岛。据统计，城乡年平均温差一般为0.4～1.5℃，有时可达3～4℃。其差值与城市大小、性质、当地气候条件及纬度有关。

由于城市温度经常比乡村高（特别是夜间），气压比乡村低，所以可以形成一种从周围农村吹向城市的特殊的局地风，称为城市热岛环流或城市风。这种风在市区汇合就会产生上升气流。因此，若城市周围有较多排放大气污染物的工厂，在夜间污染物就会向市中心输送，造成市区严重空气污染，特别是在夜间城市上空有逆温存在时，情况更为严重。

习　题

3－1　一登山运动员在山脚处测得气压为1 000 hPa，登山到达某高度后又测得气压为500 hPa，试问登山运动员从山脚向上爬了多少米？

3－2　在铁塔上观测到的气温资料如下表所示，试计算各层大气的气温直减率：$\gamma_{1.5\sim10}$，$\gamma_{10\sim30}$，$\gamma_{30\sim50}$，$\gamma_{1.5\sim30}$，$\gamma_{1.5\sim50}$，并判断各层大气的稳定度。

高度 z/m	1.5	10	30	50
气温 T/K	298	297.8	297.5	297.3

3－3　在气压为400 hPa处，气块温度为230 K。若气块绝热下降到气压为600 hPa处，气块温度变为多少？

3－4　试用下列实测数据计算下表各层大气的幂指数 m 值。

高度 z/m	10	20	30	40	50
风速 u/(m·s^{-1})	3.0	3.5	3.9	4.2	4.5

3－5　某市郊区地面10 m高处的风速为2 m/s，估算50 m、100 m、200 m、300 m、400 m高度处在大气稳定度为 B、D、F 级时的风速。并以高度为纵坐标，风速为横坐标作出风速廓线图。

3－6　一个在30 m高度处释放的探空气球，释放时记录的气温为11.0℃，气压为1 023 hPa。释放后陆续发回相应的气温和气压记录如下表所示。① 估算每一组数据发出的高度；② 以高度为纵坐标，以气温为横坐标，作出气温廓线图；③ 判断各层大气的稳定情况。

测定位置	2	3	4	5	6	7	8	9	10
气温/℃	9.8	12.0	14.0	15.0	13.0	13.0	12.6	1.6	0.8
气压/hPa	1 012	1 000	988	969	909	878	850	725	700

3－7　用测得的地面气温和一定高度处的气温数据（见下表），按平均温度梯度对大气稳定度进行分类。

测定编号	1	2	3	4	5	6
地面气温/℃	21.1	21.1	15.6	25.0	30.0	25.0
高度/m	458	763	580	2 000	500	700
相应气温/℃	26.7	15.6	8.9	5.0	20.0	28.0

3－8　确定题3－7中所给的每种条件下的位温梯度。

3－9　假如题3－7中各种高度处的气压相应为：970 hPa、925 hPa、935 hPa、820 hPa、950 hPa、930 hPa，试确定地面上的位温。

3－10　在某一地区地面气温为18℃，而该月正常最高地表温度为30℃，在700 m高度处测得气温为：① 15℃；② 20℃。试确定两种情况下的最大混合层厚度。

第四章
大气扩散浓度估算模式

第一节　湍流扩散的基本理论

一、湍流概念简介

大气的无规则运动称为大气湍流。风速的脉动(或涨落)和风向的摆动就是湍流作用的结果。

按照湍流形成原因可分为两种湍流:一是由于垂直方向温度分布不均匀引起的热力湍流,其强度主要取决于大气稳定度;二是由于垂直方向风速分布不均匀及地面粗糙度引起的机械湍流,其强度主要决定于风速梯度和地面粗糙度。实际的湍流是上述两种湍流的叠加。

湍流有极强的扩散能力,比分子扩散快 $10^5 \sim 10^6$ 倍。但在风场运动的主风方向上,由于平均风速比脉动风速大得多,所以在主风方向上风的平流输送作用是主要的。归结起来,风速越大,湍流越强,大气污染物的扩散速度越快,污染物的浓度就越低。风和湍流是决定污染物在大气中扩散稀释的最直接最本质的因素,其他一切气象因素都是通过风和湍流的作用来影响扩散稀释的。

二、湍流扩散理论简介

大气扩散的基本问题,是研究湍流与烟流传播和物质浓度衰减的关系问题。目前处理这类问题有三种广泛应用的理论:梯度输送理论、湍流统计理论和相似理论。

1. 梯度输送理论

梯度输送理论是通过与菲克(A. Fick)扩散理论的类比而建立起来的。菲克认为分子扩散的规律与傅里叶提出的固体中热传导的规律类似,皆可用相同的数学方程式描述。

湍流梯度输送理论进一步假定,由大气湍流引起的某物质的扩散,类似于分子扩散,并可用同样的分子扩散方程描述。为了求得各种条件下某污染物的时、

空分布，必须对分子扩散方程在进行扩散的大气湍流场的边值条件下求解。然而由于边界条件往往很复杂，不能求出严格的分析解，只能是在特定的条件下求出近似解，再根据实际情况进行修正。

2. 湍流统计理论

泰勒(G. I. Tayler)首先应用统计学方法研究湍流扩散问题，并于1921年提出了著名的泰勒公式。图4-1是从污染源排放出的粒子，在风沿着 x 轴方向吹的湍流大气中的扩散情况。假定大气湍流场是均匀、定常的。如果从原点放出很多粒子，则在 x 轴上粒子的浓度最高，浓度分布以 x 轴为对称轴，并符合正态分布。

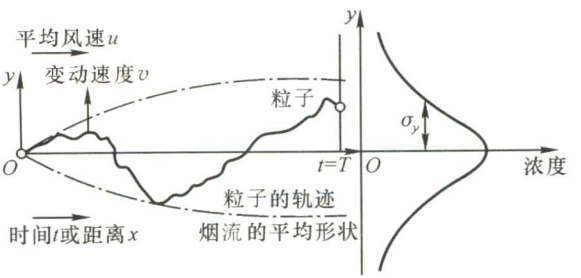


图4-1　由湍流引起的扩散

萨顿(O. G. Sutton)首先应用泰勒公式，提出了解决污染物在大气中扩散的实用模式。高斯(Gaussian)在大量实测资料分析的基础上，应用湍流统计理论得到了正态分布假设下的扩散模式，即通常所说的高斯模式。高斯模式是目前应用较广的模式，下面即对其作进一步介绍。

第二节　高斯扩散模式

一、高斯模式的有关假定

1. 坐标系

高斯模式的坐标系如图4-2所示，其原点为排放点(无界点源或地面源)或高架源排放点在地面的投影点，x 轴正向为平均风向，y 轴在水平面上垂直于 x 轴，正向在 x 轴的左侧，z 轴垂直于水平面 xOy，向上为正向，即为右手坐标系。在这种坐标系中，烟流中心线或与 x 轴重合，或在 xOy 面的投影为 x 轴。后面所介绍的扩散模式都是在这种坐标系中导出的。

2. 四点假定

大量的实验和理论研究证明，特别是对于连续点源的平均烟流，其浓度分布是符合正态分布的。因此我们可以作如下假定：① 污染物浓度在 y、z 轴向上的

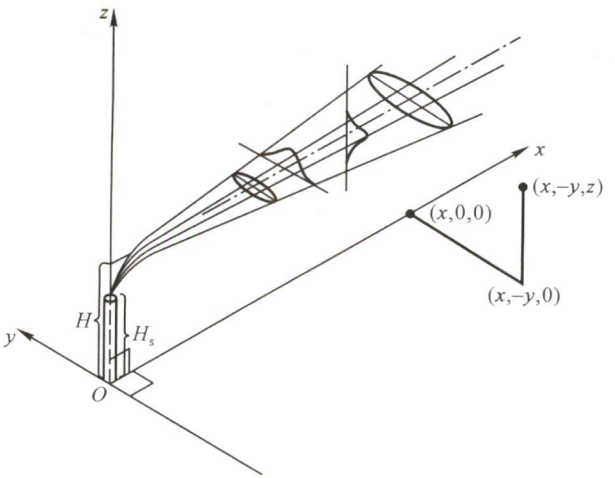


图 4－2　高斯模式的坐标系

分布符合高斯分布(正态分布);② 在全部空间中风速是均匀的、稳定的;③ 源强是连续均匀的;④ 在扩散过程中污染物质的质量是守恒的。对后述的模式,只要没有特别说明,以上四点假设条件都是遵守的。

二、无界空间连续点源扩散模式

由正态分布的假定① 可以写出下风向任一点(x,y,z)的污染物平均浓度分布的函数为:

$$\rho(x,y,z) = A(x)\mathrm{e}^{-ay^2}\mathrm{e}^{-bz^2} \tag{4-1}$$

由概率统计理论可以写出方差的表达式:

$$\sigma_y^2 = \frac{\int_0^\infty y^2\rho\mathrm{d}y}{\int_0^\infty \rho\mathrm{d}y} \qquad \sigma_z^2 = \frac{\int_0^\infty z^2\rho\mathrm{d}z}{\int_0^\infty \rho\mathrm{d}z} \tag{4-2}$$

由假定④ 可以写出源强的积分式:

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \bar{u}\rho\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{4-3}$$

式中:σ_y——距原点 x 处烟流中污染物在 y 向分布的标准差,m;

σ_z——距原点 x 处烟流中污染物在 z 向分布的标准差,m;

ρ——任一点处污染物的浓度,$\mathrm{g/m^3}$;

$\bar{u}$——平均风速,m/s;

Q——源强,g/s。

由上述四个方程组成的方程组,其中可以测量或可以计算的已知量有源强

Q、平均风速 $\bar{u}$、标准差 σ_y 和 σ_z，未知量有浓度 ρ、待定函数 $A(x)$、待定系数 a 和 b。因此，方程组可以求解。

将式(4－1)代入式(4－2)中，积分后得到：

$$a = \frac{1}{2\sigma_y^2}; \quad b = \frac{1}{2\sigma_z^2} \tag{4-4}$$

将式(4－1)和式(4－4)代入式(4－3)中，积分后得到：

$$A(x) = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z} \tag{4-5}$$

再将式(4－4)和式(4－5)代入式(4－1)中，便得到无界空间连续点源扩散的高斯模式：

$$\rho(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left[-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}+\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right] \tag{4-6}$$

三、高架连续点源扩散模式

高架连续点源的扩散问题，必须考虑地面对扩散的影响。根据前述的假定④，可以认为地面像镜面一样，对污染物起全反射作用。按全反射原理，可以用“像源法”来处理这一问题。

如图4－3所示，我们可以把 P 点的污染物浓度看成是两部分贡献之和：一部分是不存在地面时 P 点所具有的污染物浓度；另一部分是由于地面反射作用所增加的污染物浓度。这相当于不存在地面时由位置在(0,0,H)的实源和在(0,0,－H)的像源在 P 点所造成的污染物浓度之和(H 为有效源高)。

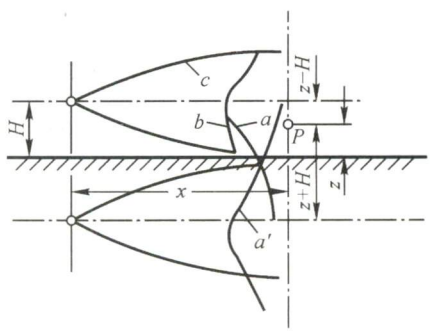


图4－3　高架连续点源高斯模式推导示意图

实源的贡献：P 点在以实源为原点的坐标系中的垂直坐标(距烟流中心线的垂直距离)为($z-H$)。当不考虑地面影响时，它在 P 点所造成的污染物浓度按式(4－6)计算，即为：

$$\rho_1 = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left\{-\left[\frac{y^2}{2\sigma_y^2}+\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\}$$

像源的贡献：P 点在以像源为原点的坐标系中垂直坐标(距像源的烟流中心线的垂直距离)为($z+H$)。它在 P 点产生的污染物浓度也按式(4－6)计算，则为：

$$\rho_2 = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left\{-\left[\frac{y^2}{2\sigma_y^2}+\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\}$$

P 点的实际污染物浓度应为实源和像源的贡献之和，即为：

$$\rho = \rho_1 + \rho_2$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\left\{\exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right]+\exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\} \tag{4-7}$$

式(4-7)即为高架连续点源正态分布假设下的高斯扩散模式。由这一模式可求出下风向任一点的污染物浓度。

(1) 地面浓度模式：我们时常关心的是地面污染物浓度，而不是任一点的浓度。由式(4-7)在 $z=0$ 时得到地面浓度：

$$\rho(x,y,0) = \frac{Q}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{4-8}$$

(2)地面轴线浓度模式：地面浓度是以 x 轴为对称轴，轴线 x 上具有最大值，向两侧(y 方向)逐渐减小。由式(4-8)在 $y=0$ 时得到地面轴线浓度：

$$\rho(x,0,0) = \frac{Q}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{4-9}$$

(3)地面最大浓度(即地面轴线最大浓度)模式：我们知道 σ_y、σ_z 是距离 x 的函数，随 x 的增大而增大。在式(4-9)中 $\frac{Q}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}$ 项随 x 的增大而减小，而 $\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$ 项则随 x 增大而增大，两项共同作用的结果，必然在某一距离 x 处出现浓度 ρ 的最大值。

为了简化运算，假设比值 σ_y/σ_z 不随距离 x 变化而为一常数，把式(4-9)对 σ_z 求导数，令其等于零，再经过一些简单运算，即可求出地面最大浓度及其出现距离的计算公式：

$$\rho_{max} = \frac{2Q}{\pi\bar{u}H^2e}\cdot\frac{\sigma_z}{\sigma_y} \tag{4-10}$$

$$\sigma_z\big|_{x=x_{\rho max}} = \frac{H}{\sqrt{2}} \tag{4-11}$$

四、地面连续点源扩散模式

地面连续点源扩散模式可由高架连续点源扩散模式(4-7)令其有效源高 $H=0$ 时得到：

$$\rho(x,y,z) = \frac{Q}{\pi \bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left[-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}+\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right] \qquad (4-12)$$

比较模式(4-6)和式(4-12)可以发现,地面连续点源造成的污染物浓度恰是无界空间连续点源所造成的污染物浓度的2倍。

五、颗粒物扩散模式

对于排气筒排放的粒径小于15 μm的颗粒物,其地面浓度可按前述的气体扩散模式计算。对于粒径大于15 μm的颗粒物,由于具有明显的重力沉降作用,将使浓度分布有所改变,可以按倾斜烟流模式计算地面浓度:

$$\rho(x,y,0) = \sum_i \frac{(1+\alpha_i)Q_i}{2\pi \bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\exp\left[-\frac{(H-v_i x/\bar{u})^2}{2\sigma_z^2}\right] \qquad (4-13)$$

$$\left(\text{上式应满足:}\frac{v_i x}{\bar{u}} \leqslant H\right) \qquad \text{其中:} v_i = \frac{d_{pi}^2 \rho_p g}{18\mu} \qquad (4-14)$$

式中:α_i——表4-1中第i组颗粒的地面反射系数;

Q_i——表4-1中第i组颗粒的源强,g/s;

d_{pi}——表4-1中第i组颗粒的平均直径,m;

v_i——粒径为d_{pi}的颗粒的重力沉降速度,m/s;

ρ_p——颗粒密度,kg/m^3;

μ——空气黏度,Pa·s;

g——重力加速度,m/s^2。

表4-1　地面反射系数α

i	1	2	3	4	5
粒径范围/μm	0~14	15~30	31~47	48~75	76~100
平均粒径/μm	7	22	38	60	85
反射系数α	1.0	0.8	0.5	0.3	0

第三节　污染物浓度的估算

一、烟气抬升高度的计算

连续点源的排放大部分是采用烟囱排放的。具有一定速度的热烟气从烟囱出口排出后,可以上升至很高的高度。这相当于增加了烟囱的几何高度。因此,

烟囱的有效高度 H 应为烟囱的几何高度 H_s 与烟气抬升高度 ΔH 之和，即：

$$H = H_s + \Delta H \tag{4-15}$$

对某一烟囱来说，几何高度 H_s 已定，只要能计算出烟气抬升高度 ΔH，有效源高 H 即随之确定了。

产生烟气抬升有两方面的原因：一是烟囱出口烟气具有一定的初始动量；二是由于烟温高于周围气温而产生一定的浮力。初始动量的大小决定于烟气出口流速和烟囱出口内径，而浮力大小则主要决定于烟气与周围大气之间的温差。此外，平均风速、风速垂直切变及大气稳定度等，对烟气抬升都有影响。下面介绍几种常用的烟气抬升高度计算公式：

1. 霍兰德(Holland)公式：

$$\Delta H = \frac{v_s D}{\bar{u}}\left(1.5 + 2.7\frac{T_s - T_a}{T_s}D\right) = \frac{1}{\bar{u}}(1.5 v_s D + 9.6\times 10^{-3} Q_H) \tag{4-16}$$

式中：v_s——烟囱出口流速，m/s；

D——烟囱出口内径，m；

$\bar{u}$——烟囱出口处的平均风速，m/s；

T_s——烟囱出口处的烟流温度，K；

T_a——环境大气温度，K；

Q_H——烟气的热释放率，kW。

式(4-16)适用于中性大气条件。用于非中性大气条件时，霍兰德建议作如下修正：对不稳定条件，烟气抬升高度增加 10% ~20%；对稳定条件，减小 10% ~20%。普遍认为，霍兰德公式比较保守，特别是当烟囱高、热释放率强时偏差更大。

2. 布里格斯(Briggs)公式

布里格斯公式是用因次分析方法导出的，用实测资料推算的常数项。它的计算值与实测值比较接近，应用较广。下面给出适用于不稳定和中性大气条件下的计算式：

当 $Q_H > 21\,000$ kW 时：

$$x < 10H_s, \Delta H = 0.362 Q_H^{1/3} x^{2/3} \bar{u}^{-1} \tag{4-17}$$

$$x > 10H_s, \Delta H = 1.55 Q_H^{1/3} H_s^{2/3} \bar{u}^{-1} \tag{4-18}$$

当 $Q_H < 21\,000$ kW 时：

$$x < 3x^*, \Delta H = 0.362 Q_H^{1/3} x^{1/3} \bar{u}^{-1} \tag{4-19}$$

$$x > 3x^*, \Delta H = 0.332 Q_H^{3/5} H_s^{2/5} \tag{4-20}$$

$$x^* = 0.33 Q_H^{2/5} H_s^{3/5} \bar{u}^{-6/5} \tag{4-21}$$

3. 我国国家标准中规定的公式

我国的《环境影响评价技术导则——大气环境》(HJ/T 2.2—93)中对烟气抬升计算公式作了如下规定:

(1) 当 $Q_H \geqslant 2\ 100$ kW,和 $T_s - T_a \geqslant 35$ K 时:

$$\Delta H = n_0 Q_H^{n_1} H_s^{n_2} \bar{u}^{-1} \tag{4-22}$$

$$Q_H = 0.35 p_a Q_v \frac{\Delta T}{T_s} \tag{4-23}$$

$$\Delta T = T_s - T_a \tag{4-24}$$

式中:n_0、n_1、n_2——系数,按表 4-2 选取;

p_a——大气压力,hPa,取邻近气象台(站)年平均值;

Q_v——实际排烟率,m^3/s。

表 4-2 系数 n_0、n_1、n_2 的值

Q_H/kW	地表状况(平原)	n_0	n_1	n_2
$Q_H \geqslant 21\ 000$	农村或城市远郊区	1.427	1/3	2/3
	城区及近郊区	1.303	1/3	2/3
$2\ 100 \leqslant Q_H < 21\ 000$ 且 $\Delta T \geqslant 35$ K	农村或城市远郊区	0.332	3/5	2/5
	城区及近郊区	0.292	3/5	2/5

(2) 当 $1\ 700\ \text{kW} < Q_H < 2\ 100$ kW 时:

$$\Delta H = \Delta H_1 + (\Delta H_2 - \Delta H_1) \frac{Q_H - 1\ 700\ \text{kW}}{400\ \text{kW}} \tag{4-25}$$

$$\Delta H_1 = 2(1.5 v_s D + 0.01 Q_H)/\bar{u} - 0.048(Q_H - 1\ 700\ \text{kW})/\bar{u} \tag{4-26}$$

ΔH_2 是按式(4-22)计算的抬升高度。

(3) 当 $Q_H < 1\ 700$ kW 或 $\Delta T < 35$ K 时:

$$\Delta H = 2(1.5 v_s D + 0.01 Q_H)/\bar{u} \tag{4-27}$$

(4) 当 10 m 高处的年平均风速小于或等于 1.5 m/s 时:

$$\Delta H = 5.50 Q_H^{1/4} \left(\frac{dT_a}{dz} + 0.009\ 8\ \text{K/m} \right)^{-3/8} \tag{4-28}$$

式中:dT_a/dz——排放源高度以上气温直减率,K/m;取值不得小于 0.01 K/m。

[例 4-1] 某城市火电厂的烟囱高 100 m,出口内径 5 m。出口烟气流速 12.7 m/s,温度 140℃,流量 250 m^3/s。烟囱出口处平均风速 4 m/s,大气温度 20℃,当地气压 978.4 hPa,试确定烟气抬升高度及有效源高。

解:由式(4-23)得出烟气热释放率:

$$Q_H = 0.35 \times 978.4 \times 250 \times \frac{140 - 20}{140 + 273}\ \text{kW} = 24\ 875\ \text{kW}$$

选用式(4－22)计算，由表4－2查得系数($Q_H \geqslant 21\ 000$ kW，城区)：$n_0 = 1.303$，$n_1 = 1/3$，$n_2 = 2/3$，求得烟气抬升高度：

$$\Delta H = 1.303 \times 24\ 875^{1/3} \times 100^{2/3} \times 4^{-1}\ \text{m} = 204.9\ \text{m}$$

则有效源高：$H = (100 + 204.9)\ \text{m} = 304.9\ \text{m}$

二、扩散参数的确定

应用大气扩散模式估算污染物浓度，在有效源高确定后，还必须确定扩散参数 σ_y 和 σ_z。扩散参数可以现场测定，也可以用风洞模拟实验确定，还可以根据实测和实验数据归纳整理出来的经验公式或图表来估算。

1. P－G扩散曲线法

(1) P－G扩散曲线法的要点：帕斯奎尔(Pasquill)于1961年推荐了一种仅需常规气象观测资料就可估算 σ_y 和 σ_z 的方法。吉福德(Gifford)进一步将它作成应用更方便的图表，所以这种方法又简称P－G曲线法。

这一方法首先根据太阳辐射情况(云量、云状和日照)和距地面10 m高处的风速 $\bar{u}_{10}$ 将大气的扩散稀释能力划分为 $A \sim F$ 六个稳定度级别。然后根据大量的扩散实验数据和理论上的考虑，用曲线来表示每一个稳定度级别的 σ_y 和 σ_z 随下风距离 x 的变化。

(2) P－G扩散曲线法的应用：

① 根据常规气象资料确定稳定度级别。P－G法划分稳定度级别的标准如表4－3所示。对该标准的几点说明如下：

表4－3　稳定度级别划分表

地面风速 $\bar{u}_{10}$ (距地面10 m处) /(m·s^{-1})	白天太阳辐射			阴天的白天或夜间	有云的夜间	
	强	中	弱		薄云遮天或低云≥5/10	云量≤4/10
<2	*A*	*A*～*B*	*B*	*D*		
2～3	*A*～*B*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
3～5	*B*	*B*～*C*	*C*	*D*	*D*	*E*
5～6	*C*	*C*～*D*	*D*	*D*	*D*	*D*
>6	*C*	*D*	*D*	*D*	*D*	*D*

a. 稳定度级别中，*A* 为强不稳定，*B* 为不稳定，*C* 为弱不稳定，*D* 为中性，*E* 为较稳定，*F* 为稳定。

b. 稳定度级别 *A*～*B* 表示按 *A*、*B* 级的数据内插。

c. 夜间定义为日落前1 h至日出后1 h。

d. 不论何种天气状况，夜间前后各 1 h 算作中性，即 D 级稳定度。

e. 强太阳辐射对应于碧空下的太阳高度角大于 60°的条件；弱太阳辐射相当于碧空下太阳高度角为 15°～35°。在中纬度地区，仲夏晴天的中午为强太阳辐射，寒冬晴天中午为弱太阳辐射。云量将减少太阳辐射，云量应与太阳高度一起考虑。例如，在碧空下应是强太阳辐射，在有碎中云（云量 6/10～9/10）时，要减到中等太阳辐射，在碎低云时减到弱辐射。

f. 这种方法对于开阔的乡村地区能给出较可靠的稳定度，但对城市地区是不大可靠的。这是由于城市地区地面粗糙度较大及具有热岛效应所致。最大的差别出现在静风晴夜，在这样的夜间，乡村地区大气状况是稳定的，但在城市地区，在高度相当于建筑物的平均高度几倍之内是弱不稳定或近中性的，而它的上部则有一个稳定层。

② 利用扩散曲线确定 σ_y 和 σ_z。图 4－4 和图 4－5 便是帕斯奎尔和吉福德给出的不同稳定度时 σ_y 和 σ_z 随下风距离 x 变化的经验曲线，简称 P－G 曲线图（两图对应的取样时间为 10 min）。在按表 4－3 确定了某地某时属于何种稳定度级别后，便可用这两张图查出相应的 σ_y 和 σ_z 值。此外，英国伦敦气象局还给出了表 4－4，用内插法可求出 20 km 距离内的 σ_y 和 σ_z 值。

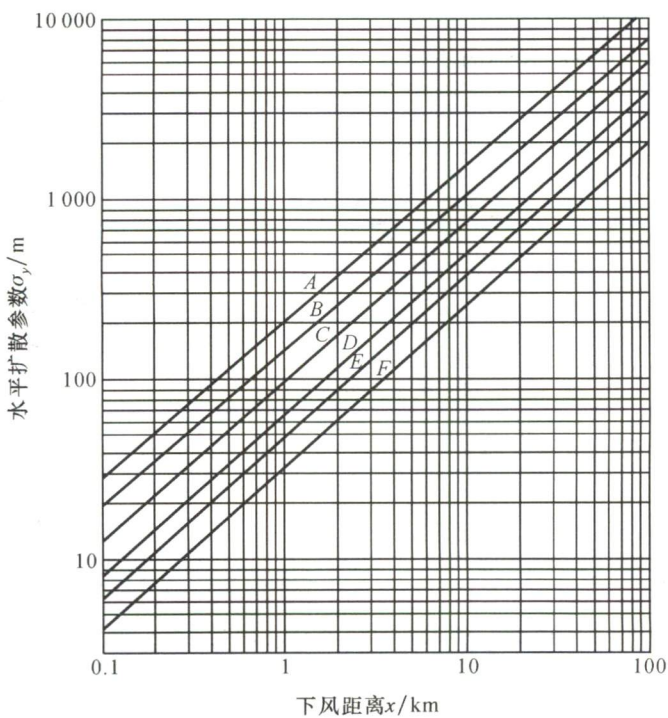


图 4－4　水平扩散参数与下风距离和大气稳定度的关系

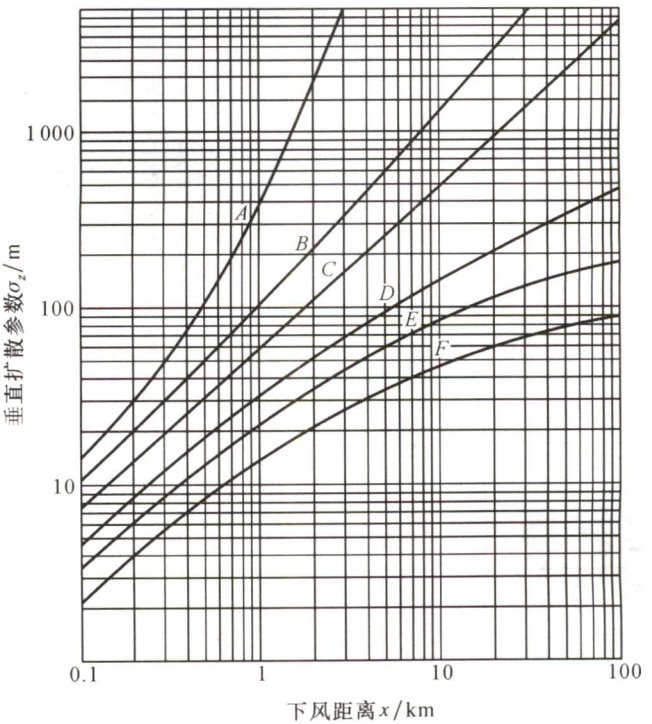


图 4－5　垂直扩散参数与下风距离和大气稳定度的关系

③ 浓度估算。当确定了 σ_y 和 σ_z 值之后，扩散方程中其他参数也相应确定下来，利用前述的一系列扩散模式，就可估算出各种情况下的浓度值。

当估算地面最大浓度 ρ_{max} 和它出现的距离 $x_{\rho_{max}}$ 时，虽然从曲线或表中查出的 σ_y 和 σ_z 之比值不满足不随距离而变化的条件，但作为粗略的估算，一般仍用式(4－10)和式(4－11)计算。步骤是：先根据 H 用式(4－11)计算出 $x=x_{\rho_{max}}$ 时的 σ_z 值，再从曲线图 4－5(或表 4－4)中查出与之相应的距离 x 值，此值即为在该稳定度下的 $x_{\rho_{max}}$，再从图或表中查出与之对应的 σ_y 值，即可利用公式(4－10)计算出 ρ_{max} 值。这种方法的计算结果，在 D、C 级稳定度时误差较小，在 E、F 级时误差较大。H 越大，误差越小。

[例 4－2]　某石油精炼厂自平均有效源高 60 m 的烟囱排放的 SO_2 量为 80 g/s，有效源高处的平均风速为 6 m/s，试估算冬季阴天正下风向距离烟囱 500 m 处地面上的 SO_2 浓度。

解：在阴天大气条件下，稳定度为 D 级，由表 4－4 查得，在 $x=500$ m 处，$\sigma_y=35.3$ m，$\sigma_z=18.1$ m。把数据代入式(4－9)中得到：

表 4-4 英国伦敦气象局给出的 σ_y 和 σ_z 值 单位：m

稳定度	标准差	距离 x/km																				
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10	12	16	20
A	σ_y	27.0	49.8	71.6	92.1	112	132	170	207	243	278	313										
	σ_z	14.0	29.3	47.4	72.1	105	153	279	456	674	930	1 230										
B	σ_y	19.1	35.8	51.6	67.0	81.4	95.8	123	151	178	203	228	253	278	395	508	723					
	σ_z	10.7	20.5	30.2	40.5	51.2	62.8	84.6	109	133	157	181	207	233	363	493	777					
C	σ_y	12.6	23.3	33.5	43.3	53.5	62.8	80.9	99.1	116	133	149	166	182	269	335	474	603	735			
	σ_z	7.44	14.0	20.5	26.5	32.6	38.6	50.7	61.4	73.0	83.7	95.3	107	116	167	219	316	409	498			
D	σ_y	8.37	15.3	21.9	28.8	35.3	40.9	53.5	65.6	76.7	87.9	98.6	109	121	173	221	315	405	488	569	729	884
	σ_z	4.65	8.37	12.1	15.3	18.1	20.9	27.0	32.1	37.2	41.9	47.0	52.1	56.7	79.1	100	140	177	212	244	307	372
E	σ_y	6.05	11.6	16.7	21.4	26.5	31.2	40.0	48.8	57.7	65.6	73.5	82.3	85.6	129	166	237	306	366	427	544	659
	σ_z	3.72	6.05	8.84	10.7	13.0	14.9	18.6	21.4	24.7	27	29.3	31.6	33.5	41.9	48.6	60.9	70.7	79.1	87.4	100	111
F	σ_y	4.19	7.91	10.7	14.4	17.7	20.5	26.5	32.6	38.1	43.3	48.8	54.5	60.5	86.5	102	156	207	242	285	365	437
	σ_z	2.33	4.19	5.58	6.98	8.37	9.77	12.1	14.0	15.8	17.2	19.1	20.5	21.9	27.0	31.2	37.7	42.8	46.5	50.2	55.8	60.5

$$\rho(500,0,0) = \frac{Q}{\pi \bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$= \frac{80}{3.14 \times 6 \times 35.3 \times 18.1}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{60}{18.1}\right)^2\right] \text{ g/m}^3$$

$$= 2.73 \times 10^{-5}\text{g/m}^3 = 0.027\,3 \text{ mg/m}^3$$

2. 我国国家标准规定的方法

我国《环境影响评价技术导则——大气环境》(HJ/T 2.2—93)中规定了大气污染物环境浓度的估算方法。

(1) 大气稳定度的分级方法:大气扩散稳定度的确定采用修订的帕斯奎尔稳定度分级法(简记 P. S)。它是稍加变动的特纳尔对帕斯奎尔稳定度分级法的修正方法。该法首先按云量和太阳高度角按表 4 - 5 确定太阳辐射等级数,再由太阳辐射等级数和地面风速按表 4 - 6 确定大气稳定度的等级。

表 4 - 5　太阳辐射等级

总云量/低云量	太阳高度角 h_0				
	夜间	$h_0 \leqslant 15°$	$15° < h_0 \leqslant 35°$	$35° < h_0 \leqslant 65°$	$h_0 > 65°$
≤4/≤4	-2	-1	+1	+2	+3
(5~7)/≤4	-1	0	+1	+2	+3
≥8/≤4	-1	0	0	+1	+1
≥7/(5~7)	0	0	0	0	+1
≥8/≥8	0	0	0	0	0

表 4 - 6　大气稳定度的等级

地面风速 /(m·s^{-1})	太阳辐射等级					
	+3	+2	+1	0	-1	-2
≤1.9	*A*	*A*~*B*	*B*	*D*	*E*	*F*
2~2.9	*A*~*B*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
3~4.9	*B*	*B*~*C*	*C*	*D*	*D*	*E*
5~5.9	*C*	*C*~*D*	*D*	*D*	*D*	*D*
≥6	*C*	*D*	*D*	*D*	*D*	*D*

注:地面风速系指距地面 10 m 高度处 10 min 的平均风速。

太阳高度角按下式计算:

$$h_0 = \arcsin\left[\sin\phi\sin\delta + \cos\phi\cos\delta\cos(15t + \lambda - 300°)\right] \tag{4-29}$$

式中:h_0——太阳高度角,(°);

ϕ——当地地理纬度,(°);

λ——当地地理经度,(°);

δ——太阳倾角,(°);

t——进行观测时的北京时间,h。

太阳倾角 δ 可按当时月份和时间由表 4-7 查取,或按下式计算:

$$\delta = [0.006\,918 - 0.399\,12\cos\theta_0 + 0.070\,257\sin\theta_0 - 0.006\,758\cos 2\theta_0 + 0.000\,907\sin 2\theta_0 - 0.002\,697\cos 3\theta_0 + 0.001\,480\sin 3\theta_0]180°/\pi \tag{4-30}$$

式中:θ_0——$360d_n/365$,(°);

d_n——一年中日期序数,0、1、2、…、364。

表 4-7　太阳倾角(δ)的概略值

月	旬	太阳倾角/(°)	月	旬	太阳倾角/(°)	月	旬	太阳倾角/(°)
1	上	-22	5	上	+17	9	上	+7
	中	-21		中	+19		中	+3
	下	-19		下	+21		下	-1
2	上	-15	6	上	+22	10	上	-5
	中	-12		中	+23		中	-8
	下	-9		下	+23		下	-12
3	上	-5	7	上	+22	11	上	-15
	中	-2		中	+21		中	-18
	下	+2		下	+19		下	-21
4	上	+6	8	上	+17	12	上	-22
	中	+10		中	+14		中	-23
	下	+13		下	+11		下	-23

(2) 扩散参数 σ_y、σ_z 的确定:在标准 HJ/T 2.1~2.3—93 中规定,取样时间为 0.5 h,扩散参数按下式计算:

$$\sigma_y = \gamma_1 x^{\alpha_1} \tag{4-31}$$

$$\sigma_z = \gamma_2 x^{\alpha_2} \tag{4-32}$$

式中:α_1——横向扩散参数回归指数;

α_2——垂直扩散参数回归指数;

γ_1——横向扩散参数回归系数;

γ_2——垂直扩散参数回归系数。

上述各指数和系数的定值可按表 4-8 查算,查算时应遵循如下原则:

① 平原地区农村和城市远郊区，A、B、C 级稳定度直接按表 4－8 查算，D、E、F 级稳定度则需向不稳定方向提半级后按表 4－8 查算。

② 工业区域或城区中的点源，A、B 级不提级，C 级提到 B 级，D、E、F 级向不稳定方向提一级，再按表 4－8 查算。

③ 丘陵山区的农村或城市，其扩散参数选取方法同工业区。

表 4－8　P－G 扩散曲线幂函数数据（取样时间 0.5 h）

$\sigma_y = \gamma_1 x^{\alpha_1}$				$\sigma_z = \gamma_2 x^{\alpha_2}$			
稳定度	α_1	γ_1	下风距离/m	稳定度	α_2	γ_2	下风距离/m
A	0.901 074 0.850 934	0.425 809 0.602 052	0～1 000 >1000	A	1.121 54 1.523 60 2.108 81	0.079 990 4 0.008 547 71 0.000 211 545	0～300 300～500 >500
B	0.914 370 0.865 014	0.281 846 0.396 353	0～1 000 >1 000	B	0.964 435 1.093 56	0.127 190 0.057 025 1	0～500 >500
B～C	0.919 325 0.875 086	0.229 500 0.314 238	0～1 000 >1 000	B～C	0.941 015 1.007 70	0.114 682 0.075 718 2	0～500 >500
C	0.924 279 0.885 157	0.177 154 0.232 123	0～1 000 >1 000	C	0.917 595	0.106 803	>0
C～D	0.926 849 0.886 940	0.143 940 0.189 396	0～1 000 >1 000	C～D	0.838 628 0.756 410 0.815 575	0.126 152 0.235 667 0.136 659	0～2 000 2 000～10 000 >10 000
D	0.929 418 0.888 723	0.110 726 0.146 669	0～1 000 >1 000	D	0.826 212 0.632 023 0.555 360	0.104 634 0.400 167 0.810 763	0～1 000 1 000～10 000 >10 000
D～E	0.925 118 0.892 794	0.098 563 1 0.124 308	0～1 000 >1 000	D～E	0.776 864 0.572 347 0.499 149	0.111 771 0.528 992 1.038 10	0～2 000 2 000～10 000 >10 000
E	0.920 818 0.896 864	0.086 400 1 0.101 947	0～1 000 >1 000	E	0.788 370 0.565 188 0.414 743	0.092 752 9 0.433 384 1.732 41	0～1 000 1 000～10 000 >10 000
F	0.929 418 0.888 723	0.055 363 4 0.073 334 8	0～1 000 >1 000	F	0.784 400 0.525 969 0.322 659	0.062 076 5 0.370 015 2.406 91	0～1 000 1 000～10 000 >10 000

(3) 污染物浓度与取样时间的关系:当取样时间大于 0.5 h 时,垂直方向扩散参数 σ_z 不变,横向扩散参数按下式计算:

$$\sigma_{y_2} = \sigma_{y_1}\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^q \tag{4-33}$$

或 σ_y 的回归指数 α_1 不变,回归系数 γ_1 满足下式:

$$\gamma_{1\tau_2} = \gamma_{1\tau_1}\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^q \tag{4-34}$$

式中:σ_{y_2}、σ_{y_1}——对应取样时间为 τ_2、τ_1 时的横向扩散参数,m;

$\gamma_{1\tau_2}$、$\gamma_{1\tau_1}$——对应取样时间为 τ_2、τ_1 时横向扩散参数的回归系数;

q——时间稀释指数,1 h≤τ<100 h 时,q=0.3,0.5 h≤τ<1 h 时,q=0.2。

[例 4-3] 在例 4-1 的条件下,当烟气排出的 SO_2 速率为 150 g/s 时,试计算阴天的白天 SO_2 的最大地面浓度及其出现的距离。

解:(1) 确定大气稳定度:根据题设,阴天的白天为 *D* 级。根据扩散参数的选取方法,城区中的点源,*D* 级向不稳定方向提一级,则应为 *C* 级。

(2) 计算最大地面浓度:由例 4-1 计算结果,有效源高 H=304.9 m,由式(4-11)求得出现最大地面浓度时的垂直扩散参数:

$$\sigma_z\big|_{x=x_{\rho\max}} = \frac{H}{\sqrt{2}} = \frac{304.9}{1.414}\ \text{m} = 215.6\ \text{m}$$

按表 4-8 中的幂函数计算,在 *C* 级稳定度,σ_z=215.6 m 时,

$$x_{\rho\max} = 3\,998\ \text{m},\quad \sigma_y = 358\ \text{m}$$

由式(4-10)求得最大地面浓度:

$$\rho_{\max} = \frac{2Q}{\pi\bar{u}H^2\mathrm{e}}\cdot\frac{\sigma_y}{\sigma_z} = \frac{2\times150}{3.14\times4\times304.9^2\times2.718\,3}\times\frac{215.6}{358}\ \text{g/m}^3$$

$$= 5.69\times10^{-5}\ \text{g/m}^3 = 0.056\,9\ \text{mg/m}^3$$

[例 4-4] 某工厂位于城市远郊区,燃煤锅炉烟囱高度为 85 m,出口内径 4 m,烟气出口温度 140℃,烟气流量为 244 800 m^3/h,SO_2 排放率为 50 g/s。烟囱出口高度处平均风速为 4.0 m/s,当地大气压为 813 hPa,环境气温为 20℃。试计算 7 月 15 日晴天 12:00 的地面轴线浓度分布情况,计算范围从距烟囱 500 m起,间隔 500 m,计算到下风向 4 000 m 止(当地地理纬度 ϕ=24°30′,经度 λ=102°20′)。

解:(1) 计算烟气抬升高度和有效源高:由式(4-23)计算烟气热释放率:

$$Q_{\mathrm{H}} = 0.35p_{\mathrm{a}}Q_{\mathrm{v}}\frac{\Delta T}{T_{\mathrm{s}}} = 0.35\times813\times\frac{244\,800}{3\,600}\times\frac{120}{413}\ \text{kW} = 5\,622\ \text{kW}$$

按式(4-22)计算烟气抬升高度,由表 4-2 查得 n_0=0.332,n_1=3/5,n_2=

2/5，则：

$$\Delta H = 0.332 Q_H^{0.6} H_s^{0.4} \bar{u}^{-1} = 0.332 \times 5\,622^{0.6} \times 85^{0.4} \times 4^{-1}\ \text{m} = 87\ \text{m}$$

有效源高：

$$H = H_s + \Delta H = (85 + 87)\ \text{m} = 172\ \text{m}$$

（2）确定大气稳定度：先按式（4－29）计算太阳高度角，查表4－7，7月15日太阳倾角 $\delta = +21°$，则太阳高度角：

$$\begin{aligned} h_0 &= \arcsin [\ \sin\phi \sin\delta + \cos\phi \cos\delta \cos(15t + \lambda - 300°)\ ] \\ &= \arcsin [\ \sin 24.5° \sin 21° + \\ &\quad \cos 24.5° \cos 21° \cos(15 \times 12° + 102.33° - 300°)\ ] \\ &= 73.35° \end{aligned}$$

晴天可认为总云量和低云量皆小于4，查表4－5，确定太阳辐射等级为+3。估计距地面10 m高处的风速，利用式（3－23）和表3－3反算出 $\bar{u} = 2.9$ m/s。查表4－6，大气稳定度应为 $A \sim B$ 级，本题取 B 级。

（3）浓度估算：先对扩散参数修正，根据国家标准规定，对于城市远郊区平坦地区，B 级稳定度的扩散参数仍取 B 级时的值。按式（4－31）和式（4－32）计算（或近似查表4－4），不同下风距离处扩散参数 σ_y、σ_z 的数值如下：

距离 x/m	500	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000	3 500	4 000
σ_y/m	83	156	211	279	339	397	454	509
σ_z/m	51	109	170	233	297	363	430	497

按式（4－9）计算地面轴线浓度：

$$\rho(x,0,0) = \frac{Q}{\pi \bar{u} \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$= \frac{50 \times 10^3}{3.14 \times 4 \times 83 \times 51} \exp\left(-\frac{172^2}{2 \times 51^2}\right) \text{mg/m}^3 = 0.003\,2\ \text{mg/m}^3$$

不同下风距离的地面轴线浓度计算结果如下：

距离 x/m	500	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000	3 500	4 000
浓度 ρ/(μg·m^{-3})	3.2	67.4	66.5	46.6	33.4	24.7	18.8	14.8

第四节　特殊气象条件下的扩散模式

一、封闭型扩散模式

前面介绍的扩散模式，仅适用于整层大气都具有同一稳定度的扩散，即污染

物扩散所波及的垂直范围都处于同一温度层结之中。实际中常常会出现这样的温度层结:低层为不稳定大气,在离地面几百米到1~2 km的高空存在一个明显的逆温层,即通常所称有上部逆温的情况。它使污染物的垂直扩散受到限制,只能在地面和逆温层底之间进行。因此,有上部逆温时的扩散亦称为"封闭型"扩散。

若将扩散到逆温层中的污染物忽略不计,把逆温层底看成是和地面一样能起全反射作用的镜面。这样,污染物就在地面和逆温层底这两个镜面的全反射作用下进行扩散,其浓度分布可用像源法处理。这时污染源在两个镜面上所形成的像不是一个,而是无穷多个像对(图4-6)。污染物的浓度可看成是实源和无穷多对像源贡献之和。于是,地面轴线上的污染物浓度可表示成为:

$$\rho(x,0,0) = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\sum_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{(H-2nD)^2}{2\sigma_z^2}\right] \tag{4-35}$$

式中:D——逆温层底高度,即混合层高度,m;

n——烟流在两界面之间的反射次数。

实际中应用式(4-35)计算过于繁琐,一般多采用一种简化的方法,如图4-6所示,可把浓度估算按下风距离 x 的不同,分成三种情况来处理。

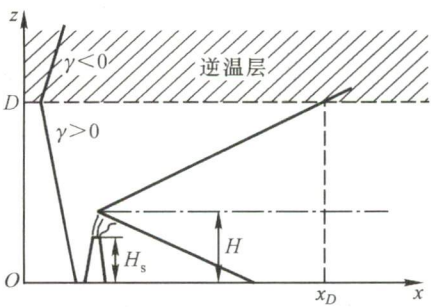


图4-6 有上部逆温的扩散示意图

(1) 当 $x \leqslant x_D$ 时:x_D 为烟流垂直扩散高度刚好到达逆温层底时的水平距离,在 $x \leqslant x_D$ 时,烟流扩散尚未受到上部逆温层的影响,其浓度仍可按一般扩散模式估算。x_D 值可由烟流高度定义确定,因而有:

$$\sigma_z = \frac{D-H}{2.15} \tag{4-36}$$

按上式求出 σ_z 后,由相关图表查出与 σ_z 对应的下风距离 x,此 x 值即为 x_D。这样便可按式(4-9)计算出地面轴线浓度。

(2) 当 $x \geqslant x_D$ 时:烟流经过两界面多次反射,达到某一距离 x 后,在 z 方向的浓度分布将渐趋均匀。一般认为 $x \geqslant 2x_D$ 时,z 向浓度分布就均匀了;但 y 向浓度分布仍为正态分布,且仍符合扩散的连续性条件,因此有:

$$\rho(x,y) = A(x)\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \tag{4-37}$$

$$Q = \int_0^D \int_{-\infty}^{\infty} \bar{u}A(x)\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)\mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z \tag{4-38}$$

对上式求解可得：

$$\rho(x,y) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}D\sigma_y}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \tag{4-39}$$

(3)当 $x_D < x < 2x_D$ 时：污染物浓度在前两种情况的中间变化，情况较复杂。这时可取 $x = x_D$ 和 $x = 2x_D$ 两点浓度的内插值。

[例 4-5]　某电厂烟囱有效高度为 150 m，SO_2 的排放量为 151 g/s，在夏季晴朗的下午，地面风速为 4 m/s。由于上部锋面逆温将使垂直混合限制在 1.5 km以内。试估算正下风向 3 km 和 11 km 处的 SO_2 浓度。

解：夏季晴朗的下午，太阳辐射为强辐射，在地面风速为 4 m/s 时，由表4-3查得大气稳定度为 *B* 级。由式(4-36)有：

$$\sigma_z = \frac{D-H}{2.15} = \frac{1\,500-150}{2.15}\ \mathrm{m} = 628\ \mathrm{m}$$

由式(4-32)反算出 $x_D = 4\,967$ m。

当 $x = 3\ \mathrm{km} < x_D$ 时，地面轴线浓度(式4-9)：

$$\rho = \frac{Q}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$= \frac{151}{3.14\times4\times403\times362}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{150}{362}\right)^2\right]\ \mathrm{g/m^3}$$

$$= 7.56\times10^{-5}\ \mathrm{g/m^3} = 0.075\,6\ \mathrm{mg/m^3}$$

当 $x = 11\ \mathrm{km} > 2x_D$ 时，地面轴线浓度(式4-39)：

$$\rho = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}D\sigma_y} = \frac{151}{\sqrt{2\times3.14}\times4\times1\,500\times1\,241}\ \mathrm{g/m^3}$$

$$= 8.09\times10^{-6}\ \mathrm{g/m^3} = 0.008\,09\ \mathrm{mg/m^3}$$

二、熏烟型扩散模式

在夜间发生辐射逆温时，高架连续点源排放的烟流排入稳定的逆温层中，形成平展型扩散。这种烟流在垂直方向扩散慢，在源高度上形成一条狭长的高浓度区。日出以后，太阳辐射逐渐增加，地面逐渐变暖，辐射逆温从地面开始破坏，逐渐向上发展。当辐射逆温破坏到烟流下边缘稍高一些时，在热力湍流的作用下，烟流中的污染物便发生了强烈的向下混合作用，使地面的污染物浓度增大。这个过程称为熏烟(或漫烟)过程，如图 4-7 所示。熏烟过程可一直持续到烟

流上边缘以下的逆温层消失为止。这一过程多发生在早晨 8:00 ~ 10:00,因地区和季节不同,熏烟过程持续时间一般为 0.5 ~ 2 h。

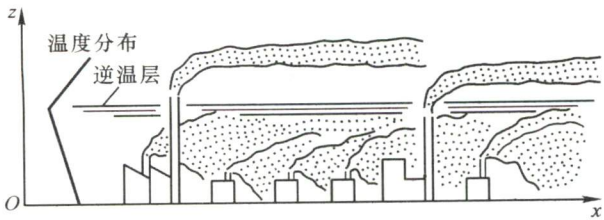


图 4 - 7　熏烟型的污染

为了估算熏烟条件下的地面污染物浓度,假设烟流原来是排入稳定层结的大气中,当逆温层消失到高度为 h_f 时,在高度 h_f 以下污染物浓度的垂直分布是均匀的。则地面浓度仍可用式(4 - 39)计算,只是 D 应换成逆温层消失高度 h_f,源强 Q 只应包括进入混合层中的部分,所以计算公式改为:

$$\rho_F(x,y,0) = \frac{Q\left[\int_{-\infty}^{p}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-0.5p^2)\,\mathrm{d}p\right]}{\sqrt{2\pi}\bar{u}h_f\sigma_{yf}}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_{yf}^2}\right) \quad (4-40)$$

式中:$p=(h_f-H)/\sigma_z$;

h_f——逆温层消失的高度,m;

σ_{yf}——熏烟条件下 y 向扩散参数,m。

σ_{yf}值可按下式估算:

$$\sigma_{yf} = \frac{2.15\sigma_y + H\cdot \mathrm{tg}\,15^\circ}{2.15} = \sigma_y + \frac{H}{8} \quad (4-41)$$

式中:σ_y、σ_z——原大气稳定度级别(E 或 F 级)时的扩散参数。

如果逆温层消失到烟囱的有效高度处,即 $h_f = H$ 时,可以认为烟流的一半向下混合,而另一半仍留在上面的稳定大气中。这时地面熏烟污染浓度为:

$$\rho_F(x,y,O) = \frac{Q}{2\sqrt{2\pi}\bar{u}H\sigma_{yf}}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_{yf}^2}\right) \quad (4-42)$$

地面轴线浓度为:

$$\rho_F(x,0,0) = \frac{Q}{2\sqrt{2\pi}\bar{u}H\sigma_{yf}} \quad (4-43)$$

当逆温消失到烟流的上边缘高度时,即 $h_f = H + 2\sigma_z$ 时,可以认为烟流全部向下混合,使地面熏烟浓度达到极大值,可按下式计算:

$$\rho_F(x,y,0) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}h_f\sigma_{yf}}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_{yf}^2}\right) \quad (4-44)$$

地面轴线浓度为:

$$\rho_F(x,0,0) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}h_f\sigma_{yf}} \tag{4-45}$$

当逆温消失到 $H+2\sigma_z$ 以上时，烟流全部处于不稳定大气中，熏烟过程已不复存在。

[例 4-6]　某电厂烟囱有效高度 150 m，SO_2 排放量 151 g/s。夜间和上午地面风速为 4 m/s，夜间云量 3/10。若清晨烟流全部发生熏烟现象，确定下风向 16 km 处的地面轴线浓度。

解：夜间 $\bar{u}=4$ m/s、云量 $=3/10$ 时，由表 4-3 查得稳定度为 E 级。由 E 级和 $x=16$ km 查表 4-4 得 $\sigma_y=544$ m，$\sigma_z=100$ m。则求得：

$$h_f = H+2\sigma_z = (150+2\times100)\ \text{m} = 350\ \text{m}$$

$$\sigma_{yf} = \sigma_y + \frac{H}{8} = \left(544+\frac{150}{8}\right)\ \text{m} = 563\ \text{m}$$

$$\rho_F(16\,000,0,0) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}h_f\sigma_{yf}} = \frac{151}{\sqrt{2\times3.14}\times4\times350\times563}\ \text{g/m}^3$$

$$= 7.64\times10^{-5}\ \text{g/m}^3 = 0.0764\ \text{mg/m}^3$$

第五节　城市及山区的扩散模式

一、城市大气扩散模式

城市是人口、工商业、交通密集地区，不仅污染源多种多样（点、线、面、流动源等），而且受到城市下垫面粗糙及城市“热岛”效应等环境因素的影响，使得微气象特征及大气扩散规律与平原地区有显著不同。因此，污染物浓度估算是十分复杂和困难的。这里仅对几种简单情况作一初步介绍。

1. 线源扩散模式

城市中的街道和公路上的汽车排气可以作为线源。线源分为无限长线源和有限长线源两类。在较长的街道和公路上行驶的车辆密度，足以在道路两侧形成连续稳定浓度场的线源，称为无限长线源；在街道上行驶的车辆只能在街道两侧形成断续稳定浓度场的线源，称为有限长线源。

（1）无限长线源扩散模式：当风向与线源垂直时，连续排放的无限长线源在横风向产生的浓度是处处相等的，因此，把点源扩散的高斯模式对变量 y 进行积分，可获得无限长线源下风向的地面浓度模式：

$$\rho(x,y,0) = \frac{Q_L}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)dy \tag{4-46}$$

$$\rho(x,0) = \frac{2Q_L}{\sqrt{2\pi}\bar{u}\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{4-47}$$

式中：Q_L——单位线源的源强，g/(s·m)，其余符号同前。

当风向与线源不垂直时，若风向与线源交角 $\varphi \geqslant 45°$，线源下风向的地面浓度模式为：

$$\rho(x,0) = \frac{2Q_L}{\sqrt{2\pi}\bar{u}\sigma_z \sin\varphi}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{4-48}$$

在 $\varphi < 45°$ 时，不能应用这一模式。

(2)有限长线源模式：在估算有限长线源造成的污染物的浓度时，必须考虑线源末端引起的“边缘效应”。随着接受点距线源距离的增加，“边缘效应”将在更大的横风距离上起作用。对于横风有限长线源，取通过所关心的接受点的平均风向为 x 轴。线源的范围从 y_1 延伸到 y_2，且 $y_1 < y_2$，则有限长线源下风向的地面浓度模式为：

$$\rho(x,y,0) = \frac{2Q_L}{\sqrt{2\pi}\bar{u}\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)\int_{p_1}^{p_2}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{p^2}{2}\right)\mathrm{d}p \tag{4-49}$$

式中：$p_1 = y_1/\sigma_y$，$p_2 = y_2/\sigma_y$。式(4-49)的积分值能从正态概率表中查出。

[例 4-7] 在阴天情况下，风向与公路垂直，平均风速为 4 m/s，最大交通量为 8 000 辆/h，车辆平均速度为 64 km/h，每辆车排放 CO 量为 2×10^{-2} g/s，试求距公路下风向 300 m 处的 CO 浓度。

解：把公路当作一无限长线源，源强为：

$$Q_L = \frac{8\,000\times2\times10^{-2}}{64\,000}\ \text{g·辆/(s·m)} = 2.5\times10^{-3}\ \text{g·辆/(s·m)}$$

阴天为 D 级稳定度，由表 4-4 查得在 $x=300$ m 处，$\sigma_z = 12.1$ m，由式(4-47)求得 CO 浓度：

$$\rho(300,0) = \frac{2Q_L}{\sqrt{2\pi}\bar{u}\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$= \frac{2\times2.5\times10^{-3}}{\sqrt{2\times3.14}\times4\times12.1}\exp\left(-\frac{0.4^2}{2\times12.1^2}\right)\ \text{g/m}^3$$

$$= 4.12\times10^{-5}\ \text{g/m}^3 = 0.041\,2\ \text{mg/m}^3$$

式中：H——汽车尾气管距地面的高度，大约为 0.4 m。

2. 面源扩散模式

城市中小工厂、企业的生活锅炉，居民的炉灶等数量众多、分布面广、排放高度低的污染源，可以作为面源处理。下面介绍几种常用的面源扩散模式。

(1) 箱模式：箱模式假设污染物浓度在混合层内是均匀的。设城市平均

面源源强为 Q（等于城市中污染物总排放量除以城市面积），城市上空混合层高度为 D，则距城市上风向边缘距离 x 处（x 小于在风向上城区的长度）的浓度为：

$$\rho = \frac{Qx}{\bar{u}D} \tag{4-50}$$

实际上城市面源源强是不均匀的，应当划分成更小的面源单元。若在横风向几千米的范围内，面源强度的变化不超过 10 倍，横向扩散的不均匀性可以忽略，则只需考虑沿 x 方向的源强变化。这样，可将城市划分成若干块与风向垂直的条形面源，根据箱模式的假设，城市中任一点的浓度为：

$$\rho = \Delta x \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{\bar{u}D} \tag{4-51}$$

式中：Δx——条形面源的宽度，m；

Q_i——第 i 块面源的平均源强，$g/(m^2 \cdot s)$；

n——计算点上风向的面源数。

箱模式假设污染物一旦由源排出，就立即在混合层内均匀分布，这与污染物在垂直向的扩散情况不符。因此，箱模式往往低估了实际的地面浓度，但城市范围越大，应用效果越好。

（2）简化为点源的面源模式：将城市中众多的低矮污染源依一定方式划分为若干小方格，每个方格内的源强为方格内所有源强的总和除以方格的面积。方格一般为 500 m × 500 m 或 1 000 m × 1 000 m，主要以提供的资料和地区的大小而定。

计算时，假设面源单元与上风向某一虚拟点源所造成的污染等效，当这个虚拟点源的烟流扩散到面源单元的中心时，其烟流的宽度正好等于面源单元的宽度，其厚度正好等于面源单元的高度，如图 4-8 所示。这相当于在点源公式中增加了一个初始扩散参数，以模拟面源单元中许多分散点源的扩散。其地面浓度可用下式计算：

$$\rho(x,y,0) = \frac{Q}{\pi\bar{u}(\sigma_y + \sigma_{y0})(\sigma_z + \sigma_{z0})} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{y^2}{(\sigma_y + \sigma_{y0})^2} + \frac{H^2}{(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right]\right\} \tag{4-52}$$

σ_{y0}、σ_{z0} 常用以下经验方法确定：

$$\sigma_{y0} = \frac{W}{4.3} \tag{4-53}$$

$$\sigma_{z0} = \frac{\bar{H}}{2.15} \tag{4-54}$$

式中：W——面源单元的宽度，m；

$\bar{H}$——面源单元的平均高度，m。

若扩散参数按式(4－31)和式(4－32)计算，则虚拟点源至面源中心的距离为：

$$x_{y0} = \left(\frac{\sigma_{y0}}{\gamma_1}\right)^{1/\alpha_1} \tag{4-55}$$

$$x_{z0} = \left(\frac{\sigma_{z0}}{\gamma_2}\right)^{1/\alpha_2} \tag{4-56}$$

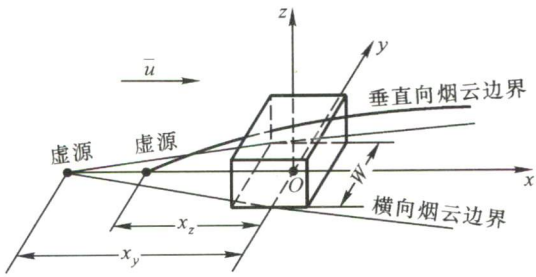


图 4－8　面源简化为虚拟点源的示意图

在同一计算中，允许 $x_{y0} \neq x_{z0}$。确定了 x_{y0} 和 x_{z0} 后，可用一般的点源公式计算评价点的浓度。这相当于把面源内分散排放的污染物集中到面源中心，再向上风向后退一个距离 x_{y0} 和 x_{z0}，变成在上风向的一个虚拟点源。虚拟点源中的 σ_y 按 $x + x_{y0}$ 确定，σ_z 按 $x + x_{z0}$ 确定。

虚拟点源法还可用于对线源和建筑物附近的排放和工厂的无组织排放的计算。

(3) 窄烟流模式：许多城市的污染源资料表明，一般面源的源强变化不大，相邻两个面单元之间一般不超过两倍，而且一个连续点源形成的烟流相当窄。因此，某点的污染物浓度主要取决于上风向面单元的源强，上风向两侧面单元对其影响很小。据此可以导出计算点 M 所在面单元和上风向各面单元在该点造成的浓度模式——窄烟流模式(见图 4－9)。

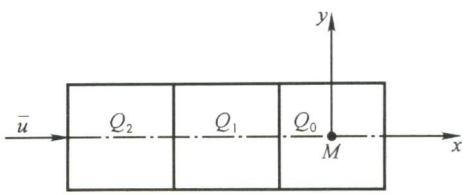


图 4－9　窄烟流模式示意图

进一步研究还表明，M 点所在面单元对该点污染物浓度的贡献比它上风向相邻 5 个面单元贡献的总和还要大，因此 M 点的污染物浓度主要由它所在面单元的源强所决定，于是可以得到简化的窄烟流模式：

$$\rho = A\frac{Q_0}{\bar{u}} \tag{4-57}$$

若取 $\sigma_z = \gamma_2^{\alpha_2}$ 的形式，则：

$$A = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(1-\alpha_2)} \cdot \frac{x}{\gamma_2 x^{\alpha_2}} = \frac{0.8}{1-\alpha_2} \cdot \frac{x}{\sigma_z} \tag{4-58}$$

式中：Q_0——计算点所在面单元的源强，g/(m² · s)；

x——计算点到上风向城市边缘的距离，m。

用简化的窄烟流模式(4-57)计算时，对每一风速，只需将每一面单元的源强乘以相应的系数 A 就可得出该面单元的浓度。

二、山区扩散模式

山区流场受到复杂地形的热力和动力因子影响，流场均匀和定常的假设难以成立。烟流的输送，严格说是由一些无规律可循的气流运动完成的，烟流的正态分布假设也难以成立。但根据国内外许多山区扩散实验表明，对风向稳定、研究尺度不大、地形相对较为开阔及起伏不很大的地区，相当多的实验数据基本上还是遵循正态分布规律的。在这样的地区，高架点源的扩散仍可用平原地区的高斯扩散模式。但由于山区大气湍流强烈，扩散速率比平原地区快，扩散参数比平原地区大得多，因此应取向不稳定方向提级后的扩散参数。下面介绍几种适用于山谷地区的大气扩散模式。

1. 封闭山谷中的扩散模式

狭长山谷中近地面源的污染，由于受到峡谷地形的限制，可以认为污染物仅能在峡谷两壁之间扩散。由于壁的多次反射作用，可以认为在与污染源相隔一段距离之后，污染物在横向近似为均匀分布，在垂直方向仍为正态分布，所以有下面的浓度表达式：

$$\rho(x,z) = A(x)\exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$Q = \int_0^{\infty}\int_{-W/2}^{W/2} \bar{u}A(x)\exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z \tag{4-59}$$

式中：W——山谷的宽度，m。

解此方程组得：

$$\rho(x,z) = \frac{2Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}W\sigma_z}\exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{4-60}$$

在 $z=0$ 时得到地面浓度：

$$\rho(x,0) = \frac{2Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}W\sigma_z} \tag{4-61}$$

若为高架源，则为：

$$\rho(x,z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\bar{u}W\sigma_z}\left\{\exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\} \tag{4-62}$$

与前面讨论过的封闭型扩散类似，在烟流开始扩散的一段距离内，污染物在横向扩散尚未达到均匀，这时应考虑横向扩散的影响。当达到一定距离后，可以认为污染物在横向达到了均匀分布。显然，这个距离和谷宽 W 有关，其关系为：

$$\sigma_y = \frac{W}{4.3} \tag{4-63}$$

已知谷宽 W 时，可以求出 σ_y，再根据大气稳定度，即可求出相应的 x 值，此距离可以认为是扩散开始受到峡谷两侧壁影响的距离。

2. NOAA 和 EPA 模式

美国国家海洋大气局（NOAA）分析了高架点源烟流受起伏地形的影响后，提出了以高斯模式为基础的计算模式，仅对有效源高作了修正，修正方法如下：

（1）大气稳定度的划分仍用 P－T 法，仅适当修正了级别。

（2）在中性和不稳定时，假设烟流中心线与地面始终平行，随地形起伏而起伏，有效源高不修正，地面轴线浓度仍用高斯模式（4－9）估算。

（3）大气稳定时，假定烟流中心线保持水平，地面轴线浓度用下式计算：

$$\rho(x,0,h_T) = \frac{Q}{\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z}\exp\left[-\frac{(h_T-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \tag{4-64}$$

式中：h_T——计算点相对于烟囱底面的高度，m。

当 $h_T > H$ 时，取 $h_T - H = 0$，此时计算的地面浓度等于烟流中心轴线浓度，其值比实际情况高（5 km 以内高 5 ~ 10 倍，10 km 以远略高于或接近于观测值）。该模式的计算结果相当于 10 min ~ 1 h 的平均浓度。

美国国家环境保护局（EPA）提出的模式，在稳定度分类、扩散参数选取和浓度计算公式方面皆与 NOAA 相同，不同之处仅是对所有稳定度级别都作了地形高度修正。

3. ERT 模式

环境技术研究有限公司（ERT）提出的模式，仍用高斯模式，只对有效源高作了修正，即当 $H > h_T$ 时，用（$H - h_T/2$）作为有效源高；当 $H < h_T$ 时，用 $H/2$ 作为有效源高。

NOAA、EPA 等采用平原扩散参数的高斯模式，皆低估了山区的扩散速率。在有条件时，山区扩散参数最好通过实测或风洞模拟实验来确定。

第六节　区域大气环境质量模型

一个区域的大气环境质量主要取决于该区域大气污染物的排放总量、污染源的分布和源高、大气扩散能力等。某区域的大气污染物排放总量必须小于该区域的大气环境容量。大气环境容量是指某区域自然环境空气对某种大气污染物的容许承受量或负荷量，它主要取决于该区域面积及其与风向垂直方向上的宽度、混合层高度、风速等。由于自然环境的各种因素的变化及其相互作用非常复杂，确切判定某一区域大气环境容量非常困难。区域大气环境质量模型主要有箱式大气环境质量模型和多源大气环境质量模型等。《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》中给出了区域污染物允许排放总量限值和点源允许排放总量限值的计算方法。

一、箱式大气环境质量模型

箱式大气环境质量模型的基本假设是：在估算大气污染物浓度时，把所研究的区域看成是“箱子”的底，箱子的高度就是该区域的混合层高度，而污染物浓度在箱子内处处相等。

箱式大气环境质量模型可以分为单箱模型和多箱模型，这里只介绍单箱模型。

根据整个箱子大气污染物的输入和输出量，可以写出大气污染物的质量守恒方程：

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}lbh = \bar{u}bh(\rho_b - \rho) + lbQ - K\rho lbh \tag{4-65}$$

式中：l——箱的长度（风方向上），m；

b——箱的宽度，m；

h——箱的高度（混合层高度），m；

ρ_b——上风向空气中污染物的背景浓度，mg/m^3；

ρ——箱体内的污染物浓度，mg/m^3；

Q——箱体内单位面积的污染源强，$mg/(m^2 \cdot s)$；

K——箱体内的大气污染物衰减速率常数，s^{-1}；

$\bar{u}$——箱体内的平均风速，m/s；

t——时间，s。

如果大气污染物的衰减可以忽略，即 $K=0$，当大气污染源排放稳定时，可以得到式（4-65）的解为：

$$\rho = \rho_b + \frac{Ql}{\bar{u}h}\left(1 - e^{-\frac{\bar{u}t}{l}}\right) \tag{4-66}$$

当时间 t 很长时，箱体内的大气污染物浓度 ρ 随时间的变化趋于稳定，这时的大气污染物浓度称为平衡浓度 ρ_p，由式(4-66)可得：

$$\rho_p = \rho_b + \frac{Ql}{\bar{u}h} \tag{4-67}$$

如果大气污染物的衰减不能忽略，当污染源排放稳定时，可以得到式(4-65)的解为：

$$\rho = \rho_b + \frac{Q/h - \rho_b K}{\bar{u}/l + K}\left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{\bar{u}}{l} + K\right)t\right]\right\} \tag{4-68}$$

这时箱体内的平衡浓度 ρ_p 为：

$$\rho_p = \rho_b + \frac{Q/h - \rho_b K}{\bar{u}/l + K} \tag{4-69}$$

单箱模型适用于估算城市或较大区域较长时间的大气污染物平均浓度。可作为制定城市或区域大气环境质量控制规划的依据。

二、多源大气环境质量模型

区域内大气中某一点的污染物浓度等于背景浓度 ρ_b 与各污染源对该点浓度的贡献值之和：

$$\rho(x,y,0) = \rho_b + \sum \rho_n(x - x_n, y - y_n) \tag{4-70}$$

式中：ρ_n——第 n 个污染源对接受点$(x,y,0)$的浓度贡献值；

x_n、y_n——第 n 个污染源的坐标。

其计算公式可根据污染源和气象条件选用相应的计算模式，计算时要注意坐标变换。区域内大气污染物浓度平均值可由各点的浓度取平均获得。

三、《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》中排放总量限值的计算方法

1. 燃料燃烧产生的气态污染物排放标准的制定方法

(1) 总量控制区内气态污染物排放总量限值的计算方法：总量控制区内气态污染物排放总量限值按如下公式计算：

$$Q_{ak} = \sum_{i=1}^{n} Q_{aki} \tag{4-71}$$

$$Q_{aki} = A_{ki}\frac{S_i}{\sqrt{S}} \tag{4-72}$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} S_i \tag{4-73}$$

$$A_{ki} = A\rho_{ki} \tag{4-74}$$

式中：Q_{ak}——总量控制区第 k 种污染物年允许排放总量限值，10^4 t/a；

Q_{aki}——第 i 功能区第 k 种污染物年允许排放总量限值，10^4 t/a；

S——总量控制区总面积，km^2；

S_i——第 i 功能区面积，km^2；

A_{ki}——第 i 功能区第 k 种污染物排放总量控制系数，10^4 t/(a · km)；

A——地理区域性总量控制系数，10^4 km^2/a，可参照表 4－9 所列数据选取；

ρ_{ki}——《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)规定的第 i 功能区第 k 种污染物的年平均浓度限值，mg/m^3_N。

表 4－9　我国各地区(未包含香港、澳门)总量控制系数 A、低架源排放分担率 α、点源控制系数 P 值

地区序号	省市名	A	α	P	
				总量控制区	非总量控制区
1	新疆、西藏、青海	7.0～8.4	0.15	100～150	100～200
2	黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古(阴山以北)	5.6～7.0	0.25	120～180	120～240
3	北京、天津、河北、河南、山东	4.2～5.6	0.15	100～180	120～240
4	内蒙古(阴山以南)、山西、陕西(秦岭以北)、宁夏、甘肃(渭河以北)	3.5～4.9	0.20	100～150	100～200
5	上海、广东、广西、湖南、湖北、江苏、浙江、安徽、海南、台湾、福建、江西	3.5～4.9	0.25	50～100	50～150
6	云南、贵州、四川、重庆、甘肃(渭河以南)、陕西(秦岭以南)	2.8～4.2	0.15	50～75	50～100
7	静风区(年平均风速小于 1 m/s)	1.4～2.8	0.25	40～80	40～90

总量控制区内低架源(几何高度 < 30 m 的排气筒排放或无组织排放源)气态污染物年排放总量限值按下列公式计算：

$$Q_{bk} = \sum_{i=1}^{n} Q_{bki} \tag{4-75}$$

$$Q_{bki} = \alpha Q_{aki} \tag{4-76}$$

式中：Q_{bk}——总量控制区内低架源第 k 种污染物年允许排放总量限值，10^4 t/a；

Q_{bki}——第 i 功能区低架源第 k 种污染物年允许排放总量限值，10^4 t/a；

α——低架源排放分担率，见表 4－9。

总量控制区内点源（几何高度≥30 m 的排气筒）气态污染物排放率限值按下列公式计算：

$$Q_{pki} = P_{ki}H^2 \times 10^{-6} \tag{4-77}$$

$$P_{ki} = \beta_{ki}\beta_k P\rho_{ki} \tag{4-78}$$

$$\beta_{ki} = \frac{Q_{aki} - Q_{bki}}{Q_{mki}} \tag{4-79}$$

$$\beta_k = \frac{Q_{ak} - Q_{bk}}{Q_{mk} - Q_{ek}} \tag{4-80}$$

式中：Q_{pki}——第 i 功能区第 k 种污染物点源允许排放率限值，t/h；

P_{ki}——第 i 功能区第 k 种污染物点源排放控制系数，t/(h · m^2)；

H——排气筒有效高度，m。

β_{ki}——第 i 功能区第 k 种污染物的点源调整系数；

β_k——总量控制区内第 k 种污染物的点源调整系数，若 $\beta_k > 1$ 时，则取 $\beta_k = 1$；

P——地理区域性点源排放控制系数，见表 4－9；

ρ_{ki}——GB 3095—1996 规定的 i 功能区第 k 种污染物的日平均浓度限值，mg/m^3_N；

Q_{mki}——第 i 功能区第 k 种污染物所有中架点源（几何高度≥30 m、<100 m 的排气筒）年允许排放总量，10^4 t/a；

Q_{mk}——总量控制区内第 k 种污染物所有中架点源年允许排放总量，10^4 t/a；

Q_{ek}——总量控制区内第 k 种污染物所有高架点源（几何高度≥100 m 的排气筒）年允许排放总量，10^4 t/a。

（2）总量控制区二氧化硫排放标准制定方法：二氧化硫排放率超过 14 kg/h 时，排气筒高度必须高于 30 m。二氧化硫年允许排放总量按式（4－71）～式（4－74）计算，其中 ρ_{ki} 按 GB 3095—1996 相应的日平均浓度标准限值作实施值，取相应等级的年平均浓度标准限值作目标值。二氧化硫点源排放量限值按式（4－77）～式（4－80）计算。采暖期二氧化硫排放总量限值和低架源二氧化硫排放总量限值分别按下列公式计算：

$$Q_{wai} = \alpha_S \frac{M}{12} Q_{ai} \tag{4-81}$$

$$Q_{wbi} = \alpha_b \frac{M}{12} Q_{bi} \tag{4-82}$$

式中：Q_{wai}——第 i 功能区采暖期二氧化硫年允许排放总量，10^4 t/a；

α_S——二氧化硫总量季节调整系数，$0.6 \leqslant \alpha_S \leqslant 1.5$，取 $\alpha_S = 0.6$ 作为目标值；

M——采暖月数；

Q_{ai}——第 i 功能区二氧化硫年允许排放总量，10^4 t/a；

Q_{wbi}——第 i 功能区采暖期低架源二氧化硫年允许排放总量，10^4 t/a；

α_b——二氧化硫低架源季节调节系数，$0.6 \leqslant \alpha_b \leqslant 1.5$，取 $\alpha_b = 0.6$ 作为目标值；

Q_{bi}——第 i 功能区低架源二氧化硫年允许排放总量，10^4 t/a。

其他污染物，如氮氧化物、一氧化碳，生产过程中产生的气态污染物的排放标准制定方法，也有明确的计算方法，不再详细介绍。

2. 烟尘排放标准的制定方法

烟尘系指火电厂烟尘、锅炉烟尘和生产性粉尘等。点源烟尘允许排放率计算式如下：

$$Q_e = P_e H^2 \times 10^{-6} \tag{4-83}$$

式中：Q_e——烟尘允许排放率，t/h；

P_e——烟尘排放控制系数，t/(h·m^2)，按所在行政区及功能区查表 4-10；

H——排气筒有效高度，m。

表 4-10　点源烟尘 P_e 值表

地区序号	一类功能区	二类功能区	三类功能区
1	5	15～20	25～50
2	6	18～25	30～50
3	6	15～25	30～50
4	5	15～20	25～50
5	2.5	7.5～15	12.5～38
6	2.5	7.5～10	12.5～25
7	2	6～9	10～23

注：地区序号同表 4-9。

第七节　烟囱高度的设计

一、烟囱高度的计算

确定烟囱高度，既要满足大气污染物的扩散稀释要求，又要考虑节省投资。

设计的目的是使烟囱排放的大气污染物在环境空气中产生的地面浓度与背景值叠加后的预测浓度，不超过《环境空气质量标准》规定的浓度限值。

烟囱高度计算方法，目前应用最普遍的是按高斯模式的简化公式。由于对地面浓度的要求不同，烟囱高度计算方法有以下几种。

1. 按地面最大浓度的计算方法

该法是按保证大气污染物的地面最大浓度不超过国家标准规定的浓度限值来确定烟囱的高度。若设 ρ_0 为国家标准规定的浓度限值，ρ_b 为环境背景浓度，按保证 $\rho_{max} \leqslant \rho_0 - \rho_b$，则由式(4-10)得到烟囱高度计算式：

$$H_s \geqslant \sqrt{\frac{2Q}{e\pi\bar{u}(\rho_0 - \rho_b)} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y}} - \Delta H \tag{4-84}$$

式中：σ_z/σ_y——常数，一般取 0.5～1。

若扩散参数 σ_y、σ_z 按式(4-31)和式(4-32)计算，且 $\alpha_1 \neq \alpha_2$，则可导出：

$$H_s \geqslant \left[\frac{Q\alpha^{\alpha/2}}{\pi\bar{u}\gamma_1\gamma_2^{1-\alpha}(\rho_0 - \rho_b)}\exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right)\right]^{1/\alpha} - \Delta H \tag{4-85}$$

式中：$\alpha = 1 + \alpha_1/\alpha_2$。

2. 按地面绝对最大浓度的计算方法

地面最大浓度模式(4-10)是在风速不变的情况下导出的。实际上风速是变化的，风速 $\bar{u}$ 对地面最大浓度 ρ_{max} 有双重影响。从式(4-10)可见，$\bar{u}$ 增大时 ρ_{max} 减小；从各种烟气抬升公式来看，$\bar{u}$ 增大时抬升高度 ΔH 减小，ρ_{max} 反而增大。这两种相反作用的结果，定会在某一风速下出现地面最大浓度的极大值，称为地面绝对最大浓度，以 ρ_{absm} 表示。出现绝对最大浓度时的风速称为危险风速，以 $\bar{u}_\rho$ 表示。

一般烟气抬升高度公式可简化成为 $\Delta H = B/\bar{u}$，式中：B 为抬升公式中除风速以外的其他量。将此式代入式(4-10)中，对 $\bar{u}$ 求导，并令 $d\rho_{max}/d\bar{u} = 0$，解得危险风速 $\bar{u}_\rho = B/H_s$。再将 $\bar{u}_\rho$ 代入式(4-10)中，便得到地面绝对最大浓度公式：

$$\rho_{absm} = \frac{Q}{2\pi e H_s B} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y} = \frac{Q}{2\pi e H_s^2 \bar{u}_\rho} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y} \tag{4-86}$$

按保证 $\rho_{absm} \leqslant \rho_0 - \rho_b$，则可导出：

$$H_s \geqslant \frac{Q}{2\pi e B(\rho_0 - \rho_b)} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y} = \sqrt{\frac{Q}{2\pi e\,\bar{u}_\rho(\rho_0 - \rho_b)} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y}} \tag{4-87}$$

若扩散参数 σ_y、σ_z 按式(4-31)和式(4-32)计算，且 $\alpha_1 \neq \alpha_2$，$\Delta H = B/\bar{u}$ 时，同样导出：

$$H_s \geqslant \left[\frac{Q(\alpha - 1)^{\alpha-1}}{\pi B\gamma_1\gamma_2^{1-\alpha}\alpha^{\alpha/2}(\rho_0 - \rho_b)}\exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right)\right]^{\frac{1}{\alpha-1}} \tag{4-88}$$

3. 按一定保证率的计算法

从以上两种计算方法可见，按保证 ρ_{max} 设计的烟囱高度较矮，造价较低，但当风速小于平均风速时，地面浓度即超标。若按 ρ_{absm} 设计的烟囱则较高，不论风速大小，地面浓度皆不会超标，但烟囱造价较高。因此提出对式(4－84)或式(4－85)中的平均风速和扩散参数取一定保证率下的值，计算结果即为某一保证率的气象条件下的烟囱高度。

4. *P* 值法

按我国标准 GB/T 3840—91 中规定的气态污染物和电站烟尘排放源的允许排放量计算式(4－83)，即可得到按点源排放控制系数 *P* 计算烟囱高度的公式：

$$H_s \geqslant \sqrt{\frac{Q \times 10^6}{P}} - \Delta H \qquad (4-89)$$

式中：Q——某污染物的点源允许排放量，t/h；

P——某污染物的点源排放控制系数，t/(h·m²)。

二、烟囱设计中的几个问题

1. 对于设计的高烟囱(大于 200 m)，若所在地区上部逆温出现频率较高时，则应按有上部逆温的扩散模式校核地面污染物浓度

实际观测表明，当混合层厚度在 760～1 065 m 之间，有上部逆温存在时，它造成的地面最大污染物浓度可能达到锥型扩散的 3 倍，最大浓度可持续 2～4 h。在这种情况下，用增加烟囱高度来减小地面污染物浓度的方法是不经济的。

对于设计的中、小型烟囱，当辐射逆温很强时，则应按熏烟型扩散模式校核地面污染物浓度。

2. 烟气抬升公式的选择也是烟囱设计的重要一环

应选择抬升公式的适用条件和设计条件相近的公式，建议采用《环境影响评价技术导则——大气环境》(HJ/T 2.2—93)推荐的公式。

3. 关于气象参数的取值有两种方法

一种是取多年的平均值，另一种是取某一保证频率的值。例如，若已知烟囱高度处的风速大于 3 m/s 的频率为 80%，取 $\bar{u}$ = 3 m/s，就可以保证在 80% 情况下污染物浓度不超过标准，而平均地面最大浓度可能比标准要低。

4. 烟囱高度设计中应注意以下具体要求

(1) 工矿企业点源排气筒高度不得低于它所从属建筑物高度的 2 倍，并且不得直接污染邻近建筑物。这样可以避免烟流受建筑物背风面涡流区影响。

(2) 由上述各式计算出的排气筒高度为 H_0，在排气筒四周存在居住、工作等需要保护的建筑物群，其平均高度为 H_c，则排气筒的实际高度应设计为：

$$H_s = H_0 + \frac{2}{3}H_c \tag{4-90}$$

(3) 排放大气污染物的排气筒,其高度不得低于 15 m。

(4) 对于总量控制区内的排气筒,当二氧化硫排放率超过 14 kg/h,或氮氧化物排放率超过 9 kg/h,或一氧化碳排放率超过 180 kg/h 时,排气筒高度皆必须超过 30 m。

(5) 排气筒出口处烟气速度 v_s 不得小于按式(4-91)计算出的风速 u_c 的 1.5 倍,以避免烟囱本身引起的下洗现象:

$$u_c = \bar{u}\,(2.303)^{1/K}/\Gamma\left(1+\frac{1}{K}\right) \tag{4-91}$$

$$K = 0.74 + 0.19\bar{u} \tag{4-92}$$

式中:$\bar{u}$——排气筒出口高度处环境多年平均风速,m/s;

K——韦伯斜率;

$\Gamma(\lambda)$——Γ 函数,$\lambda = 1 + 1/K$,可按《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》附录 C 查算。

(6) 排气筒高度应比主厂房最高点高出 3 m 以上。

(7) 为了获得较高的烟气抬升高度,排气筒出口烟气速度 v_s 宜为 20 ~ 30 m/s,排烟温度也不宜过低。例如,排烟温度在 100 ~ 200 ℃之间,$\bar{u}$ = 5 m/s 时,排烟温度每升高 1℃,烟气抬升高度可增高 1.5 m 左右,可见影响很显著。

(8) 分散的烟囱不利于产生较高的抬升高度。当需设几个烟囱时,应尽量采用多管集合烟囱。

总之,烟囱设计时必须考虑到多种因素的影响,权衡利弊,才能得到较合理的设计方案。

第八节　厂址选择

厂址选择是一个复杂的综合性课题,它涉及政治、经济、技术等多方面的问题。本节不是对厂址选择的综述,而是仅从充分利用大气对污染物的扩散稀释能力,防止大气污染的角度,对厂址选择中的几个问题作一简介。

一、厂址选择中所需的气候资料

气候资料是指长年统计形成的气象资料。

1. 风向和风速的气候资料

为了表述直观,通常把风向、风速的资料按每小时值整理出日、月、(季、)年的风向、风速分布频率,并制成表格或图。图 4-10 是一种风向频率、风速复合

玫瑰图，图中矢线的长度代表风向频率的大小，矢线末端的风速羽代表平均风速，每一风速羽可以表示0.5 m/s或1.0 m/s，根据具体情况而定。山区地形复杂，风向和风速随地点和高度的变化而变化，而且变化很大，则可作出不同观测点和不同高度的风速复合玫瑰图。

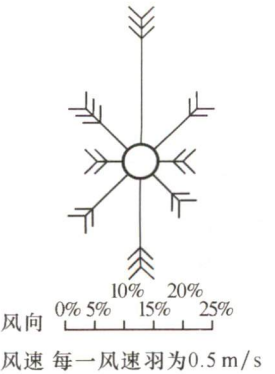


图4－10　风向频率、风速复合玫瑰图

在大气污染分析工作中，常常把静风（据地面10 m高处平均风速$\bar{u}_{10}<0.5$ m/s）和小风（1.5 m/s>$\bar{u}_{10}\geqslant0.5$ m/s）的情况进行单独分析。因为这时大气的扩散条件很差，容易引起高浓度的大气污染。因此，不但要统计静风出现的频率，而且还应统计静风持续的时间，并绘出静风持续时间的频率图。

2．大气稳定度的气候资料

一般气象台站没有近地层大气温度层结的详细资料，但可以根据P－T法，利用以往的气象资料对当地大气稳定度进行分类，统计出月、（季、）年每个稳定度级别所占的频率，并画出相应的图表。还应特别注意统计逆温的资料，如发生时间、持续时间、发生的高度、平均厚度及逆温强度等。

3．混合层高度的确定

混合层高度是影响污染物垂直扩散的重要气象参数。由于温度层结的昼夜变化，混合层高度也随时间的变化而变化。混合层高度可以看作气块作绝热上升运动的上限高度，具体地指出污染物在垂直方向的扩散范围。

确定混合层高度的简单做法是，在温度层结曲线图上，从全天最高地面温度点作干绝热线，与早晨7:00温度层结曲线的交点的高度，即为代表全天的混合层高度，如图4－11所示。

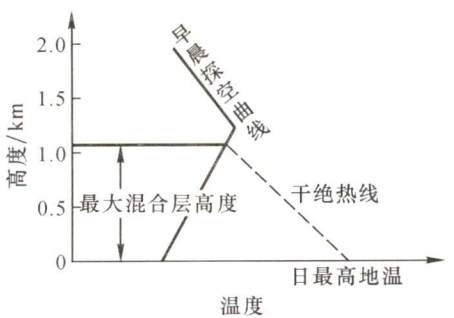


图4－11　确定最大混合层高度示意图

大范围内的污染物平均浓度，可以认为与混合层高度D和混合层内的平均风速$\bar{u}$的乘积成反比。因此可以找出乘积$D\bar{u}$的时、空分布规律。通常定义$D\bar{u}$

为通风系数，它表示单位时间内通过与平均风向垂直的单位宽度混合层截面的空气量。通风系数越大，污染物浓度越小。又如，还可以统计大气稳定度、风向和风速的联合频率分布，以便计算出每一污染源所造成的长期平均浓度分布等。

二、长期平均浓度的估算

在厂址选择或环境影响评价中，更为关心的是长期平均浓度的分布。前述扩散模式都是在假定风向、风速和大气稳定度不变的条件下得到的。如果要计算某点的长期（年、季、月）平均浓度，可以用叠加法计算。

1. 长期平均浓度计算公式

对于孤立排放源，任一风向方位 i 下风距离 x 处的季（期）或年长期平均浓度 $\bar{\rho}(x)_i$ 可按下式计算：

$$\bar{\rho}(x)_i = \sum_j \left(\sum_k \bar{\rho}_{ijk} f_{ijk} + \sum_k \bar{\rho}_{Lijk} f_{Lijk} \right) \tag{4-93}$$

式中：f_{ijk}——有风时风向方位 i、稳定度 j、风速段 k 发生的联合频率，%；

$\bar{\rho}_{ijk}$——联合频率为 f_{ijk} 时下风距离 x 处的平均浓度，g/m^3；

f_{Lijk}、$\bar{\rho}_{Lijk}$——静风或小风时 i、j、k 发生的联合频率和相应浓度。

风向方位数 i 一般取 16；稳定度数 j 和风速段号 k 的加和总数取决于所划分的稳定度和风速段数目，j 的总数不宜少于 3（稳定、中性、不稳定）；如不单独考虑静风频率时，k 的总数也不应少于 3。当有效源高 H 较大（>200 m），且取自常规地面气象资料的 f_{Lijk} 不太大（<20%）时，f_{Lijk} 可以不单独统计。这时式（4-93）右侧括号内只包括前一项。

2. 按风向方位计算平均浓度

气象部门提供的风向资料是按 16 个方位给出的，每一个方位相当于一个 22.5°的扇形，因此可以按每一扇形来计算平均浓度。为推导这一计算公式，先作两点假定：

（1）在同一扇形内各个角度的风向具有相同的频率，即在同一扇形内同一下风距离上，污染物在 y 向的浓度相等。

（2）当吹某一扇形的风时，全部污染物都集中在这一扇形内。

如图 4-12 所示，当风向为 OP 时，由以上两点假定可得到弧 AB 上的平均浓度为：

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2\pi x/16} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,y,0)\,dy \tag{4-94}$$

将式（4-8）代入上式积分，考虑到稳定度 j 和风速段 k，则导出按风向方位 i 计算的平均浓度：

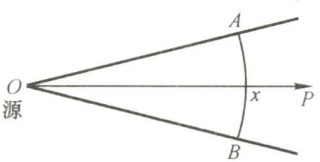


图 4-12 按风向扇形计算浓度示意图

$$\bar{\rho}_{ijk} = \frac{2Q}{(2\pi)^{3/2}(x/16)\bar{u}\sigma_z}\exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \qquad (4-95)$$

利用式(4-93)和式(4-95)计算出孤立点源周围各点的污染物长期平均浓度后,即可画出长期平均浓度的等值线图。若评价区内有多个污染源,则通过坐标变换后,再对各污染源的浓度贡献进行叠加。

上述的长期平均浓度计算模式均来源于正态分布烟流模式,所以仅适用于比较平坦的开阔地区。

三、厂址选择

从防止大气污染的角度考虑,理想的建厂位置是污染物本底浓度小,大气扩散稀释能力强,排放的污染物被输送到城市或居民区的可能性最小的地方。下面作一简要说明。

1. 背景浓度

背景浓度是该地区已有的污染物浓度水平。在背景浓度已超过《环境空气质量标准》规定的浓度限值的地区,不宜再建新厂。有时背景浓度虽未超标,但加上拟建厂的贡献后将会超标,而且短期内又难以解决的,也不宜建厂。

2. 风向、风速

因为污染危害的程度与受污染的时间和污染物浓度有关,所以希望居住区、作物区等设在受污染的时间短、污染物浓度又低的位置。因而在确定工厂和居住区的相对位置时,要考虑风向、风速两个因素。为此定义一个污染系数:

$$\text{污染系数} = \frac{\text{风向频率}}{\text{平均风速}}$$

某一风向污染系数小,表示从该方向吹来的风所造成的污染小,所以污染源应布置在污染系数最小的方位。表 4-11 是一个风向、风速的实测例子,图 4-13是按表 4-11 的数据画出的污染系数玫瑰图。

表 4-11　风向频率及污染系数

方位	北	东北	东	东南	南	西南	西	西北	总计
风向频率/%	14	8	7	12	14	17	15	13	100
平均风速/(m·s^{-1})	3	3	3	4	5	6	6	6	
污染系数	4.7	2.7	2.3	3.0	2.8	2.8	2.5	2.1	
相对污染系数/%	21	12	10	13	12	12	11	9	100

由图 4-13 可以看出,若仅考虑风向,工厂应设在居住区的东面(最小风向频率方向)。从污染系数考虑,则应设在西北方向。

这种方法未考虑风速对热烟流抬升的影响，对抬升高度很大的发电厂、冶炼厂等不一定适用。对中、矮烟囱较为适用。

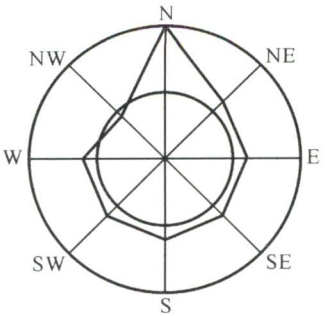


图 4－13 污染系数玫瑰图

3. 温度层结

因为一般污染物的扩散是在距地面几百米的范围内进行的，所以离地面几百米的范围内的温度层结对污染物的扩散稀释过程影响很大，选择厂址时必须加以注意。最不利于扩散的是近地层逆温（主要是辐射逆温）和上部逆温。因此，应收集逆温层的强度、厚度、高度、出现频率和持续时间等项资料。特别应当注意逆温伴随有静风或小风的情况，注意它们出现的频率和持续时间。

逆温对高架源和地面源所产生的影响是不同的。近地层 200 ~ 300 m 以上的逆温层，对地面源影响很大，往往在近距离内造成很高的污染物浓度。对于高架源，污染影响比较复杂，可以大体分为两种情况，一种是高架源排出口位于逆温层之中，由于垂直扩散微弱，所以污染源附近的地面浓度反而低，但远距离的地面浓度要比没有逆温影响时高，污染范围较大。在近地层逆温破坏时将产生漫烟型扩散，造成短时间高浓度污染。另一种情况是高架源排出口高于逆温层顶，将产生爬升型扩散，最为有利。

出现上部逆温时，对低矮源影响较小，对高架源影响较大。

除了风和气温层结以外，其他气象条件也要适当考虑。例如，降水会溶解和冲洗部分大气中的污染物，降水多的地方，大气往往较清洁。低云和雾较多的地方易造成更大的污染。

4. 地形

（1）山谷较深，走向与盛行风向交角为 45° ~ 135°时，谷内风速经常很小，不利于污染物扩散。若烟囱有效高度不能超过经常出现的静风和小风的高度时，不宜建厂。

（2）烟囱有效高度不可能超过下坡风厚度及背风坡湍流区高度的地方，不宜建厂。

（3）谷地四周山坡上有居民区及农田，烟囱有效高度不能超过山的高度时，不宜建厂。

（4）高山围绕的深谷地不宜建厂。

（5）烟流虽然能越过山头，但仍会在背风面造成污染时，居民区不宜建在背风坡的污染区。

（6）在水陆风（或海陆风）较稳定的大型水域与山地交界的背山地段不宜建厂。必须建厂时，应使厂区和生活区的连线与岸平行，以减少水陆风造成的

污染。

地形对大气污染的影响是十分复杂的。上述几点只是最基本的考虑，对具体情况必须作具体分析。在地形复杂的地方选厂，一般应进行专门的气象观测和现场扩散实验，或进行风洞模拟实验，以便对当地的扩散条件作出较准确的评价，确定必要的对策或防护距离。

习　题

4－1　污染源的东侧为峭壁，其高度比污染源高得多。设有效源高为 H，污染源到峭壁的距离为 L，峭壁对烟流扩散起全反射作用。试推导吹南风时，高架连续点源的扩散模式。当吹北风时，这一模式又变成何种形式？

4－2　某发电厂烟囱高 120 m，内径 5 m，排烟速度 13.5 m/s，烟气温度 418 K。大气温度 288 K，大气为中性层结，源高处的平均风速为 4 m/s。试用霍兰德、布里格斯（$x \leqslant 10\ H_s$）、《环境影响评价技术导则——大气环境》（HJ/T 2.2—93）中的公式计算烟气抬升高度。

4－3　某污染源 SO_2 排放率为 80 g/s，有效源高为 60 m，烟囱出口处平均风速为 6 m/s。在当时的气象条件下，正下风方向 500 m 处的 $\sigma_y = 35.3$ m，$\sigma_z = 18.1$ m，试求正下风方向 500 m 处 SO_2 的地面浓度。

4－4　在题 4－3 所给的条件下，当时的天气是阴天，试计算下风向 $x = 500$ m、$y = 50$ m 处 SO_2 的地面浓度和地面最大浓度。

4－5　某一工业锅炉烟囱高 30 m，直径 0.6 m，烟气排出口速度 20 m/s，烟气温度 405 K，大气温度 293 K，烟囱出口处风速 4 m/s，SO_2 排放率为 10 mg/s。试计算中性大气条件下 SO_2 的地面最大浓度和出现的位置。

4－6　地面源正下风方向一点上，测得 3 min 平均浓度为 3.4×10^{-3} g/m^3，试估计该点 2 h 的平均浓度是多少。假设大气稳定度为 B 级。

4－7　一条燃烧着的农业荒地可看作有限长线源，其长度为 150 m，据估计有机物的总排放量为 90 g/s。当时风速为 3 m/s，风向垂直于该线源。试确定线源中心的下风距离 400 m 处，风吹 3～15 min 时有机物的浓度是多少。以及正对该线源的一个端点的下风距离 400 m 处的浓度是多少。假设当时是晴朗的秋天下午 16:00。

4－8　某市在环境质量评价中，划分面源单元为 1 000 m × 1 000 m，其中一个单元的 SO_2 排放率为 10 g/s，当时的风速为 3 m/s，风向为南风。平均有效源高为 15 m。试用虚拟点源的面源扩散模式计算这一单元北面的邻近单元中心处 SO_2 的地面浓度。

4－9　某烧结厂烧结机的 SO_2 排放率为 180 g/s，在冬季下午出现下沉逆温，逆温层底高度为 360 m，地面平均风速为 3 m/s，混合层内的平均风速为

3.5 m/s。烟囱有效高度为200 m。试计算正下风方向2 km和6 km处SO_2的地面浓度。

4-10 某硫酸厂尾气排放烟囱高50 m,SO_2排放率为100 g/s。夜间和上午地面风速为3 m/s,夜间云量为3/10。当烟流全部发生熏烟现象时,确定下风方向12 km处SO_2的地面浓度。

4-11 某污染源SO_2排放率为80 g/s,烟气流量为265 m^3/s,烟气温度为418 K,大气温度为293 K。这一地区的SO_2背景浓度为0.05 mg/m^3,据地面10 m高处平均风速$\bar{u}_{10}=3$ m/s,稳定度参数$m=0.25$。设$\sigma_z/\sigma_y=0.5$,试按《环境空气质量标准》的二级标准来设计烟囱的高度和出口直径。

4-12 试证明高架连续点源在出现地面最大浓度的距离上,烟流中心线上的浓度与地面浓度之比值等于1.38。

第五章
颗粒污染物控制技术基础

大气污染控制中涉及的颗粒物，一般是指所有大于分子的颗粒物，但实际的最小界限为0.01 μm左右。颗粒物的存在状态，既可单个地分散于气体介质中，也可因凝聚等作用使多个颗粒集合在一起，成为集合体的状态，它在气体介质中就像单一个体一样。此外，颗粒物还能从气体介质中分离出来，呈堆积状态存在，或者本来就呈堆积状态。一般将这种呈堆积状态存在的颗粒物称为粉体。本书考虑到一般工程技术中的习惯，也通称为粉尘。

充分认识粉尘颗粒的大小等物理特性，是研究颗粒的分离、沉降和捕集机理以及选择、设计和使用除尘装置的基础。本章将在讨论颗粒的粒径分布等物理特性及除尘装置性能表示方法的基础上，对粉尘颗粒在各种力场中的空气动力学行为——分离、沉降、捕集等进行扼要介绍。

第一节　颗粒的粒径及粒径分布

一、颗粒的粒径

颗粒的大小不同，其物理、化学特性不同，对人和环境的危害亦不同，而且对除尘装置的性能影响很大，所以颗粒的大小是颗粒物的基本特性之一。

若颗粒是球形的，则可用其直径作为颗粒的代表性尺寸。但实际颗粒的形状多是不规则的，所以需要按一定的方法确定一个表示颗粒大小的代表性尺寸，作为颗粒的直径，简称为粒径。下面介绍几种常用的粒径定义方法。

(1) 用显微镜法观测颗粒时，采用如下几种粒径：

① 定向直径 d_F，也称菲雷特(Feret)直径，为各颗粒在投影图中同一方向上的最大投影长度[图5-1(a)]。

② 定向面积等分直径 d_M，也称马丁(Martin)直径，为各颗粒在投影图中按同一方向将颗粒投影面积二等分的线段长度[图5-1(b)]。

③ 投影面积直径 d_A，也称黑乌德(Heywood)直径，为与颗粒投影面积相等的圆的直径[图 5-1(c)]。若颗粒的投影面积为 A，则 $d_A=(4A/\pi)^{1/2}$。

根据黑乌德测定分析表明，同一颗粒的 $d_F>d_A>d_M$。

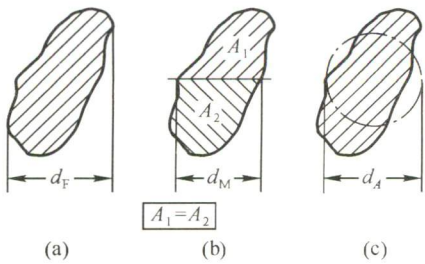


图 5-1　用显微镜法观测颗粒直径的三种方法

(2) 用筛分法测定时可得到筛分直径，为颗粒能够通过的最小方筛孔的宽度。

(3) 用光散射法测定时可得到等体积直径 d_V，为与颗粒体积相等的圆球的直径。若颗粒的体积为 V，则 $d_V=(6V/\pi)^{1/3}$。

(4) 用沉降法测定时，一般采用如下两种定义：

① 斯托克斯(Stokes)直径 d_s，为在同一流体中与颗粒的密度相同和沉降速度相等的圆球的直径。

② 空气动力学当量直径 d_a，为在空气中与颗粒的沉降速度相等的单位密度($\rho_p=1\ g/cm^3$)的圆球的直径。

斯托克斯直径和空气动力学当量直径是除尘技术中应用最多的两种直径，原因在于它们与颗粒在流体中的动力学行为密切相关。关于它们的计算将在后面介绍。

粒径的测定方法不同，其定义方法也不同，得到的粒径数值往往差别很大，很难进行比较，因而实际中多是根据应用目的来选择粒径的测定和定义方法。

此外，粒径的测定结果还与颗粒的形状密切相关。通常用圆球度来表示颗粒形状与圆球形颗粒不一致程度的尺度。圆球度是与颗粒体积相等的圆球的表面积和颗粒的表面积之比，以 Φ_s 表示。Φ_s 的值总是小于 1。对于正方体 $\Phi_s=0.806$；对于圆柱体，若其直径为 d、高为 l，则 $\Phi_s=2.62\ (l/d)^{2/3}/(1+2l/d)$。

表 5-1 给出了某些颗粒 Φ_s 的实测值。

表 5-1　某些颗粒的圆球度

颗粒种类	Φ_s
砂粒	0.534 ~ 0.628
铁催化剂	0.578
烟煤	0.625
破碎的固体	0.63
二氧化硅	0.554 ~ 0.628
粉煤	0.696

二、粒径分布

粒径分布是指不同粒径范围内的颗粒的个数(或质量或表面积)所占的比例。以颗粒的个数表示所占的比例时,称为个数分布;以颗粒的质量(或表面积)表示时,称为质量分布(或表面积分布)。除尘技术中多采用粒径的质量分布。下面以粒径分布测定数据的整理过程来说明粒径分布的表示方法及相应定义。首先,介绍个数分布,然后介绍质量分布及两者的换算关系。

1. 个数分布

按粒径间隔给出的个数分布测定数据列在表 5-2 中,图 5-2 为其个数分布直方图,其中 n_i 为每一间隔测得的颗粒个数,$N=\sum n_i$ 为颗粒的总个数(该例中 $N=1\ 000$ 个)。据此可以作出个数分布的其他定义。

表 5-2　颗粒个数分布的测定数据及其计算结果

分级号 i	粒径范围 d_p/μm	颗粒个数 n_i/个	个数频率 f_i	间隔上限粒径 /μm	个数筛下累积频率 F_i	粒径间隔 Δd_{pi}/μm	个数频率密度 p/μm^{-1}
1	0~4	104	0.104	4	0.104	4	0.026
2	4~6	160	0.160	6	0.264	2	0.080
3	6~8	161	0.161	8	0.452	2	0.080 5
4	8~9	75	0.075	9	0.500	1	0.075
5	9~10	67	0.067	10	0.567	1	0.067
6	10~14	186	0.186	14	0.753	4	0.046 5
7	14~16	61	0.061	16	0.814	2	0.030 5
8	16~20	79	0.079	20	0.893	4	0.019 7
9	20~35	103	0.103	35	0.996	15	0.006 8
10	35~50	4	0.004	50	1.000	15	0.003
11	>50	0	0.00	∞	1.000		0.00
总计		1 000	1.000				
算术平均粒径 $d_L=11.8$ μm　　中位粒径 $d_{50}=9.0$ μm							
众径 $d_d=6.0$ μm　　几何平均粒径 $d_g=8.96$ μm							

(1) 个数频率:为第 i 间隔中的颗粒个数 n_i 与颗粒总个数 $\sum n_i$ 之比(或百分比),即:

$$f_i=\frac{n_i}{\sum n_i} \tag{5-1}$$

并有:

$$\sum_{i}^{N} f_i=1$$

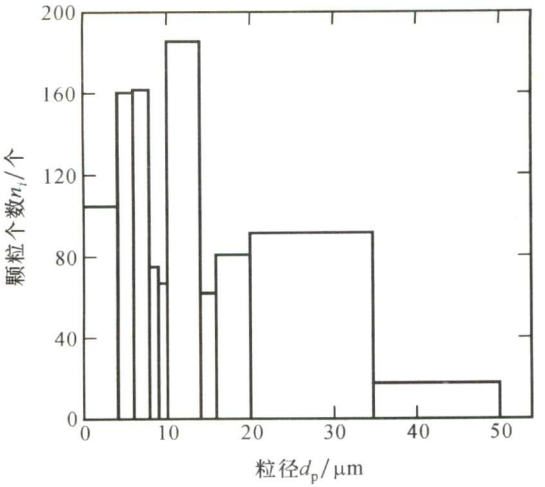


图 5－2　颗粒个数分布直方图

（2）个数筛下累积频率：为小于第 i 间隔上限粒径的所有颗粒个数与颗粒总个数之比（或百分比），即：

$$F_i = \frac{\sum_{N}^{i} n_i}{\sum n_i} \text{ 或 } F_i = \sum^{i} f_i \tag{5-2}$$

并有：

$$F_N = \sum^{N} f_i = 1$$

类似地，可以将大于第 i 间隔上限粒径的所有颗粒个数与颗粒总个数之比（或百分比）称为个数筛上累积频率。根据计算出的各级个数筛下累积频率 F_i 值对各级上限粒径 d_p，可以画出个数筛下累积频率分布曲线（图 5－3）。

由累积频率曲线可以求出任一粒径间隔的频率 f 值。例如，F 曲线上任取两点 a 和 b，对应的粒径 d_{pa} 和 d_{pb} 之间的 F 值之差（$F_a - F_b$），即为该间隔的 $f_{a\sim b}$ 值。按 F 曲线的斜率还可列出计算式：

$$f_{a\sim b} = F_a - F_b = \int_{F_b}^{F_a} \mathrm{d}F = \int_{d_{pb}}^{d_{pa}} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}d_p} \cdot \mathrm{d}d_p = \int_{d_{pb}}^{d_{pa}} p \cdot \mathrm{d}d_p \tag{5-3}$$

（3）个数频率密度：函数 $p(d_p) = \mathrm{d}F/\mathrm{d}d_p$ 称为个数频率密度，简称个数频度，采用单位为 $\mu\mathrm{m}^{-1}$。显然，个数频率密度为单位粒径间隔（即 1 μm）时的频率。

根据表 5－2 中的数据可以计算出每一间隔的平均频度 $\bar{p}_i = \Delta F_i/\Delta d_{pi} = f_i/\Delta d_{pi}$，按 $\bar{p}_i$ 值对间隔中值 d_{pi} 作出个数频率密度分布曲线（图 5－4）。由图可见，用有限的若干点可以画出一条光滑的个数频率密度曲线。

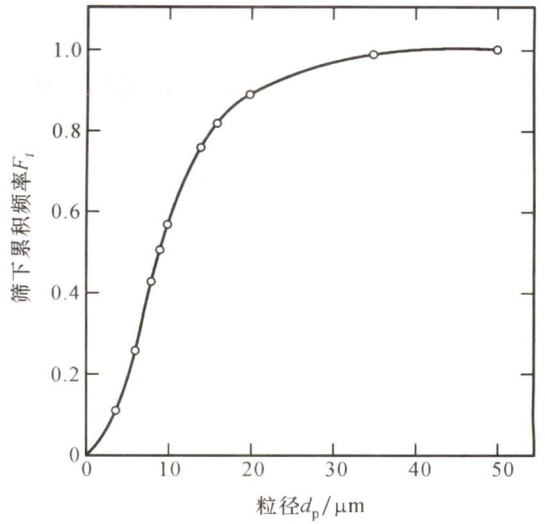


图 5－3　个数筛下累积频率分布曲线

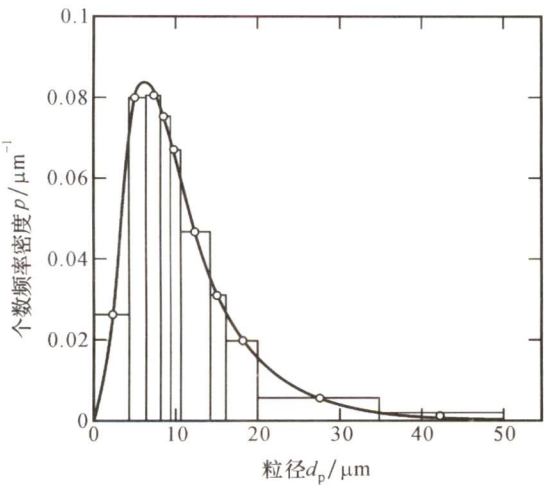


图 5－4　个数频率密度分布曲线

个数筛下累积频率 F 和个数频率密度 p 皆是粒径 d_p 的连续函数，由其定义可以得到：

$$F = \int_0^{d_p} p \cdot \mathrm{d}d_p \text{ 和 } F_N \int_0^{\infty} p \cdot \mathrm{d}d_p = 1 \qquad (5-4)$$

在极限条件下，当 $d_p \to 0$ 时，$p \to 0$，$F \to 0$，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}d_p \to 0$；当 $d_p \to \infty$ 时，$p \to 0$，$F \to 1$，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}d_p \to 0$。$F$ 曲线应是有一拐点的“S”形曲线，拐点发生在个数频率密度 p 为最大值时对应的粒径处，这一粒径称为众径 d_d（本例中的 $d_d = 6.0\ \mu\mathrm{m}$），即此处：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}d_p} = \frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}d_p^2} = 0 \tag{5-5}$$

$F=0.5$ 时对应的粒径 d_{50} 称为个数中位粒径(NMD)(本例中的 $d_{50}=9.0\ \mu\mathrm{m}$)。

2. 质量分布

以颗粒个数给出的粒径分布数据,可以转换为以颗粒质量表示的粒径分布数据,或者进行相反的换算。这是根据所有颗粒都具有相同的密度,以及颗粒的质量与其粒径的立方成正比的假定进行的。这样,类似于按个数分布数据所作的定义,可以按质量给出频率、筛下累积频率和频率密度的定义式。

第 i 级颗粒发生的质量频率:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i d_{pi}^3}{\sum_N n_i d_{pi}^3} \tag{5-6}$$

小于第 i 间隔上限粒径的所有颗粒发生的质量频率,即质量筛下累积频率:

$$G_i = \sum^i g_i = \frac{\sum^i n_i d_{pi}^3}{\sum_N n_i d_{pi}^3} \tag{5-7}$$

并有:

$$G_N = \sum^N g_i = 1$$

质量频率密度:

$$q = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}d_p} \tag{5-8}$$

质量筛下累积频率 G 和质量频率密度 q 也是粒径 d_p 的连续函数,由其定义式可得到:

$$G = \int_0^{d_p} q \cdot \mathrm{d}d_p \text{ 和 } G_N = \int_0^{\infty} q \cdot \mathrm{d}d_p = 1 \tag{5-9}$$

G 曲线也是有一拐点的"S"形曲线,拐点位于 $\mathrm{d}q/\mathrm{d}d_p = \mathrm{d}^2G/\mathrm{d}d_p^2 = 0$ 处,对应的粒径称为质量众径。质量筛下累积频率 $G=0.5$ 时对应的粒径 d_{50},称为质量中位粒径(MMD)。

下面以例题来说明个数分布和质量分布之间的换算关系。

[例 5-1] 某种颗粒的原始个数分级数据如下表所给,计算该颗粒的个数频率 f_i、个数筛下累积频率 F_i 和个数频率密度 p。此外,再按这些数据变换为质量分布数据,即求出质量频率 g_i、质量筛下累积频率 G_i 和质量频率密度 q。同时绘出相应的 F、p、G 和 q 的曲线图。

解:由定义式(5-1)和式(5-2)计算出 f_i 和 F_i 值,按各粒径间隔中 F 曲线

的平均斜率 $\Delta F/\Delta d_p$ 计算出 p 的平均值，再按定义式(5－6)、式(5－7)和式(5－8)计算出 g_i、G_i，和 $\Delta G/\Delta d_p = q$ 值，并将计算结果列入表5－3中，同时绘出 p、q 和 F、G 曲线(图5－5)。从图中看出，q 和 G 曲线相对 p 和 F 曲线皆向右偏移，这是很典型的情况。

表5－3　例5－1的计算结果

分级号 i	1	2	3	4	5	6	总计
粒径范围 d_p/μm	0～1.5	1.5～2.3	2.3～3.2	3.2～4.5	4.5～6.0	6.0～8.0	
颗粒个数 n_i/个	80	140	180	220	190	60	$\sum n_i = 870$
间隔中点粒径 d_{pi}/μm	0.75	1.90	2.75	3.85	5.25	7.00	
间隔上限粒径/μm	1.5	2.3	3.2	4.5	6.0	8.0	
粒径间隔 Δd_{pi}/μm	1.5	0.8	0.9	1.3	1.5	2.0	
个数频率 f_i	0.092	0.161	0.207	0.253	0.218	0.069	$\sum f_i = 1.000$
个数筛下累积频率 F_i	0.092	0.253	0.460	0.713	0.931	1.000	
个数频率密度 p/μm^{-1}	0.061	0.201	0.230	0.195	0.145	0.035	
d_{pi}^3/μm^3	0.422	6.86	20.79	57.07	144.7	343.0	
$n_i d_{pi}^3$/μm^3	34	960	3 743	12 555	27 493	20 580	$\sum n_i d_{pi}^3 = 65\ 365$
质量频率 g_i	5.2×10^{-4}	0.015	0.057	0.192	0.421	0.315	$\sum g_i = 1.001$
质量筛下累积频率 G_i	5.2×10^{-4}	0.016	0.073	0.265	0.686	1.000	
质量频率密度 q/μm^{-1}	3.5×10^{-4}	0.019	0.063	0.148	0.281	0.157	

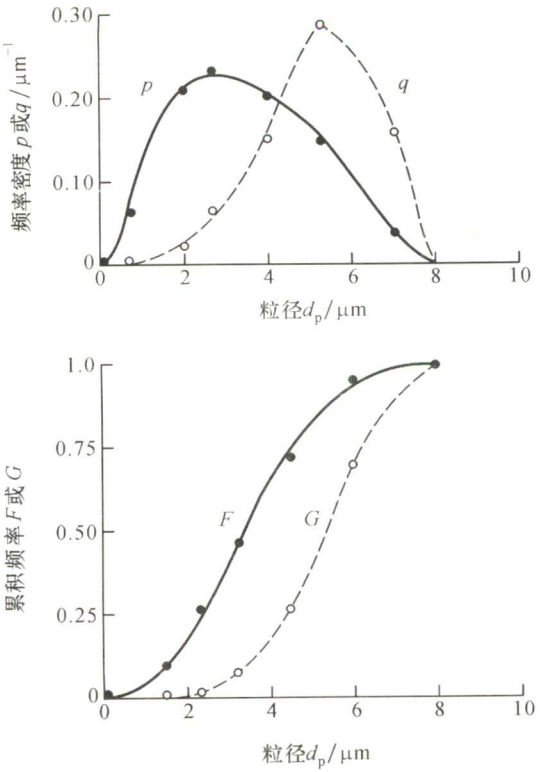


图 5－5　个数分布和质量分布函数 p、q 和 F、G 之间关系曲线(例 5－1)

三、平均粒径

为了简明地表示颗粒群的某一物理特性和平均尺寸的大小,往往需要求出颗粒群的平均粒径。前面定义的质量众径 d_d 和质量中位粒径 d_{50} 皆是常用的平均粒径之一。除此之外,再给出几种常用的平均粒径。

长度平均(或算术平均)粒径:

$$\bar{d}_L = \frac{\sum n_i d_{pi}}{\sum n_i} = \sum f_i d_{pi} = \frac{\sum g_i / d_{pi}^2}{\sum g_i / d_{pi}^3} \tag{5-10}$$

表面积平均粒径:

$$\bar{d}_S = \left(\frac{\sum n_i d_{pi}^2}{\sum n_i}\right)^{1/2} = \left(\sum f_i d_{pi}^2\right)^{1/2} = \left(\frac{\sum g_i / d_{pi}}{\sum g_i / d_{pi}^3}\right)^{1/2} \tag{5-11}$$

体积平均粒径:

$$\bar{d}_V = \left(\frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i}\right)^{1/3} = \left(\sum f_i d_{pi}^3\right)^{1/3} = \left(\frac{1}{\sum g_i / d_{pi}^3}\right)^{1/3} \tag{5-12}$$

表面积－体积平均粒径：

$$\bar{d}_{SV} = \frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i d_{pi}^2} = \frac{\sum f_i d_{pi}^3}{\sum f_i d_{pi}^2} = \frac{1}{\sum g_i / d_{pi}} \tag{5-13}$$

几何平均粒径：

$$d_g = (d_1 d_2 d_3 \cdots)^{1/N} \tag{5-14}$$

或：

$$d_g = (d_1^{n_1} d_2^{n_2} d_3^{n_3} \cdots)^{1/N} \tag{5-14a}$$

按 $\ln d_g$ 表示的几何平均粒径：

$$\ln d_g = \frac{\sum n_i \ln d_{pi}}{N} \tag{5-15}$$

或：

$$d_g = \exp\left(\frac{\sum n_i \ln d_{pi}}{N}\right) \tag{5-15a}$$

对于频率密度分布曲线是对称性的分布（如正态分布），其众径 d_d、中位直径 d_{50} 和算术平均粒径 $\bar{d}_L$ 相等，即 $d_d = d_{50} = \bar{d}_L$；对于频率密度分布曲线是非对称性的分布，$d_d < d_{50} < \bar{d}_L$。

对于单分散气溶胶，所有颗粒的粒径相同，$\bar{d}_L = d_g$；否则 $\bar{d}_L > d_g$。

[例 5－2]　应用例 5－1 的粒径分布数据，计算长度平均粒径 $\bar{d}_L$、表面积平均粒径 $\bar{d}_S$、体积平均粒径 $\bar{d}_V$ 及表面积－体积平均粒径 $\bar{d}_{SV}$。

解：根据式（5－10）至式（5－13）可计算出各种平均粒径（计算过程列入表 5－4 中）。

表 5－4　例 5－2 的计算过程

i	d_{pi}	n_i	f_i	$n_i d_{pi}$	$f_i d_{pi}$	$f_i d_{pi}^2$	$f_i d_{pi}^3$	g_i / d_{pi}	g_i / d_{pi}^3
1	0.75	80	0.092	60	0.069	0.052	0.04	0.000 67	0.001 18
2	1.90	140	0.161	266	0.306	0.581	1.10	0.007 90	0.002 19
3	2.75	180	0.207	495	0.569	1.57	4.30	0.020 7	0.002 74
4	3.85	220	0.253	847	0.974	3.75	14.44	0.049 9	0.003 36
5	5.25	190	0.218	998	1.144	6.01	31.55	0.080 2	0.002 91
6	7.00	60	0.069	420	0.483	3.38	23.67	0.045 0	0.000 92
总计		870	1.000	3 086	3.545	15.34	75.10	0.204 4	0.013 30

长度平均粒径：

$$\bar{d}_L = \frac{\sum n_i d_{pi}}{\sum n_i} = \frac{3\,086}{870}\ \mu m = 3.55\ \mu m$$

或：

$$\bar{d}_L = \sum f_i d_{pi} = 3.55\ \mu m$$

表面积平均粒径：

$$\bar{d}_S = \left(\sum f_i d_{pi}^2\right)^{1/2} = (15.34)^{1/2}\ \mu m = 3.92\ \mu m$$

或：

$$\bar{d}_S = \left(\frac{\sum g_i/d_{pi}}{\sum g_i/d_{pi}^3}\right)^{1/2} = \left(\frac{0.204\,4}{0.013\,30}\right)^{1/2}\ \mu m = 3.92\ \mu m$$

体积平均粒径：

$$\bar{d}_V = \left(\sum f_i d_{pi}^3\right)^{1/3} = (75.10)^{1/3}\ \mu m = 4.22\ \mu m$$

或：

$$\bar{d}_V = \left(\frac{1}{\sum g_i/d_{pi}^3}\right) = \left(\frac{1}{0.013\,30}\right)^{1/3}\ \mu m = 4.22\ \mu m$$

表面积－体积平均粒径：

$$\bar{d}_{SV} = \frac{\sum f_i d_{pi}^3}{\sum f_i d_{pi}^2} = \frac{75.10}{15.34}\ \mu m = 4.89\ \mu m$$

或：

$$\bar{d}_{SV} = \frac{1}{\sum g_i/d_{pi}} = \frac{1}{0.204\,4}\ \mu m = 4.89\ \mu m$$

此外，由 $\bar{d}_{SV}$ 可以计算出体积比表面积：

$$S_V = \frac{6}{\bar{d}_{SV}} = \frac{6}{4.89}\ \mu m^{-1} = 1.23\ \mu m^{-1} = 1.23 \times 10^4\ cm^2/cm^3$$

四、粒径分布函数

仔细考察粒径分布的各种实例，如图 5－3 至图 5－5 中的分布曲线，皆相当有规律地递归为某种典型的形式。它们的典型特征是：频率密度（p 或 q）曲线大致呈钟形，累积频率（F 或 G）曲线呈“S”形。因此，可以找到一些简单的方程式来描述给出的分布曲线。这一方程既可以用 p（或 q）对 d_p，也可以用 F（或 G）对 d_p 的函数形式给出，其中包含两个或三个常数。最理想的函数形式应该只包含两个常数，其中一个常数应表示该粉尘颗粒总体尺寸的大小，即所定义的平均粒径的某一种；另一个常数应表示粒径范围关于该平均值的分散情况。

对于描述一定种类的粉尘粒径分布来说，已经找到一些半经验函数形式，常用的有正态分布函数、对数正态分布函数、罗辛－拉姆勒（Rosin－Rammler）分布函数等。

1. 正态分布

正态分布也称高斯(Gauss)分布,频率密度 p(或 q)函数形式为:

$$p(d_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{5-16}$$

筛下累积频率 F(或 G),由积分式(5-4)得到:

$$F(d_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^{d_p}\exp\left[-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right]\mathrm{d}d_p \tag{5-17}$$

式中:$\bar{d}_p$——平均粒径,按式(5-10)定义;

σ——标准差,定义式为:

$$\sigma = \left[\frac{\sum n_i (d_{pi} - \bar{d}_p)^2}{N-1}\right]^{1/2} \tag{5-18}$$

正态分布是最简单的函数形式,它的个数频率密度 p 分布曲线是关于算术平均粒径 $\bar{d}_p$ 的对称性钟形曲线,因而 $\bar{d}_p$ 值与中位粒径 d_{50} 和众径 d_d 皆相等。它的 F 曲线在正态概率坐标纸上为一条直线(图 5-6),其斜率决定于标准差 σ 值。从 F 曲线图中可以查出,对应于 $F=15.9\%$ 的粒径 $d_{15.9}$,$F=84.1\%$ 的粒径 $d_{84.1}$ 以及 $F=50\%$ 的中位粒径 d_{50},则可以按下式计算出标准差:

$$\sigma = d_{84.1} - d_{50} = d_{50} - d_{15.9} = \frac{1}{2}(d_{84.1} - d_{15.9}) \tag{5-19}$$

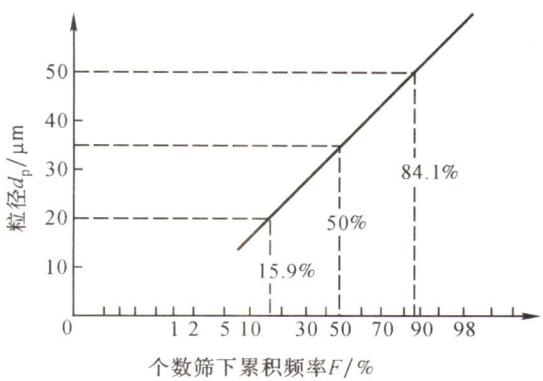


图 5-6　正态分布的个数筛下累积频率分布曲线

正态分布函数很少用于描述粉尘的粒径分布,因为大多数粉尘的频率密度 p 分布曲线不是关于平均粒径的对称性曲线,而是向大颗粒方向偏移(见图 5-4)。正态分布函数可以用于描述单分散的实验粉尘、某些花粉和孢子以及专门制备的聚苯乙烯乳胶球等。

2. 对数正态分布

对数正态分布是最常用的粒径分布函数。如果以粒径的对数 $\ln d_p$ 代替粒径 d_p 作出频率密度 p(或 q)曲线,得到一像正态分布一样的对称性钟形曲线,则认为该粉尘粒径分布符合对数正态分布。例如,按表 5-2 中的个数分布数据可以作出图 5-7 中的对称性频率密度曲线。因此,仿照正态分布函数形式,可以给出对数正态分布的筛下累积频率 F(或 G)的表达式:

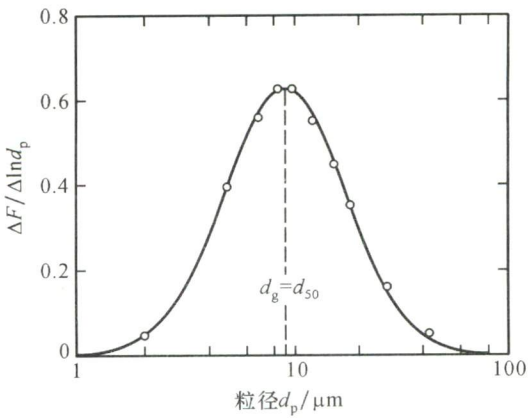


图 5-7　对数正态分布的频率密度分布曲线

(按表 5-2 中数据)

$$F(d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\int_{-\infty}^{\ln d_p}\exp\left[-\left(\frac{\ln d_p/d_g}{\sqrt{2}\ln\sigma_g}\right)^2\right]\mathrm{d}(\ln d_p) \qquad (5-20)$$

因而频率密度 p(或 q)为:

$$p(d_p) = \frac{\mathrm{d}F(d_p)}{\mathrm{d}d_p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d_p\ln\sigma_g}\exp\left[-\left(\frac{\ln d_p/d_g}{\sqrt{2}\ln\sigma_g}\right)^2\right] \qquad (5-21)$$

式中:d_g——几何平均粒径,按式(5-15)定义;

σ_g——几何标准差,定义式为:

$$\ln\sigma_g = \left[\frac{\sum n_i(\ln d_{pi}/d_g)^2}{N-1}\right]^{1/2} \qquad (5-22)$$

几何平均粒径 d_g 实质上是 $\ln d_p$ 的算术平均值,由于用 $\ln d_p$ 作的频率密度曲线是对称性的正态分布曲线(见图 5-7),所以几何平均粒径 $d_g = d_{50}$,其值不随坐标由 d_p 改为 $\ln d_p$ 而改变。在粉尘粒径分布数据分析中,最方便的是应用对数概率坐标纸,其粒径坐标为对数刻度,累积频率坐标为正态概率刻度,在这种坐标纸上,符合对数正态分布的累积频率曲线为一直线,直线的斜率决定于几何标准差 σ_g,如图 5-8 所示。这也是检验粉尘粒径分布是否符合对数正态分布的

一种简便方法。根据从图中查得的 d_{50}（相应于 $F=50\%$）、$d_{15.9}$（相应于 $F=15.9\%$）和 $d_{84.1}$（相应于 $F=84.1\%$），可以求出几何标准差：

$$\sigma_g = \frac{d_{84.1}}{d_{50}} = \frac{d_{50}}{d_{15.9}} = \left(\frac{d_{84.1}}{d_{15.9}}\right)^{1/2} \tag{5-23}$$

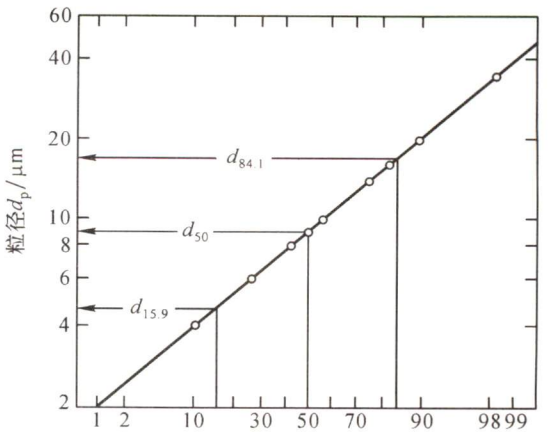


图 5-8　对数正态分布的累积频率分布曲线

（按表 5-2 中数据）

可见几何标准差为两个粒径之比，量纲为一，且 $\sigma_g \geqslant 1$。当 $\sigma_g = 1$ 时，则成为单分散的粉尘（粒径皆相同）。

此外，如果某种粉尘的粒径分布符合对数正态分布，则无论是质量分布、个数分布，还是表面积分布，它们的几何标准差 σ_g 相等，因而它们的频率密度分布曲线形状相同，累积频率分布曲线在对数概率坐标图中为相互平行的直线，只是沿粒径坐标移动了一个常量距离。若用 MMD 表示质量中位粒径，NMD 表示个数中位粒径，SMD 表示表面积中位粒径，则三者的换算关系为：

$$\ln\text{MMD} = \ln\text{NMD} + 3\ln^2\sigma_g \tag{5-24}$$

$$\ln\text{SMD} = \ln\text{NMD} + 2\ln^2\sigma_g \tag{5-25}$$

数学上可以证明，对于符合对数正态分布的粉尘，由 σ_g 和 MMD（或 NMD）的值，可以求出各种平均粒径，例如：

$$\text{算术平均粒径：}\ln\bar{d}_L = \ln\text{NMD} + \frac{1}{2}\ln^2\sigma_g = \ln\text{MMD} - \frac{5}{2}\ln^2\sigma_g \tag{5-26}$$

$$\text{表面积平均粒径：}\ln\bar{d}_S = \ln\text{NMD} + \ln^2\sigma_g = \ln\text{MMD} - 2\ln^2\sigma_g \tag{5-27}$$

$$\text{体积平均粒径：}\ln\bar{d}_V = \ln\text{NMD} + \frac{3}{2}\ln^2\sigma_g = \ln\text{MMD} - \frac{3}{2}\ln^2\sigma_g \tag{5-28}$$

$$\text{表面积-体积平均粒径：}\ln\bar{d}_{SV} = \ln\text{NMD} + \frac{5}{2}\ln^2\sigma_g = \ln\text{MMD} - \frac{1}{2}\ln^2\sigma_g \tag{5-29}$$

[例 5－3]　一组玻璃珠试样的筛下累积频率数据如下表所示。检验这些数据是否符合对数正态分布；如果符合，确定 σ_g、MMD、NMD 和 $\bar{d}_{sv}$；绘出表面积分布曲线。

粒径 d_p/μm	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	100
质量筛下累积频率 G/%	0.0	0.1	1.6	10.5	28.5	50.0	67.9	80.8	89.2	94.0	97.0	98.1	100.0
个数筛下累积频率 F/%	0.0	1.0	13.8	42.0	68.0	85.0	93.0	97.2	98.8	99.5	99.85	99.91	100.0

解：将这些数据绘在对数概率坐标纸上，得到了两条相互平行的直线，如图 5－9 所示，说明该玻璃珠的粒径分布符合对数正态分布。从这两条直线上可读得：

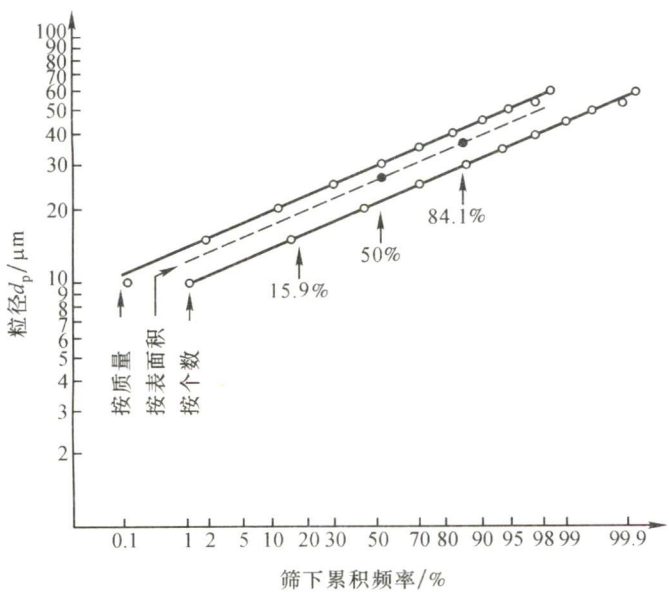


图 5－9　玻璃珠试样的对数正态分布曲线(例 5－3)

	质量分布	个数分布
$d_{84.1}$/μm	41.7	29.7
d_{50}/μm	30(MMD)	21.5(NMD)
$d_{15.9}$/μm	21.7	15.5

由中位粒径关系式(5－24)解得：

$$\ln\sigma_g = \left[\frac{\ln(MMD/NMD)}{3}\right]^{1/2} = \left[\frac{\ln(30/21.5)}{3}\right]^{1/2} = 0.333\ 2$$

则 $d_g = 1.395$。由式(5－23)得到：

$$\sigma_g = \left(\frac{41.7}{21.7}\right)^{1/2} = 1.386$$

和：

$$\sigma_g = \left(\frac{29.7}{15.5}\right)^{1/2} = 1.384$$

可见，两种方法求得的 σ_g 值很接近，取 $\sigma_g = 1.39$。

由式(5－29)求得表面积－体积平均粒径：

$$\ln\bar{d}_{SV} = \ln 30 - \frac{1}{2}\ln^2 1.39 = 3.347$$

$$\bar{d}_{SV} = 28.4\ (\mu m)$$

由式(5－25)求得表面积中位粒径：

$$\ln SMD = \ln 21.5 + 2\ln^2 1.39 = 3.285$$

$$SMD = 26.7\ (\mu m)$$

及：

$$d_{84.1} = 26.7 \times 1.39 = 37.1\ (\mu m)$$

这样，即可按 SMD 和 $d_{84.1}$ 两组数据画出表面积筛下累积频率曲线(图 5－9 中的虚线)。

3. 罗辛－拉姆勒分布

罗辛－拉姆勒分布简称为 R－R 分布，质量筛下累积频率表达式为：

$$G = 1 - \exp(-\beta d_p^n) \tag{5-30}$$

式中：n——分布指数；

β——分布系数。

若设 $\bar{d}_p = (1/\beta)^{1/n}$，则得到：

$$G = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_p}{\bar{d}_p}\right)^n\right] \tag{5-31}$$

式中：$\bar{d}_p$——任意选取的某一粒径，一般多选用质量中位粒径 d_{50}(MMD)或 $d_{63.2}$(与 $G = 63.2\%$ 相应的粒径)。于是式(5－31)的形式变成为：

$$G = 1 - \exp\left[-0.693\left(\frac{d_p}{d_{50}}\right)^n\right] \tag{5-32}$$

或：

$$G = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_p}{d_{63.2}}\right)^n\right] \tag{5-33}$$

式(5－33)是斯佩林(Sperling)和贝内特(Bennett)提出来的，也称为 RRS 分布函数。由式(5－32)和式(5－33)相等，可得：

$$d_{50} = 0.693^{1/n} d_{63.2} \tag{5-34}$$

对式(5-33)取二阶微分，令其等于零，可求得众径：

$$d_d = \left(\frac{n-1}{n}\right)^{1/n} d_{63.2} \tag{5-35}$$

判别粒径分布数据是否符合 R-R 分布和求取两个常数，采用线性化作图法。对式(5-30)取两次对数得到：

$$\lg\left[\ln\left(\frac{1}{1-G}\right)\right] = \lg\beta + n\lg d_p \tag{5-36}$$

在双对数坐标纸上用 $\ln[1/(1-G)]$ 对 d_p 作图，若得到一条直线，则说明粒径分布数据符合 R-R 分布，由直线的截距求出常数 β，由直线的斜率求出指数 n。

R-R 分布函数适用范围较广，特别对破碎、研磨、筛分过程产生的较细粉尘更为适用。由分析比较得知，在分布指数 $n>1$ 时，近似于对数正态分布；在 $n>3$ 时，中位粒径、众径和算术平均粒径大致相等，更适合于对数正态分布。各种工业粉尘的 R-R 分布线图示于图 5-10 中。

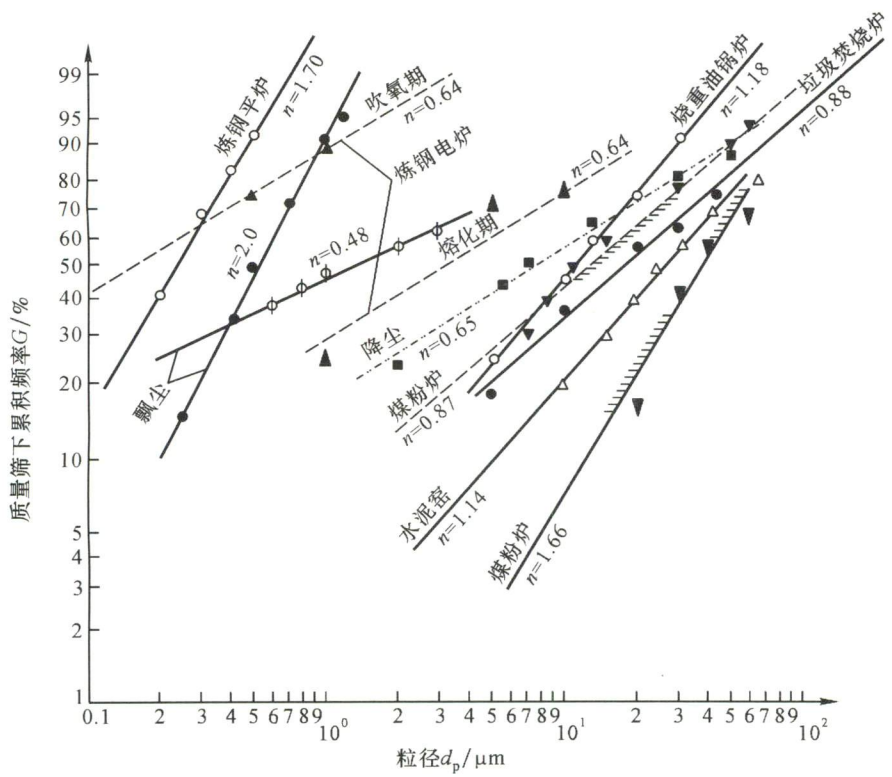


图 5-10　各种工业粉尘的 R-R 分布图

第二节　粉尘的物理性质

本节要介绍的粉尘物理性质包括粉尘的密度、安息角与滑动角、比表面积、含水率、润湿性、荷电性和导电性、黏附性，及自燃性和爆炸性等。

一、粉尘的密度

单位体积粉尘的质量称为粉尘的密度，单位为 kg/m^3 或 g/cm^3。若所指的粉尘体积不包括粉尘颗粒之间和颗粒内部的空隙体积，而是粉尘自身所占的真实体积，则以此真实体积求得的密度称为粉尘的真密度，并以 ρ_p 表示。固体磨碎所形成的粉尘，在表面未氧化时，其真密度与母料密度相同。呈堆积状态存在的粉尘（即粉体），它的堆积体积包括颗粒之间和颗粒内部的空隙体积，以此堆积体积求得的密度称为粉尘的堆积密度，并以 ρ_b 表示。可见，对同一种粉尘来说，$\rho_b \leqslant \rho_p$。如粉煤燃烧产生的飞灰颗粒含有熔凝的空心球（煤泡），其堆积密度 ρ_b 约为 1 070 kg/m^3，真密度 ρ_p 约为 2 200 kg/m^3。

若将粉体颗粒间和内部空隙的体积与堆积粉体的总体积之比称为空隙率，用 ε 表示，则空隙率 ε 与 ρ_b 和 ρ_p 之间的关系为：

$$\rho_b = (1 - \varepsilon)\rho_p \tag{5-37}$$

对于一定种类的粉尘，其真密度为一定值，堆积密度则随空隙率 ε 而变化。空隙率 ε 与粉尘的种类、粒径大小及充填方式等因素有关。粉尘愈细，吸附的空气愈多，ε 值愈大；充填过程加压或进行振动，ε 值减小。

粉尘的真密度用在研究尘粒在气体中的运动、分离和去除等方面，堆积密度用在贮仓或灰斗的容积确定等方面。几种工业粉尘的真密度和堆积密度列于表 5-5 中。

表 5-5　几种工业粉尘的真密度与堆积密度

粉尘名称或来源	真密度/(g·cm⁻³)	堆积密度/(g·cm⁻³)	粉尘名称或来源	真密度/(g·cm⁻³)	堆积密度/(g·cm⁻³)
精制滑石粉(1.5～45 μm)	2.70	0.70	硅砂粉(0.5～72 μm)	2.63	1.26
			煤粉锅炉	2.15	1.20
滑石粉(1.6 μm)	2.75	0.53～0.62	电炉	4.50	0.6～1.5
滑石粉(2.7 μm)	2.75	0.56～0.66	化铁炉	2.0	0.8
滑石粉(3.2 μm)	2.75	0.59～0.71	黄铜熔化炉	4～8	0.25～1.2
硅砂粉(105 μm)	2.63	1.55	铅精炼	6	—
硅砂粉(30 μm)	2.63	1.45	锌精炼	5	0.5
硅砂粉(8 μm)	2.63	1.15	铝二次精炼	3.0	0.3

续表

粉尘名称或来源	真密度/(g·cm^{-3})	堆积密度/(g·cm^{-3})	粉尘名称或来源	真密度/(g·cm^{-3})	堆积密度/(g·cm^{-3})
硫化矿熔炉	4.17	0.53	炼钢平炉	5.0	1.36
锡青铜炉	5.21	0.16	炼钢转炉(顶吹)	5.0	1.36
黄铜电炉	5.4	0.36	炼铁高炉	3.31	1.4~1.5
氧化铜(0.9~42 μm)	6.4	2.62	炼焦备煤	1.4~1.5	0.4~0.7
水泥干燥窑	3.0	0.6	焦炭(焦楼)	2.08	0.4~0.6
水泥生料粉	2.76	0.29	石墨	2	约0.3
硅酸盐水泥(0.7~91 μm)	3.12	1.50	造纸黑液炉	3.1	0.13
铸造砂	2.7	1.0	重油锅炉	1.98	0.2
造型用黏土	2.47	0.72~0.80	炭黑	1.85	0.04
烧结矿粉	3.8~4.2	0.5~2.6	烟灰	2.15	1.2
烧结机头(冷矿)	3.47	1.47	骨料干燥炉	2.9	1.06
			铜精炼	4~5	0.2
			铅再精炼	约6	1.2

二、粉尘的安息角与滑动角

粉尘从漏斗连续落到水平面上,自然堆积成一个圆锥体,圆锥体母线与水平面的夹角称为粉尘的安息角,也称动安息角或堆积角等,一般为35°~55°。

粉尘的滑动角系指自然堆放在光滑平板上的粉尘,随平板作倾斜运动时,粉尘开始发生滑动时的平板倾斜角,也称静安息角,一般为40°~55°。

粉尘的安息角与滑动角是评价粉尘流动特性的一个重要指标。安息角小的粉尘,其流动性好;安息角大的粉尘,其流动性差。粉尘的安息角与滑动角是设计除尘器灰斗(或粉料仓)的锥度及除尘管路或输灰管路倾斜度的主要依据。

影响粉尘安息角和滑动角的因素主要有:粉尘粒径、含水率、颗粒形状、颗粒表面光滑程度及粉尘黏性等。对同一种粉尘,粒径越小,安息角越大,这是由于细颗粒之间黏附性增大的缘故;粉尘含水率增加,安息角增大;表面越光滑和越接近球形的颗粒,安息角越小。表5-6为几种工业粉尘的安息角。

表5-6　几种工业粉尘的安息角

粉尘名称	安息角/(°)	滑动角/(°)	堆积密度/(g·cm^{-3})
无烟煤粉	30	37~45	0.84~0.98
烟煤粉	—	37~45	0.4~0.7
飞灰	—	15~20	0.7

续表

粉尘名称	安息角/(°)	滑动角/(°)	堆积密度/(g·cm^{-3})
焦炭	35	50	0.36～0.53
铁粉	—	40～42	2.21～2.43
烧结混合料	35～40	—	1.6
烧结返矿	35	—	1.4～1.6
粉状镁砂	—	45～50	2.1～2.2
铜精矿	—	40	1.3～1.8
高炉炉灰	25	—	1.4～1.5
黏土(小块)	40	50	0.7～1.5
白云石	35	41	1.2～1.6
石灰石(小块)	30～35	40～45	1.2～1.5
水泥	35	40～45	0.9～1.7

三、粉尘的比表面积

粉状物料的许多理化性质,往往与其表面积大小有关,细颗粒表现出显著的物理、化学活性。例如,通过颗粒层的流体阻力,会因细颗粒表面积增大而增大;氧化、溶解、蒸发、吸附、催化及生理效应等,都因细颗粒表面积增大而被加速,有些粉尘的爆炸性和毒性,随其粒径的减小而增加。

粉尘的比表面积定义为单位体积(或质量)粉尘所具有的表面积。以粉尘自身体积(即净体积)为基准表示的比表面积 S_V,用显微镜法测得的定义为:

$$S_V = \frac{\bar{S}}{\bar{V}} = \frac{6}{\bar{d}_{SV}} \quad (\mathrm{cm^2/cm^3}) \tag{5-38}$$

式中:$\bar{S}$——粉尘的平均表面积,$\mathrm{cm^2}$;

$\bar{V}$——粉尘的平均净体积,$\mathrm{cm^3}$;

$\bar{d}_{SV}$——粉尘的表面积-体积平均粒径,cm。

以粉尘质量为基准表示的比表面积 S_m 则为:

$$S_m = \frac{\bar{S}}{\rho_p \bar{V}} = \frac{6}{\rho_p \bar{d}_{SV}} \quad (\mathrm{cm^2/g}) \tag{5-39}$$

式中:ρ_p——粉尘真密度,$\mathrm{g/cm^3}$。

以堆积体积为基准表示的比表面积 S_b 应为:

$$S_b = \frac{\bar{S}(1-\varepsilon)}{\bar{V}} = (1-\varepsilon)S_V = \frac{6(1-\varepsilon)}{\bar{d}_{SV}} \quad (\mathrm{cm^2/cm^3}) \tag{5-40}$$

粉尘的比表面积值的变化范围很广,大部分烟尘在 1 000 $\mathrm{cm^2/g}$(粗烟尘)到

10 000 cm^2/g(细烟尘)的范围内变化。

四、粉尘的含水率

粉尘中一般均含有一定的水分,它包括附着在颗粒表面上的和包含在凹坑处与细孔中的自由水分,以及紧密结合在颗粒内部的结合水分。化学结合的水分,如结晶水等作为颗粒的组成部分,不能用干燥的方法除掉,否则将破坏物质本身的分子结构,因而不属于粉尘水分的范围。干燥作业时可以去除自由水分和一部分结合水分,其余部分作为平衡水分残留,其数量随干燥条件变化而变化。

粉尘中的水分含量,一般用含水率表示,是指粉尘中所含水分质量与粉尘总质量(包括干粉尘与水分)之比。

粉尘含水率的大小,会影响到粉尘的其他物理性质,如导电性、黏附性、流动性等,所有这些在设计除尘装置时都必须加以考虑。

粉尘的含水率,与粉尘的吸湿性即粉尘从周围空气中吸收水分的能力有关。若尘粒能溶于水,则在潮湿气体中尘粒表面会形成溶有该物质的饱和水溶液。如果溶液上方的水蒸气分压小于周围气体中的水蒸气分压,该物质将从气体中吸收水蒸气,这就形成了吸湿现象。对于不溶于水的尘粒,吸湿过程开始是尘粒表面对水分子的吸附,然后是在毛细力和扩散力作用下逐渐增加对水分的吸收,一直继续到尘粒上方的水蒸气分压与周围气体中的水蒸气分压相平衡为止。气体的每一相对湿度,都相应于粉尘的一定的含水率,后者称为粉尘的平衡含水率。

五、粉尘的润湿性

粉尘颗粒与液体接触后能否相互附着或附着难易程度的性质称为粉尘的润湿性。当尘粒与液体接触时,如果接触面能扩大而相互附着,则称为润湿性粉尘;如果接触面趋于缩小而不能附着,则称为非润湿性粉尘。粉尘的润湿性与粉尘的种类、粒径和形状、生成条件、组分、温度、含水率、表面粗糙度及荷电性等性质有关。例如,水对飞灰的润湿性要比对滑石粉好得多;球形颗粒的润湿性要比形状不规则表面粗糙的颗粒差;粉尘越细,润湿性越差,如石英的润湿性虽好,但粉碎成粉末后润湿性将大为降低。粉尘的润湿性随压力的增大而增大,随温度的升高而下降。粉尘的润湿性还与液体的表面张力及尘粒与液体之间的黏附力和接触方式有关。例如,酒精、煤油的表面张力小,对粉尘的润湿性就比水好。某些细粉尘,特别是粒径在 1 μm 以下的粉尘,很难被水润湿,是由于尘粒与水滴表面均存在一层气膜,只有在尘粒与水滴之间具有较高相对运动速度的条件下,水滴冲破这层气膜,才能使之相互附着凝并。

粉尘的润湿性可以用液体对试管中粉尘的润湿速度来表征。通常取润湿时间为 20 min,测出此时的润湿高度 L_{20}(mm),于是润湿速度为:

$$v_{20} = \frac{L_{20}}{20} \quad (\text{mm/min}) \tag{5-41}$$

按润湿速度 v_{20} 作为评定粉尘润湿性的指标，可将粉尘分为四类（表 5-7）。

表 5-7　粉尘对水的润湿性

粉尘类型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
润湿性	绝对憎水	憎水	中等亲水	强亲水
$v_{20}/(\text{mm}\cdot\text{min}^{-1})$	<0.5	0.5~2.5	2.5~8.0	>8.0
粉尘举例	石蜡、聚四氟乙烯、沥青	石墨、煤、硫	玻璃微珠、石英	锅炉飞灰、钙

粉尘的润湿性是选用湿式除尘器的主要依据。对于润湿性好的亲水性粉尘（中等亲水、强亲水），可以选用湿式除尘器净化；对于润湿性差的憎水性粉尘，则不宜采用湿法除尘。

六、粉尘的荷电性和导电性

1. 粉尘的荷电性

天然粉尘和工业粉尘几乎都带有一定的电荷（正电荷或负电荷），也有中性的。使粉尘荷电的因素很多，诸如电离辐射、高压放电或高温产生的离子或电子被颗粒所捕获，固体颗粒相互碰撞或它们与壁面发生摩擦时产生的静电。此外，粉尘在它们的产生过程中就可能已经荷电，如粉体的分散和液体的喷雾都可能产生荷电的气溶胶。表 5-8 为某些粉尘的天然电荷数据。颗粒获得的电荷受周围介质的击穿强度的限制。在干空气情况下，粉尘表面带的最大电荷约为 1.66×10^{10} 电子（e）/cm^2 或 $2.7\times10^{-9}\,\text{C/cm}^2$，而天然粉尘和人工粉尘带的电荷一般仅为最大带电荷的 1/10 量级。

表 5-8　某些粉尘的天然电荷

粉尘	电荷分布/%			比电荷/($\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	正	负	中性	正	负
飞灰	31	26	43	6.3×10^{-6}	7.0×10^{-6}
石膏尘	44	50	6	5.3×10^{-10}	5.3×10^{-10}
熔铜炉尘	40	50	10	6.7×10^{-11}	1.3×10^{-10}
铅烟	25	25	50	1.0×10^{-12}	1.0×10^{-12}
实验室油烟	0	0	100	0	0

粉尘荷电后，将改变其某些物理特性，如凝聚性、附着性及其在气体中的稳定性等，同时对人体的危害也将增强。粉尘带的电荷随温度增高、表面积增大及含水率减小而增加，还与其化学组成等有关。粉尘的荷电在除尘中有重要作用，如电除尘器就是利用粉尘荷电而除尘的，在袋式除尘器和湿式除尘器中也可利用粉

尘或液滴荷电来进一步提高对细尘粒的捕集性能。实际中，由于粉尘天然带的电荷很小，并且有两种极性，所以一般多采用高压电晕放电等方法来实现粉尘荷电。

2. 粉尘的导电性

粉尘的导电性通常用电阻率[①]来表示：

$$\rho_d = \frac{V}{J\delta} \quad (\Omega \cdot cm) \tag{5-42}$$

式中：V——通过粉尘层的电压，V；

J——通过粉尘层的电流密度，A/cm^2；

δ——粉尘层的厚度，cm。

粉尘的导电机制有两种，取决于粉尘、气体的温度和组成成分。在高温（一般在200℃以上）范围内，粉尘层的导电主要靠粉尘本体内部的电子或离子进行。这种本体导电占优势的粉尘电阻率称为体积电阻率。在低温（一般在100℃以下）范围内，粉尘的导电主要靠尘粒表面吸附的水分或其他化学物质中的离子进行。这种表面导电占优势的粉尘电阻率称为表面电阻率。在中间温度范围内，两种导电机制皆起作用，粉尘电阻率是表面和体积电阻率的合成。图5-11是粉尘电阻率与温度关系的典型曲线。

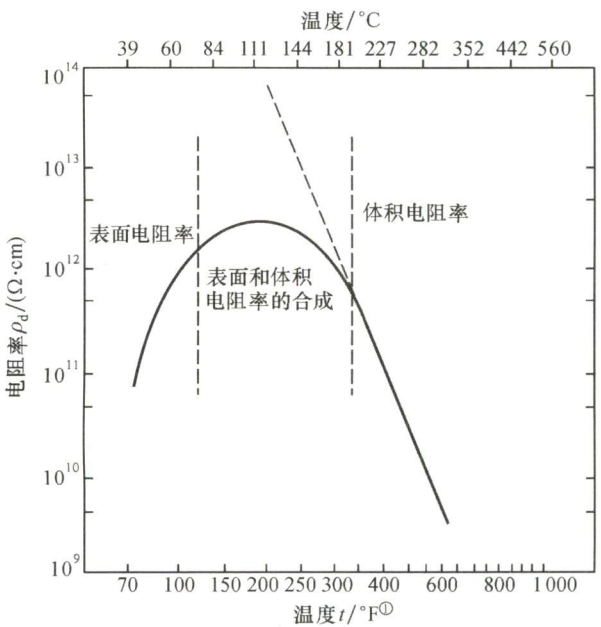


图5-11　粉尘电阻率与温度关系的典型曲线

① $\frac{t_F}{°F} = \frac{9T}{5K} - 459.67$。

① 在工程应用中常习惯称为比电阻。

在高温范围内，粉尘电阻率随温度升高而降低，其大小取决于粉尘的化学组成。例如，具有相似组成的燃煤锅炉飞灰，电阻率随飞灰中钠或锂的含量增加而降低（图 5－12）。在低温范围内，粉尘电阻率随温度的升高而增大，还随气体中水分或其他化学物质（如 SO_3）含量的增加而降低。在中间温度范围内，两种导电机制皆较弱，因而粉尘电阻率达到最大值。

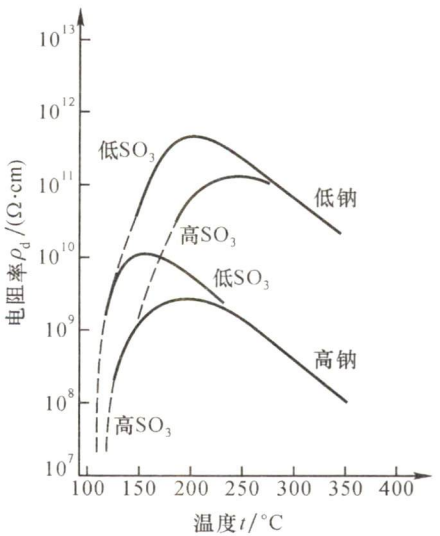


图 5－12　锅炉飞灰电阻率关系曲线

粉尘电阻率对电除尘器的运行有很大影响，最适于电除尘器运行的电阻率范围为 $10^4 \sim 10^{10}\Omega \cdot cm$。当粉尘电阻率值超出这一范围时，则需采取措施进行调节。

七、粉尘的黏附性

粉尘颗粒附着在固体表面上，或者颗粒彼此相互附着的现象称为黏附。后者也称为自黏。附着的强度，即克服附着现象所需要的力（垂直作用于颗粒重心上）称为黏附力。

粉尘的黏附是一种常见的实际现象。例如，如果没有黏附，降落到地面上的粉尘就会连续地被气流带回到大气中，而达到很高的浓度。就气体除尘而言，一些除尘器的捕集机制是依靠施加捕集力以后尘粒在捕集表面上的黏附。但在含尘气体管道和净化设备中，又要防止粉尘在壁面上的黏附，以免造成管道和设备的堵塞。

粉尘颗粒之间的黏附力分为三种（不包括化学黏合力）：分子力（范德华力）、毛细力和静电力（库仑力）。三种力的综合作用形成粉尘的黏附力。通常

采用粉尘层的断裂强度作为表征粉尘自黏性的基本指标。在数值上断裂强度等于粉尘层断裂所需的力除以其断裂的接触面积。根据粉尘层的断裂强度大小，将各种粉尘分成四类：不黏性、微黏性、中等黏性和强黏性。各类粉尘的断裂强度指标及粉尘举例示于表 5－9 中。

表 5－9　各类粉尘的断裂强度指标及粉尘举例

分类	粉尘性质	断裂强度/Pa	举　例
Ⅰ	不黏性	<60	干矿渣粉、石英粉（干砂）、干黏土
Ⅱ	微黏性	60～300	含有未燃烧完全产物的飞灰、焦粉、干镁粉、页岩灰、干滑石粉、高炉灰、炉料粉
Ⅲ	中等黏性	300～600	完全燃尽的飞灰、泥煤粉、泥煤灰、湿镁粉、金属粉、黄铁矿粉、氧化铅、氧化锌、氧化锡、干水泥、炭黑、干牛奶粉、面粉、锯末
Ⅳ	强黏性	>600	潮湿空气中的水泥、石膏粉、雪花石膏粉、熟料灰、含钠的盐、纤维尘（石棉、棉纤维、毛纤维）

以上的分类是有条件的，粉尘的受潮或干燥，都将影响粉尘颗粒间的各种力的变化，从而使其黏性发生很大变化。此外，粉尘的粒径大小、形状规则程度、表面粗糙程度、润湿性好坏及带电荷大小等皆对粉尘黏附性有重要影响。例如，实验研究表明，黏附力与颗粒粒径成反比关系，当粉尘中含有 60% ～70% 小于 10 μm的粉尘时，其黏性会大大增加。

八、粉尘的自燃性和爆炸性

1. 粉尘的自燃性

粉尘的自燃是指粉尘在常温下存放过程中自然发热，此热量经长时间的积累，达到该粉尘的燃点而引起燃烧的现象。粉尘自燃的原因在于自然发热，并且产热速率超过物系的排热速率，使物系热量不断积累所致。

引起粉尘自然发热的原因有：① 氧化热，即因吸收氧而发热的粉尘，包括金属粉类（锌、铝、锆、锡、铁、镁、锰等及其合金的粉末），碳素粉末类（活性炭、木炭、炭黑等），其他粉末（胶木、黄铁矿、煤、橡胶、原棉、骨粉、鱼粉等）；② 分解热，因自然分解而发热的粉尘，包括漂白粉、亚硫酸钠、乙基黄原酸钠、硝化棉、赛璐珞等；③ 聚合热，因发生聚合而发热的粉料，如丙烯腈、异戊间二烯、苯乙烯、异丁烯酸盐等；④ 发酵热，因微生物和酶的作用而发热的物质，如干草、饲料等。

各种粉尘的自燃温度相差很大。某些粉尘的自燃温度较低，如黄磷、还原铁

粉、还原镍粉、烷基铝等，由于它们同空气的反应活化能极小，所以在常温下暴露于空气中就可能直接起火。

粉尘自燃除了决定于粉尘本身的结构和物理化学性质外，还取决于粉尘的存在状态和环境。处于悬浮状态的粉尘的自燃温度要比堆积状态粉体的自燃温度高很多。悬浮粉尘的粒径越小、比表面积越大、浓度越高，越易自燃。堆积粉体较松散，环境温度较低，通风良好，就不易自燃。

2. 粉尘的爆炸性

这里所说的爆炸是指可燃物的剧烈氧化作用，在瞬间产生大量的热量和燃烧产物，在空间造成很高的温度和压力，故称为化学爆炸。可燃物包括可燃粉尘、可燃气体和蒸气等，引起可燃物爆炸必须具备的条件有两个：一是由可燃物与空气或氧构成的可燃混合物达到一定的浓度范围；二是存在能量足够的火源。

可燃混合物中可燃物的浓度，只有在一定范围内才能引起爆炸。能够引起可燃混合物爆炸的最低可燃物浓度，称为爆炸浓度下限；最高可燃物浓度，称为爆炸浓度上限。在可燃物浓度低于爆炸浓度下限或高于爆炸浓度上限时，均无爆炸危险。由于上限浓度值过大（如糖粉在空气中的爆炸浓度上限为 13.5 kg/m^3），在多数场合下都达不到，故实际意义不大。

此外，有些粉尘与水接触后会引起自燃或爆炸，如镁粉、碳化钙粉等；有些粉尘互相接触或混合后也会引起爆炸，如溴与磷、锌粉与镁粉等。

第三节　净化装置的性能

评价净化装置性能的指标，包括技术指标和经济指标两方面。技术指标主要有处理气体流量、净化效率和压力损失等；经济指标主要有设备费、运行费和占地面积等。此外，还应考虑装置的安装、操作、检修的难易等因素。本节以净化效率为主来介绍净化装置技术性能的表示方法。

一、净化装置技术性能的表示方法

1. 处理气体流量

处理气体流量是代表装置处理气体能力大小的指标，一般以体积流量表示。实际运行的净化装置，由于本体漏气等原因，往往装置进口和出口的气体流量不同，因此，用两者的平均值作为处理气体流量的代表：

$$q_{V,N} = \frac{1}{2}(q_{V,1N} + q_{V,2N}) \quad (m_N^3/s) \tag{5-43}$$

式中：$q_{V,1N}$——装置进口气体流量，m_N^3/s；

$q_{V,2N}$——装置出口气体流量，m_N^3/s。

净化装置漏风率 δ 可按下式表示：

$$\delta = \frac{q_{V,1N} - q_{V,2N}}{q_{V,1N}} \times 100 \quad (\%) \tag{5-44}$$

2. 净化效率

净化效率是表示装置净化污染物效果的重要技术指标。对于除尘装置称为除尘效率，对于吸收装置称为吸收效率，对于吸附装置则称为吸附效率。关于除尘效率的表示方法，将在下面重点介绍。

3. 压力损失

压力损失是代表装置能耗大小的技术经济指标，系指装置的进口和出口气流全压之差。净化装置压力损失的大小，不仅取决于装置的种类和结构形式，还与处理气体流量大小有关。通常压力损失与装置进口气流的动压成正比，即：

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho v_1^2}{2} \quad (\text{Pa}) \tag{5-45}$$

式中：ζ——净化装置的压力损失系数；

v_1——装置进口气流速度，m/s；

ρ——气体的密度，kg/m^3。

净化装置的压力损失，实质上是气流通过装置时所消耗的机械能，它与通风机所耗功率成正比，所以总是希望尽可能小些。多数除尘装置的压力损失为1～2 kPa，原因是一般通风机具有 2 kPa 左右的压力。压力再高，不但通风机造价高，难以选到，而且通风机的噪声变大，又增加了消声问题。

二、净化效率的表示方法

1. 总效率

总效率系指在同一时间内净化装置去除的污染物数量与进入装置的污染物数量之比。

如图 5－13 所示，装置进口的气体流量为 $q_{V,1N}$(m$_N^3$/s)、污染物流量为$q_{m,1}$(g/s)、污染物浓度为 ρ_{1N}(g/m$_N^3$)，装置出口的相应量为 $q_{V,2N}$(m$_N^3$/s)、$q_{m,2}$(g/s)、ρ_{2N}(g/m$_N^3$)，装置捕集的污染物流量为 $q_{m,3}$(g/s)，则有：

$$q_{m,1} = q_{m,2} + q_{m,3}$$

$$q_{m,1} = \rho_{1N} q_{V,1N} \quad q_{m,2} = \rho_{2N} q_{V,2N}$$

总净化效率 η 可表示为：

$$\eta = \frac{q_{m,3}}{q_{m,1}} = 1 - \frac{q_{m,2}}{q_{m,1}} \tag{5-46}$$

或：

$$\eta = 1 - \frac{\rho_{2N} q_{V,2N}}{\rho_{1N} q_{V,1N}} \tag{5-47}$$

若净化装置本体不漏气，即 $q_{V,1N} = q_{V,2N}$，则式(5-47)简化为：

$$\eta = 1 - \frac{\rho_{2N}}{\rho_{1N}} \tag{5-48}$$

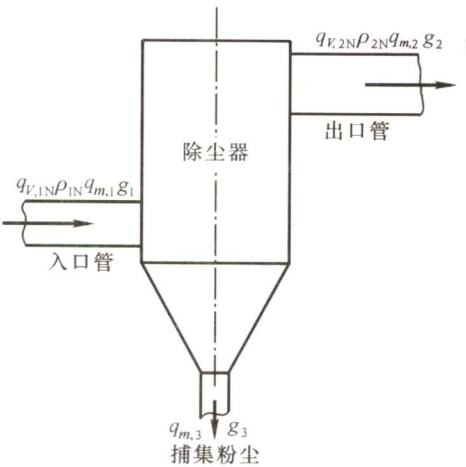


图 5-13　净化效率计算式中的有关符号

2. 通过率

当净化效率很高时，或为了说明污染物的排放率，有时采用通过率 P 来表示装置性能：

$$P = \frac{q_{m,2}}{q_{m,1}} = \frac{\rho_{2N} q_{V,2N}}{\rho_{1N} q_{V,1N}} = 1 - \eta \tag{5-49}$$

3. 分级除尘效率

除尘装置总除尘效率的高低，往往与粉尘粒径大小有很大关系。为了表示除尘效率与粉尘粒径的关系，提出分级除尘效率的概念。分级除尘效率系指除尘装置对某一粒径 d_{pi} 或粒径间隔 Δd_p 内粉尘的除尘效率，简称分级效率。分级效率可以用表格、曲线图或显函数 $\eta_i = f(d_{pi})$ 的形式表示。这里的 d_{pi} 代表某一粒径或粒径间隔。

若设除尘器进口、出口和捕集的 d_{pi} 颗粒质量流量分别为 $q_{m,1i}$、$q_{m,2i}$ 和 $q_{m,3i}$，则该除尘器对 d_{pi} 颗粒的分级效率为：

$$\eta_i = \frac{q_{m,3i}}{q_{m,1i}} = 1 - \frac{q_{m,2i}}{q_{m,1i}} \tag{5-50}$$

对于分级效率，一个非常重要的值是 $\eta_i = 50\%$，与此值相对应的粒径称为

除尘器的分割粒径，一般用 d_c 表示。分割粒径 d_c 在讨论除尘器性能时经常用到。

4. 分级效率与总除尘效率之间的关系

（1）由总效率求分级效率：在除尘器实验中，可以测出除尘器进口和出口的粉尘浓度 ρ_1 和 ρ_2，并计算出总除尘效率 η。为了求出分级效率，还需同时测出除尘器进口、出口和捕集的粉尘的质量频率 g_{1i}、g_{2i}、g_{3i} 中任意两组数据。由质量频率定义式(5－6)和分级效率定义式(5－50)有：

$$q_{m,1i} = q_{m,1}g_{1i}, \quad q_{m,2i} = q_{m,2}g_{2i}, \quad q_{m,3i} = q_{m,3}g_{3i}$$

$$\eta_i = \frac{q_{m,3}g_{3i}}{q_{m,1}g_{1i}} = \eta\frac{g_{3i}}{g_{1i}} \tag{5-51}$$

或：

$$\eta_i = 1 - \frac{q_{m,2}g_{2i}}{q_{m,1}g_{1i}} = 1 - P\frac{g_{2i}}{g_{1i}} \tag{5-52}$$

或：

$$\eta_i = \frac{\eta}{\eta + Pg_{2i}/g_{3i}} \tag{5-53}$$

表 5－10 所示为某种旋风除尘器分级效率的计算实例，根据实验得到的总除尘效率和粉尘粒径分布数据，计算出该除尘器净化该种粉尘的分级效率。

表 5－10 某种旋风除尘器分级效率的计算实例（总除尘效率 η = 90.8%）

粒径间隔 /μm	质量频率/%			分级效率 η_i/%			
	进口 g_{1i}	出口 g_{2i}	捕集 g_{3i}	按式(5－51)	按式(5－52)	按式(5－53)	三式平均
0～5	10.4	81.6	3.2	27.9	27.8	27.9	27.9
5～10	14.0	15.0	12.8	83.0	90.1	89.4	87.5
10～20	19.6	2.4	20.0	92.7	98.9	98.8	96.8
20～40	22.4	1.0	23.2	94.0	99.6	99.6	97.7
40～60	14.0	0	14.8	96.0	100	100	98.7
>60	19.6	0	26.0	100	100	100	100

（2）由分级效率求总除尘效率：这类计算属于设计计算，即根据某种除尘器净化某类粉尘的分级效率数据和该类粉尘的粒径分布数据，计算该种除尘器净化该类粉尘时能达到的总除尘效率。由分级效率计算式(5－51)有 $\eta g_{3i} = \eta_i g_{1i}$，等式两端对各种粒径间隔求和，并考虑到 $\sum_i g_{3i} = 1$，便得到计算总除尘效率的公式：

$$\eta = \sum_i \eta_i g_{1i} \tag{5-54}$$

表 5-11 给出这类计算的实例。

表 5-11　由粒径分布和分级效率计算总效率的实例

粒径间隔 d_p/ μm		0~5.8	5.8~8.2	8.2~11.7	11.7~16.5	16.5~22.6	22.6~33	33~47	>47
进口质量频率 g_{1i}/ %		31	4	7	8	13	19	10	8
分级效率 η_i/ %		61	85	93	96	98	99	100	100
总效率 η/ %	$\eta_i g_{1i}$	18.9	3.4	6.5	7.7	12.7	18.8	10.0	8.0
	$\eta = \sum \eta_i g_{1i}$	86.0							

若分级效率以 $\eta_i = \eta_i(d_p)$ 函数形式给出，进口粉尘粒径分布以质量累积频率分布函数 $G_1 = G_1(d_p)$ 形式或频率密度函数 $q_1 = q_1(d_p)$ 形式给出，则总除尘效率可按积分式计算：

$$\eta = \int_0^1 \eta_i \cdot \mathrm{d}G_1 = \int_0^\infty \eta_i q_1 \cdot \mathrm{d}d_p \tag{5-55}$$

为求出上式积分值，可用解析法或图解法。若 η_i 和 G_1（或 q_1）皆以显函数形式给出，可求得精确积分值，否则只能用图解法或数值近似计算法求解。

5. 多级串联运行时的总净化效率

在实际工程中，有时需要把两种或多种不同类型的除尘器串联起来使用，构成两级或多级除尘系统。

若多级除尘器中每一级的运行性能是独立的，净化第 i 级粉尘的分级通过率分别为 $P_{i1}, P_{i2}, \cdots, P_{in}$，或分级效率分别为 $\eta_{i1}, \eta_{i2}, \cdots, \eta_{in}$，则此多级除尘器净化第 i 级粉尘的总分级通过率为：

$$P_{iT} = P_{i1} P_{i2} \cdots P_{in} \tag{5-56}$$

或总分级效率为：

$$\eta_{iT} = 1 - P_{iT} = 1 - (1 - \eta_{i1})(1 - \eta_{i2}) \cdots (1 - \eta_{in}) \tag{5-57}$$

按上式计算出总分级效率后，由除尘系统总进口的粉尘粒径分布数据，即可按式(5-54)等计算出多级除尘系统的总除尘效率。

若已知各级除尘器的除尘效率分别为 $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_n$，也可仿照上式计算多级除尘系统的总除尘效率：

$$\eta_T = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2) \cdots (1 - \eta_n) \tag{5-58}$$

但应指出，由于进入各级除尘器的粉尘粒径越来越小，所以每级除尘器的除尘效率一般也越来越小。

第四节 颗粒捕集的理论基础

除尘过程的机理是，将含尘气体引入具有一种或几种力作用的除尘器，使颗粒相对其运载气流产生一定的位移，并从气流中分离出来，最后沉降到捕集表面上。颗粒的粒径大小和种类不同，所受作用力不同，颗粒的动力学行为亦不同。颗粒捕集过程所要考虑的作用力有外力、流体阻力和颗粒间的相互作用力。外力一般包括重力、离心力、惯性力、静电力、磁力、热力、泳力等；作用在运动颗粒上的流体阻力，对所有捕集过程来说都是最基本的作用力；颗粒间的相互作用力，在颗粒浓度不很高时是可以忽略的。下面即对流体阻力及在重力、离心力、静电力、热力和惯性力等作用下颗粒的沉降规律作一简要介绍。

一、流体阻力

在不可压缩的连续流体中，作稳定运动的颗粒必然受到流体阻力的作用。这种阻力是两种现象引起的。由于颗粒具有一定的形状，运动时必须排开其周围的流体，导致其前面的压力较后面大，产生了所谓形状阻力；二是由于颗粒与其周围流体之间存在着摩擦，导致了所谓摩擦阻力。通常把两种阻力同时考虑在一起，称为流体阻力。流体阻力的大小决定于颗粒的形状、粒径、表面特性、运动速度及流体的种类和性质。阻力的方向总是和速度向量方向相反，其大小可按如下标量方程计算：

$$F_D = \frac{1}{2} C_D A_p \rho u^2 \quad (N) \tag{5-59}$$

式中：C_D——由实验确定的阻力系数，量纲为一；

A_p——颗粒在其运动方向上的投影面积，m^2，对球形颗粒 $A_p = \pi d_p^2/4$；

ρ——流体的密度，kg/m^3；

u——颗粒与流体之间的相对运动速度，m/s。

由相似理论可知，阻力系数是颗粒雷诺数的函数，即：

$$C_D = f(Re_p)$$

式中：$Re_p = d_p \rho u/\mu$；

d_p——颗粒的定性尺寸，m，对球形颗粒为其直径；

μ——流体的黏度，Pa · s。

图 5-14 给出了 C_D 随 Re_p 变化的实验曲线，一般可分为三个区域。

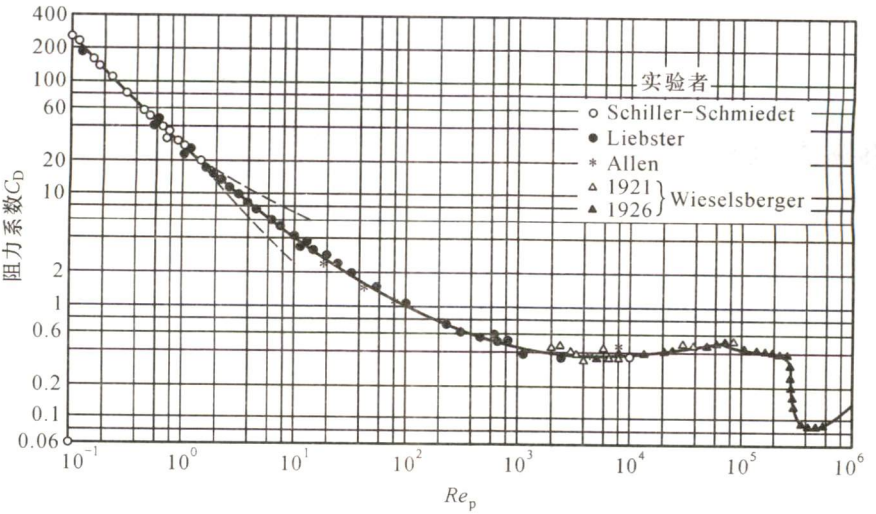


图 5－14　球形颗粒的流体阻力系数与颗粒雷诺数的函数关系

当$Re_p \leqslant 1$时，颗粒运动处于层流状态，C_D与Re_p近似呈直线关系：

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \tag{5-60}$$

对于球形颗粒，将上式代入式(5－59)中得到：

$$F_D = 3\pi\mu d_p u \quad (\mathrm{N}) \tag{5-61}$$

上式即是著名的斯托克斯(Stokes)阻力定律。通常把$Re_p \leqslant 1$的区域称为斯托克斯区域。

当$1 < Re_p < 500$时，颗粒运动处于湍流过渡区，C_D与Re_p呈曲线关系，计算C_D的经验公式有多种，如伯德(Bird)公式：

$$C_D = \frac{18.5}{Re_p^{0.6}} \tag{5-62}$$

当$500 < Re_p < 2 \times 10^5$时，颗粒运动处于湍流状态，$C_D$几乎不随$Re_p$变化，近似取$C_D \approx 0.44$，是通常所说的牛顿区域，流体阻力公式为：

$$F_D = 0.055\pi\rho d_p^2 u^2 \quad (\mathrm{N}) \tag{5-63}$$

当颗粒尺寸小到与气体分子平均自由程大小差不多时，颗粒开始脱离与气体分子接触，颗粒运动发生所谓“滑动”。这时，相对颗粒来说，气体不再具有连续流体介质的特性，流体阻力将减小。为了对这种滑流运动进行修正，可以将坎宁汉(Cunningham)修正系数C引入斯托克斯定律，则流体阻力计算公式为：

$$F_D = \frac{3\pi\mu d_p u}{C} \quad (\mathrm{N}) \tag{5-64}$$

坎宁汉修正系数的值取决于克努森(Knudsen)数 $Kn = 2\lambda/d_p$,可用戴维斯(Davis)建议的公式计算:

$$C = 1 + Kn\left[1.257 + 0.400\exp\left(-\frac{1.10}{Kn}\right)\right] \tag{5-65}$$

气体分子平均自由程 λ 可按下式计算:

$$\lambda = \frac{\mu}{0.499\rho\bar{v}} \quad (\mathrm{m}) \tag{5-66}$$

式中:$\bar{v}$——气体分子的算术平均速度:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-67}$$

式中:R——摩尔气体常数,$R = 8.314$ J/(mol · K);

T——气体温度,K;

M——气体的摩尔质量,kg/mol。

坎宁汉修正系数 C 与气体的温度、压力和颗粒大小有关,温度越高、压力越低、粒径越小,C 值越大。作为粗略估计,在 293 K 和 101 325 Pa 下,$C \approx 1 + 0.165/d_p$,其中 d_p 采用 μm 单位。

[例 5-4] 试确定一个球形颗粒在静止的干空气中运动时的阻力。已知:

(1) $d_p = 100$ μm, $u = 1.0$ m/s, $T = 293$ K, $p = 101\,325$ Pa;

(2) $d_p = 1$ μm, $u = 0.1$ m/s, $T = 373$ K, $p = 101\,325$ Pa。

解:(1) 在 293 K 和 101 325 Pa 下,干空气黏度 $\mu = 1.81 \times 10^{-5}$ Pa · s,密度 $\rho = 1.205$ kg/m^3,则颗粒雷诺数:

$$Re_p = \frac{d_p\rho u}{\mu}\frac{100 \times 10^{-6} \times 1.205 \times 1.0}{1.81 \times 10^{-5}} = 6.66 > 1.0$$

颗粒的运动处于湍流过渡区,由式(5-62)得到阻力系数:

$$C_D = \frac{18.5}{6.66^{0.6}} = 5.93$$

代入式(5-59)得到流体阻力:

$$F_D = 5.93 \times \frac{\pi(100 \times 10^{-6})^2}{4} \times \frac{1.205 \times 1.0^2}{2}\ \mathrm{N} = 2.81 \times 10^{-8}\ \mathrm{N}$$

(2) 在 373 K 和 101 325 Pa 下,$\mu = 2.18 \times 10^{-5}$ Pa · s, $\rho = 0.947$ kg/m^3,

$$Re_p = \frac{1 \times 10^{-6} \times 0.947 \times 0.1}{2.18 \times 10^{-5}} = 4.34 \times 10^{-3} < 1$$

可以判断出,颗粒运动处于滑流区域,需要对斯托克斯定律进行坎宁汉修正。由式(5-67)求得气体分子算术平均速度:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 373}{3.14 \times 28.97 \times 10^{-3}}}\ \text{m/s} = 522.2\ \text{m/s}$$

由式(5-66)求得气体分子平均自由程：

$$\lambda = \frac{2.18 \times 10^{-5}}{0.499 \times 0.947 \times 522.2}\ \text{m} = 8.83 \times 10^{-8}\text{m} = 8.83 \times 10^{-2}\ \mu\text{m}$$

则克努森数：

$$Kn = \frac{2 \times 8.83 \times 10^{-2}}{1} = 0.177$$

坎宁汉修正系数：

$$C = 1 + 0.177\left[1.257 + 0.400\exp\left(-\frac{1.10}{0.177}\right)\right] = 1.223$$

由式(5-64)求得流体阻力：

$$F_D = \frac{3 \times 3.14 \times 2.18 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-6} \times 0.1}{1.223}\ \text{N} = 1.68 \times 10^{-11}\text{N}$$

二、阻力导致的减速运动

对于在接近静止的气体中，以某一初速度 u_0 运动的球形颗粒，除了气体阻力外再无其他力作用时，颗粒不能相对气体作稳态运动，只能作非稳态减速运动。根据牛顿第二定律：

$$\frac{\pi d_p^3}{6}\rho_p \frac{du}{dt} = -F_D = -C_D \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \tag{5-68}$$

即由阻力导致的减速度：

$$\frac{du}{dt} = -\frac{3}{4}C_D \frac{\rho}{\rho_p} \cdot \frac{u^2}{d_p} \tag{5-69}$$

根据菲克的研究，当 Re_p 不超过几百时，假定阻力大小与减速度无关，并不会产生显著的误差，因此可忽略减速度对 C_D 值的影响。

若只考虑斯托克斯区域颗粒的减速运动，则气体阻力系数 C_D 可用式(5-60)确定，方程(5-69)化为：

$$\frac{du}{dt} = -\frac{18\mu}{d_p^2\rho_p}u = -\frac{u}{\tau} \tag{5-70}$$

式中：时间 $\tau = d_p^2\rho_p/(18\mu)$，是表征颗粒-气体运动体系的一个基本特征参数，称为颗粒的弛豫时间。

在时间 $t = 0$ 时运动速度为 u_0 的颗粒，减速到 u 所需的时间 t，由式(5-70)作定积分得到：

$$t = \tau \ln \frac{u_0}{u} \quad (\mathrm{s}) \tag{5-71}$$

在时间 t 时颗粒的速度：

$$u = u_0 e^{-t/\tau} \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-72}$$

对于颗粒由初速度 u_0 减速到 u 所迁移的距离 x，利用 $u = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$，变换式(5-70)，积分后得到：

$$x = \tau(u_0 - u) = \tau u_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\mathrm{m}) \tag{5-73}$$

从以上讨论可见，弛豫时间 τ 的物理意义可以叙述为，由于流体阻力使颗粒的运动速度减小到它的初速度的 1/e(约 36.8%)时所需的时间。

对于处于滑流区域的颗粒，则应引入坎宁汉修正系数 C，相应的迁移时间和迁移距离为：

$$t = \tau C \ln \frac{u_0}{u} \quad (\mathrm{s}) \tag{5-74}$$

$$x = \tau u_0 C \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau C}\right)\right] \quad (\mathrm{m}) \tag{5-75}$$

使颗粒由初速度 u_0 达到静止所需的时间是无限长的，但颗粒在达到静止之前所迁移的距离却是有限的，这个距离称为颗粒的停止距离：

$$x_s = \tau u_0 \text{ 或 } x_s = \tau u_0 C \tag{5-76}$$

三、重力沉降

在静止流体中的单个球形颗粒，在重力作用下沉降时，所受的作用力有重力 F_G、流体浮力 F_B 和流体阻力 F_D，三力平衡关系式为：

$$F_D = F_G - F_B = \frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_p - \rho)g \tag{5-77}$$

对于斯托克斯区域的颗粒，代入阻力计算式(5-61)，得到颗粒的重力沉降末端速度：

$$u_s = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho)g}{18\mu} \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-78}$$

当流体介质是气体时，$\rho_p \gg \rho$，可忽略浮力的影响，则沉降速度公式简化为：

$$u_s = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\mu} g = \tau g \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-79}$$

对于坎宁汉滑流区域的小颗粒，应修正为：

$$u_s = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\mu} gC = \tau g C \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-80}$$

公式(5-79)对粒径为 1.5～75 μm 的单位密度的颗粒，计算精度在 ±10% 以内。当考虑坎宁汉修正后，对小至 0.001 μm 的微粒也是精确的。对于较大

的球形颗粒($Re_p > 1$),将式(5-59)代入式(5-77)中,则得到重力作用下的末端沉降速度:

$$u_s = \left[\frac{4d_p(\rho_p - \rho)g}{3C_D\rho}\right]^{1/2} \quad (m/s) \tag{5-81}$$

按上式计算 u_s,必须确定 C_D 值。对于湍流过渡区,代入式(5-62)得:

$$u_s = \frac{0.153d_p^{1.14}(\rho_p - \rho)^{0.714}g^{0.714}}{\mu^{0.428}\rho^{0.286}} \quad (m/s) \tag{5-82}$$

对于牛顿区,$C_D = 0.44$,则:

$$u_s = 1.74[d_p(\rho_p - \rho)g/\rho]^{1/2} \quad (m/s) \tag{5-83}$$

最后,对前述的斯托克斯直径 d_s 和空气动力学当量直径 d_a 的计算在此作一讨论。根据斯托克斯沉降速度公式(5-80),可以得到斯托克斯直径:

$$d_s = \sqrt{\frac{18\mu u_s}{\rho_p g C}} \quad (m) \tag{5-84}$$

由空气动力学当量直径的定义,单位密度($\rho_p = 1\ 000\ kg/m^3$)球形颗粒的空气动力学当量直径:

$$d_a = \sqrt{\frac{18\mu u_s}{1\ 000gC_a}} \quad (m) \tag{5-85}$$

则空气动力学当量直径与斯托克斯直径的关系为:

$$d_a = d_s\left(\frac{\rho_p C}{C_a}\right)^{1/2} \quad (m) \tag{5-86}$$

式中:颗粒密度 ρ_p 采用单位为 g/cm^3;

C_a——与空气动力学当量直径 d_a 相应的坎宁汉修正系数。

[例 5-5] 已知石灰石颗粒的密度为 2.67 g/cm^3,试计算粒径为 1 μm 和 400 μm 的球形颗粒在293 K空气中的重力沉降速度。

解:(1) 对于粒径 1 μm 的颗粒,应按式(5-80)计算重力沉降速度。在293 K空气中坎宁汉修正系数近似为:

$$C = 1 + \frac{0.165}{d_p} = 1 + \frac{0.165}{1} = 1.165$$

则:

$$u_s = \frac{(1 \times 10^{-6})^2 \times 2\ 670 \times 9.81 \times 1.165}{18 \times 1.81 \times 10^{-5}}\ m/s = 9.37 \times 10^{-5}\ m/s$$

(2) 对于 $d_p = 400$ μm 的颗粒,为验证是否可用斯托克斯沉降速度公式(5-79),首先按该式计算 u_s 和 Re_p 值:

$$u_s = \frac{(400 \times 10^{-6})^2 \times 2\ 670 \times 9.81}{18 \times 1.81 \times 10^{-5}}\ m/s = 12.86\ m/s$$

$$Re_p = \frac{400 \times 10^{-6} \times 1.205 \times 12.86}{1.81 \times 10^{-5}} = 342$$

显然 $1 < Re_p < 500$，应采用湍流过渡区公式(5－82)，则：

$$u_s = \frac{0.153 d_p^{1.14} (\rho_p g)^{0.714}}{\mu^{0.428} \rho^{0.286}}$$

$$= \frac{0.153 (400 \times 10^{-6})^{1.14} (2\,670 \times 9.81)^{0.714}}{(1.81 \times 10^{-5})^{0.428} \times 1.205^{0.286}} \text{ m/s} = 2.97 \text{ m/s}$$

实际的颗粒雷诺数：

$$Re_p = \frac{400 \times 10^{-6} \times 1.205 \times 2.97}{1.81 \times 10^{-5}} = 79.1$$

可见，应用湍流过渡区公式是适宜的。

四、离心沉降

旋风除尘器是应用离心力的分离作用的一种除尘装置，也是造成旋转运动和涡旋的一种体系。此外，离心力也是惯性碰撞和拦截作用的主要除尘机制之一，但这些属于非稳态运动的情况。

随着气流一起旋转的球形颗粒，所受离心力可用牛顿定律确定：

$$F_c = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \frac{u_t^2}{R} \quad (\text{N}) \tag{5－87}$$

式中：R——旋转气流流线的半径，m；

u_t——R 处气流的切向速度，m/s。

在离心力作用下，颗粒将产生离心的径向运动(垂直于切向)。若颗粒运动处于斯托克斯区，则颗粒所受向心的径向流体阻力可用式(5－61)确定。当颗粒所受离心力和向心阻力达到平衡时，颗粒便达到了一个离心沉降的末端速度：

$$u_c = \frac{d_p^2 \rho_p}{18\mu} \cdot \frac{u_t^2}{R} = \tau a_c \quad (\text{m/s}) \tag{5－88}$$

式中：$a_c = u_t^2/R$——离心加速度。

若颗粒运动处于滑流区，还应乘以坎宁汉修正系数 C。

五、静电沉降

在强电场中，如在电除尘器中，忽略重力和惯性力等的作用，荷电颗粒所受作用力主要是静电力(即库仑力)和气流阻力。静电力为：

$$F_E = qE \quad (\text{N}) \tag{5－89}$$

式中：q——颗粒的电荷，C；

E——颗粒所处位置的电场强度，V/m。

对于斯托克斯区域的颗粒，颗粒所受气流阻力按式(5－61)确定，当静电力和气流阻力达到平衡时，颗粒便达到一个静电沉降的末端速度，习惯上称为颗粒的驱进速度，并用 ω 表示：

$$\omega = \frac{qE}{3\pi\mu d_p} \quad (\mathrm{m/s}) \tag{5-90}$$

同样，对于滑流区的颗粒，还应乘以坎宁汉修正系数 C。

六、惯性沉降

通常认为，气流中的颗粒随着气流一起运动，很少或不产生滑动。但是，若有一静止的或缓慢运动的障碍物(如液滴或纤维等)处于气流中时，则成为一个靶子，使气体产生绕流，可能使某些颗粒沉降到上面。颗粒能否沉降到靶上，取决于颗粒的质量及相对于靶的运动速度和位置。图 5－15 中所示的小颗粒 1，随着气流一起绕过靶；距停滞流线较远的大颗粒 2，也能避开靶；距停滞流线较近的大颗粒 3，因其惯性较大而脱离流线，保持自身原来运动方向而与靶碰撞，继而被捕集。通常将这种捕尘机制称为惯性碰撞。颗粒 4 和 5 刚好避开与靶碰撞，但其表面与靶表面接触时被靶拦截住，并保持附着状态。

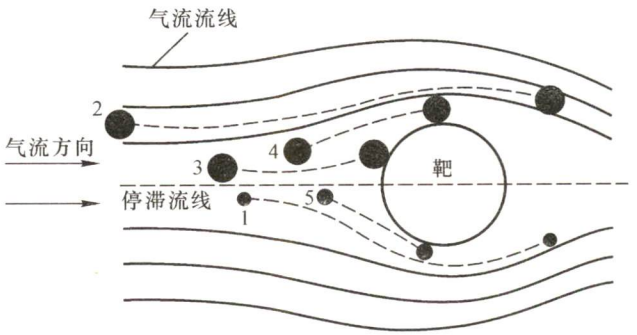


图 5－15　运动气流中接近靶时颗粒运动的几种可能情况

由于惯性碰撞和拦截皆是唯一靠靶来捕集尘粒的重要除尘机制，所以有必要作为单独问题进行讨论。在惯性捕集过程中，如果以某一初速度 u_0 运动的颗粒，除了受气流阻力作用外，不再受其他外力的作用，则属于非稳态的减速运动。

1. 惯性碰撞

惯性碰撞的捕集效率主要取决于三个因素：

(1) 气流速度在捕集体(即靶)周围的分布：它随气体相对捕集体流动的雷

诺数 Re_D 的变化而变化。Re_D 定义式为：

$$Re_D = \frac{u_0 \rho D_c}{\mu} \tag{5-91}$$

式中：u_0——未被扰动的上游气流相对捕集体的流速，m/s；

D_c——捕集体的定性尺寸，m。

在高 Re_D 下（势流），除了邻近捕集体表面附近外，气流流型与理想气体一致；当 Re_D 较低时，气流受黏性力支配（黏性流）。

（2）颗粒的运动轨迹：它取决于颗粒的质量、气流阻力、捕集体的尺寸、形状及气流速度。描述颗粒运动的特征参数，可以采用量纲为一的惯性碰撞参数 St，也称斯托克斯准数，定义为颗粒运动的停止距离 x_s 与捕集体直径 D_c 之比。对于球形的斯托克斯颗粒：

$$St = \frac{x_s C}{D_c} = \frac{u_0 \tau C}{D_c} = \frac{d_p^2 \rho_p u_0 C}{18 \mu D_c} \tag{5-92}$$

图 5-16 给出了不同形状的捕集体在不同 Re_D 下的惯性碰撞分级效率与 $\sqrt{St}$ 的关系。

（3）颗粒对捕集体的附着：通常假定与捕集体碰撞的颗粒能 100% 附着。

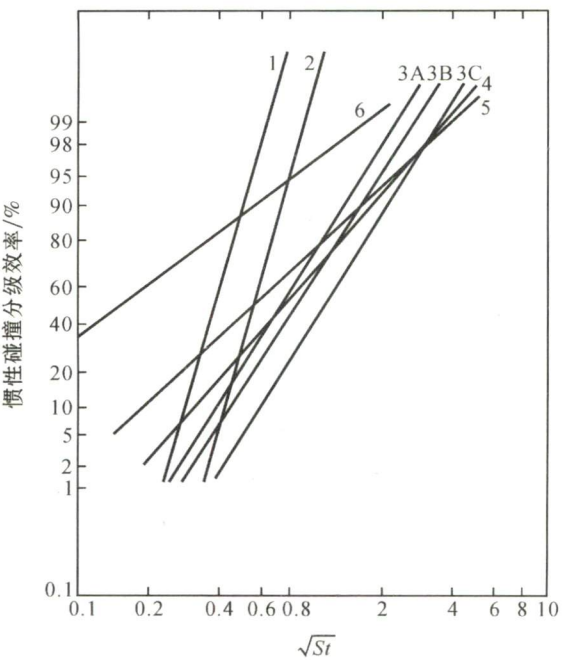


图 5-16　惯性碰撞分级效率与 $\sqrt{St}$ 的关系

1. 向圆板喷射；2. 向矩形板喷射；3. 圆柱体（A. $Re_D = 150$，B. $Re_D = 10$，C. $Re_D = 0.2$）；4. 球体；5. 半矩形体；6. 聚焦

2. 拦截

颗粒在捕集体上的直接拦截，一般刚好发生在颗粒距捕集体表面 $d_p/2$ 的距离内，所以用一量纲为一的特征参数——直接拦截比 R 来表示其特性：

$$R = \frac{d_p}{D_c} \tag{5-93}$$

对于惯性大沿直线运动的颗粒，即 St 很大时，除了在直径为 D_c 的流管内的颗粒都能与捕集体碰撞外，与捕集体表面的距离为 $d_p/2$ 的颗粒也会与捕集体表面接触，而被拦截。因此，靠拦截引起的捕集效率的增量 η_{DI} 是：对于圆柱形捕集体 $\eta_{DI} = R$；对于球形捕集体 $\eta_{DI} = 2R + R^2 \approx 2R$。

对于惯性小沿流线运动的颗粒，即 St 很小时，拦截效率分别为：

对于绕过圆柱体的势流：

$$\eta_{DI} = 1 + R - \frac{1}{1+R} \approx 2R \quad (R < 0.1) \tag{5-94}$$

对于绕过球体的势流：

$$\eta_{DI} = (1+R)^2 - \frac{1}{1+R} \approx 3R \quad (R < 0.1) \tag{5-95}$$

对于绕过圆柱体的黏性流（$Re_D < 1$）：

$$\eta_{DI} = \frac{1}{2.002 - \ln Re_D}\left[(1+R)\ln(1+R) - \frac{R(2+R)}{2(1+R)}\right] \approx \frac{R^2}{2.002 - \ln Re_D} \quad (R < 0.07) \tag{5-96}$$

对于绕过球体的黏性流（$Re_D < 1$）：

$$\eta_{DI} = (1+R)^2 - \frac{3(1+R)}{2} + \frac{1}{2(1+R)} \approx \frac{3R^2}{2} \quad (R < 0.1) \tag{5-97}$$

七、扩散沉降

1. 扩散系数和均方根位移

捕集很小的颗粒往往要比按惯性碰撞机制估计的结果更为有效。这是由于布朗扩散作用的结果。由于小颗粒受到气体分子的无规则撞击，使它们像气体分子一样作无规则运动，便会发生颗粒从浓度较高的区域向浓度较低的区域的扩散。颗粒的扩散过程类似于气体分子的扩散过程，并可用形式相同的微分方程式来描述：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) \tag{5-98}$$

式中：n——颗粒的个数（或质量）浓度，个/m^3（或 g/m^3）；

t——时间，s；

D——颗粒的扩散系数，m^2/s。

颗粒的扩散系数 D 决定于气体的种类和温度，以及颗粒的粒径，其数值要比气体扩散系数小几个数量级，可由两种理论方程求得。

对于粒径约等于或大于气体分子平均自由程（$Kn \leqslant 0.5$）的颗粒，可用爱因斯坦（Einstein）公式计算：

$$D = \frac{CkT}{3\pi\mu d_p} \quad (m^2/s) \tag{5-99}$$

式中：k——波耳兹曼常数，$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K；

T——气体温度，K。

对于粒径大于气体分子但小于气体分子平均自由程（$Kn > 0.5$）的颗粒，可由朗缪尔（Langmuir）公式计算：

$$D = \frac{4kT}{3\pi d_p^2 p}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (m^2/s) \tag{5-100}$$

式中：p——气体的压力，Pa；

R——摩尔气体常数，$R = 8.314$ J/(mol · K)；

M——气体的摩尔质量，kg/mol。

表 5-12 给出了颗粒在 293 K 和 101 325 Pa 干空气中的扩散系数的计算值。式(5-99)中的坎宁汉修正系数 C 是按式(5-65)计算的。

表 5-12 颗粒的扩散系数(293 K,101 325 Pa)

粒径 d_p/μm	Kn	扩散系数 D/($m^2 \cdot s^{-1}$)	
		爱因斯坦公式	朗缪尔公式
10	0.013 1	2.41×10^{-12}	—
1	0.131	2.76×10^{-11}	—
0.1	1.31	6.78×10^{-10}	7.84×10^{-10}
0.01	13.1	5.25×10^{-8}	7.84×10^{-8}
0.001	131	—	7.84×10^{-6}

根据爱因斯坦研究的结果，由于布朗扩散，颗粒在时间 t（单位：s）内沿 x 轴的均方根位移为：

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} \quad (m) \tag{5-101}$$

表 5-13 给出了单位密度的球形颗粒在 1 s 内由于布朗扩散的平均位移 x_{BM} 和由于重力作用的沉降距离 x_G。

表 5－13　在标准状况下布朗扩散的平均位移与重力沉降距离的比较

粒径 d_p/μm	x_{BM}/ m	x_G/ m	x_{BM}/x_G
0.000 37①	6×10^{-3}	2.4×10^{-9}	2.5×10^{6}
0.01	2.6×10^{-4}	6.6×10^{-8}	3 900
0.1	3.0×10^{-5}	8.6×10^{-7}	35
1.0	5.9×10^{-6}	3.5×10^{-5}	0.17
10	1.7×10^{-6}	3.0×10^{-3}	5.7×10^{-4}

① 等于一个“空气分子”的直径。

由表可见，随着粒径的减小，在相同时间内，颗粒由于布朗扩散的平均位移要比重力沉降距离大得多。

2. 扩散沉降效率

扩散沉降效率取决于捕集体的质量传递佩克莱(Peclet)数 Pe 和雷诺数 Re_D。佩克莱数 Pe 定义为：

$$Pe = \frac{u_0 D_c}{D} \tag{5-102}$$

佩克莱数 Pe 是由惯性力产生的颗粒的迁移量与布朗扩散产生的颗粒的迁移量之比，是捕集过程中扩散沉降重要性的特征参数。Pe 值越小，颗粒的扩散沉降越重要。

对于黏性流，朗缪尔给出的计算颗粒在孤立的单个圆柱形捕集体上的扩散沉降效率为：

$$\eta_{BD} = \frac{1.71Pe^{-2/3}}{(2-\ln Re_D)^{1/3}} \tag{5-103}$$

纳坦森(Natanson)和弗里德兰德(Friedlander)等人也分别导出了类似的方程。在他们的方程中分别用 2.92 和 2.22 代替了上述方程中的 1.71。

对于势流，速度场与 Re_D 无关，在高 Re_D 下纳坦森等提出了如下方程：

$$\eta_{BD} = \frac{3.19}{Pe^{1/2}} \tag{5-104}$$

从这些方程可以看出，除非 Pe 非常小，否则颗粒的扩散沉降效率将是非常低的。此外，从理论上讲，$\eta_{BD}>1$ 是可能的，因为布朗扩散可能导致来自 D_c 距离之外的颗粒与捕集体碰撞。

对于孤立的单个球形捕集体，约翰斯通(Johnstone)和罗伯特(Roberts)建议用下式计算扩散沉降效率：

$$\eta_{BD} = \frac{8}{Pe} + 2.23\,Re_D^{1/8}Pe^{-5/8} \tag{5-105}$$

[例 5-6]　试比较靠惯性碰撞、直接拦截和布朗扩散捕集粒径为 0.001 ~ 20 μm 的单位密度球形颗粒的相对重要性。捕集体是粒径 100 μm 的圆柱形纤维，在 293 K 和 101 325 Pa 下的气流速度为 0.1 m/s。

解：在给定条件下：

$$Re_D = \frac{100 \times 10^{-6} \times 1.205 \times 0.1}{1.81 \times 10^{-5}} = 0.67$$

所以应采用黏性流条件下的颗粒沉降效率公式，计算结果列入下表中，其中惯性碰撞分级效率 η_{II} 由图 5-16 估算，拦截效率 η_{DI} 用式(5-96)、扩散沉降效率 η_{BD} 用式(5-103)计算。

d_p/μm	St	η_{II}/ %	R	η_{DI}/ %	Pe	η_{BD}/ %
0.001	—	—	—	—	1.28	108
0.01	—	—	—	—	1.90×10^2	3.86
0.2	—	—	—	—	4.52×10^4	0.10
1	3.57×10^{-3}	0	0.01	0.004	3.62×10^5	0.025
10	0.308	10	0.1	0.4	—	—
20	1.23	50	0.2	1.7	—	—

由上例可见，对于大颗粒的捕集，布朗扩散的作用很小，主要靠惯性碰撞作用；反之，对于很小的颗粒，惯性碰撞的作用微乎其微，主要是靠扩散沉降。在惯性碰撞和扩散沉降均无效的粒径范围内(本例中约为 0.2 ~ 1 μm)捕集效率最低。

类似的分析也可以得到捕集效率最低的气流速度范围。

此外，重力沉降、离心分离和静电沉降也是许多除尘器中占支配作用的除尘机制，将在下一章讨论。

习　题

5-1　根据以往的分析可知，由破碎过程产生的粉尘的粒径分布符合对数正态分布，为此在对该粉尘进行粒径分布测定时只取了四组数据(见下表)，试确定：① 几何平均直径和几何标准差；② 绘制频率密度分布曲线。

粉尘粒径 d_p/μm	0 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 40	>40
质量频率 g/ %	36.9	19.1	18.0	26.0

5-2　根据下列四种污染源排放的烟尘的对数正态分布数据，在对数坐标纸上绘出它们的筛下累积频率曲线。

污染源	质量中位粒径/μm	几何标准差
平炉	0.36	2.14
飞灰	6.8	4.54
水泥窑	16.5	2.35
化铁炉	60.0	17.65

5-3　已知某粉尘粒径分布数据(见下表),① 判断该粉尘的粒径分布是否符合对数正态分布;② 如果符合,求其几何标准差、质量中位粒径、个数中位粒径、算术平均粒径及表面积-体积平均粒径。

粒径间隔/μm	0~2	2~4	4~6	6~10	10~20	20~40	>40
浓度/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0.8	12.2	25	56	76	27	3

5-4　对于习题5-3中的粉尘,已知真密度为1 900 kg/m^3,填充空隙率为0.7,试确定其比表面积(分别以质量、净体积和堆积体积表示)。

5-5　根据对某旋风除尘器的现场测试得到:除尘器进口的气体流量为10 000 m_N^3/h,含尘浓度为4.2 g/m_N^3。除尘器出口的气体流量为12 000 m_N^3/h,含尘浓度为340 mg/m_N^3。试计算该除尘器的处理气体流量、漏风率和除尘效率(分别按考虑漏风和不考虑漏风两种情况计算)。

5-6　对于习题5-5中给出的条件,已知旋风除尘器进口面积为0.24 m^2,除尘器阻力系数为9.8,进口气流温度为423 K,气体静压为-490 Pa,试确定该除尘器运行时的压力损失(假定气体成分接近空气)。

5-7　有一两级除尘系统,已知系统的流量为2.22 m^3/s,工艺设备产生粉尘量为22.2 g/s,各级除尘效率分别为80%和95%。试计算该除尘系统的总除尘效率、粉尘排放浓度和排放量。

5-8　某燃煤电厂电除尘器的进口和出口的烟尘粒径分布数据如下,若除尘器总除尘效率为99.2%,试绘出分级效率曲线。

粒径间隔/μm		<0.6	0.6~0.7	0.7~0.8	0.8~1.0	1~2	2~3	3~4
质量频率/%	进口 g_1	2.0	0.4	0.4	0.7	3.5	6.0	24.0
	出口 g_2	7.0	1.0	2.0	3.0	14.0	16.0	29.0

粒径间隔/μm		4~5	5~6	6~8	8~10	10~12	20~30
质量频率/%	进口 g_1	13.0	2.0	2.0	3.0	11.0	8.0
	出口 g_2	6.0	2.0	2.0	2.5	8.5	7.0

5-9 某种粉尘的粒径分布和分级除尘效率数据如下，试确定总除尘效率。

平均粒径/μm	0.25	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0	14.0	20.0	>23.5
质量频率/%	0.1	0.4	9.5	20.0	20.0	15.0	11.0	8.5	5.5	5.5	4.0	0.8	0.2
分级效率/%	8	30	47.5	60	68.5	75	81	86	89.5	95	98	99	100

5-10 计算粒径不同的三种飞灰颗粒在空气中的重力沉降速度，以及每种颗粒在30 s内的沉降高度。假定飞灰颗粒为球形，颗粒直径分别为0.4 μm、40 μm、4 000 μm，空气温度为387.5 K，压力为101 325 Pa，飞灰真密度为2 310 kg/m^3。

5-11 欲通过在空气中的自由沉降来分离石英（真密度为2.6 g/cm^3）和角闪石（真密度为3.5 g/cm^3）的混合物，混合物在空气中的自由沉降运动处于牛顿区。试确定完全分离时所允许的最大石英粒径与最小角闪石粒径的最大比值。

5-12 直径为200 μm、真密度为1 850 kg/m^{3}的球形颗粒置于水平的筛子上，用温度293 K和压力101 325 Pa的空气由筛子下部垂直向上吹筛上的颗粒，试确定：① 恰好能吹起颗粒时的气速；② 在此条件下的颗粒雷诺数；③ 作用在颗粒上的阻力和阻力系数。

5-13 欲使空气泡通过浓盐酸溶液（密度为1.64 g/cm^3，黏度1×10^{-4} Pa·s），以达到干燥的目的。盐酸装在直径为10 cm、高12 m的圆管内，其深度为22 cm，盐酸上方的空气处于298 K和101 325 Pa状态下。若空气的体积流量为127 L/min，试计算气流能够夹带的盐酸雾滴的最大粒径。

5-14 试确定某水泥粉尘排放源下风向无水泥沉降的最小距离。水泥粉尘是从离地面4.5 m高处的旋风除尘器出口垂直排出的，水泥粒径范围为25～500 μm，真密度为1 960 kg/m^3，风速为1.4 m/s，气温为293 K，气压为101 325 Pa。

5-15 某种粉尘真密度为2 700 kg/m^3，气体介质（近于空气）温度为433 K，压力为101 325 Pa，试计算粒径为10 μm和500 μm的尘粒在离心力作用下的末端沉降速度。已知离心力场中颗粒的旋转半径为200 mm，该处的气流切向速度为16 m/s。

第六章
除尘装置

从气体中去除或捕集固态或液态微粒的设备称为除尘装置，或除尘器。根据主要除尘机理，目前常用的除尘器可分为：① 机械除尘器；② 电除尘器；③ 袋式除尘器；④ 湿式除尘器等。

近年来为提高对微粒的捕集效率，陆续出现了综合几种除尘机理的一些新型除尘器，如通量力/冷凝（FF/C）洗涤器，高梯度磁分离器、荷电袋式过滤器、荷电液滴洗涤器等。

下面分别介绍几种常用除尘装置的工作原理、结构及性能。

第一节　机械除尘器

机械除尘器通常指利用质量力（重力、惯性力和离心力等）的作用使颗粒物与气流分离的装置，包括重力沉降室、惯性除尘器和旋风除尘器等。

一、重力沉降室

重力沉降室是通过重力作用使尘粒从气流中沉降分离的除尘装置，它的结构如图 6－1 所示。含尘气流进入重力沉降室后，由于扩大了流动截面积而使气体流速大大降低，使较重颗粒在重力作用下缓慢向灰斗沉降。设计重力沉降室的模式有层流式和湍流式两种。

1. 层流式重力沉降室

沉降室设计的简单模式假定是在沉降室内气流为柱塞流，流速为 v_0（m/s），流动状态保持在层流范围内；颗粒均匀地分布在烟气中。粒子的运动由两种速度组成。在垂直方向，忽略气体的浮力，仅在重力和气体阻力的作用下，每个粒子以其沉降速度 u_s（m/s）独立沉降，在烟气流动方向，粒子和气流具有相同的速度。图 6－2 是这种沉降室纵截面的示意图。

设沉降室的长、宽、高分别为 L、W 和 H，处理烟气量为 q_V（m^3/s），气流在沉

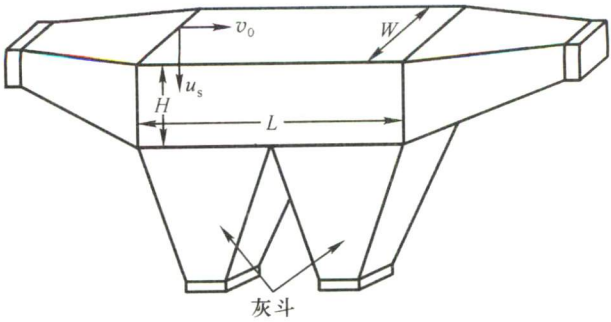


图 6－1　简单的重力沉降室

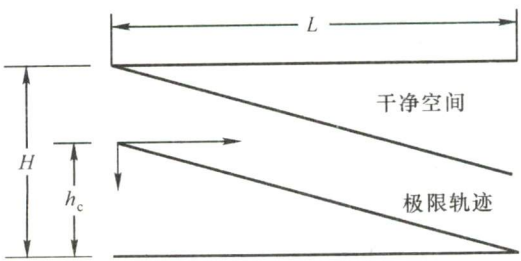


图 6－2　层流式重力沉降室纵截面示意图

降室内的停留时间为：

$$t = L/v_0 = \frac{LWH}{q_V} \tag{6-1}$$

在时间 t 内，粒径为 d_p 的粒子的沉降距离为：

$$h_c = u_s \cdot t = \frac{u_s L}{v_0} = \frac{u_s LWH}{q_V} \tag{6-2}$$

因此，对于粒径为 d_p 的粒子，只有在高度 h_c 以下进入沉降室才能沉降到灰斗。当 $h_c < H$ 时，粒子的分级除尘效率：

$$\eta_i = \frac{h_c}{H} = \frac{u_s L}{v_0 H} = \frac{u_s LW}{q_V} \tag{6-3}$$

给定沉降室的结构，便可按式(6－3)求出不同粒径粒子的分级效率或作出分级效率曲线。根据沉降室入口粉尘的粒径分布，按式(5－54)或式(5－55)即可计算出沉降室的总除尘效率。

假定粒子沉降运动处于斯托克斯区域，则重力沉降室能 100% 捕集的最小粒子直径为：

$$d_{min} = \sqrt{\frac{18\mu v_0 H}{\rho_p g L}} = \sqrt{\frac{18\mu q_V}{\rho_p g WL}} \tag{6-4}$$

为简化计算和分析，除特殊说明外，以后都采用斯托克斯沉降公式。实际上，按斯托克斯公式的计算与试验值比较，在 293 K 和 101 325 Pa 下，对于颗粒密度 $\rho_p = 1\ g/cm^3$、粒径 $d_p < 100\ \mu m$ 的粒子，二者是相当一致的。

式(6-2)至式(6-4)都只是近似表达式，因为沉降室内的扰动会引起粒子运动速度和方向发生偏差，同时，还要考虑到返混现象。工程上常用式(6-3)计算值的一半作为分级效率，用 36 替代式(6-4)的 18，这样理论和实践就符合得更好。

从式(6-3)等可以看出，提高沉降室除尘效率的主要途径为，降低沉降室内的气流速度，增加沉降室长度或降低沉降室高度。

沉降室内的气流速度根据粒子的大小和密度确定，一般为 0.3～2.0 m/s。

为使沉降室捕集直径更小的粒子，降低沉降室高度是一种实用的方法。在总高度不变的情况下，在沉降室内增设几块水平隔板，形成多层沉降室，此时沉降室的分级效率变为：

$$\eta_i = \frac{u_s LW(n+1)}{q_V} \tag{6-5}$$

式中：n——水平隔板层数。

考虑到多层沉降室清灰的困难，实际上一般限制隔板层数 n 在 3 以下。

2. 湍流式重力沉降室

重力沉降室设计的另一种模式是假定沉降室中气流为湍流状态，在垂直于气流方向的每个横截面上粒子完全混合，即各种粒径的粒子都均匀分布于气流中。为了确定对粒径为 d_p 的粒子的分级效率，需要寻求沉降室内任一位置 x 与留在气流中的粒径为 d_p 的粒子数目 N_p 之间的关系。

图 6-3 为湍流式重力沉降室内粒子分离示意图。考虑宽度为 W、高度为 H 和长度为 dx 的捕集元，假如 dy 代表边界层的厚度，在气体流过距离 dx 的时间 $\frac{dx}{v_0}$ 内，边界层内粒径为 d_p 的粒子都将沉降至灰斗而从气流中除去；被除去的粒子分数可以简单地表示为 $\frac{dN_p}{N_p}$。在时间 $\frac{dx}{v_0}$ 内，粒径为 d_p 的粒子以其沉降速度 u_s 沉降，在垂直方向上沉降的最大距离 $y = u_s \cdot \frac{dx}{v_0}$，因此 $y/u_s = dx/v_0$。对于粒子完全混合系统，比率 y/H 是进入边界层且被从气流中除去粒子所占的分数。因此：

$$\frac{dN_p}{N_p} = -\frac{y}{H} = -\frac{u_s dx}{v_0 H} \tag{6-6}$$

式中：负号表示随着 x 的增加粒子数目减少。对方程式(6-6)积分得：

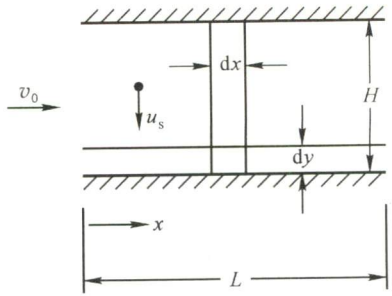


图 6-3　湍流式重力沉降室内粒子分离示意图

$$\ln N_p = -\frac{u_s dx}{v_0 H} + \ln C$$

对此方程有两个边界条件，即在 $x=0$ 处，$N_p = N_{p,0}$；在 $x=L$ 处，$N_p = N_{p,L}$。因此：

$$N_{p,L} = N_{p,0} \exp\left(-\frac{u_s L}{v_0 H}\right) \tag{6-7}$$

因此，粒径为 d_p 的粒子的分级除尘效率为：

$$\begin{aligned}\eta_i &= 1 - \frac{N_{p,L}}{N_{p,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{u_s L}{v_0 H}\right) \\ &= 1 - \exp\left(-\frac{u_s L W}{q_V}\right)\end{aligned} \tag{6-8}$$

根据分级除尘效率可以容易地求得沉降室的总除尘效率。

有人亦提出在沉降室内未捕集颗粒完全混合的设计模式。在每种模式下，分级效率均可以 $\left(\frac{u_s L}{v_0 H}\right)^{1/2}$ 进行均一化。如果颗粒的沉降符合斯托克斯公式，可认为分级效率与 d_p 成正比。这三种模式的分级效率曲线在图 6-4 中进行了比较。

设计重力沉降室时，先要算出欲 100% 捕集粒子的沉降速度 u_s，并假设沉降室内的气流速度和沉降室高度（或宽度），然后求出沉降室的长度和宽度（或高度）。

[例 6-1]　欲利用重力沉降室捕集粒径为 40 μm，密度为 2 000 kg/m^3 的粒子。假定气流速度为 0.5 m/s，沉降室高度为 1.5 m，试求当捕集效率为 90% 时的沉降室长度。

解：设气体是在温度为 293 K 和压力为 101 325 Pa 的状态下。利用斯托克斯公式计算粒子的沉降速度：

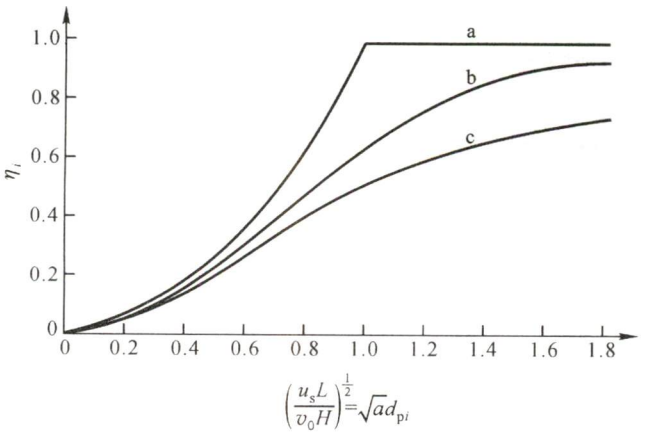


图 6-4　重力沉降室归一化的分级效率曲线

a. 层流-无混合；b. 湍流-垂直混合；c. 湍流-完全混合

$$u_s = \frac{\rho_p d_p^2 g}{18\mu} = \frac{2\,000 \times (40 \times 10^{-6})^2 \times 9.81}{18 \times 1.81 \times 10^{-5}}\text{m/s}$$

$$= 9.6 \times 10^{-2}\ \text{m/s}$$

利用式(6-3)，并考虑扰动的影响，得：

$$L = \frac{2\eta H v_0}{u_s} = 2 \times 0.90 \times 1.5 \times 0.5/0.096\ \text{m} = 14\ \text{m}$$

作为比较，由式(6-8)得：

$$0.90 = 1 - \exp\left(-\frac{u_s L}{v_0 H}\right)$$

或：$$\frac{-u_s L}{v_0 H} = \ln 0.1 = -2.303$$

$$L = 2.303\frac{v_0 H}{u_s} = \frac{2.303 \times 0.5 \times 1.5}{0.096}\ \text{m} = 18\ \text{m}$$

两种模式计算的结果较为接近。

重力沉降室的主要优点是：结构简单，投资少，压力损失小（一般为 50 ~ 130 Pa），维修管理容易。但它的体积大，效率低，因此只能作为高效除尘的预除尘装置，除去较大和较重的粒子。

二、惯性除尘器

1. 惯性除尘器的除尘机理

为了改善沉降室的除尘效果，可在沉降室内设置各种形式的挡板，使含尘气

流冲击在挡板上；气流方向发生急剧转变，借助尘粒本身的惯性力作用，使其与气流分离。图 6－5 所示是含尘气流冲击在两块挡板上时尘粒分离的机理。当含尘气流冲击到挡板 B_1 上时，惯性大的粗尘粒（d_1）首先被分离下来。被气流带走的尘粒（d_2，且 $d_2 < d_1$），由于挡板 B_2 使气流方向转变，借助离心力作用也被分离下来。若设该点气流的旋转半径为 R_2，切向速度为 u_t，则细尘粒（d_2）所受离心力与 $d_2^2 \cdot \frac{u_t^2}{R_2}$ 成正比。

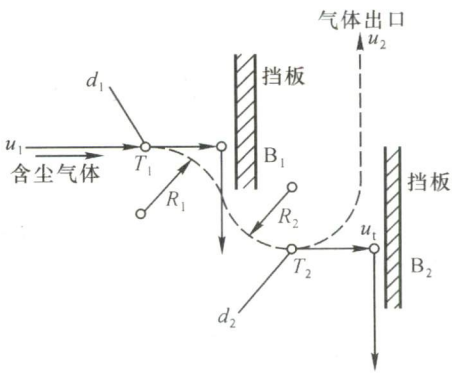


图 6－5　惯性除尘器的分离机理

回旋气流的曲率半径愈小，愈能分离捕集细小的粒子。显然这种惯性除尘器，除借助惯性力作用外，还利用了离心力和重力的作用。

2. 惯性除尘器结构类型

惯性除尘器结构类型多种多样，可分为以气流中粒子冲击挡板捕集较粗粒子的冲击式，和通过改变气流流动方向而捕集较细粒子的反转式。图 6－6 为冲击式惯性除尘器结构的示意图，其中 a 为单级型，b 为多级型。在这种设备中，沿气流方向设置一级或多级挡板，使气体中的尘粒冲撞挡板而被分离。

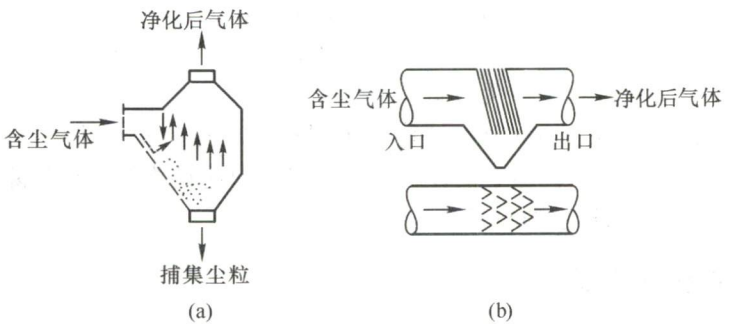


图 6－6　冲击式惯性除尘器结构的示意图

（a）单级型；（b）多级型

图 6－7 为几种反转式惯性除尘器，a 为弯管型，b 为百叶窗型，c 为多层隔板型。弯管型和百叶窗型反转式惯性除尘装置和冲击式惯性除尘装置一样都适于烟道除尘，塔式除尘装置主要用于烟雾的分离。

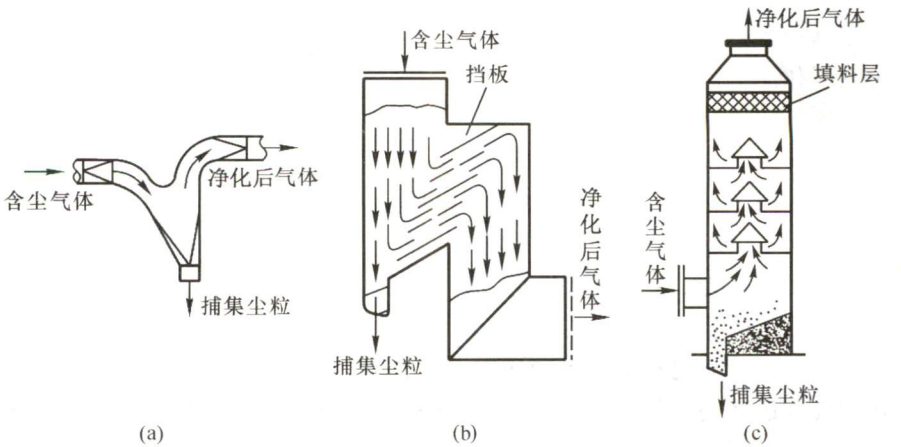


图 6－7　反转式惯性除尘装置

（a）弯管型；（b）百叶窗型；（c）多层隔板型

3. 惯性除尘器的应用

一般惯性除尘器的气流速度愈高，气流方向转变角度愈大，转变次数愈多，净化效率愈高，压力损失也愈大。惯性除尘器用于净化密度和粒径较大的金属或矿物性粉尘时，具有较高除尘效率。对黏结性和纤维性粉尘，则因易堵塞而不宜采用。由于惯性除尘器的净化效率不高，故一般只用于多级除尘中的第一级除尘，捕集 10 ~ 20 μm 以上的粗尘粒。压力损失依类型而定，一般为 100 ~ 1 000 Pa。

三、旋风除尘器

旋风除尘器是利用旋转气流产生的离心力使尘粒从气流中分离的装置。它具有结构简单、应用广泛、种类繁多等特点，虽然在除尘原理及结构性能方面的研究论文很多，但由于旋风除尘器内气流和粒子流动状态复杂，准确测定较困难，至今在理论研究方面仍不够完善，许多关键问题尚需实验确定。下面仅对旋风除尘器的基本原理及常用结构类型和性能特点作简要介绍。

1. 旋风除尘器内气流与尘粒的运动

普通旋风除尘器是由进气管、筒体、锥体和排气管等组成，气流流动状况如图 6－8 所示。含尘气流进入除尘器后，沿外壁由上向下作旋转运动，同时有少量气体沿径向运动到中心区域。当旋转气流的大部分到达锥体底部后，转而向

上沿轴心旋转，最后经排出管排出。通常将旋转向下的外圈气流称为外涡旋，旋转向上的中心气流称为内涡旋，两者的旋转方向是相同的。

气流作旋转运动时，尘粒在离心力作用下逐步移向外壁，到达外壁的尘粒在气流和重力共同作用下沿壁面落入灰斗。

气流从除尘器顶部向下高速旋转时，顶部的压力下降，一部分气流带着细小的尘粒沿筒壁旋转向上，到达顶部后，再沿排出管外壁旋转向下，最后到达排出管下端附近被上升的内涡旋带走，从排出管排出，这股旋转气流称上涡旋。

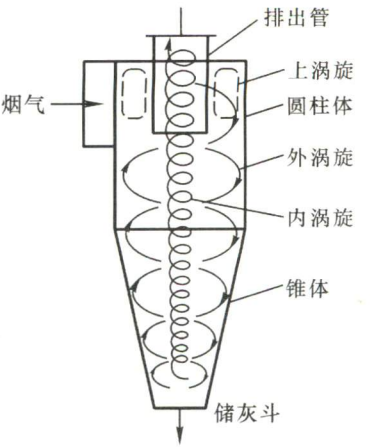


图 6－8　普通旋风除尘器的结构及内部气流

对旋风除尘器内气流运动的测定发现，实际的气流运动是很复杂的，除了切向和轴向运动外，还有径向运动。如在外涡旋，少量气体沿径向运动到中心区域，在内涡旋，也存在着离心的径向运动。

为研究方便，通常把内外涡旋气体的运动分解成三个速度分量：切向速度、径向速度和轴向速度。

切向速度是决定气流速度大小的主要速度分量，也是决定气流质点离心力大小的主要因素。旋风除尘器内气流的切向速度分布如图 6－9 所示。

根据“涡流”定律，外涡旋的切向速度反比于旋转半径 R 的 n 次方，即：

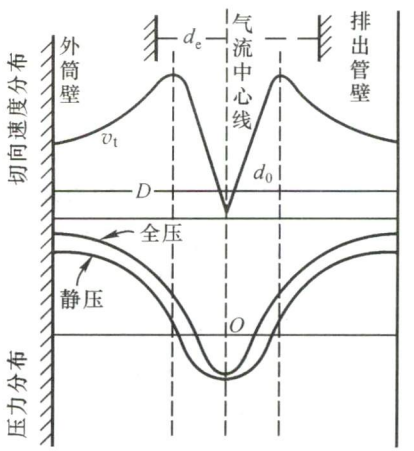


图 6－9　旋风除尘器内气流的切向速度和压力分布

$$v_t R^n = 常数 \tag{6-9}$$

式中：$n \leqslant 1$，常称为涡流指数。实验表明 n 值可由下式进行估算：

$$n = 1 - (1 - 0.67D^{0.14})\left(\frac{T}{283}\right)^{0.3} \tag{6-10}$$

式中：D——旋风除尘器直径，m；

T——气体的温度，K。

内涡旋的切向速度正比于旋转半径 R，比例常数等于气流的旋转角速度 ω，即：

$$v_t / R = \omega \tag{6-11}$$

因此，在内、外涡旋交界圆柱面上，气流的切向速度最大。实验测量表明，交界圆柱面直径 $d_i = (0.6 \sim 1.0)d_e$（d_e 是排气管直径）。

旋转气流的径向速度，因内、外旋流性质不同，其矢量方向不同。根据塔林登（Ter Linden）测量的结果，可以近似认为外涡旋气流均匀地经过内、外涡旋交界圆柱面进入内涡旋，即近似地认为气流通过这个圆柱面时的平均速度就是外涡旋气流的平均径向速度 v_r，即：

$$v_r = \frac{q_V}{2\pi r_0 h_0} \tag{6-12}$$

式中：q_V——旋风除尘器处理气量，m^3/s；

r_0、h_0——交界圆柱面的半径和高度，m。

轴向速度与径向速度类似，视内、外涡旋而定。外涡旋的轴向速度向下，内涡旋的轴向速度向上。在内涡旋，随着气流逐渐上升，轴向速度不断增大，在排出管底部达到最大值。

图 6-9 也给出了旋风除尘器内的压力分布，全压和静压的径向变化非常显著，由外壁向轴心逐渐降低，轴心处静压为负压，直至锥体底部均处于负压状态。

2. 旋风除尘器的压力损失

在评价旋风除尘器设计和性能时的一个主要指标是气流通过旋风器时的压力损失，亦称压力降。旋风除尘器的压力损失与其结构和运行条件等有关。理论计算是困难的，主要靠实验确定。

实验表明，旋风除尘器的压力损失 Δp 一般与气体入口速度的平方成正比，即：

$$\Delta p = \frac{1}{2}\xi\rho v_1^2 \quad (Pa) \tag{6-13}$$

式中：ρ——气体的密度，kg/m^3；

v_1——气体入口速度，m/s；

ξ——局部阻力系数。

表 6－1 是几种旋风除尘器的局部阻力系数值，可供参考。

表 6－1　几种旋风除尘器的局部阻力系数值

旋风除尘器类型	XLT	XLT/A	XLP/A	XLP/B
ξ	5.3	6.5	8.0	5.8

在缺少实验数据时，可用下式估算：

$$\xi = 16A/d_e^2 \tag{6-14}$$

式中：A——旋风除尘器气体进口面积，m^2。

虽然有更复杂的公式估算，但一般来讲，按式（6－14）估算更精确些。式（6－14）表明，除尘器相对尺寸对压力损失影响较大，当除尘器结构类型相同时，几何相似地放大或缩小，压力损失基本不变。

应当指出，旋风除尘器的其他操作因素对压力损失也有影响。例如，随入口气体含尘浓度的增高，除尘器的压力降明显下降，这是旋转气流与粉尘摩擦导致旋转速度降低的缘故。除尘器内部有叶片、突起和支持物时，同样可使气流的旋转速度降低，导致压力降减少。

旋风除尘器操作运行中可以接受的压力损失一般低于 2 kPa。

3. 旋风除尘器的除尘效率

国外在 20 世纪 30 年代初，类比于平流重力沉降原理，提出了转圈分离理论。二十年后，随着测试手段的不断完善，斯台尔曼（Stairmand）等人根据对旋风除尘器流场测试结果，在分析了内部流动规律的基础上，提出了筛分理论。到 1972 年，雷思（Leith）和利希特（Licht）类比电除尘器的分离机理，提出了紊流连续径向混合的分离理论。由于理论研究取得的重大进展，使旋风除尘技术得到了较快的发展。

计算分割直径是确定除尘效率的基础。因假设条件和选用系数不同，所得计算分割直径的公式亦不同。下面仅介绍一种较简单的推导，借以说明旋风除尘的原理。

在旋风除尘器内，粒子的沉降主要取决于离心力 F_C 和向心运动气流作用于尘粒上的阻力 F_D。在内、外涡旋界面上，如果 $F_C > F_D$，粒子在离心力推动下移向外壁而被捕集；如果 $F_C < F_D$，粒子在向心气流的带动下进入内涡旋，最后由排出管排出；如果 $F_C = F_D$，作用在尘粒上的外力之和等于零，粒子在交界面上不停地旋转。实际上由于各种随机因素的影响，处于这种平衡状态的尘粒有 50% 的可能性进入内涡旋，也有 50% 的可能性移向外壁。它的除尘效率为 50%，此时的粒径即为除尘器的分割直径，用 d_c 表示。因为 $F_C = F_D$，对于球形粒子，由斯托克斯公式得到：

$$\frac{\pi}{6} d_c^3 \rho_p \frac{v_{t0}^2}{r_0} = 3\pi\mu d_c v_r \tag{6-15}$$

式中：v_{t0} ——交界面处气流的切向速度，m/s，v_{t0}可根据式(6-9)计算；

v_r ——可由式(6-12)估算，则：

$$d_c = \left(\frac{18\mu v_r r_0}{\rho_p v_{t0}^2}\right)^{1/2} \tag{6-16}$$

d_c 愈小，说明除尘效率愈高，性能愈好。

当 d_c 确定后，可以根据雷思-利希特模式计算其他粒子的分级效率：

$$\eta_i = 1 - \exp\left[-0.693\ 1 \times \left(\frac{d_p}{d_c}\right)^{\frac{1}{n+1}}\right] \tag{6-17}$$

式中：涡流指数 n 可由式(6-10)计算。

另一种广泛采用的分级效率公式是分析大量实验数据后提出的经验公式，其精度完全可以满足工程设计需要：

$$\eta_i = \frac{(d_{pi}/d_c)^2}{1 + (d_{pi}/d_c)^2} \tag{6-18}$$

[例 6-2]　已知 XZT—90 型旋风除尘器在选取入口速度 $v_1 = 13$ m/s 时，处理气体量 $q_V = 1.37$ m^3/s。试确定净化工业锅炉烟气（温度为 423 K，烟尘真密度为 2.1 g/cm^3）时的分割直径和压力损失。已知该除尘器筒体直径 0.9 m，排气管直径为 0.45 m，排气管下缘至锥顶的高度为 2.58 m，423 K 时烟气的黏度（近似取空气的值）$\mu = 2.4 \times 10^{-5}$ Pa·s。

解：假设接近圆筒壁处的气流切向速度近似等于气流的入口速度，即 $v_1 = 13$ m/s，取内、外涡旋交界圆柱的直径 $d_0 = 0.7\ d_e$，根据式(6-10)：

$$n = 1 - (1 - 0.67\ D^{0.14})\left(\frac{T}{283}\right)^{0.3}$$

$$= 1 - (1 - 0.67 \times 0.9^{0.14})\left(\frac{423}{283}\right)^{0.3}$$

$$= 0.62$$

由式(6-9)得气流在交界面上的切向速度：

$$v_{t0} = 13 \times \left(\frac{0.9}{0.7 \times 0.45}\right)^{0.62} \text{ m/s}$$

$$= 24.92 \text{ m/s}$$

v_r 由式(6-12)计算：

$$v_r = \frac{q_V}{2\pi r_0 h_0} = \frac{1.37}{2 \times 3.14 \times 0.7 \times 0.225 \times 2.58} \text{ m/s} = 0.54 \text{ m/s}$$

根据式(6-16)：

$$d_c = \left[\frac{18\mu v_r r_0}{\rho_p v_{t0}^2}\right]^{1/2} = \left[\frac{18 \times 2.4 \times 10^{-5} \times 0.54 \times 0.7 \times 0.225}{2\,100 \times 24.92^2}\right]^{1/2} \text{ m}$$

$$= 5.31 \times 10^{-6} \text{ m} = 5.31 \ \mu\text{m}$$

此时旋风除尘器的分割直径为 5.31 μm。

根据式(6－13)计算旋风除尘器操作条件下的压力损失:423 K 时烟气密度可近似取为:

$$\rho = 1.293 \times \frac{273}{423} \text{ kg/m}^3 = 0.834 \text{ kg/m}^3$$

$$\xi = 16\,A/d_e^2 = 16 \times \frac{1.37}{13 \times (0.45)^2} = 8.33$$

$$\Delta p = \frac{1}{2}\xi\rho v_1^2 = \frac{1}{2} \times 8.33 \times 0.834 \times 13^2 \text{ Pa}$$

$$= 587 \text{ Pa}$$

4. 影响旋风除尘器效率的因素

影响旋风除尘器效率的因素有:二次效应、比例尺寸、烟尘的物理性质和操作变量。

(1) 二次效应:虽然我们能得到如图 6－10 所示的理论效率曲线,但与实际的效率曲线是不一致的。造成差异的原因主要是二次效应,即被捕集粒子重新进入气流。在较小粒径区间内,理应逸出的粒子由于聚集或被较大尘粒撞向壁面而脱离气流获得捕集,实际效率高于理论效率。在较大粒径区间,实际效率低于理论效率,这是因为理应沉降入灰斗的尘粒却随净化后的气流一起排走,其起因主要为粒子被反弹回气流或沉积的尘粒被重新吹起。通过环状雾化器将水喷淋在旋风除尘器内壁上,能有效地控制二次效应。

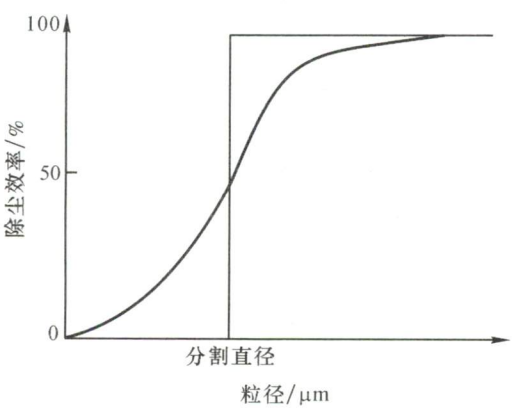


图 6－10　旋风除尘器分级效率曲线

（2）比例尺寸：高效旋风除尘器的各个部件都有一定的尺寸比例，这些比例是基于广泛调查研究的结果。某个比例关系的变动，能影响旋风除尘器的效率和压力损失。

在相同的切向速度下筒体直径 D 愈小，粒子受到的惯性离心力愈大，除尘效率愈高，但若筒体直径过小，粒子容易逃逸，使效率下降。另外，锥体适当加长，对提高除尘效率有利。

除尘器分割直径的推导过程表明，排出管直径愈少分割直径愈小，即除尘效率愈高。但排出管直径太小，会导致压力降的增加，一般取排出管直径 $d_e = (0.4 \sim 0.65)D$。

根据测量，气流在除尘器内下降的最低点并不一定能达到除尘器的底部。从排出管下部至气流下降的最低点之间的距离称为旋风除尘器的特征长度 l，根据亚历山大（Alexander）公式：

$$l = 2.3 d_e \left(\frac{D^2}{A}\right)^{1/3} \tag{6-19}$$

值得注意的是，l 与气体的流量无关。实际在旋风除尘器排出管以下部分的长度应当接近或等于 l。同时，由于气体向心的径向运动，当外涡旋由上向下旋转时，气流会不断流入内涡旋，筒体和锥体的总高度过大，还会使阻力增加。实践表明，筒体和锥体的总高度以不大于五倍的筒体直径为宜。

除尘器下部的严密性也是影响除尘效率的一个重要因素。从图 6-9 的压力分布可以看出，由外壁向中心静压是逐渐下降的，即使是旋风除尘器在正压下运行，锥体底部也会处于负压状态。如果除尘器下部不严密，漏入外部空气，会把正在落入灰斗的粉尘重新带走，使除尘效率显著下降。因此在不漏风的情况下进行正常排灰是旋风除尘器运行中必须重视的问题。收尘量不大的除尘器，可在下部设固定灰斗，定期排除。收尘量较大要求连续排灰时，可设双翻板式或回转式锁气器，见图 6-11。

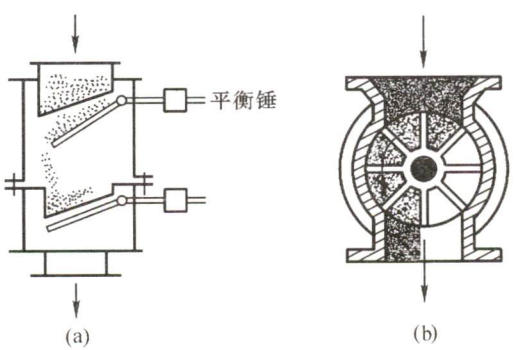


图 6-11　锁气器

（a）双翻板式；（b）回转式

翻板式锁气器是利用翻板上的平衡锤和积灰质量的平衡发生变化，进行自动卸灰。它设有两块翻板轮流启闭，可以避免漏风。回转式锁气器采用外来动力使刮板缓慢旋转，转速一般每分钟 15～20 圈，它适用于排灰量较大的除尘器。

表 6－2 给出了旋风除尘器尺寸比例变化对其性能的影响。

表 6－2　旋风除尘器尺寸比例变化对其性能的影响

比例变化	性能趋向		投资趋向
	压力损失	效率	
增大旋风除尘器直径	降低	降低	提高
加长筒体	稍有降低	提高	提高
增大入口面积(流量不变)	降低	降低	—
增大入口面积(速度不变)	提高	降低	降低
加长锥体	稍有降低	提高	提高
增大锥体的排出孔	稍有降低	提高或降低	—
减小锥体的排出孔	稍有提高	提高或降低	—
加长排出管伸入器内的长度	提高	提高或降低	提高
增大排气管管径	降低	降低	提高

(3) 烟尘的物理性质：下列各种物理性质都影响旋风除尘器的效率：气体的密度和黏度、尘粒的大小和相对密度、烟气含尘浓度等。在流量不变的情况下，下述各式可以用来估算它们的影响。

$$\frac{100-\eta_a}{100-\eta_b}=\left(\frac{\mu_a}{\mu_b}\right)^{0.5} \tag{6-20}$$

$$\frac{100-\eta_a}{100-\eta_b}=\left(\frac{\rho_b-\rho_{gb}}{\rho_a-\rho_{ga}}\right)^{0.5} \tag{6-21}$$

$$\frac{100-\eta_a}{100-\eta_b}=\left(\frac{\rho_{1b}}{\rho_{1a}}\right)^{0.182} \tag{6-22}$$

压力损失与含尘量之间的关系可表示为：

$$\Delta p_d=\frac{\Delta p_c}{0.013\,(2.29\rho_1+1)^{1/2}} \tag{6-23}$$

式中：Δp_d ——随含尘浓度变化而变化的压力损失；

Δp_c ——干净空气的压力损失；

ρ_1 ——入口含尘浓度，g/m^3。

(4) 操作变量：式(6－16)表明，提高烟气入口流速，旋风除尘器分割直径

变小，使除尘器性能改善。作为粗略估算，除尘效率和处理气体量之间的关系：

$$\frac{100-\eta_a}{100-\eta_b}=\left(\frac{q_{V,b}}{q_{V,a}}\right)^{0.5} \tag{6-24}$$

若入口流速过大，已沉积的粒子有可能再次被吹起，重新卷入气流中，导致除尘效率的下降。卡伦（Kalen）和曾斯（Zens）将旋风除尘器里的气流看作螺旋管道，由此得出了一个除尘效率最高时的入口速度的经验关系式：

$$v_1=3\,030\frac{\mu\rho_p}{\rho^2}\times\frac{(b/D)^{1.2}}{(1-b/D)}D^{0.201}\,(\mathrm{m/s}) \tag{6-25}$$

式(6-25)必须采用SI制单位。通常依旋风除尘器的直径而选用的实际入口速度在10～25 m/s范围内，与上述分析结果一致。

5. 旋风除尘器的结构形式

(1) 按进气方式分类：可分为切向进入式和轴向进入式两类，如图6-12所示。

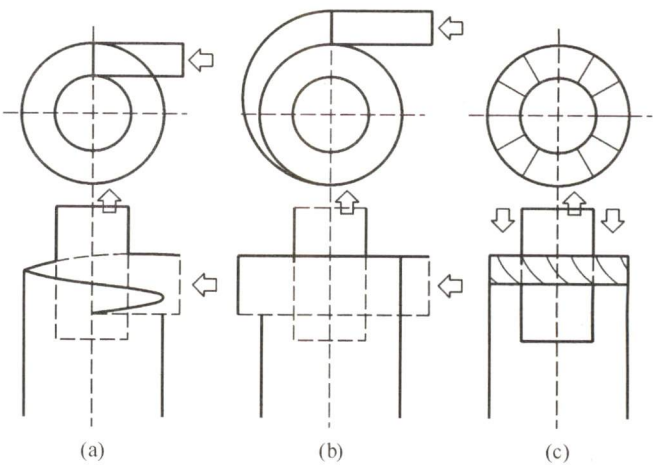


图6-12　旋风除尘器进口形式示意图

(a) 直入切向进入式；(b) 蜗壳切向进入式；(c) 轴向进入式

切向进入式又分为直入式和蜗壳式，前者的进气管外壁与筒体相切，后者进气管内壁与筒体相切。进气管外壁采用渐开线形式，渐开角有180°、270°和360°三种。蜗壳式入口形式易于增大进口面积，进口处有一环状空间，使进口气流距筒体外壁更近，减小了尘粒向器壁的沉降距离，有利于粒子的分离。另外，蜗壳式进气还减少了进气流与内涡旋气流的相互干扰，使进口压力降减小，直入式进口管设计与制造方便，且性能稳定。

轴向进入式是利用固定的导流叶片促进气流旋转，在相同的压力损失下，能够处理的气体量大，且气流分布较均匀，主要用于多管旋风除尘器和处理气体量

大的场合。

（2）按气流组织分类：从气流组织上来分，有回流式、直流式、平旋式和旋流式等多种，工业锅炉运用较多的是回流式和直流式两种，全国除尘器评价优选的旋风除尘器大都属于这两种类型。

（3）多管旋风除尘器：多管旋风除尘器是由多个（有时多达数千个）相同构造形状和尺寸的小型旋风除尘器（又叫旋风子）组合在一个壳体内并联使用的除尘器组。当处理烟气量大时，可采用这种组合形式。多管除尘器布置紧凑，外形尺寸小，可以用直径较小的旋风子（D = 100 mm、150 mm、250 mm）来组合，能够有效地捕集 5 ~ 10 μm 的粉尘，多管旋风除尘器可用耐磨铸铁铸成，因而可以处理含尘浓度较高（100 g/m^3）的气体。

常见的多管除尘器有回流式和直流式两种，图 6 - 13 所示为回流式多管除尘器。在这种装置中每个旋风除尘器由于都是轴向进气，所以在每个除尘器圆筒周边都设置许多导流叶片，以使轴向导入的含尘气流变为旋转运动。就回流式旋风除尘器来说，必须注意使每个旋风子的压力损失大体一致，否则，在一个或几个旋风除尘器中可能会发生倒流，从而使除尘效率大大降低，为了防止倒流，要求气流分布尽量均匀，下旋气流进入灰斗的风量尽量减少。也可采用在灰斗内抽风的办法，保持一定负压，一般抽风量约为总风量的 10% 左右。

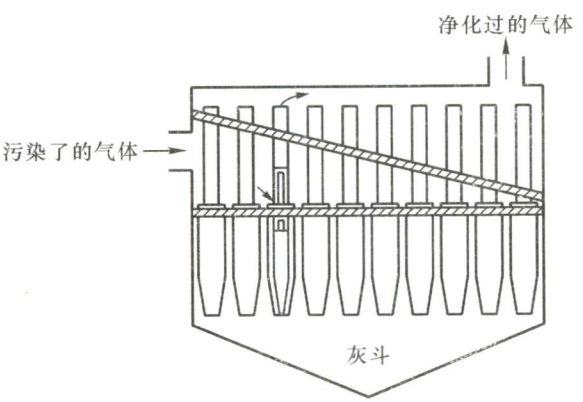


图 6 - 13　回流式多管旋风除尘器

直流式多管除尘器由直流式旋风子组合而成，虽然不会出现倒流现象，但有时可能仅仅起到浓集器的作用。

多管旋风除尘器具有效率高、处理气量大、有利于布置和烟道连接方便等特点。但是，对旋风子制造、安装和装配的质量要求较高。

6. 旋风除尘器的设计选型

现在多用经验法来选择除尘器的型号规格，其基本步骤如下：

（1）根据含尘浓度、粒度分布、密度等烟气特征，及除尘要求、允许的压力损失和制造条件等因素全面分析，合理地选择旋风除尘器的类型。特别应当指出，锅炉排烟的特点是烟气流量大，而且烟气流量变化也很大。在选用旋风除尘器时，应使烟气流量的变化与旋风除尘器适宜的烟气流速相适应，以期在锅炉工况变动时均能取得良好的除尘效果。

（2）根据使用时允许的压力降确定进口气速 v_1，如果制造厂已提供各种操作温度下进口气速与压力降的关系，则根据工艺条件允许的压力降就可选定气速 v_1；若没有气速与压力降的数据，则根据允许的压力降计算进口气速，由式（6－13）可得：

$$v_1 = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\xi \rho}} \tag{6-26}$$

若没有提供允许的压力损失数据，一般取进口气速为 12～25 m/s。

（3）确定旋风除尘器的进口截面 A、入口宽度 b 和高度 h。根据处理烟气量，由下式决定进口截面积 A：

$$A = bh = \frac{q_V}{v_1} \tag{6-27}$$

式中：q_V ——旋风除尘器处理烟气量，m^3/s。

（4）确定各部分几何尺寸：由进口截面积 A 和入口宽度 b 及高度 h 定出各部分的几何尺寸。几种常用旋风除尘器的主要尺寸比例列于表 6－3。表中除尘器型号：X：除尘器，L：离心，T：筒式，P：旁路式，A、B 为产品代号。

表 6－3　几种常用旋风除尘器的主要尺寸比例

尺寸名称	XLP/A	XLP/B	XLT/A	XLT
入口宽度 b	$\sqrt{A/3}$	$\sqrt{A/2}$	$\sqrt{A/2.5}$	$\sqrt{A/1.75}$
入口高度 h	$\sqrt{3A}$	$\sqrt{2A}$	$\sqrt{2.5A}$	$\sqrt{1.75A}$
筒体直径 D	上 $3.85b$ 下 $0.7D$	$3.33b$ （$b=0.3D$）	$3.85b$	$4.9b$
排出管直径 d_e	上 $0.6D$ 下 $0.6D$	$0.6D$	$0.6D$	$0.58D$
筒体长度 L	上 $1.35D$ 下 $1.0D$	$1.7D$	$2.26D$	$1.6D$
锥体长度 H	上 $0.50D$ 下 $1.0D$	$2.3D$	$2.0D$	$1.3D$

续表

尺寸名称		XLP/A	XLP/B	XLT/A	XLT
排灰口直径 d_1		0.029 6D	0.43D	0.3D	0.145D
进口速度为右值时的压力损失	12 m/s	700(600)①	5 000(420)	860(770)	440(490)
	15 m/s	1 100(940)	890(700)②	1 350(1 210)	440(490)
	18 m/s	1 400(1 260)	1 450(1 150)③	1 950(1 740)	990(1 110)

① 括号内的数字为出口无蜗壳式的压力损失；

② 进口速度为 16 m/s 时的压力损失；

③ 进口速度为 20 m/s 时的压力损失。

设计者可按要求选择其他的结构，但应遵循以下原则：

① 为防止粒子短路漏到出口管，$h \leqslant s$，其中 s 为排气管插入深度；

② 为避免过高的压力损失，$b \leqslant (D - d_e)/2$；

③ 为保持涡流的终端在锥体内部，$(H + L) \geqslant 3D$；

④ 为利于粉尘易于滑动，锥角 $=7° \sim 8°$；

⑤ 为获得最大的除尘效率，$d_e/D \approx 0.4 \sim 0.5$，$(H + L)/d_e \approx 8 \sim 10$；$s/d_e \approx 1$；

[例 6-3]　已知烟气处理量 $q_V = 5\ 000\ \mathrm{m^3/h}$，烟气密度 $\rho = 1.2\ \mathrm{kg/m^3}$，允许压力损失为 900 Pa，若选用 XLP/B 型旋风除尘器，试求其主要尺寸。

解：由式(6-26)：

$$v_1 = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\xi \rho}}$$

根据表 6-1，$\xi = 5.8$

$$v_1 = \sqrt{\frac{2 \times 900}{5.8 \times 1.2}}\ \mathrm{m/s} = 16.1\ \mathrm{m/s}$$

v_1 的计算值与表 6-3 的气速与压力降数据基本一致。

$$A = \frac{q_V}{3\ 600\ v_1} = \frac{5\ 000}{3\ 600 \times 16.1}\ \mathrm{m^2} = 0.086\ 3\ \mathrm{m^2}$$

$$h = \sqrt{2A} = \sqrt{2 \times 0.086\ 3}\ \mathrm{m} = 0.42\ \mathrm{m}$$

$$b = \sqrt{A/2} = \sqrt{0.0\ 863/2}\ \mathrm{m} = 0.208\ \mathrm{m}$$

$$D = 3.33b = 3.33 \times 0.208\ \mathrm{m} = 0.693\ \mathrm{m} = 693\ \mathrm{mm}$$

参考 XLP/B 品系列；取 $D = 700$ mm，

$$d_e = 0.6D = 0.6 \times 700\ \mathrm{mm} = 420\ \mathrm{mm}$$

$$L = 1.7D = 1.7 \times 700\ \mathrm{mm} = 1\ 190\ \mathrm{mm}$$

$$H = 2.3D = 2.3 \times 700\ \mathrm{mm} = 1\ 610\ \mathrm{mm}$$

$$d_1 = 0.43D = 0.43 \times 700\ \text{mm} = 301\ \text{mm}$$

当已提供有关除尘器性能时，则可根据处理气体量和允许的压力损失，选择适宜的进口气速，即可查得设备型号，从而决定各部分尺寸。上述例题查表取型号为 XLP/B—7.0，其中 7.0 表示除尘器筒体直径 D 的长度(dm)。

第二节　电除尘器

电除尘器是含尘气体在通过高压电场进行电离的过程中，使尘粒荷电，并在电场力的作用下使尘粒沉积在集尘极上，将尘粒从含尘气体中分离出来的一种除尘设备。电除尘过程与其他除尘过程的根本区别在于，分离力(主要是静电力)直接作用在粒子上，而不是作用在整个气流上，这就决定了它具有分离粒子耗能小、气流阻力也小的特点。由于作用在粒子上的静电力相对较大，所以即使对亚微米级的粒子也能有效地捕集。

电除尘器的主要优点是：

(1) 压力损失小，一般为 200 ~ 500 Pa；

(2) 处理烟气量大，可达 $10^5 \sim 10^6\ m^3/h$；

(3) 能耗低，大约 0.2 ~ 0.4 kWh/(1 000 m^3)；

(4) 对细粉尘有很高的捕集效率，可高于 99%；

(5) 可在高温或强腐蚀性气体下操作。

在收集细粉尘的场合，电除尘器是主要的除尘装置之一。

一、电除尘器的工作原理

虽然在实践中电除尘器的种类和结构形式繁多，但都基于相同的工作原理。其原理涉及悬浮粒子荷电，带电粒子在电场内迁移和捕集，以及将捕集物从集尘表面上清除三个基本过程。

高压直流电晕是使粒子荷电的最有效办法，广泛应用于静电除尘过程。电晕过程发生于活化的高压电极和接地极之间，电极之间的空间内形成高浓度的气体离子，含尘气流通过这个空间时，尘粒在百分之几秒的时间内因碰撞俘获气体离子而导致荷电。粒子获得的电荷随粒子大小而异。一般来说，直径 1 μm 的粒子大约获得 30 000 个电子的电量。

荷电粒子的捕集是使其通过延续的电晕电场或光滑的不放电的电极之间的纯静电场而实现。前者称单区电除尘器，后者因粒子荷电和捕集是在不同区域完成的，称为双区电除尘器(图 6 - 14)。

通过振打除去接地电极上的灰层并使其落入灰斗，当粒子为液态时，比如硫酸雾或焦油，被捕集粒子会发生凝集并滴入下部容器内。

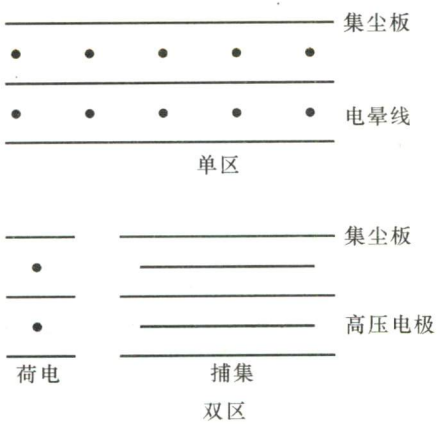


图 6－14　单区和双区电除尘器示意图

为保证电除尘器在高效率下运行，必须使粒子荷电，并有效地完成粒子捕集和清灰等过程。

二、电晕放电

1. 电晕放电机理

如图 6－14 所示，电晕放电发生在细金属电晕线和集尘板之间，或者像图 6－15描绘的那样，发生在金属丝和金属管之间。电晕机理可以借助电晕放电示意图（图 6－15）来解释。

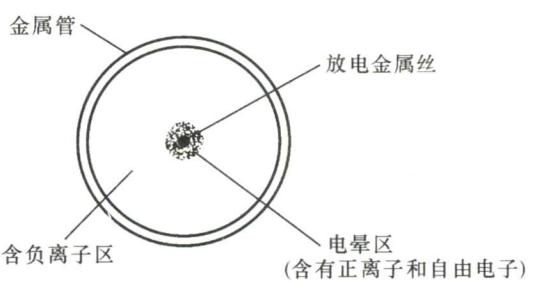


图 6－15　电晕放电示意图

假如电晕电极为负极，从金属丝表面或附近放出的电子迅速向接地极或正极运动，与气体分子发生撞击并使之离子化，结果又产生了大量电子，通常称这种过程为雪崩过程。随着电子离开金属丝表面距离的增加，电场迅速减弱。因为电子运动的速度主要由电场强度决定，致使电子运动速度降低到使气体分子离子化所需要的最小速度。假如存在电负性气体，如氧气、水蒸气和二氧化硫

等，则电晕产生的自由电子被这些气体的分子俘获并产生负离子，它们也和电子一样，向正极运动。这些负离子和自由电子就构成了使颗粒荷电的电荷来源。自由电子能引起气体分子离子化的区域，常称为电晕区，从电晕区至金属管表面的空间内，负离子浓度一般为 $10^{14}\sim10^{15}$ 个/m^3。

电子雪崩过程产生的正离子移向放电金属丝，与金属丝表面碰撞并产生新电子。正离子使金属丝释放新电子的“再生”作用确保了电晕过程的持续进行。

对于电晕极为正极的情况，除电子雪崩过程产生的正离子向接地极移动之外，电晕放电机理与电晕极为负极时情况相同。

2. 起始电晕电压

在电除尘器内，许多因素影响电晕的发生和施加电压与电晕电流之间的关系（常称为伏－安特性）。开始产生电晕电流时所施加的电压常称为起始电晕电压，可简要说明如下。

管式电除尘器内任一点的电场强度可表示为：

$$E(r)=\frac{V}{r\ln(b/a)} \tag{6-28}$$

式中：r——距电晕线中心的距离；

a——电晕线半径；

b——管式电除尘器的半径；

V——施加于电晕线和集尘电极之间的电压。

施加的电压 V 增加，电晕线附近的场强亦增大；直至电晕发生。起始电晕电压与烟气性质和电极形状、几何尺寸等因素有关。皮克（Peek）对电晕过程进行过广泛的研究，提出如下经验公式以计算起始电晕所需电场强度：

$$E_c=3\times10^6 m(\delta+0.03\sqrt{\delta/a}) \tag{6-29}$$

式中：δ——空气的相对密度，定义为 $\delta=\dfrac{T_0p}{Tp_0}$，其中 $T_0=298$ K，$p_0=101\,325$ Pa，T 和 p 分别为操作温度和压力；

m——导线光滑修正系数，量纲为一，$0.5<m<1.0$，对于清洁的光滑圆线，$m=1$，实际可取 $0.6\sim0.7$。

因此，在 $r=a$ 时（电晕电极表面上），起始电晕电压：

$$V_c=3\times10^6 am(\delta+0.03\sqrt{\delta/a})\ln(b/a) \tag{6-30}$$

可见，起始电晕电压可以通过调整电极的几何尺寸来实现。电晕线越细，起始电晕所需要的电压越小。

负电晕极或正电晕极的电晕电流－电压曲线的一般形式示于图 6－16。电流始于某一最小电压值 V_0，然后随着电压的增高，电流呈抛物线形升高，直至达到击穿电压。当电压超过击穿电压时，电晕区范围逐渐扩大至极间空气全部电

离，这种现象称为电场击穿。电场击穿时，发生火花放电，电路短路，电除尘器停止工作。由图 6－16 可见，在相同电压下通常负电晕电极产生较高的电晕电流，且击穿电压也高得多。所以，对于工业气体净化，倾向于采用稳定性强、可以得到较高操作电压和电流的负电晕极；对于空气调节系统则采用正电晕极，优点在于其产生臭氧和氮氧化物的量低。

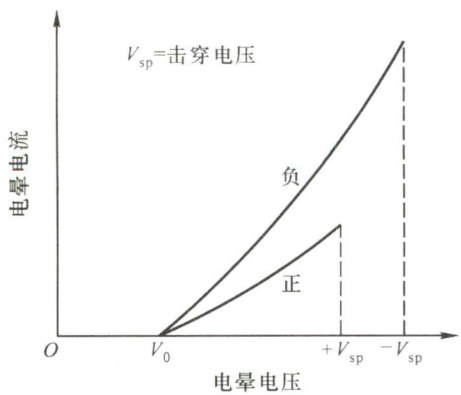


图 6－16　正、负电晕极在空气中的电晕电流－电压曲线

3. 影响电晕特性的因素

电晕特性取决于许多因素，包括电极的形状、电极间距离，气体组成、压力、温度，气流中要捕集的粉尘的浓度、粒度、电阻率以及它们在电晕极和集尘极上的沉积等。

气体组成影响电晕特征主要是因为不同气体对电子的亲和力不同。氢、氮和氩等气体对电子没有亲和力，不能使电子附着而形成负离子；但氧、二氧化硫等气体却易俘获电子而形成稳定的负离子；二氧化碳和水蒸气的分子与高速电子碰撞电离出氧原子，继而由氧原子俘获电子形成负离子。此外，不同种类气体形成的负离子在电场中的迁移率也不同。所以，气体组成不同导致了电晕特性的差异。

气体温度和压力的不同导致气体密度改变，进而影响电子平均自由程和加速电子及能产生碰撞电离所需要的电压。气体温度和压力的变化也影响离子的迁移率，因此温度和压力也影响电晕特性。

如图 6－17 所示，电压的波形对电晕特性也有很大的影响。在工业上广泛采用全波和半波电压，直流电只用于特殊情况和实验室研究。对于异极距 10～15 cm 的电除尘器，典型的电晕电压峰值是 40～60 kV，相应的电晕电流密度为 0.1～1.0 mA/m^2，这取决于粉尘和气体条件。

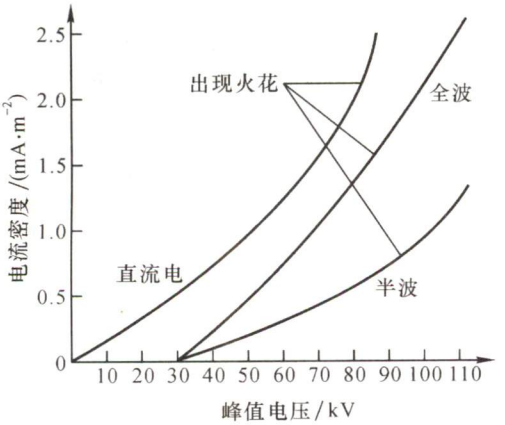


图 6－17　电压波形对电晕特征的影响

三、粒子荷电

粒子荷电是电除尘过程的第一步。

在除尘器电晕电场中存在两种截然不同的粒子荷电机理。一种是离子在静电力作用下作定向运动，与粒子碰撞而使粒子荷电，称为电场荷电或碰撞荷电。另一种是由离子的扩散现象而导致的粒子荷电过程，称之为扩散荷电；这种过程依赖于离子的热能，而不依赖于电场。粒子的主要荷电过程取决于粒径，对于 $d_p > 0.5\ \mu m$ 的粒子，以电场荷电为主；对 $d_p < 0.15\ \mu m$ 的粒子，则以扩散荷电为主；对于粒径介于 0.15～0.5 μm 的粒子，则需要同时考虑这两种过程。

1. 电场荷电

（1）荷电量的计算：对单极电晕电场条件下的电场荷电过程的研究，虽是针对置于具有均匀离子密度的均匀电场中的孤立球形粒子进行的，但对于大多数电除尘过程，这些条件是能够满足的。

将一个不带电荷的粒子置于正电晕电场中，由于气体离子碰撞粒子而导致粒子荷电，随着粒子上累积电荷的增加，这些电荷产生的电场也越来越强，最后导致再也没有气体离子能够到达粒子表面，此时粒子上电荷已达到饱和。用经典静电学方法可以求得荷电速率和饱和电荷，这里仅给出上述计算的结果。

在时间 t 内粒子获得的电荷：

$$Q = 3\pi\left(\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2}\right)\varepsilon_0 d_p^2 E_0 \tag{6-31}$$

式中：ε_r——粒子相对介电常数（与真空条件下的介电常数相比较）；

ε_0——真空介电常数，等于 8.85×10^{-12} F/m；

E_0 ——电场强度，V/m。

[例 6-4] 假定直径为 1 μm 的粒子置于电晕电场，电场强度 $E_0 = 6 \times 10^5$ V/m，粒子的相对介电常数为 6，求粒子的荷电量。

解：由式（6-31）：

$$Q = 3 \times 3.14 \times \left(\frac{6}{8}\right)\left(8.85 \times 10^{-12}\ \frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}}\right)(10^{-6}\text{m})^2\left(6 \times 10^5\ \frac{\text{V}}{\text{m}}\right)$$

$$= 3.75 \times 10^{-17}\ \text{C} \approx 234 \text{ 电子电量}$$

（2）影响电场荷电的因素：影响电场荷电的重要因素，对于粒子特性是粒径 d_p 和相对介电常数 ε_r；对于电晕电场则是电场强度 E_0。对于大多数工业电除尘器荷电，电场强度为 3～6 kV/cm，某些特殊设计有可能超过 10 kV/cm。对于大多数材料，$1 < \varepsilon_r < 100$，如硫黄约为 4.2，石英为 4.3，真空为 1.0，空气为 1.000 59，纯水为 80，导电粒子为 ∞ 。

对不同的气体，离子迁移率稍有不同；同一种气体的正、负离子的迁移率也略有差别。实验表明在海平面处，大气中离子的迁移率大约为 $2 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$。

一般电场荷电所需要的时间小于 0.1 s。这个时间相当于气流在除尘器内流动 10～20 cm 所需要的时间，所以对于一般的电除尘器，可以认为粒子进入除尘器后立刻达到了饱和电荷。

2. 扩散荷电

离子热运动引起它们通过气体扩散，并与存在于气体中的粒子碰撞，使粒子荷电。粒子上累积的电荷虽然会产生排斥电场，阻止其他离子接近荷电粒子，但是，与电场电荷过程相反，并不存在扩散荷电的最大极限值，因为根据分子运动理论，并不存在离子动能的上限。粒子在这些条件下的荷电量取决于离子热运动的动能、粒子大小和荷电时间。

利用分子热运动理论可以导出扩散荷电的理论方程：

$$Q_n = \frac{2\pi\varepsilon_0 kTd_p}{e^2}\ln\left(1 + \frac{e^2\bar{u}d_pN_0t}{8\varepsilon_0 kT}\right) \tag{6-32}$$

式中：k——玻耳兹曼常数，1.38×10^{-23} J/K；

T——气体温度，K；

N_0——离子密度，个/m^3；

e——电子电量，$1e = 1.6 \times 10^{-19}$ C；

$\bar{u}$——气体离子的平均热运动速度，m/s。

例如，令 $N_0 = 5 \times 10^{14}$ 个/m^3，$T = 298$ K，常压下的空气 $\bar{u} = 467$ m/s，将这些值代入式（6-32）得：

$$Q_n = 0.9 \times 10^7 d_p \ln(1 + 2.05 \times 10^{10} d_p t)$$

进一步假定 $d_p = 2 \times 10^{-6}$ m 和 $t = 1.0$ s，那么：

$Q_n = 0.9 \times 10^7 \times 2 \times 10^{-6} \ln(1 + 2.05 \times 10^{10} \times 2 \times 10^{-6} \times 1.0)$ 电子电量

$= 191$ 电子电量

3. 电场荷电和扩散荷电的综合作用

对于粒径处于中间范围（0.15～0.5 μm）的粒子，同时考虑电场荷电和扩散荷电作用是必要的。描述这两种荷电过程同时作用的微分方程不能用解析方法求解，必须借助于近似解法或数值解法。对于典型条件，电场荷电、扩散荷电和两种过程综合作用时荷电量的理论值随粒径的变化示于图 6－18。由图可见，对于直径小于 0.15 μm 的粒子，扩散荷电占主导；对于直径 0.5 μm 以上的粒子，则以电场荷电为主。

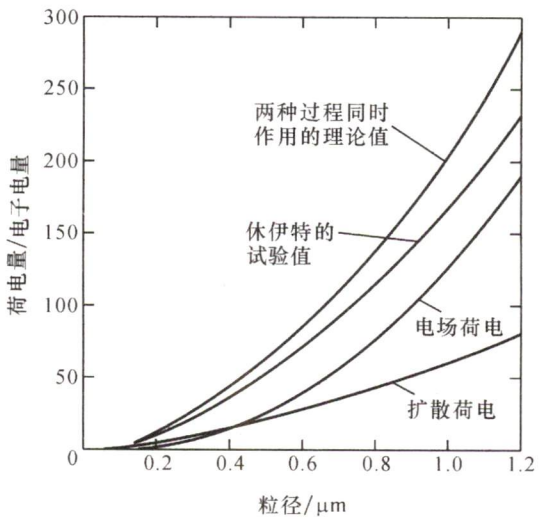


图 6－18　典型条件下粒子的荷电量

若干年以来，关于粒子荷电的最可信赖和最精确的试验是 1957 年休伊特（Hewitt）公布的结果，他在 $N_0 = 10^{13}$ 个/m^3，$E_0 = 3.6$ kV/cm 的条件下，所得试验数据也在图 6－18 中一并给出。由图可见，休伊特的试验数据与两种荷电过程综合作用下的理论值较吻合。

根据鲁宾逊（Robinson），简单地将电场荷电的饱和电荷和扩散荷电的电荷相加，能近似地表示两种过程综合作用时的荷电量，且与试验值基本一致。

［例 6－5］　利用下列数据，决定电场和扩散荷电综合作用下粒子荷电量随时间的变化。已知 $\varepsilon_r = 5$，$E_0 = 3 \times 10^6$ V/m，$T = 300$ K，$N = 2 \times 10^{15}$ 个/m^3，$\bar{u} = 467$ m/s，$d_p = 0.1$ μm，0.5 μm 和 1.0 μm。

解：由式（6－31），得电场荷电的荷电量：

$$Q = 3\pi \times 8.85 \times 10^{-12} \times 3 \times 10^6 \times \frac{5}{5+2} d_p^2 = 1.79 \times 10^{-4} d_p^2$$

由式(6-32)可以计算扩散荷电过程的荷电量随时间的变化：

$$Q_n = \frac{2\pi \times 8.85 \times 10^{-12} \times 300 \times 1.38 \times 10^{-23} d_p}{(1.6 \times 10^{-19})^2} \times \ln\left[1 + \frac{(1.6 \times 10^{-19})^2 \times 467 \times 2 \times 10^{15} d_p t}{8 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 300 \times 1.38 \times 10^{-23}}\right]$$

$$= 8.99 \times 10^6 d_p \ln[1 + 8.16 \times 10^{10} t d_p]$$

那么电场荷电和扩散荷电综合作用下粒子的荷电量为：$Q_c = Q + Q_n \cdot e = 1.79 \times 10^{-4} d_p^2 + 1.44 \times 10^{-12} d_p \ln(1 + 8.16 \times 10^{10} t d_p)$，图 6-19 给出了各种粒径粒子的荷电量随时间 t 的变化。

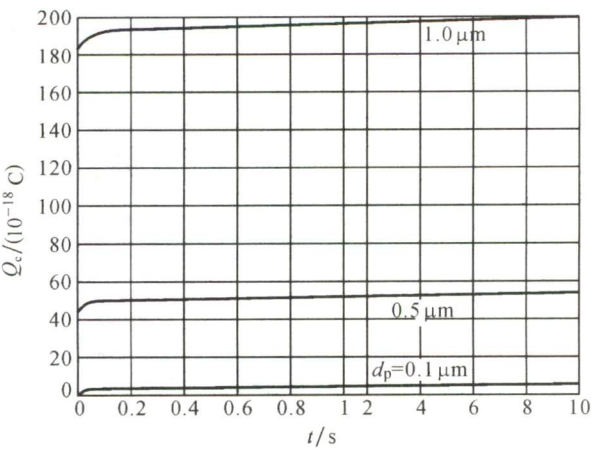


图 6-19　粒子荷电量随时间和粒径的变化

4. 异常荷电现象

应当指出，在一些情况下也会出现异常荷电。最重要的情况有三种。① 沉积在集尘极表面的高电阻率粒子导致在低电压下发生火花放电或在集尘极发生反电晕现象。通常当电阻率高于 $2 \times 10^{10}\ \Omega \cdot cm$ 时，较易发生火花放电或反电晕，破坏了正常电晕过程。② 当气流中微小粒子的浓度较高时，虽然荷电尘粒所形成的电晕电流不大，可是所形成的空间电荷却很大，严重地抑制着电晕电流的产生，使尘粒不能获得足够的电荷，因此，电除尘器的除尘效率显著降低，颗粒直径在 1 μm 左右的数量越多，这种现象越严重。③ 当含尘量大到某一数值时，电晕现象消失，颗粒在电场中根本得不到电荷，电晕电流几乎减小到零，失去除尘作用，即电晕闭塞。由于气流分布不当，气流速度过高或不适当的振打等原因，导致沉积在集尘极表面的粒子重新进入气流。这些粒子往往带有正电荷(对于负电晕电极)，致使它们不能重新荷电，或仅部分荷电。在电除尘器的运行中应尽量避免出现这些情况。

四、荷电粒子的运动和捕集

在电除尘器内粒子捕集的理论取决于气体流动的模型，最简单的情况是含尘气体在除尘器内作层流运动。在这种情况下，粒子向集尘极移动的速度可以根据经典力学和电学定律求得。

1. 驱进速度

在一般结构的电除尘器中，荷电粒子一方面受电场力 QE_p 的作用；另一方面，当颗粒以驱进速度 ω 移动时，受斯托克斯动力学黏性阻力 $3\pi\mu d_p\omega$ 的作用。当尘粒的直径为 d_p，质量为 m、荷电量为 Q、集尘区电场强度为 E_p 时，其相互关系为：

$$m\frac{d\omega}{dt} = QE_p - 3\pi\mu d_p\omega$$

$$\int\frac{m d\omega}{qE_p - 3\pi\mu d_p\omega} = \int dt$$

$$\frac{-m}{3\pi\mu d_p}\ln(3\pi\mu d_p\omega - QE_p) = t + C$$

当 $t=0$ 时，$\omega=0$，则：

$$e^{-\left(\frac{3\pi\mu d_p}{m}\right)C} = -QE_p$$

有：$-QE_p e^{-\left(\frac{3\pi\mu d_p}{m}\right)t} = 3\pi\mu d_p\omega - QE_p$

即：$$\omega = \frac{QE_p}{3\pi\mu d_p}\left[1 - e^{-\left(\frac{3\pi\mu d_p}{m}\right)t}\right] \quad (cm/s)$$

在所有电除尘器中，e 的指数 $\frac{3\pi\mu d_p}{m}$ 项是一个很大的数值。例如，对于密度为 1 g/cm^3、直径为 10 μm 的球形颗粒，在空气中有：

$$3\pi\mu d_p/m = 3\pi\mu d_p/\left(\frac{1}{6}\pi d_p^3\rho\right) = \frac{18\mu}{d_p^2\rho} = \frac{18\times1.8\times10^{-4}}{(10\times10^{-4})^2\times1} = 3\,240$$

若 $t>10^{-2}$ s，$e^{-\left(\frac{3\pi\mu d_p}{m}\right)t}$ 完全可以忽略不计。即荷电粒子在电场力的作用下，向集尘极运动时，电场力与空气阻力很快就达到平衡，并向集尘极作等速运动，此时，粒子的驱进速度为：

$$\omega = QE_p/(3\pi\mu d_p) \qquad (6-33)$$

在一般电除尘器中，荷电（电晕）电场强度 E_0 和集尘区电场强度 E_p 是近似相等的。图 6-20 给出了在典型粒径和电场强度条件下，驱进速度、粒径和电场强度的关系。当颗粒直径为 2～50 μm 时，ω 与颗粒直径成正比。

然而在实际应用中，并不存在层流的理想条件。对于在重工业部门广泛应

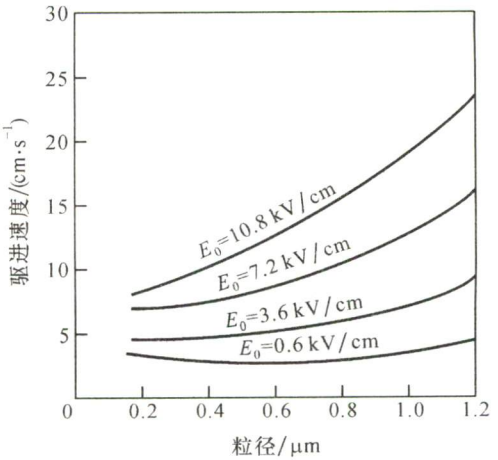


图 6－20　驱进速度、粒径和电场强度的关系

用的单区电除尘器，气体流动状态为复杂的紊流，再加上电晕“电风”效应，含尘浓度高时，粒子的“整体”运动对气流的动量传递等因素的影响，粒子在除尘器内的运动轨迹是十分复杂的，并且不可能详细计算。此外，斯托克斯动力学黏性阻力 $3\pi\mu d_p\omega$ 只适用于雷诺数 $Re_p<1.0$ 的范围；当粒径较小时，尚需考虑坎宁汉修正。

2. 粒子的捕集效率——德意希公式

安德森（Anderson）根据现场试验的分析，德意希（Deustch）通过理论推导，得到了形式相同的粒子捕集效率公式。德意希在推导该公式时做了如下假定：除尘器中气流为紊流状态；在垂直于集尘表面的任一横截面上粒子浓度和气流分布是均匀的；粒子进入除尘器后立即完成了荷电过程；忽略电风、气流分布不均匀、被捕集粒子重新进入气流等影响。

如图 6－21 所示，设气体流向为 x，气体和粉尘在 x 方向的流速皆为 u(m/s)，气体流量为 q_V(m^3/s)；x 方向上每单位长度的集尘板面积为 a(m^2/m)，总集尘板面积为 A（m^2）；电场长度为 L(m)，气体流动截面积为 F(m^2)；直径为 d_{pi}的颗粒，其驱进速度为 ω_i(m/s)，在气体中的浓度为 ρ_i(g/m^3)；则：

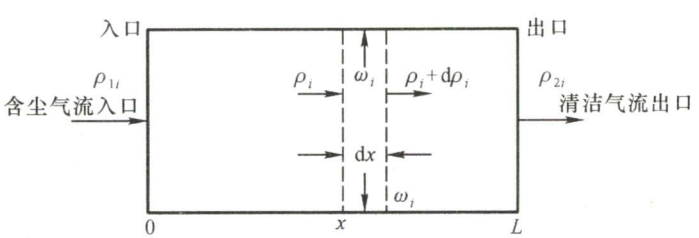


图 6－21　捕集效率方程式推导示意图

在 dt 时间内，于长度为 dx 的空间所捕集的粉尘量为：

$$dm = a \cdot dx \cdot \omega_i \cdot \rho_i dt = -F dx \cdot d\rho_i$$

由于 $dt = \frac{dx}{u}$，代入上式得：

$$\frac{a\omega_i}{Fu} \cdot dx = -\frac{d\rho_i}{\rho_i}$$

将其由除尘器入口（含尘浓度为 ρ_{1i}），到出口（含尘浓度为 ρ_{2i}）进行积分，并考虑到 $Fu = q_V$，$aL = A$，得：

$$\frac{a\omega_i}{Fu}\int_0^L dx = -\int_{\rho_{1i}}^{\rho_{2i}} \frac{d\rho_i}{\rho_i}$$

$$\frac{A}{q_V}\omega_i = -\ln\frac{\rho_{2i}}{\rho_{1i}}$$

则理论分级捕集效率：

$$\eta_i = 1 - \frac{\rho_{2i}}{\rho_{1i}} = 1 - \exp\left(-\frac{A}{q_V}\omega_i\right) \tag{6-34}$$

此即德意希分级效率方程。

德意希分级效率方程概括了分级除尘效率与集尘板面积、气体流量和颗粒驱进速度之间的关系，指明了提高电除尘器捕集效率的途径，因而在除尘器性能分析和设计中被广泛采用。

应当指出：只有当粒子的粒径相同且驱进速度不超过气流速度的 10% ~ 20% 时，这个方程理论上才是成立的，作为除尘总效率的近似估算，ω 应取某种形式的平均驱进速度。若驱进速度取粒径 d_{pi} 的函数，式(6-34)实际上表示了除尘器的分级效率。对于指数形式的公式，100% 的捕集效率是不可能的，因为 A、ω 和 q_V 总是有限的。

沿着气流方向，随着大颗粒的不断被捕集，烟气中的颗粒越来越小，也就变得越来越难以捕集。为将这一现象考虑进设计过程，有些设计者采用修正的德意希分级效率方程：

$$\eta = 1 - \exp(-\omega A/q_V)^k \tag{6-35}$$

式中：k——指数，一般取 0.5。

3. 有效驱进速度

由于各种因素的影响，由式(6-34)计算得到的理论捕集效率要比实际值高得多。为此，实际中常常根据在一定的除尘器结构形式和运行条件下测得的总捕集效率值，代入德意希分级效率方程反算出相应的驱进速度值，并称为有效驱进速度，以 ω_e 表示。可利用有效驱进速度表示工业电除尘器的性能，并作为类似除尘器设计的基础。对于工业电除尘器，有效驱进速度的变化在 0.2 ~

2 m/s的范围内。表 6 -4 列出了各种工业粉尘的有效驱进速度。

表 6 -4 各种工业粉尘的有效驱进速度

粉尘种类	有效驱进速度/($m \cdot s^{-1}$)	粉尘种类	有效驱进速度/($m \cdot s^{-1}$)
煤粉(飞灰)	0.10 ~ 0.14	冲天炉(铁焦比 = 10)	0.03 ~ 0.04
纸浆及造纸	0.08	水泥生产(干法)	0.06 ~ 0.07
平炉	0.06	水泥生产(湿法)	0.10 ~ 0.11
酸雾(H_2SO_4)	0.06 ~ 0.08	多层床式焙烧炉	0.08
酸雾(TiO_2)	0.06 ~ 0.08	红磷	0.03
氧气转炉	0.08	石膏	0.16 ~ 0.20
催化剂粉尘	0.08	二级高炉(80% 生铁)	0.125

对同类烟气系统,有效驱进速度还与除尘效率有关。对于捕集燃烟煤飞灰的电除尘器,当无反电晕发生时,特纳(Turner)等建议下述设计效率时的驱进速度值:

设计效率/%	驱进速度/($cm \cdot s^{-1}$)
95	12.5
99	10.1
99.5	9.44
99.9	8.23

实际上这也是修正德意希分级效率方程的一种方法。

许多电除尘器效率的实际测量表明,对于粒径在亚微米量级的粒子,除尘效率有增大的趋势。例如粒径为 1 μm 的粒子的捕集效率为 90% ~95%,对粒径 0.1 μm 的粒子,捕集效率可能上升到 99% 或更高,这说明电除尘过程是去除微小粒子的有效办法。测量表明,在许多情况下,最低捕集效率发生在 0.1 ~ 0.5 μm的粒径区间。

五、被捕集粉尘的清除

被捕集粉尘从除尘器中清除的过程,也是电除尘的基本过程之一,并且要像颗粒荷电和捕集过程那样认真对待。

电晕极和集尘极上都会有粉尘沉积，粉尘层厚度为几毫米，甚至几厘米。粉尘沉积在电晕极上会影响电晕电流的大小和均匀性。保持电晕极表面清洁的最一般方法是对电极采取振打清灰，使电晕极上的粉尘很快被振打干净。

从集尘极清除已沉积的粉尘的主要目的是防止粉尘重新进入气流。粉尘重新进入气流，可能是由于气流把粉尘从集尘极表面直接吹起，振打电极使粉尘重新弥散于气流，或者把捕集的粉尘从灰斗中卷起。这三种情况都与气体流过除尘器的流型和特征密切相关。气流分布不均匀和激烈的紊流会导致重新进入气流的粉尘量显著增加。不适宜的清灰方式也能导致大量粉尘重新进入气流。

集尘极清灰方法在湿式和干式电除尘器中是不同的，在湿式电除尘器中，一般是用水冲洗集尘极板，使极板表面经常保持着一层水膜，粉尘降落在水膜上时，随水膜流下，从而达到清灰的目的。湿式清灰的主要优点是粉尘重新进入量小，改进了电除尘器的操作，同时也可净化部分有害气体，如 SO_2、HF 等。湿式清灰的主要问题是极板腐蚀和污泥处理。

在干式电除尘器中沉积的粉尘，由机械撞击或电极振动产生的振动力所清除。现代的电除尘器大都采用电磁振打或锤式振打清灰，振动器只在某些情况下用来清除电晕极上的粉尘。振打系统必须高度可靠，既能产生高强度的振打力，又能调节振打强度和频率；两种主要而常用的振打器是电磁型和挠臂锤型。

电磁振打器一般垂直安装在除尘器顶部，通过连接棒，平行地振打几块板。挠臂锤型振打装置由传动轴、承打铁砧和振打杆等组成。随着轴的转动，锤头升到一定位置，然后靠自重落下打在铁砧上，振打力通过振打杆传到极板各点，见图 6－22。

振打强度的大小取决于很多因素。其中，除尘器的容量、极板安装方式、振打方向、粉尘性质和烟气温度等是主要因素。合适的振打强度和振打频率在设计阶段是很难确定的，一般在运行中通过现场调节确定。

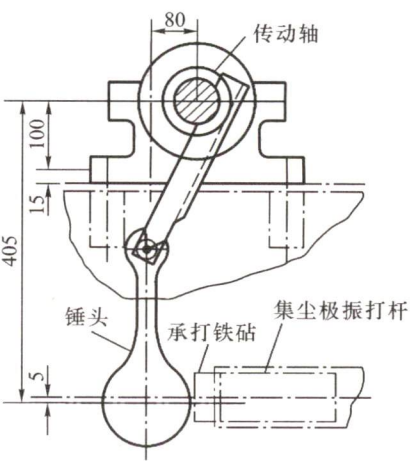


图 6－22　挠臂锤型振打装置示意图
（尺寸标注单位：mm）

六、电除尘器的结构

为了满足所涉及的气体和粉尘性质、周围环境、捕集效率和厂房等需要，电除尘器形式是多种多样的。这里仅对设备的类型和结构作一般介绍。

1. 除尘器类型

电除尘器分为单区和双区（图 6－14），双区电除尘器主要用在通风空气的净化和某些轻工业部门。为控制各种工艺尾气和燃烧烟气污染，则主要应用单区电除尘器。单区电除尘器的两种主要形式为管式和板式。管式电除尘器用于气体流量小、含雾滴气体或需要用水洗刷电极的场合。板式电除尘器为工业上应用的主要形式，气体处理量一般为 25～50 m^3/s。

2. 电晕电极

电晕电极形式很多，目前常用的有直径 3 mm 左右的圆形线、星形线及锯齿线、芒刺线等，其形状见图 6－23。电晕线固定方式有两种。一种为重锤悬吊式（图 6－24），重锤质量 10 kg。另一种为管框绷线式（图 6－25）。

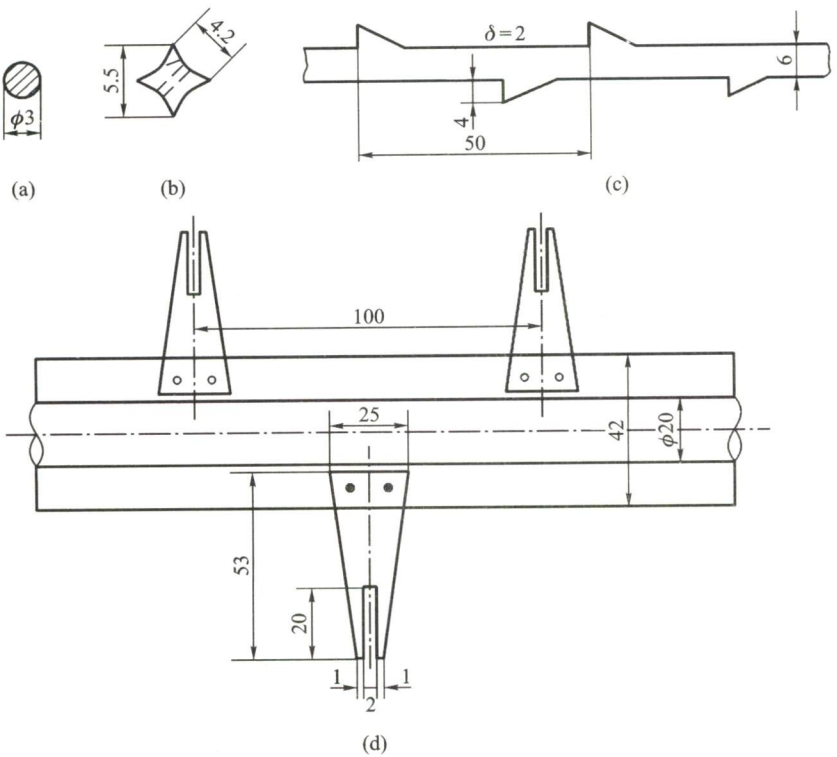


图 6－23　常用电晕极形状示意图（尺寸标注单位：mm）

（a）圆形线；（b）星形线；（c）锯齿线；（d）芒刺线

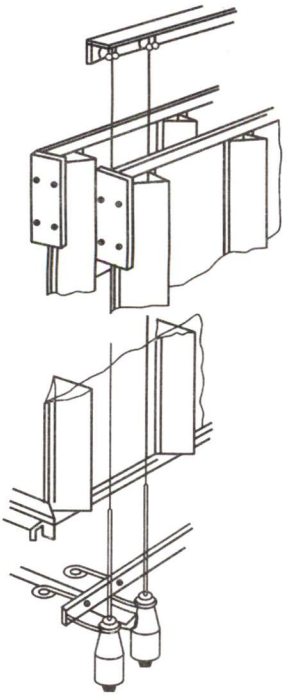


图 6-24　重锤悬吊式电晕电极示意图

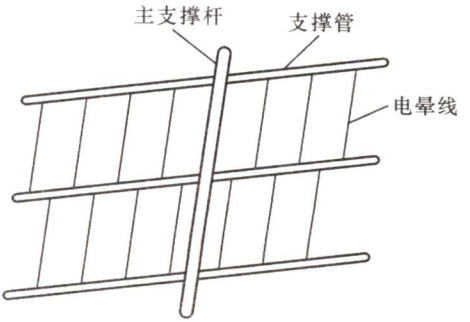


图 6-25　管框绷线式电晕电极示意图

对电晕线的一般要求是：起晕电压低、电晕电流大、机械强度高、能维持准确的极间距离以及易清灰等。

3. 集尘极

小型管式电除尘器的集尘极为直径约 15 cm、长 3 m 左右的管，大型的直径可加大到 40 cm，长 6 m。每个除尘器所含集尘管数目少则几个，多则可达 100 个以上。

板式电除尘器的集尘板垂直安装，电晕极置于相邻的两板之间。集尘极长一般为 10～20 m、高 10～15 m，板间距 0.2～0.4 m。处理气量 1 000 m^3/s 以上、效率高达 99.5% 的大型板式电除尘器含有上百对极板。

集尘极结构对粉尘的二次扬起及除尘器金属消耗量（约占总耗量的 40%～50%）有很大影响。性能良好的集尘极应满足下述基本要求：

（1）振打时粉尘的二次扬起少。

（2）单位集尘面积消耗金属量低。

（3）极板高度较大时，应有一定的刚性，不易变形。

（4）振打时易于清灰，造价低。

集尘极结构形式很多，常用的几种形式见图 6－26。极板两侧通常设有沟槽和挡板，既能加强极板的刚性，又能防止气流直接冲刷极板的表面，从而减少了二次扬尘。

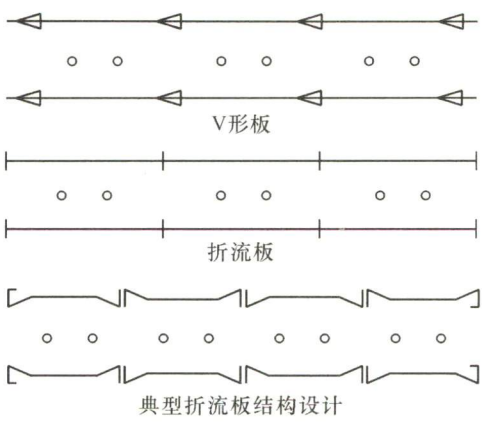


图 6－26　常用板式电除尘器电极排列示意图

近年来，板式电除尘器一个引人注意的变化是发展宽间距电除尘器。现已公认，在某些情况下，板间距可比通常增加 50% ～100%，然而除尘器性能并未改变。为了解释这一现象，已经提出了若干理论，但都还没有完全解释清楚。宽间距除尘器可使制作、安装、维修等变得方便，而且设备小，能耗也小。

4. 高压供电设备

高压供电设备提供粒子荷电和捕集所需要的高电场强度和电晕电流。为满足现场需要，供电设备操作必须十分稳定，期望工作寿命在二十年之上。通常高压供电设备的输出峰值电压为 70 ～100 kV，电流为 100 ～2 000 mA。

为使电除尘器能在高压下操作，避免过大的火花损失，高压电源不能太大，必须分组供电。大型电除尘器常常采用 6 个或更多的供电机组。增加供电机组的数目，减少每个机组供电的电晕线数，能改善电除尘器性能。但是增加供电机组数和增加电场分组数，必然增加投资。因此电场分组数的确定必须考虑保证效率和减少投资两方面因素。

5. 气流分布板

电除尘器内气流分布对除尘效率具有较大影响，为了减少涡流，保证气流分布均匀，在进出口处应设变径管道，进口变径管内应设气流分布板。最常见的气流分布板有百叶窗式、多孔板分布格子、槽形钢式和栏杆型分布板等，而以多孔

板使用最为广泛。通常采用厚度为3～3.5 mm的钢板。孔径为30～50 mm，分布板层数为2～3层。开孔率需要通过试验确定。

电除尘器正式投入运行前，必须进行测试、调整、检查气流分布是否均匀，对气流分布的具体要求是：

（1）任何一点的流速不得超过该断面平均流速的±40%。

（2）在任何一个测定断面上，85%以上测点的流速与平均流速不得相差±25%。

图6－27给出了因流速分布不均匀导致的电除尘器通过率增大的校正系数F_V。气流均匀分布时，除尘器的通过率为P_0；气流分布不均匀时，通过率约为P_0F_V。

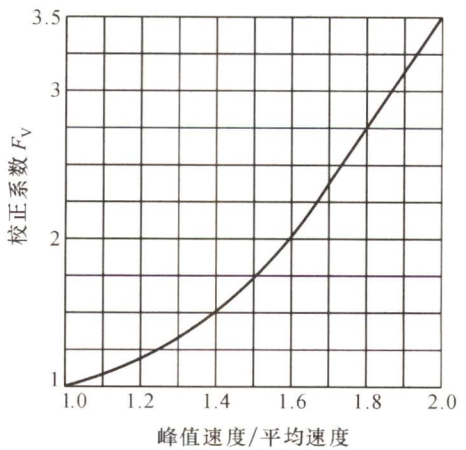


图6－27　气流分布不均匀时，电除尘器通过率的校正系数

七、粉尘电阻率

1. 粉尘的导电性

为了在电晕极和集尘极之间输送离子电流，沉积在集尘极表面的粉尘必须具有一定的导电性，为此所需要的最小电导率是$10^{-10}(\Omega \cdot cm)^{-1}$。与普通金属相比，其电导率是很小的，但与硅和大部分塑料等性能良好的绝缘体比较，其电导率就大得多了。电导率低于$10^{-10}(\Omega \cdot cm)^{-1}$，即电阻率大于$10^{10}\ \Omega \cdot cm$的粉尘，通常称为高电阻率粉尘。高电阻率粉尘将影响电除尘器操作和性能。

液态雾滴和某些固体微粒本来就是可导电的，因此不存在高电阻率引起的困难。然而，工业电除尘器所处理的许多粉尘，由硅酸盐、金属氧化物和类似的无机化合物组成，这些物质在干燥状态是良绝缘体，因此会给电除尘器运行带来困难。烟气中存在的水汽和化学物质能使粉尘具有电除尘器操作所需要的微弱

导电性，在某些情况下，较高的烟气温度也会使粉尘具有满意的导电性，因此，高电阻率粉尘只是一部分电除尘器运行中碰到的问题。

影响粉尘层电阻率的因素中，除粒子温度和组成之外，还包括一些次要因素，如粒子大小和形状，粉尘层厚度和压缩程度，施加于粉尘层的电场强度等，图6－28给出了烟气温度和湿度对飞灰和水泥窑粉尘电阻率的影响。

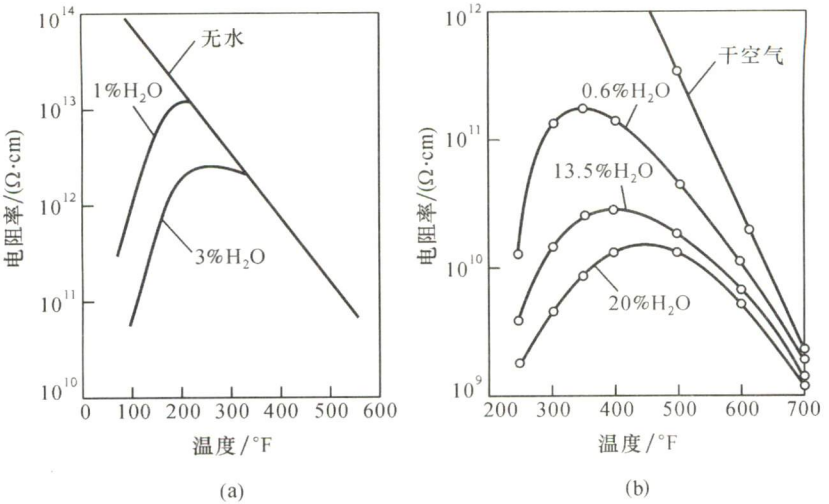


图6－28　烟气温度和湿度对飞灰和水泥窑粉尘电阻率的影响

(a) 飞灰；(b) 水泥窑粉尘

2. 高电阻率粉尘对电除尘器性能的影响

现已公认，高电阻率粉尘将会干扰电场条件，并导致除尘效率下降。假如电除尘器设计已经考虑了这些不利影响，采用有效的自动控制系统或适当调整供电系统，电除尘器仍可达到较高效率和稳定操作。

多种工业部门的实践表明，可以近似取10^{10} Ω·cm为电阻率临界值。当低于10^{10} Ω·cm时，比电阻几乎对除尘器操作和性能没有影响；当电阻率介于10^{10}～10^{11} Ω·cm之间时，火花率增加，操作电压降低；当高于10^{11} Ω·cm时，集尘板粉尘层内会出现电火花，即会产生明显反电晕。反电晕的产生导致电晕电流密度大大降低，进而严重干扰粒子荷电和捕集。

基于对直径20 cm的管式电除尘器的理论计算，图6－29给出了粉尘电阻率对除尘器伏安特性的影响。根据现场综合试验，图6－30给出了飞灰电阻率对有效驱进速度的影响，图6－31给出了燃煤飞灰电阻率对电场强度分布的影响。

3. 克服高电阻率影响的方法

实践中克服高电阻率影响的方法有：保持电极表面尽可能清洁；采用较好的供电系统，烟气调质，以及发展新型电除尘器。

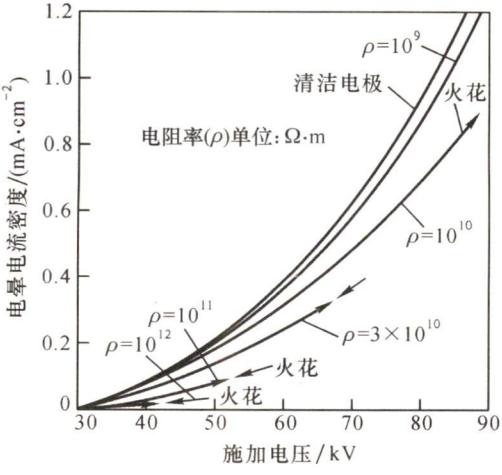


图 6－29　粉尘电阻率对除尘器伏安特性的影响

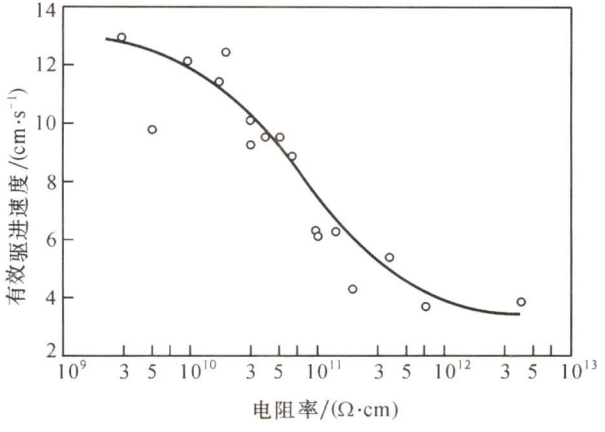


图 6－30　飞灰电阻率对有效驱进速度的影响

理论上讲,保持电极表面清洁是可以消除高电阻率影响的,虽然在实践上保持电极表面完全无粉尘是不可能的,但提高振打强度可以使电极表面粉尘层的厚度保持在 1 mm 以下。这样就能基本上消除高电阻率的不利影响。

增加烟气湿度,或向烟气中加入 SO_3、NH_3 及 Na_2CO_3 等化合物,可使粒子导电性增加,此种方法称为烟气调质。到目前为止,最常用的化学调质剂是 SO_3。早在 1915 年,它就被用于有色金属熔炼炉烟气,近年来又用作燃用低硫煤的烟气调质剂。钠的化合物用作燃煤烟气调质剂始于 20 世纪 70 年代。某些煤种含

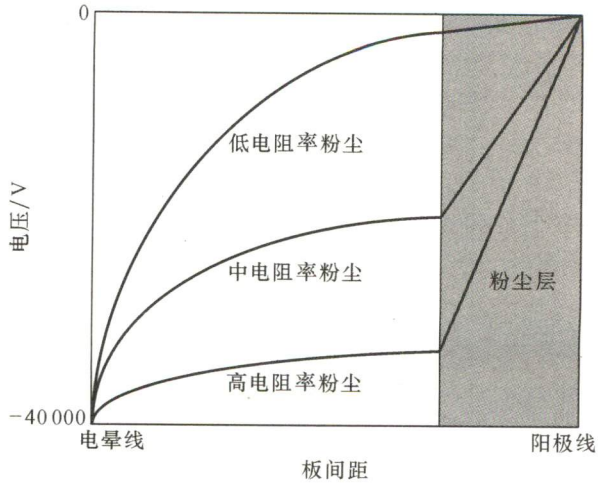


图 6－31　燃煤飞灰电阻率对电场强度分布的影响

钠量较高（以 Na_2O 质量计，大约在 0.2% 左右），可使飞灰具有足够的导电性。实验室和现场研究表明，向煤中加入少量的含钠化合物可以减小飞灰的电阻率。

许多工业粉尘在 423～427 K 温度范围内电阻率较高，但若将烟气温度降至 403 K 以下，或升至 623 K 以上，则可使粉尘具有足够的导电性。

向烟气中喷水可以达到同时增加烟气湿度和降低温度的双重目的，因此特别有效。

八、电除尘器的选择和设计

到目前为止，电除尘器的选择和设计仍然主要采用经验公式类比方法。表 6－5 概括了通用的电除尘器设计参数，同时给出了捕集燃煤飞灰时的取值范围。对于给定的设计，这些参数取决于粒子和烟气性质、需处理烟气量和要求的除尘效率。

表 6－5　捕集飞灰的电除尘器的主要设计参数

参数	符号	取值范围
板间距	S	23～28 cm
驱进速度	ω	3～18 cm/s
比集尘板表面积	A/q_V	300～2 400 $m^2/(1\ 000\ m^3 \cdot min^{-1})$
气流速度	v	1～2 m/s
长高比	L/H	0.5～1.5

续表

参数	符号	取值范围
比电晕功率	P_c/q_V	1 800 ~ 18 000 W/(1 000 $m^3 \cdot min^{-1}$)
电晕电流密度	I_c/A	0.05 ~ 1.0 A/m^2
平均气流速度	v(烟煤锅炉)	1.1 ~ 1.6 m/s
	v(褐煤锅炉)	1.8 ~ 2.6 m/s

1. 比集尘板表面积的确定

根据运行和设计经验，确定有效驱进速度 ω_e，按德意希分级效率方程求得比集尘板表面积 A/q_V：

$$A/q_V = \frac{1}{\omega_e}\ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right) = \frac{1}{\omega_e}\ln\left(\frac{1}{P}\right) \tag{6-36}$$

例如，现场测得某电站用电除尘器捕集高电阻率飞灰的有效驱进速度为 5.22 cm/s，参考该数据，若给定要求的除尘效率，就可以确定新的电除尘器的比集尘板表面积。

2. 长高比的确定

电除尘器长高比定义为集尘板有效长度与高度之比，它直接影响振打清灰时二次扬尘量。与集尘板高度相比，假如集尘板不够长，部分下落灰尘在到达灰斗之前可能被烟气带出除尘器，从而降低了除尘效率。当要求除尘效率大于 99% 时，除尘器的长高比至少要达到 1.0 ~ 1.5。

3. 气流速度的确定

虽然在集尘区气流速度变化较大，但除尘器内平均流速却是设计和运行中的重要参数。通常由处理烟气量和电除尘器过气截面积，来计算烟气的平均流速。烟气平均流速对振打方式和粉尘的重新进入量有重要影响。当平均流速高于某一临界速度时，作用在粒子上的空气动力学阻力会迅速增加，进而使粉尘的重新进入量亦迅速增加。对于给定的集尘板类型，这个临界速度的大小取决于烟气流动特征、板的形状、供电方式、除尘器的大小和其他因素。当捕集电站飞灰时，临界速度可以近似取 1.5 ~ 2.0 m/s。

4. 气体的含尘浓度

电除尘器内同时存在着两种空间电荷，一种是气体离子的电荷，一种是带电颗粒的电荷。由于气体离子运动速度（约为 60 ~ 100 m/s），大大高于带电颗粒的运动速度（一般在 6 cm/s 以下），所以含尘气流通过电除尘器时的电晕电流要比通过清洁气流时小。如果气体含尘浓度很高，电场内尘粒的空间电荷很高，会使电除尘器电晕电流急剧下降，严重时可能会趋近于零，这种情况称为电晕闭

塞。为了防止电晕闭塞的发生，处理含尘浓度较高的气体时，必须采取一定的措施，如提高工作电压、采用放电强烈的芒刺型电晕极、电除尘器前增设预净化设备等。一般，当气体含尘浓度超过 30 g/m^3 时，宜加设预净化设备。另外必须考虑的一些辅助设计因素列于表 6－6，供参考。

表 6－6 电除尘器的辅助设计因素

电晕电极：支撑方式和方法
集尘电极：类型、尺寸、装配、机械性能和空气动力学性能
整流装置：额定功率、自动控制系统、总数、仪表和监测装置
电晕电极和集尘电极的振打机构：类型、尺寸、频率范围和强度调整、总数和排列
灰斗：几何形状、尺寸、容量、总数和位置
输灰系统：类型、能力、预防空气泄漏和粉尘反吹
壳体和灰斗的保温，电除尘器顶盖的防雨雪措施
便于电除尘器内部检查和维修的检修门
高强度框架的支撑体绝缘器：类型、数目、可靠性
气体入口和出口管道的排列
获得均匀的低湍流气流分布的措施

九、热端电除尘器

在 300～400℃运行的热端电除尘器，粉尘电阻率低于临界值 $10^{10}\ \Omega \cdot cm$ 以下，已长期用于水泥窑粉尘和其他粉尘的捕集。这种方法在 20 世纪中期首先用于低硫煤飞灰的捕集，除尘器安装在空气预热器的前面，烟气的温度一般在 300℃以上。这种装配就是通常所说的“高温”电除尘器或“热端”电除尘器。它在 70 年代得到了迅速的普及，但是，由于料想不到的许多问题，后来并没有设计捕集飞灰的新装置。

热端电除尘器的主要优点是可避免使用低硫煤时，在大约 150℃的烟气温度下经常遇到的高电阻率飞灰，这个温度是空气预热器之后烟气的典型温度。在安装选择性催化还原（SCR）氮氧化物控制单元的系统内，催化剂可以在低飞灰浓度下运行，避免了高浓度飞灰对催化剂的不良影响。它也存在严重的缺点。在高温下气体流量大约增加 50%；由于高温，气体密度低，电除尘器运行电压显著降低，气体黏度随气体温度上升而增加，因而降低了粉尘的驱进速度；还会出现一些结构和机械方面的问题，如除尘器壳体和支撑构件热膨胀程度不同，会导致壳体的破坏和支撑构件的变形。但是，最主要的问题是电除尘器性能的恶化。

鉴于这些事实，热端电除尘器似乎不太可能再像先前那样普及。

实验室和现场研究都证明，集尘表面上残留粉尘层中钠的含量过低是电除尘器性能恶化的原因之一。钠含量过低的情况只有在燃用低硫煤时才会出现，飞灰中钠的含量（用 Na_2O 表示）低于大约 0.5%。在燃烧炉加煤之前，向煤中加入相当于飞灰质量 1% ~2% 的 Na_2O，就可适当地恢复电除尘器的性能，从而防止性能的恶化。考虑到对改善 SCR 催化剂操作的附加作用，热端电除尘器仍然是一种有吸引力的选择。

第三节　袋式除尘器

过滤式除尘器，又称空气过滤器，是使含尘气流通过过滤材料将粉尘分离捕集的装置，采用滤纸或玻璃纤维等填充层作滤料的空气过滤器，主要用于通风及空气调节方面的气体净化。采用纤维织物作滤料的袋式除尘器，在工业尾气的除尘方面应用较广。本节主要讨论这类除尘器。

袋式除尘器的除尘效率一般可达 99% 以上。虽然它是最古老的除尘方法之一，但由于它效率高，性能稳定可靠、操作简单，因而获得越来越广泛的应用。同时，在结构形式、滤料、清灰方式和运行方式等方面也都得到了不断的发展。滤袋形状传统上为圆形，后来又出现了扁形，扁袋在相同过滤面积下体积更小，具有较好的应用价值。

一、袋式除尘器的工作原理

简单的机械振动袋式除尘器如图 6 - 32 所示。

含尘气流从下部孔板进入圆筒形滤袋内，在通过滤料的孔隙时，粉尘被捕集于滤料上，透过滤料的清洁气体由排出口排出。沉积在滤料上的粉尘，可在机械振动的作用下从滤料表面脱落，落入灰斗中。常用滤料由棉、毛、人造纤维等加工而成，滤料本身网孔较大，孔径一般为 20 ~ 50 μm，表面起绒的滤料为 5 ~ 10 μm，因而新鲜滤料的除尘效率较低。颗粒因截留、惯性碰撞、静电和扩散等作用，逐渐在滤袋表面形成粉尘层，常称为粉尘初层。初层形成后，它成为袋式除尘器的主要过滤层，提高了除尘效率。滤布只不过起着形成粉尘初层和支撑它的骨架作用，但随着颗粒在滤袋上积聚，滤袋两侧的压力差增大，会把有些

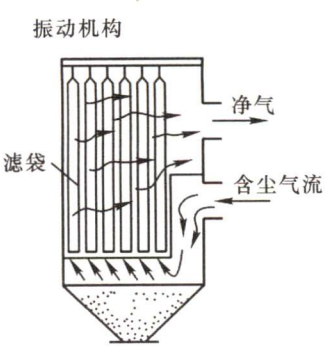


图 6 - 32　机械振动袋式除尘器

已附在滤料上的细小粉尘挤压过去，使除尘效率下降。另外，若除尘器压力过高，还会使除尘系统的处理气体量显著下降，影响生产系统的排风效果。因此，除尘器阻力达到一定数值后，要及时清灰。

清灰不能过分，即不应破坏粉尘初层，否则会引起除尘效率显著降低。图6－33给出了典型滤袋在清洁状态和形成颗粒层后的除尘分级效率曲线。对于粒径0.1～0.5 μm的粒子，清灰后滤料的除尘效率在90%以下；对于1 μm以上的粒子，效率在98%以上。当形成颗粒层后，对所有粒子效率都在95%以上；对于1 μm以上的粒子，效率高于99.6%。

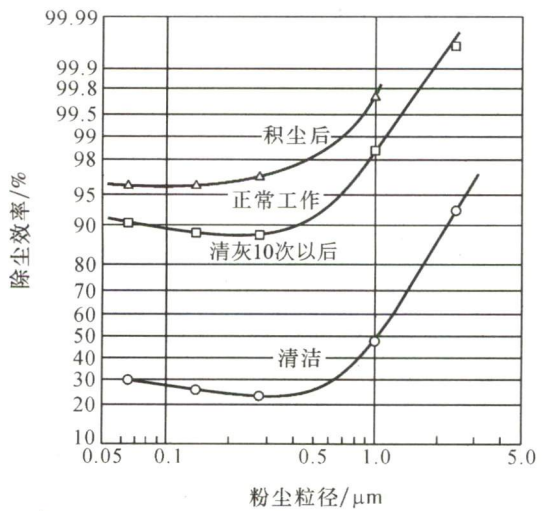


图6－33　袋式除尘器的分级效率曲线

一般用颗粒物负荷 W 表示滤布表面颗粒层的厚度，它代表单位面积滤布上的积尘量。

另一个影响袋式除尘器效率的因素是过滤速度。它定义为烟气实际体积流量与滤布面积之比，所以也称为气布比。过滤速度是一个重要的技术经济指标。从经济上考虑，选用高的过滤速度，处理相应体积烟气所需要的滤布面积小，则除尘器体积、占地面积和一次投资等都会减小，但除尘器的压力损失却会加大。从除尘机理看，过滤速度主要影响惯性碰撞和扩散作用。选取过滤速度时还应当考虑欲捕集粉尘的粒径及其分布。一般来讲，除尘效率随过滤速度增加而下降。另外，过滤速度的选取还与滤料种类和清灰方式有关。

丹尼斯（Dennis）和克莱姆（Klemm）提出了一系列方程，以预测袋式除尘器的颗粒物出口浓度和穿透率：

$$\rho_2 = [P_{ns} + (0.1 - P_{ns})e^{-\alpha W}]\rho_1 + \rho_R \qquad (6-37)$$

$$P_{ns} = 1.5 \times 10^{-7} \exp[12.7(1 - e^{1.03v})] \tag{6-38}$$

$$\alpha = 3.6 \times 10^{-3} v^{-4} + 0.094 \tag{6-39}$$

式中：ρ_2 ——颗粒物出口浓度，g/m^3；

P_{ns} ——量纲为一的常数；

v ——表面过滤速度，m/s；

ρ_1 ——颗粒物入口浓度，g/m^3；

ρ_R ——脱落浓度（常数），g/m^3；

W ——颗粒物负荷，g/m^2。

这些方程是为了运用计算机迭代程序，针对玻璃纤维滤袋和飞灰而提出的。丹尼斯和克莱姆采用的 ρ_R 为 0.5 mg/m^3。

丹尼斯和克莱姆也提出，对于玻璃纤维滤袋粒子的穿透主要是由于通过滤布上的针孔漏气所致，穿透的颗粒物几乎具有和滤袋入口颗粒物相同的粒径分布。

二、袋式除尘器的压力损失

迫使气流通过滤袋是需要能量的，这种能量通常用气流通过滤袋的压力损失表示，它是个重要的技术经济指标，不仅决定着能量消耗，而且决定着除尘效率和清灰间隔时间等。

袋式除尘器的压力损失 Δp 由通过清洁滤料的压力损失 Δp_f 和通过灰层的压力损失 Δp_p 组成。对于相对清洁的滤袋，Δp_f 大约为 100～130 Pa。当灰层形成后，压力损失为 500～570 Pa 时，除尘效率达 99%；当压力损失接近 1 000 Pa，一般需要对滤袋清灰。假设通过滤袋和颗粒层的气流为黏滞流，Δp_f 和 Δp_p 均可以用达西（Darcy）方程表示。达西方程的一般形式为：

$$\frac{\Delta p}{x} = \frac{v\mu_g}{K} \tag{6-40}$$

式中：K ——颗粒层或滤料的渗透率；

x ——颗粒层或滤料厚度。

式（6－40）实际上是渗透率 K 的定义式。未经实验测定，K 是很难预测的参数，它是沉积灰层性质，如孔隙率、比表面积、孔隙大小分布和颗粒粒径分布等的函数。渗透率的量纲为长度的平方。

根据达西方程，则：

$$\Delta p = \Delta p_f + \Delta p_p = \frac{x_f \mu_g v}{K_f} + \frac{x_p \mu_g v}{K_p} \tag{6-41}$$

式中：下标 f 和 p ——分别表示清洁滤料和颗粒层。对于给定的滤料和操作条件，滤料的压力损失 Δp_f，基本上是一个常数，因此，通过

袋式除尘器的压力损失主要由 Δp_p 决定。对于给定的操作条件(气体黏度和过滤速度),Δp_p 主要由灰层渗透率 K 和厚度 x_p 决定。进而,x_p 又直接是操作时间 t 的函数。

在时间 t 内,沉积在滤袋上的飞灰质量 m 可以表示为:

$$m = v \cdot A \cdot t \cdot \rho \tag{6-42}$$

式中:A ——滤袋的过滤面积;

ρ ——烟气中的粉尘浓度。

式(6-42)表明,$x = v\rho t/\rho_c$,其中 ρ_c 是灰层的密度。因此,气流通过新沉积灰层的压力损失为:

$$\Delta p_p = \frac{x_p \mu_g v}{K_p} = \frac{v\rho t}{\rho_c}\left(\frac{\mu_g v}{K_p}\right) = \frac{v^2 \rho t \mu_g}{K_p \rho_c} \tag{6-43}$$

对于给定的含尘气体,μ_g 、ρ_c 和 K_p 的值是定值,令飞灰的比阻力系数 $R_p = \frac{\mu_g}{K_p \rho_c}$,则方程(6-43)变为:

$$\Delta p_p = R_p v^2 \rho t \tag{6-44}$$

对于给定的烟气特征和颗粒层渗透率,虽然 Δp_p 与 ρ 和过滤时间 t 成线性关系,而与过滤速度的平方成正比。比阻力系数 R_p 主要由颗粒物特征决定,假如已知颗粒的粒径分布、堆积密度和真密度,可以利用丹尼斯和克莱姆提出的下述方程式估算:

$$R_p = \frac{\mu_g S_0^2}{6\rho_p C} = \frac{3 + 2\beta^{5/3}}{3 - 4.5\beta^{1/3} + 4.5\beta^{5/3} - 3\beta^2} \tag{6-45}$$

式中:μ_g ——气体黏度,10^{-1} Pa·s;

S_0 ——比表面参数,$S_0 = 6\left(\frac{10^{1.151}\lg^2\sigma_g}{\mathrm{MMD}}\right)$,$\mathrm{cm}^{-1}$;

MMD——颗粒的质量中位粒径,cm;

σ_g ——颗粒直径的几何标准偏差;

ρ_p ——粒子的真密度,$\mathrm{g/cm}^3$;

C ——坎宁汉修正系数;

$\beta = \rho_c/\rho_p$。

表 6-8 中列出了一些工业粉尘的比阻力系数。

对于 p_f 经常用类似系数——滤料的比阻力系数 s 表示,定义为压力损失与

过滤速度之比。清灰后滤袋仍残留部分不易清除的粉尘，以 s_E 表示滤袋的有效残留阻力系数，如图 6－34 所示。同样，s_E 应由试验确定，当无试验数据时，可近似取 $s_E = 350\ \text{N} \cdot \text{min/m}^3$。

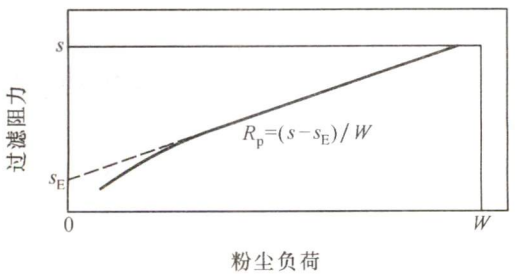


图 6－34　过滤阻力与粉尘负荷的关系

三、袋式除尘器的滤料

1. 对滤料的要求

滤料是组成袋式除尘器的核心部分，其性能对袋式除尘器操作有很大影响。选择滤料时必须考虑含尘气体的特征，如颗粒和气体性质（温度、湿度、粒径和含尘浓度等）。性能良好的滤料应容尘量大、吸湿性小、效率高、阻力低，使用寿命长，同时具备耐温、耐磨、耐腐蚀、机械强度高等优点。滤料特性除与纤维本身的性质有关外，还与滤料表面结构有很大关系。表面光滑的滤料容尘量小，清灰方便，适用于含尘浓度低、黏性大的粉尘，采用的过滤速度不宜过高。表面起毛（绒）的滤料（如羊毛毡）容尘量大，颗粒能深入滤料内部，可以采用较高的过滤速度，但必须及时清灰。

2. 滤料种类

袋式除尘器的滤料种类较多。按滤料材质分，有天然纤维、无机纤维和合成纤维等；按滤料结构分，有滤布和毛毡两类。

棉毛织物属天然纤维，价格较低，适用于净化没有腐蚀性、温度在 350 ~ 360 K以下的含尘气体。

无机纤维滤料主要指玻璃纤维滤料，具有过滤性能好、阻力低、化学稳定性好、价格便宜等优点。用硅酮树脂处理玻璃纤维滤料能提高其耐磨性、疏水性和柔软性，还可使其表面光滑易于清灰，可在 523 K 下长期使用。玻璃纤维较脆，经不起揉折和摩擦，使用上有一定的局限性。

随着化学工业的发展，出现了许多新型滤料。尼龙织布的最高使用温度可达 368 K，耐酸性不如毛织物，但耐磨性很好，适合过滤磨损性很强的粉尘，如黏土、水泥熟料、石灰石等。奥纶的耐酸性好，耐磨性差，最高使用温度达 423 K。

涤纶的耐热、耐酸性能较好，耐磨性能仅次于尼龙，可长期在 413 K 下使用，涤纶绒布在我国是性能较好的一种滤料。针刺呢是我国研制的一种新型滤料，它以涤纶、锦纶为原料织成底布，然后再在底布上针刺短纤维，使表面起绒。这种滤料具有容尘量大、除尘效率高、阻力小、清灰效果好等优点。芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯等耐高温滤料的出现，扩大了袋式除尘器的应用领域。

此外，国外还出现了耐 720 K 以上高温的金属纤维毡，但价格昂贵，不便大量采用。

20 世纪 60 年代以来，国外广泛采用毛毡滤料，特别是针刺毛毡，其纤维主要是聚酯或诺梅克斯，毛毡滤料制造工艺简单，造价低，同时除尘效率也有明显提高。

几种常用滤料的性能如表 6－7 所示。

表 6－7　几种常用滤料的性能

滤料名称	直径/μm	耐温性能/K		吸水率/%	耐酸性	耐碱性	强度
		长期	最高				
棉织物(植物短纤维)	10～20	348～358	368	8	很差	稍好	1
蚕丝(动物长纤维)	18	353～363	373	16～22			
羊毛(动物短纤维)	5～15	353～363	373	10～15	稍好	很差	0.4
尼龙		348～358	368	4.0～4.5	稍好	好	2.5
奥纶		398～408	423	6	好	差	1.6
涤纶(聚酯)		413	433	6.5	好	差	1.6
玻璃纤维(用硅酮树脂处理)	5～8	523		4.0	好	差	1
芳香族聚酰胺(诺梅克斯)		493	533	4.5～5.0	差	好	2.5
聚四氟乙烯		493～523		0	很好	很好	2.5

四、袋式除尘器的清灰

清灰是袋式除尘器运行中十分重要的一环，实际上多数袋式除尘器是按清灰方式命名和分类的。常用的清灰方式有三种，最早的方法是振动滤料以使沉积的粉尘脱落，称为机械振动式（图 6－35）。另外两种是利用气流把沉积颗粒吹走，即用低压气流反吹或用压缩空气喷吹，分别称为逆气流清灰和脉冲喷吹清灰。此外，还有一些其他清灰方式，但出于经济和技术的原因，现在

并不常用。对于难以清除的颗粒，也有同时并用两种清灰方法的形式，如逆气流和振动结合式。

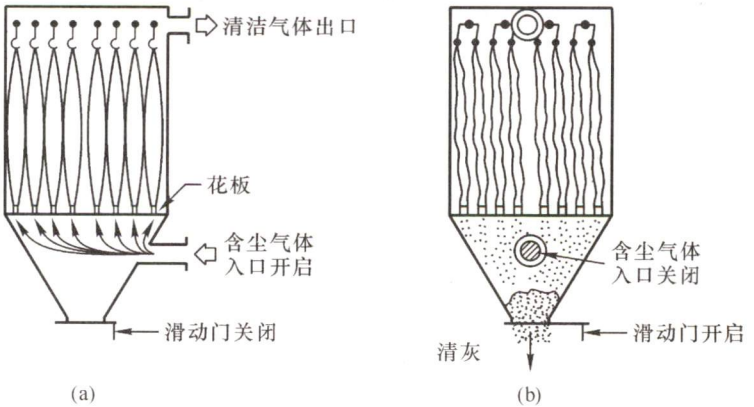


图 6－35　机械振动袋式除尘器工作过程

(a) 过滤；(b) 清灰

1. 机械振动清灰

图 6－35 给出了机械振动袋式除尘器的工作过程。含尘气体通过除尘器底部的花板进入滤袋内部，当气体通过滤料时，粉尘颗粒沉积在滤袋内部，净化后的气体经风机由烟囱排出。振动方式大致有三种：滤袋沿水平方向摆动，或沿垂直方向振动，或靠机械转动定期将滤袋扭转一定的角度，使沉积于滤袋的颗粒层破碎而落入灰斗中。

机械振动袋式除尘器的过滤风速一般取 1.0～2.0 m/min，压力损失为 800～1 200 Pa。该类型袋式除尘器的优点是工作性能稳定，清灰效果较好。但滤袋常受机械力作用，损坏较快，滤袋检修与更换的工作量大。

2. 逆气流清灰

图 6－36 给出了逆气流清灰袋式除尘器工作过程的示意图。所谓逆气流清灰指清灰时气流方向与正常过滤时相反，其形式有反吹风和反吸风两种。过滤操作过程与机械振动清灰式相同，但在清灰时，要关闭含尘气流，开启逆气流进行反吹风。此时滤袋变形，沉积在滤袋内表面的灰层破坏、脱落。通过花板落入灰斗。安装在滤袋内的支撑环可以防止滤袋完全被压扁。逆气流清灰袋式除尘器的过滤风速一般为 0.3～1.2 m/min，压力损失控制范围为 1 000～1 500 Pa。

逆气流清灰袋式除尘器系统常采用标准化设计，许多滤袋组合起来，用于连续工艺过程。虽然可以利用除尘器本身的负压从外部吸入清灰气流，但多数情况下专门安装提供逆气流的风机，逆气压通常为几百帕斯卡。

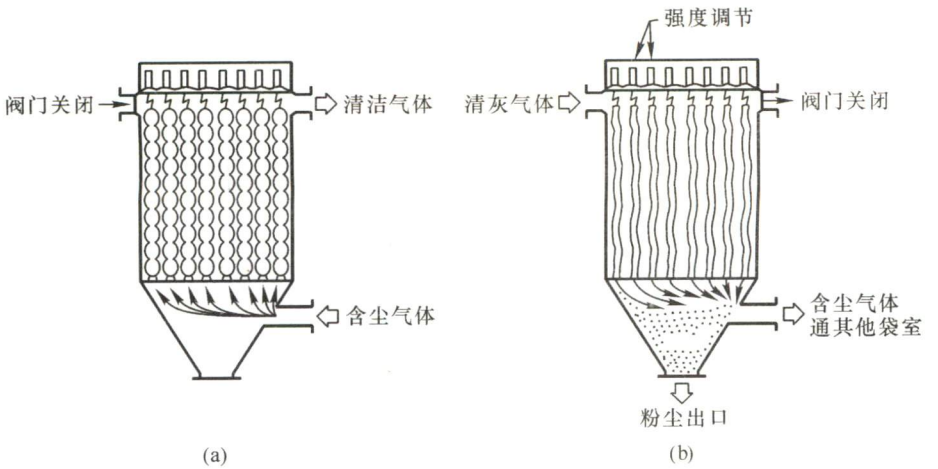


图 6－36　逆气流清灰袋式除尘器工作过程

(a) 过滤；(b) 清灰

这种清灰方式的除尘器结构简单，清灰效果好，滤袋磨损少，特别适用于粉尘黏性小的玻璃纤维滤袋的情况。

3. 脉冲喷吹清灰

脉冲喷吹清灰也包括逆流反吹过程。这种清灰方法是利用 4～7 个标准大气压的压缩空气反吹，产生强度较大的清灰效果。压缩空气的脉冲产生冲击波，使滤袋振动，导致积附在滤袋上的灰层脱落。这种清灰方式有可能使滤袋清灰过度，继而使粉尘通过率上升，因此，必须选择适当压力的压缩空气和适当的脉冲持续时间（通常为 0.1～0.2 s）。每清灰一次，称为一个脉冲，全部滤袋完成一个清灰循环的时间称为脉冲周期，通常为 60 s。

脉冲喷吹清灰的控制参数为脉冲压力、频率、脉冲持续时间和清灰次序。

如图 6－37 所示，脉冲喷吹清灰经常采用上部开口、下部封闭的滤袋。含尘气体通过滤袋时粉尘被阻留于滤袋外表面上，净化后的气体由袋内经文丘里

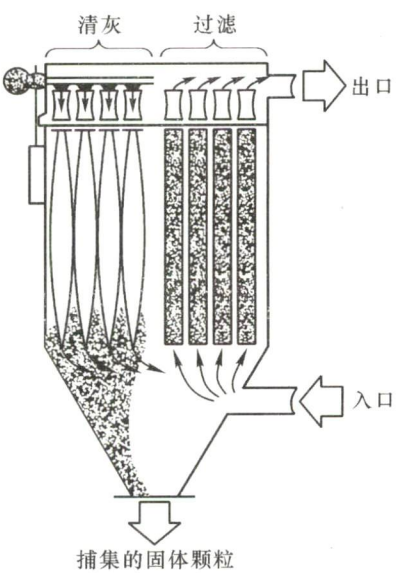


图 6－37　脉冲喷吹清灰袋式除尘器

洗涤器进入上部净化箱，然后由出气口排走。为防止滤袋压扁，布袋内安置笼形支撑结构。毡制的滤袋常采用脉冲喷吹清灰，过滤速度由气体含尘浓度决定，一般为 2 ~ 4 m/min。

脉冲喷吹耗用压缩空气量为：

$$q_V = \alpha \frac{nV_0}{T} \tag{6-46}$$

式中：n ——滤袋总数，条；

T ——脉冲周期，min；

α ——安全系数，取 1.5；

V_0 ——每条滤袋喷吹一次耗用的压缩空气量，m^3/条，在喷吹压力不小于 6 个标准大气压时，V_0 = 0.002 ~ 0.002 5 m^3/条。

在上述三种清灰方式中，以脉冲喷吹清灰方式最新，但也已应用了四十多年。过去它广泛用于中、小烟气量的场合（< 3 000 m^3/min），目前已成功地应用于处理烟气量相当大的装置。由于它实现了全自动清灰，净化效率达 99%，过滤负荷较高，滤袋磨损减轻，运行安全可靠，应用越来越广泛。

五、袋式除尘器的选择、设计和应用

1. 选择与设计

（1）选定除尘器形式、滤料及清灰方式：首先决定采用的除尘器形式。例如对除尘效率要求高、厂房面积受限制、投资和设备订货皆有条件的情况，可以采用脉冲喷吹袋式除尘器，否则采用机械振动清灰或逆气流清灰。其次根据含尘气体特性，选择合适的滤料，如气体温度超过 410 K，但低于 530 K 时，可选用玻璃纤维滤袋；对纤维状粉尘则应选用表面光滑的滤料，如平绸、尼龙等；对一般工业性粉尘可采用涤纶布、棉绒布等。根据除尘器形式、滤料种类、气体含尘浓度、允许的压力损失等，便可初步确定清灰方式。

（2）计算过滤面积：根据含尘浓度、滤料种类及清灰方式等，即可确定过滤气速 v_F，并得出总过滤面积。

$$A = \frac{q_V}{60v_F} \tag{6-47}$$

式中：q_V——欲处理的烟气量，m^3/h。

过滤气速是最重要的设计和操作指标之一。过滤气速选择过大，虽能减小总过滤面积，降低投资，但却会使压力损失迅速提高，增加清灰次数，缩短滤袋寿命，使运行费用增大。若 v_F 偏小，会使设备费增加。一般情况下的过滤气速归纳如下：

简易清灰：v_F = 0.20 ~ 0.75 m/min ；

机械振动清灰：$v_F = 1.0 \sim 2.0$ m/min；

逆气流反吹清灰：$v_F = 0.5 \sim 2.0$ m/min；

脉冲喷吹清灰：$v_F = 2.0 \sim 4.0$ m/min。

(3) 除尘器设计：如果选择定型产品，则根据处理烟气量和总过滤面积，即可选定除尘器型号规格。若自行设计时，其主要步骤为：

确定滤袋尺寸：直径 d 和高度 l；

计算每条滤袋的面积：$a = \pi dl$；

计算滤袋条数：$n = A/a$。

在滤袋条数多时，根据清灰方式及运行条件将滤袋分成若干组。每组内相邻两滤袋之间的净距一般取 50 ~ 70 mm。组与组之间以及滤袋与外壳之间的距离，应考虑到检修、换袋等操作需要，如对简易清灰的袋式除尘器，这种距离一般取 600 ~ 800 mm。

2. 应用

袋式除尘器作为一种高效除尘器，广泛地用于各种工业部门的尾气除尘。它比电除尘器结构简单、投资省、运行稳定，可以回收高电阻率粉尘；与文丘里洗涤器相比，动力消耗小，回收的干颗粒物便于综合利用。因此对于微细的干燥颗粒物，采用袋式除尘器捕集是适宜的。表 6 - 8 给出袋式除尘器的使用情况。

表 6 - 8　袋式除尘器的使用情况

粉尘种类	纤维种类	清灰方式	过滤气速/($m \cdot min^{-1}$)	粉尘比阻力系数/[$N \cdot min \cdot (g \cdot m)^{-1}$]
飞灰(煤)	玻璃、聚四氟乙烯	逆气流脉冲喷吹机械振动	0.58 ~ 1.8	1.17 ~ 2.51
飞灰(油)	玻璃	逆气流	1.98 ~ 2.35	0.79
水泥	玻璃、丙烯酸系聚酯	机械振动	0.46 ~ 0.64	2.00 ~ 11.69
铜	玻璃、丙烯酸系	机械振动逆气流	0.18 ~ 0.82	2.51 ~ 10.86
电炉	玻璃、丙烯酸系	逆气流机械振动	0.46 ~ 1.22	7.5 ~ 11.9
硫酸钙	聚酯		2.28	0.067
炭黑	玻璃、诺梅克斯、聚四氯乙烯、丙烯酸系	逆气流机械振动	0.34 ~ 0.49	3.67 ~ 9.35

续表

粉尘种类	纤维种类	清灰方式	过滤气速/($m \cdot min^{-1}$)	粉尘比阻力系数/[$N \cdot min \cdot (g \cdot m)^{-1}$]
白云石	聚酯	逆气流	1.00	112
飞灰(焚烧)	玻璃	逆气流	0.76	30.00
石膏	棉、丙烯酸系	机械振动	0.76	1.05～3.16
氧化铁	诺梅克斯		0.64	20.17
石灰窑	玻璃	逆气流	0.70	1.50
氧化铅	聚酯	逆气流、机械振动	0.30	9.50
烧结尘	玻璃	逆气流	0.70	2.08

为了适应高温和大烟气量净化的需要，袋式除尘器还有不少问题有待解决。例如，由于过滤速度较低、一般体积庞大、耗钢量大、滤袋材质差、寿命短、压力损失大、运行费用高等。为此，正在研制高温滤料，改进清灰方式，试制大型袋房及其检漏监控装置。随着过滤材料和清灰方式的进一步改善，袋式除尘器将有更广阔的应用前景。

3. 运行

最佳压力降、布袋寿命、清灰条件、布袋样式或其他参数，在特定的条件下都可能成为重要的因素。所有参数最好一起考虑，因为它们都影响最佳费用，即长期使用的最低费用。

布袋除尘的费用同清灰频率的关系可用图 6－38 所示的曲线来表示，它与随清灰频率而变化的压力降、布袋寿命和清灰所需要的能量有关。对几种锅炉上用于捕集飞灰的布袋除尘器，布袋寿命与气布比的关系曲线已经发表，但是这些曲线会使人造成误解，因为除气布比外，还有很多参数影响布袋的寿命。工业布袋除尘器的寿命较短，以振打次数来表示，大概是 500 万～1 000 万次。

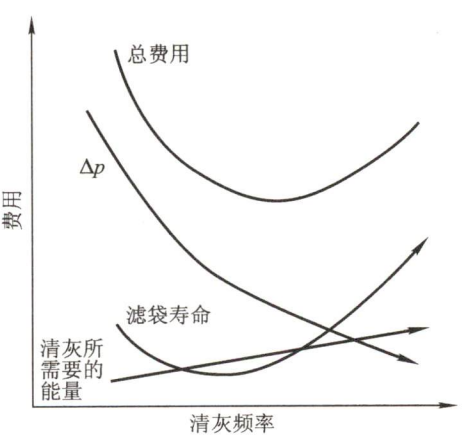


图 6－38　布袋除尘的费用与清灰频率的关系曲线

最低长期运行费用来自设备可

靠的运转，而可靠运转的先决条件是保持详细的运行记录。为了分析运行中的问题，评价正常的运行程序和运行设备，记录是必需的，为降低成本，可能要改变运行程序和设备。一旦袋式除尘器投入运行，最佳操作程序主要靠操作者去摸索。

六、电袋除尘器

电袋除尘器是将电除尘技术和袋式除尘技术结合起来的一种新型高效除尘器，收尘效率一般可达 99.9% 以上。目前电袋除尘技术种类较多，在工业领域获得应用的主要有串联式电袋除尘器和混合式电袋除尘器两种形式。

1. 串联式电袋除尘器

串联式电袋除尘器是将前级电除尘和后级袋式除尘串联成一体的电袋结合形式。根据电除尘和袋式除尘的连接方式，串联式电袋除尘器又可分为分体式和一体式两种结构形式。

分体式结构的基本构思比较简单，就是在电除尘器的下游加一台袋式除尘器，来捕集电除尘器未能捕集的微细粉尘，使粉尘排放浓度能满足相关法规的要求，如图 6－39 所示。

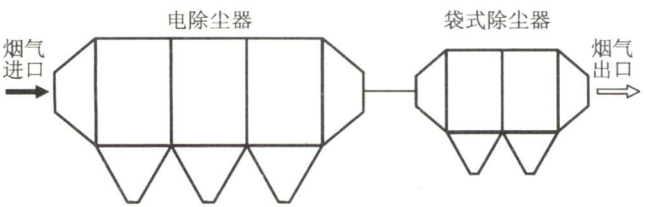


图 6－39　分体式串联电袋除尘器

一体式结构如图 6－40 所示，含尘气体首先进入进口喇叭，经过气流分布板均流后进入电除尘区，在高压电场作用下，尘粒荷电，并在电场力的作用下使大部分的尘粒沉积在收尘极上；余下的少量荷电粉尘进入袋式除尘区通过滤袋的过滤作用而被收集下来。

在电除尘区与袋式除尘区之间的过渡区设有气流调节装置；该装置既要保证电除尘区气流分布均匀，避免因后置袋式除尘区的设置，影响电除尘区的气流分布，降低电除尘区的收尘效率；又要引导气流在袋式除尘区合理分布，避免局部气流流速过高，冲刷滤袋，降低滤袋使用寿命。

2. 混合式电袋除尘器

混合式电袋除尘器内部构造如图 6－41 所示。电除尘的放电极和收尘极与袋式除尘的滤袋交错排列，放电极、收尘极和滤袋布置在同一个单元内。含尘气体首先被导向电除尘区，将 90% 左右的粉尘去除，然后含有剩余粉尘的气体通

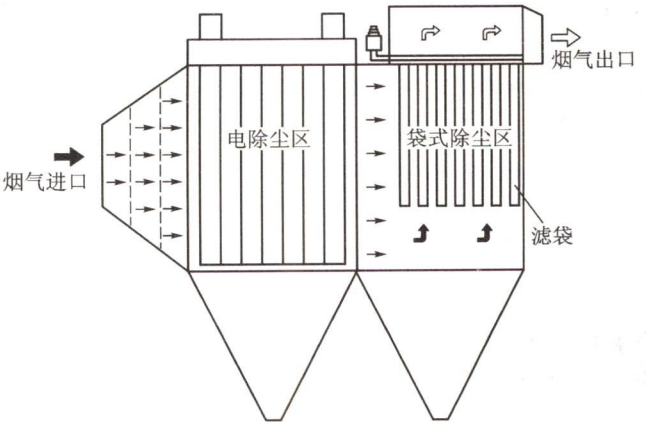


图 6－40　一体式串联电袋除尘器

过多孔收尘极板上的小孔流向袋式除尘区的滤袋，经滤袋的过滤作用，捕集剩余的粉尘。

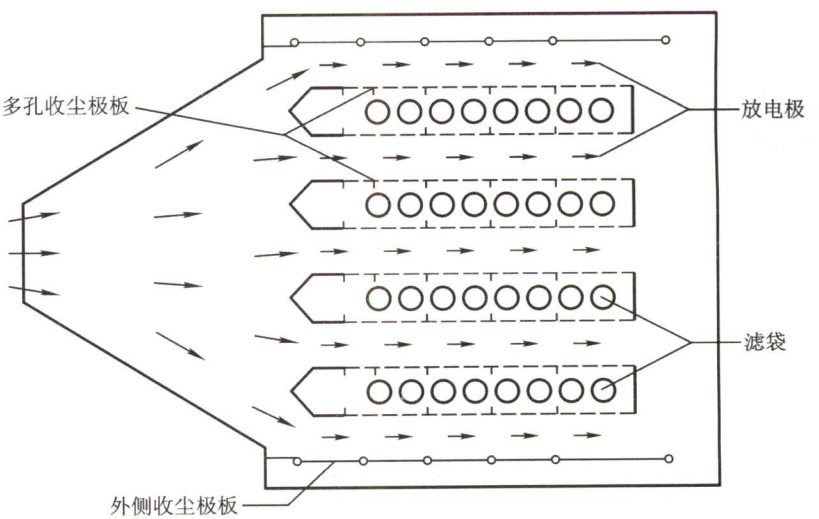


图 6－41　混合式电袋除尘器

在滤袋清灰时，脱离滤袋的部分粉尘经过多孔收尘极板的小孔进入电除尘区，在该区域被再次捕集，这样就大大减少了粉尘重返滤袋的机会；同样，收尘极板振打清灰时的二次扬尘也会经过小孔进入袋式除尘区，被滤袋捕集；多孔收尘极板除了捕集荷电的尘粒外，还能保护滤袋免受电晕放电的危害。

混合式电袋除尘器的主要技术特点和收尘原理与串联式相似，但前者结构更为紧凑，在降低滤袋清灰时的粉尘再吸附等方面也要优于后者，但结构较为复杂。

3. 电袋除尘器的技术特点

（1）由于电除尘捕集大部分的粉尘，一般在80%以上，进入滤袋捕集的粉尘量仅为常规袋式除尘的1/5，使滤袋的粉尘负荷量大大降低，可以提高袋式除尘的过滤速度，从而减少滤袋和配件数量；电袋除尘器在燃煤电厂应用时，国外一般选过滤速度2.4～4.7 m/min，国内多选取1.2～2.0 m/min（常规袋式除尘器的过滤速度一般为0.9～1.2 m/min）。

（2）当荷电粉尘随气流趋近滤袋纤维时，使纤维感应带电，在静电力作用下，使尘粒向纤维表面沉降，故粉尘的荷电增强了纤维层的过滤效率；特别是对于0.15～0.5 μm粒径段的尘粒，过滤效率有很大的提高；实践表明：电袋除尘器的除尘效率可达99.99%以上，高于电除尘器和袋式除尘器。

（3）荷电粉尘在滤袋表面形成的粉尘层结构疏松，有着良好的透气性，从而降低了过滤阻力；且剥落性好，易于清灰。

（4）烟气最后经过袋式除尘后排放，可以回收高电阻率的粉尘，且处理烟气量和粉尘负荷的波动对粉尘排放影响不大，运行稳定。

4. 电袋除尘器的选择和设计

一体式电袋除尘器在我国的应用实例较多，以应用于燃煤电厂的该类除尘器为例加以说明。

在选型计算前，先收集设计所需的主要参数，包括处理烟气量、烟气温度（包括正常温度、波动范围）、入口气体含尘浓度、气体的露点或含湿量、气体化学成分、粉尘粒径分布及化学成分、除尘器阻力和漏风率要求、出口粉尘排放要求、滤袋寿命要求等。

（1）确定电除尘区的规格：

① 确定收尘面积：电除尘区的收尘效率一般按照80%左右考虑，根据德意希分级效率方程，并参考类似工程的有效驱进速度数据，计算出所需的收尘面积。

$$A = \frac{-q_V \ln(1-\eta)}{3\,600\,\omega_e} \tag{6-48}$$

式中：A——收尘面积，m^2；

η——收尘效率，%；

q_V——处理的烟气量，m^3/h；

ω_e——有效驱进速度，m/s。

② 确定气流速度：气流速度是决定电除尘规格的重要参数，根据电力行业的经验，电场风速一般取小于1.2 m/s。

③ 确定电除尘区的流通截面积：根据处理风量和气流速度即可计算出流通截面积：

$$S = \frac{q_V}{3\,600\,v} \tag{6-49}$$

式中：S——流通截面积，m^2；

q_V——处理的烟气量，m^3/h；

v——气流速度，m/s。

④ 确定电场高度、宽度、电场通道数等：按照电除尘器设计的相应规范进行确定。

⑤ 确定电场长度：一体式电袋除尘器一般设置一个电场，单电场的电场长度为 2.5 ~ 5.4 m；根据收尘面积、电场高度、宽度、电场通道数可以确定电场长度。

⑥ 计算结构尺寸：确定上述电除尘主要技术参数后，即可进行高压供电设备的选型、结构尺寸的设计等工作。

（2）确定袋式除尘区的规格：

① 选定袋式除尘区的清灰方式和滤料：脉冲喷吹清灰能力强，目前燃煤电厂应用的袋式除尘器多采用该清灰方式。根据烟气温度、湿度、粉尘特性、粉尘排放要求、使用寿命要求、清灰方式等因素选定滤料，应用较多的是聚对苯硫醚（PPS）、聚酰亚胺（P—84）、聚四氟乙烯（PTFE），以及复合滤料等。

② 确定过滤速度：过滤速度是袋式除尘的主要技术和经济参数，参考国内外的实践经验、项目的实际情况、选定的清灰方式和滤料等因素予以确定。国外一般选取 2.4 ~ 4.7 m/min，国内多选取 1.2 ~ 2.0 m/min。

③ 计算过滤面积：根据处理烟气量和过滤速度即可计算出总的过滤面积：

$$A = \frac{q_V}{60v_F} \tag{6-50}$$

式中：A——过滤面积，m^2；

q_V——处理的烟气量，m^3/h；

v_F——过滤速度，m/min。

④ 计算结构尺寸：确定上述袋式除尘主要技术参数后，结合电除尘区的电场宽度和高度，即可进行袋式除尘区的滤袋规格、结构尺寸等的选型和设计。

（3）电除尘区和袋式除尘区的结合：在电除尘区与袋式除尘区之间的过渡区设置气流调节装置，包括气流分布板及导流板等；可以通过模型试验确定气流分布板的开孔、导流板的结构与布置，或通过计算流体动力学软件进行数值模拟加以确定；气流调节装置既要保证电除尘区气流分布均匀，又要引导气流在袋式除尘区合理分布。

5. 电袋除尘器的应用

电袋除尘器近年来已开始应用于燃煤电厂、水泥厂等工业部门的烟气除尘；

多用于对已有的电除尘器的改造，由于烟气条件、粉尘特性的变化、设备老化，或采用新的排放标准，已有的电除尘器满足不了排放要求，采用电袋除尘技术进行改造；国内也有少量的新建燃煤电厂采用电袋除尘装置。

采用分体式串联电袋除尘技术改造已有的电除尘器的主要措施如下：直接在现有的电除尘器后设置袋式除尘器，需要现场提供额外的场地。有学者认为：采用该结构，由于从电除尘器出口到袋式除尘器有一段距离，从电除尘器排出的荷电粉尘在进入袋式除尘器前会失去电荷。

采用一体式串联电袋除尘技术改造已有的电除尘器的主要措施如下：保留原电除尘器箱体外壳，保留一电场的电晕线、收尘极板、振打清灰装置及高压供电设备等，拆除其后二、三或四电场内部的极板、极线、振打清灰装置、高压供电设备等，在二、三或四电场内部布置袋式除尘的滤袋、清灰装置等，在电除尘区与袋式除尘区之间的过渡区设置气流调节装置，无需占用额外场地。

采用混合式电袋除尘技术改造已有的电除尘器的主要措施如下：保留原电除尘器箱体外壳，保留一电场的电晕线、收尘极板、振打清灰装置及高压供电设备等，拆除其后二、三或四电场内部的极板、极线、振打清灰装置、高压供电设备等，在二、三或四电场内部布置电除尘的极板、极线、振打清灰装置、高压供电设备以及袋式除尘的滤袋、清灰装置等，无需占用额外场地。

第四节 湿式除尘器

一、概述

湿式除尘器是使含尘气体与液体（一般为水）密切接触，利用水滴和颗粒的惯性碰撞及其他作用捕集颗粒，或使粒径增大的装置。湿式除尘器可以有效地将直径为 0.1 ~ 20 μm 的液态或固态粒子从气流中除去，同时，也能脱除气态污染物。它具有结构简单、造价低、占地面积小、操作和维修方便，以及净化效率高等优点，能够处理高温、高湿的气流，将着火、爆炸的可能性减至最低。但采用湿式除尘器时要特别注意设备和管道腐蚀，以及污水和污泥的处理等问题。湿式除尘过程也不利于副产品的回收。如果设备安装在室外，还必须考虑在冬天设备可能冻结的问题。再者，要使去除微细颗粒的效率也较高，则须使液相更好地分散，但能耗增大。

在工程上使用的湿式除尘器形式很多。总体上可分为低能和高能两类。低能湿式除尘器的压力损失为 0.2 ~ 1.5 kPa，包括喷雾塔和旋风洗涤器等，在一般运行条件下的耗水量（液气比）为 0.5 ~ 3.0 L/m^3，对 10 μm 以上颗粒的净化效率可达 90% ~ 95%，高能湿式除尘器的压力损失为 2.5 ~ 9.0 kPa，净化效率可

达 99.5% 以上，如文丘里洗涤器等。

根据湿式除尘器的净化机理，可以将其大致分成七类：

① 重力喷雾洗涤器（喷雾塔洗涤器）；

② 旋风洗涤器；

③ 自激喷雾洗涤器；

④ 板式洗涤器；

⑤ 填料洗涤器；

⑥ 文丘里洗涤器；

⑦ 机械诱导喷雾洗涤器。

主要湿式除尘装置的性能和操作范围摘要列于表 6－9。为简化讨论，本书将局限于讨论应用广泛的三类湿式除尘器，即喷雾塔洗涤器、旋风洗涤器和文丘里洗涤器。

表 6－9　主要湿式除尘装置的性能和操作范围摘要

装置名称	气体流速/（$m \cdot s^{-1}$）	液气比/（$L \cdot m^{-3}$）	压力损失/Pa	分割直径/μm
喷雾塔洗涤器	0.1～2	2～3	100～500	3.0
填料洗涤器	0.5～1	2～3	1 000～2 500	1.0
旋风洗涤器	15～45	0.5～1.5	1 200～1 500	1.0
转筒洗涤器	300～750 r/min	0.7～2	500～1 500	0.2
冲击式洗涤器	10～20	10～50	0～150	0.2
文丘里洗涤器	60～90	0.3～1.5	3 000～8 000	0.1

二、湿式除尘器的除尘机理

1. 惯性碰撞参数和除尘效率

虽然在湿式除尘设备中可以采用第五章讨论的几种或全部的除尘机理，但任何此类装置的除尘机理主要是液滴和颗粒之间的惯性碰撞和拦截作用。因此，讨论颗粒、液滴和气流性质对碰撞的影响成为一个重要问题。作为一种简化方法，考虑下述模型。

含尘气体在运动中与液滴相遇，在液滴前 x_d 处，气流开始改变方向，绕过液滴流动，而惯性较大的颗粒将继续保持其原来直线运动的趋势。颗粒运动主要受两个力支配，即其本身的惯性力以及周围气体对它的阻力。定义颗粒从脱离流线到惯性运动结束时所移动的直线距离为粒子的停止距离 x_s，若 x_s 大于粒子

开始偏离流线那一点至液滴的距离 x_d，颗粒和液滴就会发生碰撞。定义 x_s 与液滴直径 D_c 的比值为惯性碰撞参数 N_I，对于斯托克斯粒子，根据式(5－92)有：

$$St = N_I = \frac{x_s}{D_c} = \frac{d_p^2 \rho_p (u_p - u_D) C}{18 \mu D_c} \tag{6-51}$$

式中：u_D——液滴的速度，m/s；

u_p——在流动方向上粒子的速度，m/s。

对于粒径小于 5.0 μm 的粒子，必须考虑坎宁汉修正系数 C。

颗粒和液滴之间的碰撞几率，即颗粒从气流中除去的效率与该碰撞参数密切相关。这一点已被实验和理论所证实。

由式(6－51)可以看出，当颗粒直径和密度确定以后，碰撞系数与液粒之间的相对运动速度成正比，而与液滴直径成反比。所以对于给定的烟气系统，要提高 N_I 值，必须提高液粒的相对运动速度和减小液滴直径。目前工程上常用的各种湿式除尘器基本上是围绕这两个因素发展起来的。

但液滴直径也不是愈小愈好，直径过小，液滴容易随气流一起运动，减小了液气相对运动速度。例如，在文丘里洗涤器中，气流处于高速运动，小液滴比大液滴更容易被加速至载气速度。又如在重力喷雾塔中，气体速度虽不影响液滴速度，但是重力影响液滴速度。因此对于给定颗粒，为获得最大除尘效率，应有一个最佳液滴直径，用图 6－42 可加以说明。此图系根据密度为 2 g/cm^3 的颗粒在重力喷雾塔中的碰撞效率制成。

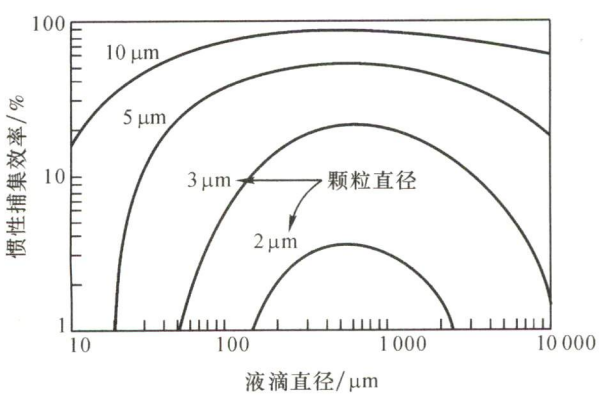


图 6－42　重力喷雾塔中碰撞效率和液滴直径的关系

根据碰撞系数的物理意义可以想象，N_I 值越大，则粒子惯性越大，碰撞捕集效率越高。理论上讲，针对势流和黏性流，捕集效率可以根据惯性碰撞参数 N_I 进行计算。约翰斯通（Johnstone）等人的研究结果是：

$$\eta = 1 - \exp(-KL\sqrt{N_I}) \tag{6-52}$$

式中：K——关联系数，其值取决于设备几何结构和系统操作条件；

L——液气比，L/(1 000 m^3 气体)。

2. 接触功率与除尘效率

根据接触功率(包括输送气体和雾化、喷淋液体所需的功率)理论得到的经验公式，能够较好地关联湿式除尘器压力损失和除尘效率之间的关系，被工业界广泛接受。最初，莱普(Lapple)和卡马克(Kamarck)观察到喷雾洗涤器的除尘效率主要由气体压力与雾化液体所消耗能量之和决定。接触功率理论推广了这一结果，并假定洗涤器除尘效率仅是系统总能耗的函数，与洗涤器除尘机理无关。设总能耗 E_t 由两部分组成：气流通过洗涤器时的能量损失 E_g 和雾化喷淋液体过程中的能量消耗 E_l，即：

$$E_t = E_g + E_l = \frac{1}{3\,600}\left(\Delta p_G + p_L \frac{q_{V,L}}{q_{V,G}}\right)[\mathrm{kW \cdot h/(1\,000\ m^3\ 气体)}] \tag{6-53}$$

式中：Δp_G——气体通过洗涤器的压力损失，Pa；

p_L——液体入口压力，Pa；

$q_{V,L}$ 和 $q_{V,G}$——液体和气体的流量，m^3/s。

为了关联接触功率和除尘效率，经常以传质单元数 N_t 表示后者，根据传质单元数的定义：

$$\eta = 1 - e^{-N_t} \tag{6-54}$$

对于给定的洗涤器和颗粒物，传质单元数和接触功率之间有明确的关联。对一系列洗涤器的研究表明，在双对数坐标系内，传质单元数与总能量消耗之间的关系为一直线，因此可用如下方程表示：

$$N_t = \alpha E_t^{\beta} \tag{6-55}$$

式中：α 和 β——特性参数，由被捕集粉尘的特性和洗涤器类型决定。许多文献中给出了各种工业应用中的 α 和 β 值，表 6-10 即是一例。

表 6-10　式(6-55)中的参数值

	粉尘和尘源类型	α	β
1	L-D 转炉粉尘	4.450	0.466 3
2	滑石粉	3.626	0.350 6
3	磷酸雾	2.324	0.631 2
4	化铁炉粉尘	2.255	0.621 0
5	炼钢平炉粉尘	2.000	0.568 8
6	从硅钢炉升华的粉尘	1.226	0.450 0

续表

	粉尘和尘源类型	α	β
7	鼓风炉粉尘	0.955	0.891 0
8	石灰窑粉尘	3.567	1.052 9
9	从黄铜熔炉排出的氧化锌	2.180	0.531 7
10	从石灰窑排出的碱	2.200	1.229 5
11	硫酸铜气溶胶	1.350	1.067 9
12	肥皂生产排出的雾	1.169	1.414 6
13	从吹氧平炉升华的粉尘	0.880	1.619 0
14	没有吹氧的平炉粉尘	0.795	1.594 0

3. 分割粒径与除尘效率

预测洗涤器除尘性能的另一种方法是分割粒径法。这种方法是基于分割粒径能全面表示从气流中分离粒子的难易程度和洗涤器的性能。

对于多分散气溶胶体系，控制装置的总除尘效率将取决于颗粒的粒径分布和对这种粉尘的分级效率。任何湿式除尘器对给定粉尘的总通过率可以表示为：

$$P_t = \int_0^m \frac{P_i \mathrm{d}m}{m} = \int_0^1 P_i \mathrm{d}G_1 = \int_0^\infty P_i q_1 \mathrm{d}d_p \tag{6-56}$$

式中：P_i ——粒径为 d_{pi} 的粒子的分级通过率；

m ——含尘总质量；

G_1 ——入口粉尘的累积频率分布；

q_1 ——入口粉尘的频度分布。

式(6-56)右端是每种粒径粒子的质量分数与其分级通过率乘积的积分。

多数惯性分离装置的分级通过率可以表示为：

$$P_i = \exp(-A_e d_a^{B_e}) = 1 - \eta_i \tag{6-57}$$

式中：A_e、B_e ——常数；

d_a ——粒子的空气动力学直径。

当粒径 d_p 大于 1 μm 或粒径分布服从对数正态分布的特殊情况下，作为近似推算，式(6-57)中空气动力学直径 d_a 可以用实际直径 d_p 代替。

填料塔、离心式洗涤器和筛板塔都服从上述关系。对填料塔和筛板塔，B_e 的值为 2；对离心式洗涤器，B_e 大约为 0.67。文丘里洗涤器也服从上述关系，当喉管处惯性碰撞参数 $N_1 = 0.5 \sim 5$ 时，B_e 近似为 2。

对于多种形式的对数正态分布，求解上述方程，其结果表示于图 6-43 和图

6－44。图 6－43 以 $B_e \ln(\sigma_g)$ 为参数，给出了总通过率 P_t 随 $\left(\frac{d_{ac}}{d_{a50}}\right)^{B_e}$ 的变化。其中 d_{ac} 为洗涤器的空气动力学分割直径；d_{a50} 为空气动力学中位直径。图 6－44 为 $B_e = 2$ 时，以 σ_g 为参数时的结果。

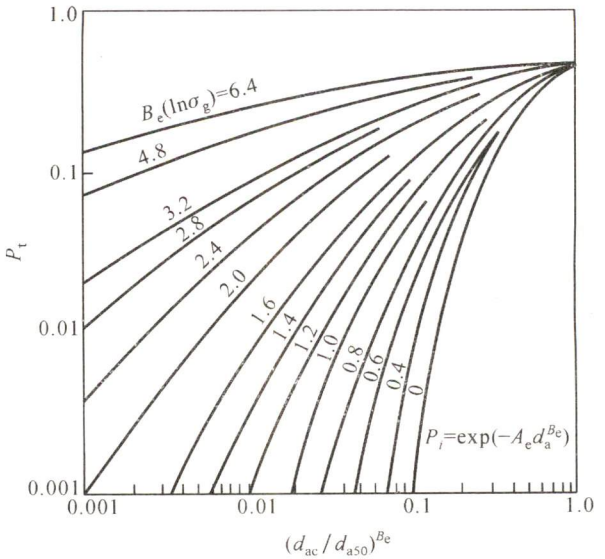


图 6－43　普通情况下的通过率

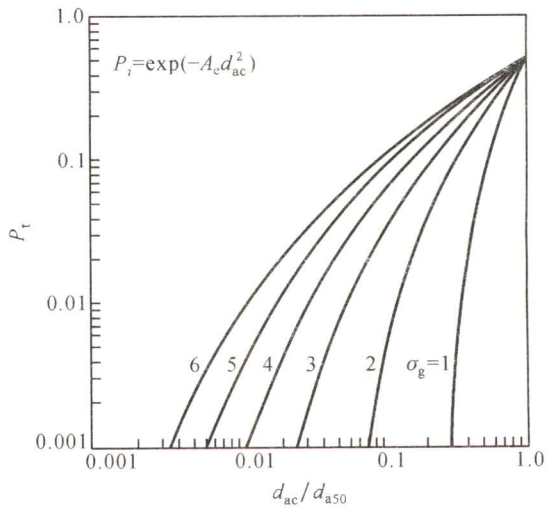


图 6－44　特殊情况下的通过率

为推算总通过率，必须首先确定洗涤器的分割粒径。卡尔弗特（Calvert）等人讨论了洗涤器分割粒径与气相压力损失或输送给洗涤器的能量之间的关系（称为分割－功率关系）。根据现场性能测量和数学模型，对常用的洗涤器得出了如图 6－45 所示的结果，曲线给出了分割粒径随气相压力损失（以厘米水柱表示）的变化。

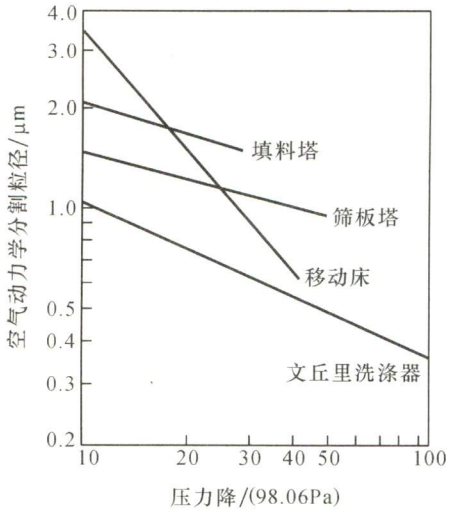


图 6－45　分割粒径与压力降的关系

其中筛板塔的孔径为 0.32 cm，泡沫相对密度为 0.4；填料塔采用直径 2.5 cm的环形或鞍形填料。假定已知洗涤器操作的压力损失，就可根据该图预估洗涤器的性能。

例如，对于压力损失为 33 cm 水柱的文丘里洗涤器，从图 6－45 可知，洗涤器的空气动力学分割粒径为 0.63 cm，假设粉尘粒径分布为 $d_{g50} = d_{a50} = 10\ \mu m$，且 $\sigma_g = 3$，根据图 6－44，洗涤器的总通过率 $P_t = 1\%$，即总除尘效率为 99%。

三、喷雾塔洗涤器

圆柱形的喷雾塔是一种最简单的湿式除尘装置，如图 6－46 所示。在逆流式喷雾塔中，含尘气体向上运动，液滴由喷嘴喷出向下运动。因颗粒和液滴之间的惯性碰撞、拦截和凝聚等作用，使较大的粒子被液滴捕集。假如气体流速较小，夹带了颗粒的液滴将因重力作用而沉于塔底。为保证塔内气流分布均匀，常采用孔板型气流分布板。通常在塔的顶部安装除雾器，以除去那些十分小的液滴。

喷雾塔的除尘效率取决于液滴大小、颗粒的空气动力学直径、液气流量比以

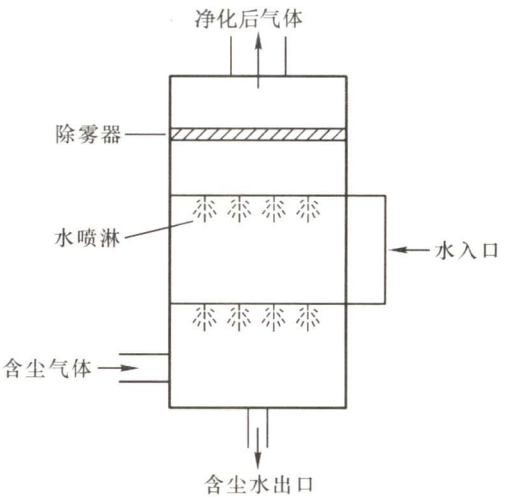


图 6－46　喷雾塔洗涤器示意图

及气体性质。为了预估喷雾塔的除尘效率，通常假定所有液滴具有相同直径，且进入洗涤器后立刻以终末沉降速度沉降；液滴在整个过气断面上分布均匀、无聚结现象。基于这些假定，立式逆流喷雾塔靠惯性碰撞捕集粉尘的效率可以用下式表示：

$$\eta = 1 - \exp\left[- \frac{3q_{V,L}u_t z\eta_d}{2q_{V,G}d_D(u_t - v_G)} \right] \tag{6-58}$$

式中：u_t——液滴的终末沉降速度，m/s；

v_G——空塔断面气速，m/s；

z——气液接触的总塔高度，m；

η_d——单个液滴的碰撞效率。

单个液滴的集尘效率受液滴运动雷诺数的影响很大，根据液滴周围为黏性流和势流时的集尘效率，内插得到如下近似表达式：

$$\eta_d = \left(\frac{St}{St + 0.7} \right)^2 \tag{6-59}$$

在塔内只有小部分液滴保持在悬浮状态，有时甚至只有 20% 的液体是有效的，这取决于洗涤器的大小。

喷雾塔的压力损失较低，当气流速度为 0.15～0.45 m/s，液体质量流量为 $(2 \sim 8) \times 10^4$ kg/(m^2 · h)，压力损失通常为 1 000 Pa/m。空塔断面气速 v_G 一般取为液滴沉降速度的 50%，如果液滴直径在 0.5～1.0 mm 范围内，v_G 可采用 0.6～1.2 m/s。最佳液滴直径的选择，根据颗粒直径的大小由图 6－42 确定。

另外，液气流量比对除尘效果也有较大影响，为了提高操作时的液气比，液体应循环使用，为此应设置沉淀池。

除了逆流喷雾塔外，还有错流形式的喷雾塔。即液体由塔的顶部喷淋下来，而含尘气流水平通过喷雾塔。对于粒子的惯性捕集，可用下式估算粒子的总通过率。

$$P_t = \exp\left(-\frac{3q_{V,L}z\eta_d}{2q_{V,G}d_D}\right) \tag{6-60}$$

喷雾塔具有结构简单、压力损失小、操作稳定等特点，经常与高效洗涤器联用捕集粒径较大的颗粒。与大多数其他类型洗涤器一样，严格控制喷雾过程，保证液滴大小均匀，对有效的操作是很有必要的。

四、旋风洗涤器

在干式旋风分离器内部以环形方式安装一排喷嘴，这就构成一种最简单的旋风洗涤器。喷雾作用发生在外涡旋区，并捕集颗粒，携带颗粒的液滴被甩向旋风洗涤器的湿壁上，然后沿壁面沉落到器底。进水喷嘴也可安装在旋风洗涤器入口处。在出口处通常需要安装除雾器。

旋风洗涤器的另一种形式如图 6－47 所示，常称为中心喷雾的旋风洗涤器。含尘气体由筒体的下部切向引入，水通过轴上安装的多头喷嘴喷出，径向喷出的

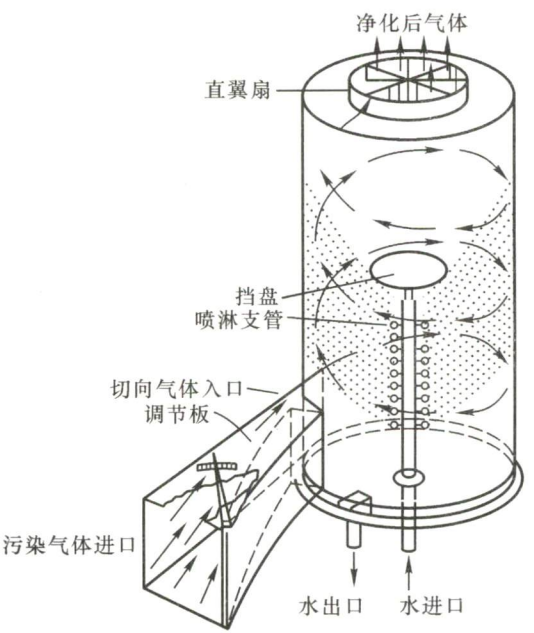


图 6－47　中心喷雾的旋风洗涤器

水雾与螺旋形旋转气流相碰，使颗粒被捕集下来。如果在喷雾段上面有足够的高度，也能起一定的除雾作用。

旋风洗涤器气体入口速度范围一般为 15～45 m/s。随着入口速度的提高，气流与液滴之间相对运动速度增加。通常假定颗粒与气流的速度相等，因此，颗粒与液滴之间相对运动速度亦增加，靠惯性碰撞的集尘效率提高。同时气体在塔内旋转运动的路程比在喷雾塔内加长，使颗粒被捕集的概率增大。通常离心洗涤器净化 5 μm 以下颗粒是有效的。中心喷雾的旋风洗涤器对于 0.5 μm 以下颗粒的捕集效率可达 95% 以上。

因为旋风洗涤器内气流的旋转运动使其带水现象减弱，可以采用比喷雾塔中更细的喷嘴。旋风洗涤器的耗水量一般为 0.5～1.5 L/m^3。

旋风洗涤器的压力损失范围一般为 0.5～1.5 kPa，可以按下式进行估算：

$$\Delta p = \Delta p_0 + \frac{q_{V,L}}{q_{V,G}} \rho_L \bar{u}_D^2 \tag{6-61}$$

式中：Δp ——旋风洗涤器的压力损失，Pa；

Δp_0 ——喷雾系统关闭时的压力损失，Pa；

ρ_L ——液滴密度，kg/m^3；

$\bar{u}_D$ ——液滴初始平均速度，m/s。

旋风洗涤器适合于处理烟气量大和含尘浓度高的场合。它可以单独采用，也可以安装在文丘里洗涤器之后作为脱水器。

五、文丘里洗涤器

1. 除尘过程

文丘里洗涤器是一种高效湿式洗涤器，常用在高温烟气降温和除尘上，其结构如图 6-48 所示，由收缩管、喉管和扩散管等组成。含尘气体由进气管进入收缩管后，流速逐渐增大，气流的压力能逐渐转变为动能，在喉管入口处，气速达到最大，一般为 50～180 m/s。洗涤液（一般为水）通过沿喉管周边均匀分布的喷嘴进入，液滴被高速气流雾化和加速。充分的雾化是实现高效除尘的基本条件。通常假定：① 微细颗粒以与气流相同的速度进入喉管；② 洗涤液滴的轴向初速度为零，由于气流曳力在喉管部分被逐渐加速。在液滴加速过程中，由于液滴与颗粒之间惯性碰撞，实现微细颗粒的捕集。当液滴速度接近气流速度时，液滴与颗粒之间相对速度接近零。在喉管下游，惯性碰撞的可能性迅速减小。因为碰撞捕集效率随相对速度增加而增加，因此，气流入口速度必须高。在扩散管中，气流速度减小和压力的回升，使以颗粒为凝结核的凝聚作用的速度加快，形成直径较大的含尘液滴，以便于被低能洗涤器或除雾器捕集下来。

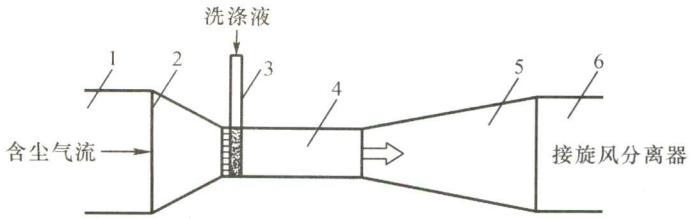


图 6－48　文丘里洗涤器示意图

1. 进气管;2. 收缩管;3. 喷嘴;4. 喉管;5. 扩散管;6. 连接管

2. 几何尺寸

文丘里洗涤器的几何尺寸主要包括收缩管、喉管和扩散管的长度、直径以及收缩管和扩散管的张开角度等。进气管直径 D_1 按与之相接管道直径确定，管道中气流速度一般为 16～22 m/s。收缩管的收缩角 α_1 常取 23°～25°，喉管直径 D_T 按喉管气速 v_T 确定，其截面积与进口管截面积之比的典型值为 1∶4，v_T 的选择要考虑到粉尘、气体和洗涤液的物理化学性质，对洗涤器效率和阻力的要求等因素。扩散管的扩散角 α_2 一般为 5°～7°，出口管的直径 D_2 按与其相接的除雾器要求的气速确定。由于扩散管后面的直管道还具有凝聚和恢复压力的作用，一般设 1～2 m 长的连接管，再接除雾器。收缩管和扩散管的长度 L_1 及 L_2 由下式决定：

$$L_1 = \frac{D_1 - D_T}{2}\cot\frac{\alpha_1}{2} \tag{6-62}$$

$$L_2 = \frac{D_2 - D_T}{2}\cot\frac{\alpha_2}{2} \tag{6-63}$$

喉管长度一般取喉管直径的 0.8～1.5 倍，或取 200～500 mm。

3. 压力损失

文丘里洗涤器内高速气流的动能要用于雾化和加速液滴，因而气流的压力损失自然大于其他湿式和干式除尘器。卡尔弗特等人基于气流损失的能量全部用于在喉管内加速液滴的假定，发展了计算文丘里洗涤器压力损失的数学模式，基于喉管内气流方向上 dx 段的力平衡：

$$\mathrm{d}p = -\rho_L v_G\left(\frac{q_{V,L}}{q_{V,G}}\right)\mathrm{d}u_D \tag{6-64}$$

式中：u_D、v_G ——液滴和气体的速度。

令 $x=0$ 处（液体注入点）液滴在 x 方向的速度亦为零。积分式（6－64）得：

$$\Delta p = -\rho_L v_G\left(\frac{q_{V,L}}{q_{V,G}}\right)u_{D2}$$

式中：u_{D2} ——液滴在 x_2 处的速度。

为决定在整个喉管内的压力损失，假定：① 在喉管内气流速度为常数；② 气体流动为不可压缩的绝热过程；③ 在任何断面上液气比不变；④ 液滴直径为常数；⑤ 液滴周围压力是对称的，因而可以忽略。根据作用在液滴上的惯性力与阻力的平衡：

$$m_D \frac{du_D}{dt} = \frac{1}{2}\rho_L (v_G - u_D)^2 A_D C_D$$

式中：m_D ——液滴质量；

A_D ——液滴在垂直于流动方向上的截面积；

C_D ——阻力系数。

对于球形液滴：

$$\frac{du_D}{dt} = \frac{3\rho_G C_D}{4\rho_L d_D}\rho_L (v_G - u_D)^2$$

因为 $\frac{du_D}{dt} = u_D \frac{du_D}{dx}$，所以：

$$\frac{du_D}{dx} = \frac{3\rho_G C_D}{4\rho_L d_D u_D}\rho_L (v_G - u_D)^2 \tag{6-65}$$

上式的积分限为：① 在 $x=0$ 处，$u_D=0$；② 在 $x=L$ 处（L 为喉管长度）；$u_D = u_{DL}$。当 L 足够长时，液滴速度将近似等于喉管内的气流速度 v_T。对式（6-65）积分时还应考虑阻力系数 C_D 与 v_G 和 u_D 的关系，则：

$$\Delta p = -\rho_L v_T^2 \left(\frac{q_{V,L}}{q_{V,G}}\right) \tag{6-66}$$

或者：

$$\Delta p = -1.03 \times 10^{-3} v_T^2 \left(\frac{q_{V,L}}{q_{V,G}}\right) \tag{6-67}$$

式中：Δp 的单位为 cmH_2O[①]；v_T 的单位是 cm/s；$q_{V,L}$ 与 $q_{V,G}$ 的单位相同。

根据由多种形式文丘里洗涤器得到的实验数据间的关系，海斯凯茨（Hesketh）提出了如下方程式：

$$\Delta p = 0.863\rho_G A^{0.133} v_T^2 (L)^{0.78} \tag{6-68}$$

式中：Δp 的单位为 Pa；A 为喉管的横断面积，m^2；L 为液气比，L/m^3；v_T 的单位是 m/s。方程式（6-67）和式（6-68）是两个被广泛接受的表达式。

4. 除尘效率

虽然文丘里洗涤器广泛用于除尘过程，但尚缺乏可靠的计算除尘效率的方

① 1 cmH_2O = 98.066 5 Pa。

程式。卡尔弗特等人作了一系列简化后提出下式以计算文丘里洗涤器的通过率：

$$P = \exp\left(\frac{-6.1\times10^{-9}\rho_L\rho_p C d_p^2 f^2 \Delta p}{\mu_G^2}\right) \tag{6-69}$$

式中：ρ_L 和 ρ_p ——分别为洗涤液和颗粒的密度，g/cm^3；

μ_G ——气体黏度，10^{-1} Pa·s；

Δp ——文丘里洗涤器压力损失，cmH_2O；

d_p ——颗粒直径，μm；

f ——经验常数，在该表达式中为 0.1 ~ 0.4。

图 6-49 给出了文丘里洗涤器性能（以空气动力学分割粒径表示）与气流速度、液气比之间的关系，同时也给出压力损失等值线。

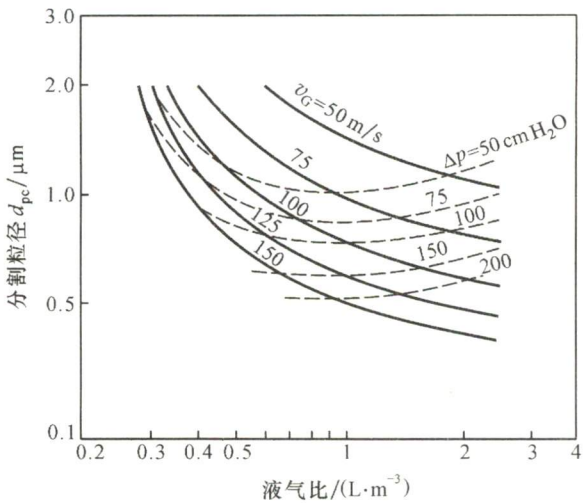


图 6-49　文丘里洗涤器分割粒径与液气比的关系

[例 6-6]　以液气比为 1.0 L/m^3 将水喷入文丘里洗涤器的喉部，气体流速为 122 m/s，密度和黏度分别为 1.15 kg/m^3 和 2.08×10^{-5} Pa·s，喉管横断面积为 0.08 m^2，参数 f 取为 0.25，对于粒径为 1.0 μm、密度为 1.5 g/cm^3 的粒子，试确定气流通过该洗涤器的压力损失和粒子的通过率。

解：由式(6-67)：

$$\Delta p = -1.03\times10^{-3}12\ 200^2\times\left(\frac{1.0\times10^{-3}}{1}\right)cmH_2O$$

$$= -153.3\ cmH_2O$$

现在运用海斯凯茨提出的式 (6-68)，得：

$$\Delta p = 0.863 \times 1.15 \times 0.08^{0.133} \times 122^2 (1.0)^{0.78} \text{Pa}$$
$$= 10\ 557\ \text{Pa}$$

利用式（6－69）估算粒子的通过率：

$$C = 1 + \frac{0.172}{d_p} = 1.172$$

$$P = \exp\left[- \frac{6.1 \times 10^{-9} \times 1 \times 1.5 \times 1.172 \times 1^2 \times 0.25^2 \times 153.3}{(2.08 \times 10^{-4})^2} \right]$$
$$= \exp(-2.375)$$
$$= 0.093$$

第五节　除尘器的选择与发展

一、除尘器的合理选择

选择除尘器时必须全面考虑有关因素，如除尘效率、压力损失、一次投资、维修管理等，其中最主要的是除尘效率。以下问题要特别引起注意：

（1）选用的除尘器必须满足排放标准规定的排放要求。对于运行状况不稳定的系统，要注意烟气处理量变化对除尘效率和压力损失的影响。如旋风除尘器除尘效率和压力损失，随处理烟气量增加而增加。但大多数除尘器（如电除尘器）的效率却随处理烟气量的增加而下降。

（2）粉尘颗粒的物理性质对除尘器性能具有较大影响。例如，黏性大的粉尘容易黏结在除尘器表面，不宜采用干法除尘；电阻率过大或过小的粉尘，不宜采用电除尘；纤维性或憎水性粉尘不宜采用湿法除尘。

不同的除尘器对不同粒径颗粒的除尘效率是完全不同的，选择除尘器时必须首先了解欲捕集粉尘的粒径分布，再根据除尘器除尘分级效率和除尘要求选择适当的除尘器。表6－11列出了典型粉尘对不同除尘器进行试验后得出的分级效率，可供参考。试验用的粉尘是二氧化硅尘，密度 $\rho_p = 2.7\ \text{g/cm}^3$。

表6－11　除尘器的分级效率

除尘器名称	总效率/%	不同粒径（μm）所对应的分级效率/%				
		0～5	5～10	10～20	10～44	>44
带挡板的沉降室	58.6	7.5	22	43	80	90
普通的旋风除尘器	65.3	12	33	57	82	91
长锥体旋风除尘器	84.2	40	79	92	99.5	100

续表

除尘器名称	总效率/%	不同粒径(μm)所对应的分级效率/%				
		0～5	5～10	10～20	10～44	>44
喷雾塔洗涤器	94.5	72	96	98	100	100
电除尘器	97.0	90	94.5	97	99.5	100
文丘里洗涤器(Δp =7.5 kPa)	99.5	99	99.5	100	100	100
袋式除尘器	99.7	99.5	100	100	100	100

图 6－50 表示出不同类型除尘器可以捕集粉尘的大致粒径区间，供选择除尘器时参考。

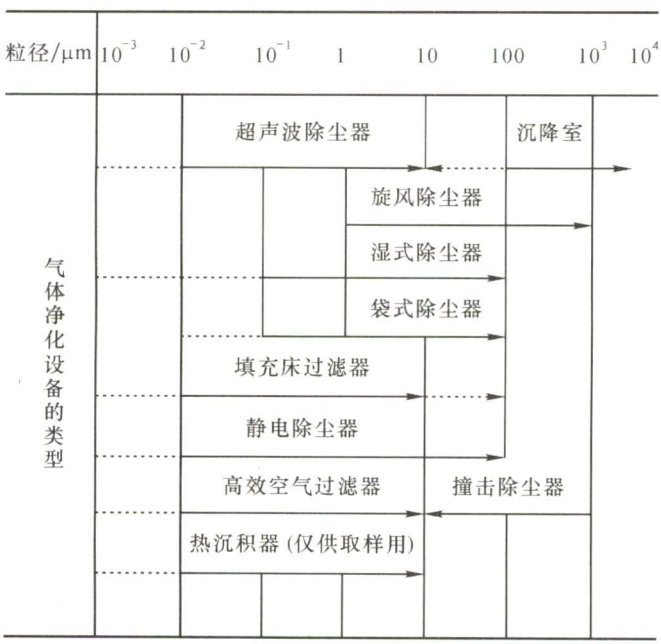


图 6－50　不同类型气体净化设备可能捕集粉尘的大致粒径区间

注：……表示可沿用的范围。

(3) 气体的含尘浓度较高时，在静电除尘器或袋式除尘器前应设置低阻力的预净化设备，去除较大尘粒，以使设备更好地发挥作用。例如，降低除尘器入口的含尘浓度，可以提高袋式除尘器过滤速度，可以防止电除尘器产生电晕闭塞。对湿式除尘器则可减少泥浆处理量，节省投资及减少运转和维修工作量。一般来说，为减少喉管磨损及防止喷嘴堵塞，对文丘里洗涤器、喷雾塔洗涤器等湿式除尘器，希望含尘浓度在 10 g/m^3 以下，袋式除尘器的理想含尘浓度为

0.2～10 g/m³，电除尘器希望含尘浓度在30 g/m³以下。

（4）烟气温度和其他性质也是选择除尘设备时必须考虑的因素。对于高温、高湿气体不宜采用袋式除尘器。如果烟气中同时含有SO_2、NO等气态污染物，可以考虑采用湿式除尘器，但是必须注意腐蚀问题。

（5）选择除尘器时，必须同时考虑收集粉尘的处理问题。有些工厂工艺本身设有泥浆废水处理系统，或采用水力输灰方式，在这种情况下可以考虑采用湿法除尘，把除尘系统的泥浆和废水纳入工艺系统。

（6）选择除尘器时还必须考虑设备的位置、可利用的空间、环境条件等因素，设备的一次投资（设备、安装和工程等）以及操作和维修费用等经济因素也必须考虑。设备公司和制造厂家可以提供有关这方面的情况。表6-12给出了常见除尘设备投资费用和运行费用的比较。需要指出的是：任何除尘系统的一次投资只是总费用的一部分，所以，仅以一次投资作为选择系统的准则是不全面的，还须考虑其他费用，包括安装费、动力消耗、装置杂项开支以及维修费等。以袋式除尘器为例，一次投资和年运行费用包括的细目及所占比例由表6-13给出。

表6-12　常见除尘设备的投资费用和运行费用

设备	投资费用	运行费用
高效旋风除尘器	100	100
袋式除尘器	250	250
电除尘器	450	150
塔式洗涤器	270	260
文丘里洗涤器	220	500

表6-13　袋式除尘器的一次投资及年运行费用

一次投资		年运行费用	
细目	所占比例/%	细目	所占比例/%
除尘器本体	30～70	劳务	20～40
烟道及烟囱	10～30	动力	10～20
基础及安装	5～10	滤布及部件更换	10～30
风机及电动机	10～20	装置杂项开支	25～35
规划及设计	1～10		

表 6－14 是常用除尘器的综合性能表，可供设计选用除尘器时参考。

表 6－14　常用除尘器的综合性能表

除尘器名称	适用的粒径范围/μm	效率/%	阻力①/Pa	设备费	运行费
重力沉降室	>50	<50	50～130	少	少
惯性除尘器	20～50	50～70	300～800	少	少
旋风除尘器	5～30	60～70	800～1 500	少	中
冲击水浴除尘器	1～10	80～95	600～1 200	少	中下
卧式旋风水膜除尘器	>5	95～98	800～1 200	中	中
冲击式除尘器	>5	95	1 000～1 600	中	中上
文丘里洗涤器	0.5～1	90～98	4 000～10 000	少	多
电除尘器	0.5～1	90～98	50～130	多	中上
袋式除尘器	0.5～1	95～99	1 000～1 500	中上	多

① 此处阻力以压力损失表示。

二、除尘设备的发展

国内外除尘设备的发展，着重在以下几个方面：

1. 除尘设备趋向高效率

由于对烟尘排放浓度要求愈来愈严格，趋于发展高效率的除尘器。在工业大气污染控制中，电除尘器与袋式除尘器占了压倒性优势。在日本除尘设备销售额中，电除尘器及袋式除尘器所占比例分别为 45.5% 及 44%，而湿式除尘器仅为 5.5%，旋风式除尘器为 2.1%。我国新增发电设备中，主要以 300 MW 以上大容量机组为主，为使大容量机组的风机不磨损，保证安全经济发电，要求经除尘器后的烟气含尘浓度应控制在较低水平。20 世纪 90 年代以后，我国新建火电机组和许多老的改造机组大量配备电除尘器，到 20 世纪末，电除尘器几乎一统火电天下，设计除尘效率也由 98% ～99% 提高到 99.2% ～99.7%。不少国家的排放标准规定，燃煤烟气排放到大气环境中的浓度不得高于 50 mg/m^3。目前，只有电除尘器和袋式除尘器才能够达到如此高的除尘效率。

2. 发展处理大烟气量的除尘设备

当前，工艺设备朝大型化发展，相应需处理的烟气量也大大增加。如 500 t 平炉的烟气量达 50×10^4 m^3/h 之多，600 MW 发电机组锅炉烟气量达 2.3×10^6 m^3/h，没有大型除尘设备是不能满足要求的。国外电除尘器已经发展到

500～600 m^2，大型袋式除尘器的处理烟气量每小时可达几十万到百余万立方米，上万条滤袋集中在一起形成“袋房”。扁袋占用空间少，正得到迅速发展。

3. 着重研究提高现有高效除尘器的性能

国内外在电除尘器的供电方式、各部件的结构、振打清灰、解决高电阻率粉尘的捕集等方面做了大量工作，从而使电除尘器运行可靠，效率稳定。对于袋式除尘器着重于改进滤料及其清灰方式，使其适宜于高温、大烟气量的需要，扩大应用范围。湿式除尘器除了继续研究高效文丘里洗涤器外，主要研究低压力降、低能耗设备以及污泥回收利用设备。

4. 发展新型除尘设备

宽间距或脉冲高压电除尘器、环形喷吹袋式除尘器、顺气流喷吹袋式除尘器等，都是近二十年来发展起来的新型除尘设备。多种除尘机理共同作用的新型除尘设备也进展迅速，如带电水滴湿式洗涤器、带电袋式除尘器等。此外，还有利用高压水喷射、高压蒸汽喷射的除尘设备。但燃煤电厂的煤越磨越细，煤的含硫量越来越低，排放标准越来越严格，开发高效、低耗的新型除尘器势在必行。

5. 重视除尘机理及理论方面的研究

工业发达国家大都建立一些能对多种运行参数进行大范围调整的试验台，研究现有各种除尘设备的基本规律、计算方法，作为设计和改进设备的依据；同时探索一些新的除尘机理，试图应用到除尘设备中去。电子计算机技术也逐步渗入除尘技术领域，使除尘设备的研究和应用提高到一个新的水平。

习　题

6－1　在 298 K 的空气中，NaOH 飞沫用重力沉降室收集。其尺寸为宽 914 cm，高 457 cm，长 1 219 cm。空气的体积流速为 1.2 m^3/s。计算能被 100% 捕集的最小雾滴的直径。假设雾滴的相对密度为 1.21。

6－2　一直径为 1.09 μm 的单分散相气溶胶通过一重力沉降室，宽 20 cm，长 50 cm，共 18 层，层间距 0.124 cm，气体流量是 8.61 L/min，并观测到其操作效率为 64.9%。问需要设置多少层可能得到 80% 的操作效率？

6－3　有一沉降室长 7.0 m，高 12 m，气速 30 cm/s，空气温度 300 K，尘粒密度 2.5 g/m^3，空气黏度 0.067 kg/(m·h)，求该沉降室能 100% 捕集的最小粒径。

6－4　气溶胶含有粒径为 0.63 μm 和 0.83 μm 的粒子(质量分数相等)，以 3.61 L/min 的流量通过多层沉降室。给出下列数据，运用斯托克斯公式和坎宁汉修正系数计算沉降效率。$L=50$ cm，$\rho=1.05$ g/m^3，$b=20$ cm，$h=0.129$ cm，$\mu=0.000\ 182$ g/(cm·s)，$n=19$ 层。

6－5　试确定旋风除尘器的分割粒径和总效率。给定粉尘的粒径如下：

平均粒径范围/μm	0～1	1～5	5～10	10～20	20～30	30～40	40～50	50～60	>60
质量分数/%	3	20	15	20	16	10	6	3	7

已知气体黏度为 2×10^{-5} Pa·s，颗粒相对密度2.9，旋风除尘器气体入口速度15 m/s，气体在旋风除尘器内的有效旋转圈数为5次；旋风除尘器直径3 m，入口宽度76 cm。

6－6　某旋风除尘器处理含有4.58 g/m^{3}灰尘的气流（$\mu=2.5\times10^{-5}$ Pa·s），其除尘总效率为90%。粉尘分析试验得到下列结果：

粒径范围/μm	捕集粉尘的质量分数/%	逸出粉尘的质量分数/%
0～5	0.5	76.0
5～10	1.4	12.9
10～15	1.9	4.5
15～20	2.1	2.1
20～25	2.1	1.5
25～30	2.0	0.7
30～35	2.0	0.5
35～40	2.0	0.4
40～45	2.0	0.3
>45	84.0	1.1

（1）作出分级效率曲线；

（2）确定分割粒径。

6－7　某旋风除尘器的局部阻力系数为9.9，进口速度15 m/s，试计算标准状况下的压力损失。

6－8　欲设计一用于取样的旋风分离器，希望在入口气速为20 m/s时，其空气动力学分割直径为1 μm。

（1）估算该旋风分离器的筒体外径。

（2）估算通过该旋风分离器的气体流量。

6－9　含尘气流用旋风除尘器净化，含尘粒子的粒径分布可用对数正态分布函数表示，且 $D_m=20$ μm，$\sigma=1.25$。在实际操作条件下，该旋风除尘器的分割直径为5 μm，试基于颗粒质量浓度计算该除尘器的总除尘效率。

6－10　在气体压力为101 325 Pa，温度为293 K下运行的管式电除尘器，圆筒形集尘管直径为0.3 m，$L=2.0$ m，气体流量0.075 m^3/h。若集尘板附近的

平均电场强度 $E=100$ kV/m，粒径为 1.0 μm 的粉尘荷电量 $q=0.3\times10^{-15}$ C，计算该粉尘的驱进速度 ω 和电除尘器效率。

6－11　利用一高压电除尘器捕集烟气中的粉尘，已知该电除尘器由四块集尘板组成，板高和板长均为 366 cm，板间距 24.4 cm，烟气体积流量为 2 m^3/s；操作压力为 101 325 Pa，设粉尘粒子的驱进速度为 12.2 cm/s。试确定：

（1）当烟气流速均匀分布时的除尘效率。

（2）当供入某一通道的烟气为烟气总量的 50%，而其他两个各供入 25% 时的除尘效率（参考图 6－27）。

6－12　板间距为 25 cm 的板式电除尘器的分割直径为 0.9 μm，使用者希望总效率不小于 98%，有关法规规定排气中含尘量不得超过 0.5 g/m^3。假定电除尘器入口处粉尘浓度为 30 g/m^3，且粒径分布如下：

质量分数/%	0～20	20～40	40～60	60～80	80～100
平均粒径/μm	3.5	8.0	13.0	19.0	45.0

并假定德意希分级效率方程的形式为 $\eta=1-e^{-kdp}$，其中 η 为捕集效率；k 为经验常数；d_p 为颗粒直径。试确定：

（1）该除尘器效率是否等于或大于 98%。

（2）出口处烟气中尘浓度是否满足环境保护的相关规定。

（3）是否满足使用者需要。

6－13　某板式电除尘器的平均电场强度 3.4 kV/cm，烟气温度为 423 K，电场中离子浓度为 10^8 个/m^3，离子质量 5×10^{-26} kg，粉尘在电场中的停留时间为 5 s。试计算：

（1）粒径为 5 μm 的粉尘的饱和电荷值。

（2）粒径为 0.2 μm 的粉尘的荷电量；

（3）计算上述两种粒径粉尘的驱进速度。

假定：（1）烟气性质近似于空气。

（2）粉尘的相对介电常数为 1.5。

6－14　图 6－51 汇总了燃煤电厂用电除尘器的捕集性能。对于煤的含硫量为 1%、除尘效率为 99.5% 的情况，试计算有效驱进速度 ω_e。

6－15　电除尘器的集尘效率为 95%，某工程师推荐使用一种添加剂以降低集尘板上粉尘层的电阻率，预期可使电除尘器的有效驱进速度提高一倍。若工程师的推荐成立，试求使用该添加剂后电除尘器的集尘效率。

6－16　烟气中含有三种粒径的粒子：10 μm、7 μm 和 3 μm，每种粒径粒子的质量浓度均占总浓度的 1/3。假定粒子在电除尘器内的驱进速度正比于粒径，

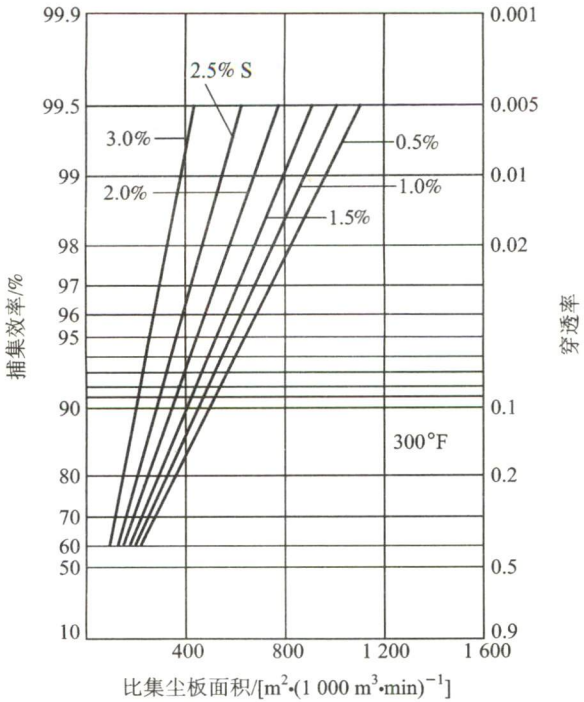


图 6-51　电除尘器捕集效率与比集尘板面积的关系

电除尘器的总除尘效率为 95%，试求这三种粒径粒子的分级除尘效率。

6-17　对于粉尘颗粒在液滴上的捕集，一个近似的表达式为：

$$\eta = \exp[-(0.018M^{0.5+R}/R - 0.6R^2)]$$

式中：M——碰撞数的平方根；

$R = d_p/d_D$。

对于密度为 2 g/cm³ 的粉尘，相对于液滴运动的初速度为 30 m/s，流体温度为 297 K，试计算粒径为：① 10 μm；② 50 μm 的粉尘在直径为 50 μm、100 μm、500 μm 的液滴上的捕集效率。

6-18　一文丘里洗涤器用来净化含尘气体。操作条件如下：液气比 = 1.36 L/m³，喉管气速 83 m/s，粉尘密度 0.7 g/cm³，取校正系数 0.2，忽略 C，计算除尘器效率。烟气中粉尘的粒度分布如下：

粒径/μm	质量分数/%
<0.1	0.01
0.1~0.5	0.21
0.5~1.0	0.78

续表

粒径/μm	质量分数/%
1.0～5.0	13.0
5.0～10.0	16.0
10.0～15.0	12.0
15.0～20.0	8.0
>20.0	50.0

6－19　水以液气比12 L/m^{3}进入文丘里洗涤器，喉管气速116 m/s，气体黏度1.845×10^{-5} Pa·s，颗粒密度1.789 g/cm^3，平均粒径1.2 μm，f取0.22。求文丘里洗涤器的压力损失和穿透率。

6－20　设计一带有旋风除尘器的文丘里洗涤器，用来处理锅炉在101 325 Pa和510.8 K的条件下排出的气流，其流量为71 m^3/s，要求压力降为152.4 cmH_2O以达到要求的处理效率。估算洗涤器的尺寸。

6－21　直径为2 mm的雨滴以其终末沉降速度穿过300 m厚的大气近地层，大气中含有粒径为3 μm的球形颗粒，颗粒的质量浓度为80 μg/m^3。

(1) 每个雨滴下降过程中可以捕集多少颗粒？

(2) 由于捕集这些颗粒，雨滴的质量增加了百分之几？

6－22　以2.5 mm/h的速率发生了大面积降雨，雨滴的平均直径为2 mm，其捕集空气中悬浮颗粒物的效率为0.1，若净化空气中90%的悬浮颗粒物，这场雨至少要持续多长时间？

6－23　安装一滤袋室处理被污染的气体，试估算某些布袋破裂时粉尘的出口浓度。已知：系统的操作条件：101 325 Pa，288 K，进口处浓度9.15 g/m^3，布袋破裂前的出口浓度0.045 8 g/m^3，被污染气体的体积流量14 158 m^3/h，布袋室数为6，每室中的布袋数100，布袋直径15 cm，系统的压力降1 500 Pa，破裂的布袋数为2。

6－24　某袋式除尘器在恒定的气流速度下运行30 min。此期间处理烟气70.8 m^3，系统的最初和最终的压力降分别为40 Pa和400 Pa，假如在最终压力下过滤器再操作1 h，计算另外的气体处理量。

6－25　利用清洁滤袋进行一次实验，以测定粉尘的渗透率，气流通过清洁滤袋的压力损失为250 Pa。300 K的气体以1.8 m/min的流速通过滤袋，滤饼密度为1.2 g/cm^3，总压力损失与沉积粉尘质量的关系如下。试确定粉尘的渗透率，假定滤袋面积为100.0 cm^2。

Δp/Pa	612	666	774	900	990	1 062	1 152
m/kg	0.002	0.004	0.010	0.02	0.028	0.034	0.042

6－26　用脉冲喷吹袋式除尘器净化常温气体，涤纶绒布过滤风速为3.0 m/min。试估计除尘器压力损失，$f = 4.8 \times 10^{-7}\ \mathrm{m^{-1}}$，$m = 0.1\ \mathrm{g/m^2}$，$a = 1.5 \times 10^5\ \mathrm{m/kg}$。

6－27　除尘器系统的处理烟气量为 10 000 $\mathrm{m^3/h}$，初始含尘浓度为 6 $\mathrm{g/m^3}$，拟采用逆气流反吹清灰袋式除尘器，选用涤纶绒布滤料，要求进入除尘器的气体温度不超过 393 K，除尘器压力损失不超过 1 200 Pa，烟气性质近似于空气。试确定：

（1）过滤速度。

（2）粉尘负荷。

（3）除尘器的压力损失。

（4）最大清灰周期。

（5）滤袋面积。

（6）滤袋的尺寸（直径和长度）和滤袋条数。

6－28　据报道，美国原子能委员会曾运用 2 m 深的沙滤床捕集细粒子，卡尔弗特建议用下式估算细粒子的穿透率。

$$P = \exp\left(-\frac{7zv_s D_{pa}^2}{9D_c^2 \mu_G \varepsilon}\right)$$

式中：z——在气流方向上床的长度；

v_s——气体的表面流速；

D_{pa}——细粒子的空气动力学直径；

ε——沙滤床的孔隙率；

D_c——沙滤床中沙粒的直径；

μ_G——气体的黏度。

（1）若 $D_{pa} = 0.5\ \mu\mathrm{m}$，$D_c = 1.0\ \mathrm{mm}$，$v_s = 6\ \mathrm{cm/s}$，$\varepsilon = 0.3$，试估算沙滤床的捕集效率。

（2）欲获得 99.9% 以上的捕集效率，床的厚度至少应为多少？

（3）推导该效率方程式。

6－29　图 6－52 表明滤料的粉尘负荷和表面过滤气速对出口浓度的影响。当粉尘负荷为 140 $\mathrm{g/m^2}$ 时：

（1）对于图中显示的四种过滤气速，分别求过滤效率。

（2）假设滤饼的孔隙率为 0.3，颗粒的真密度为 2.0 $\mathrm{g/cm^3}$，试求滤饼的厚度。

（3）当烟气中含尘初始浓度为 0.8 g/m³ 时，对于图中最底部的曲线，至少应操作多长时间才能达到上述过滤效率？

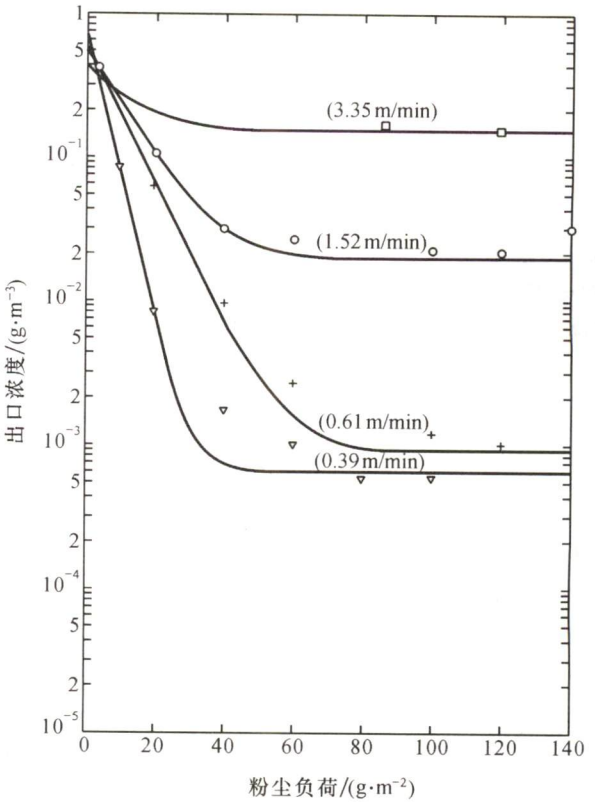


图 6－52　滤料粉尘负荷及表面过滤气速对出口浓度的影响

（所有实验的入口浓度均为 0.8 g/m³）

第七章
气态污染物控制技术基础

从废气中去除气态污染物，控制气态污染物向大气的排放，常常涉及气体吸收、气体吸附、气体催化转化等单元操作。因此，本章对气体吸收、气体吸附、气体催化转化的基本原理和工艺设备作一概要介绍，为后面学习有关气态污染物控制技术打下基础。

第一节　吸收法净化气态污染物

气体吸收是用液体洗涤含污染物的气体，而从废气中把一种或者多种污染物除去，是气态污染物控制中一种重要的单元操作。在吸收操作中，被吸收的气体，即可溶组分，称为吸收质或溶质，其余不被吸收的气体称为惰性气体；所用的液体称为吸收剂或溶剂；吸收质溶解于吸收剂所得的溶液称为吸收液或溶液。气体吸收实际上就是吸收质分子从气相向液相的相际间质量传递过程。

一、吸收原理

1. 吸收机理

对于吸收机理的解释以双膜理论模型应用较广。双膜理论模型如图 7－1 所示。图中，p 表示组分 A 在气相主体中的分压，p_i 表示在相界面上的分压，c 及 c_i 则分别表示组分 A 在液相主体及界面上的浓度。

双膜理论模型的基本要点为：

（1）当气液两相接触时，两相之间有一个相界面，在相界面两侧分别存在着呈层流流动的气膜和液膜。溶质必须以分子扩散方式从气流主体连续通过这两个膜层而进入液相主体。

（2）在相界面上，气液两相的浓度总是互相平衡，即界面上不存在吸收阻力。

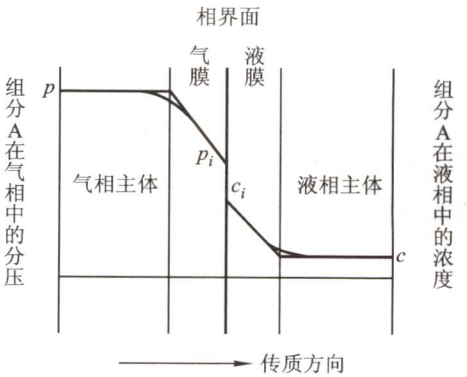


图 7－1　双膜理论模型

（3）在膜层以外的气相和液相主体内，由于流体的充分湍动，溶质的浓度基本上是均匀的，即认为主体内没有浓度梯度存在，也就是说，浓度梯度全部集中在两层膜内。

双膜理论根据上述假定，把吸收过程简化为通过气液两层层流膜的分子扩散，通过此两层膜的分子扩散阻力就是吸收过程的总阻力。

2．吸收速率方程

吸收质在单位时间内通过单位面积界面而被吸收剂吸收的量称为吸收速率。它可以反映吸收的快慢程度。根据双膜理论，在稳态吸收操作中，从气相主体传递到界面吸收质的通量等于从界面传递到液相主体吸收质的通量，在界面上无吸收质积累和亏损。

表述吸收速率及其影响因素的数学表达式，即为吸收传质速率方程，其一般表达式为：吸收速率＝吸收推动力×吸收系数，或者吸收速率＝吸收推动力/吸收阻力。吸收系数和吸收阻力互为倒数。吸收推动力表示方法有多种，因而吸收速率方程也有多种表示方法。

（1）气相分传质速率方程：设 y 和 y_i 分别为气相主体和相界面上吸收质的摩尔分数，则气相分传质速率方程式可写为：

$$N_A = k_y (y - y_i) \tag{7-1}$$

式中：N_A——吸收速率，kmol/(m^2 · s)；

y、y_i——被吸收组分在气相主体和相界面上的摩尔分数；

k_y——以$(y - y_i)$为气相传质推动力的气相分吸收系数，kmol/(m^2 · s)。

如果以$(p - p_i)$为气相传质推动力，则式(7－1)可写为：

$$N_A = k_G (p - p_i) \tag{7-2}$$

式中：N_A——吸收速率，kmol/(m^2 · s)；

p、p_i——被吸收组分在气相主体和相界面上的分压，Pa；

k_G——以$(p-p_i)$为气相传质推动力的气相分吸收系数,kmol/(m^2 · s · Pa)。

(2) 液相分传质速率方程:以(x_i-x)或(c_i-c)为液相传质推动力,则液相分传质速率方程式为:

$$N_A = k_x(x_i - x) \tag{7-3}$$

$$N_A = k_L(c_i - c) \tag{7-4}$$

式中:x、x_i——被吸收组分在液相主体和相界面上的摩尔分数;

c、c_i——被吸收组分在液相主体和相界面上的物质的量浓度,kmol/m^3;

k_x——以(x_i-x)为液相传质推动力的液相分吸收系数,kmol/(m^2 · s);

k_L——以(c_i-c)为液相传质推动力的液相分吸收系数,kmol/[m^2 · s · (kmol · m^{-3})],简化为 m/s。

(3) 总传质速率方程:以一个相的虚拟浓度与另一相中该组分平衡浓度的浓度差为总传质过程的推动力,则分别得到稳定吸收过程的气相和液相总传质速率方程式。

气相总传质速率方程式:

$$N_A = K_y(y - y^*) \tag{7-5}$$

$$N_A = K_G(p - p^*) \tag{7-6}$$

式中:K_y——以$(y-y^*)$为推动力的气相总吸收系数,kmol/(m^2 · s);

K_G——以$(p-p^*)$为推动力的气相总吸收系数,kmol/(m^2 · s · Pa);

y^*——与液相中吸收质浓度成平衡的气相虚拟浓度;

p^*——与液相主体中吸收质浓度成平衡的气相虚拟分压,Pa。

液相总传质速率方程式:

$$N_A = K_x(x^* - x) \tag{7-7}$$

$$N_A = K_L(c^* - c) \tag{7-8}$$

式中:K_x——以(x^*-x)为推动力的液相总吸收系数,kmol/(m^2 · s);

K_L——以(c^*-c)为推动力的液相总吸收系数,m/s;

x^*——与气相中组分浓度相平衡的液相虚拟浓度;

c^*——与气相中组分分压成相平衡的液相中被吸收组分的物质的量浓度,kmol/m^3。

3. 气液平衡

当混合气体与液相吸收剂接触时,部分吸收质向吸收剂进行质量传递(即吸收过程),同时也发生液相中吸收质组分向气相逸出的质量传递过程(即解吸过程)。在一定的温度和压力下,吸收过程的传质速率等于解吸过程的传质速率时,气液两相就达到了动态平衡,简称相平衡或平衡。平衡时气相中的组分分压称为平衡分压,液相吸收剂(溶剂)所溶解组分的浓度称为平衡溶解度,简称

溶解度。

（1）气体在液体中的溶解度：气体的溶解度是每 100 kg 水中溶解气体的质量（kg）。它与气体和溶剂的性质有关，并受温度和压力的影响。由于组分的溶解度与该组分在气相中的分压成正比，故溶解度也可用组分在气相中的分压表示。图 7－2 和表 7－1 分别给出 SO_2、NH_3 和 HCl 在不同温度下，溶解于水中的平衡溶解度。由图 7－2可知，采用溶解力强、选择性好的溶剂，提高总压和降低温度，都会有利于增大被溶解气体组分的溶解度。

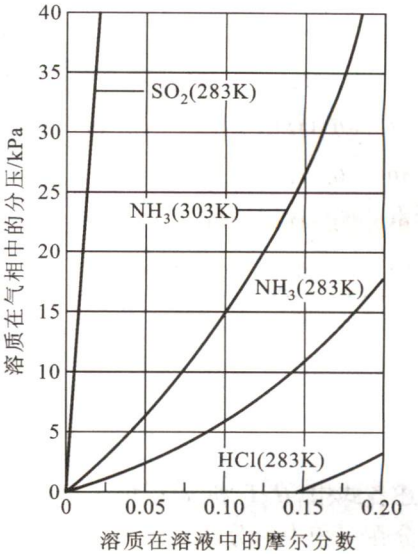


图 7－2　常见气体在水中的平衡溶解度

（2）亨利定律：物理吸收时，常用亨利定律来描述气液相间的相平衡关系。当总压不高（一般约小于 5×10^5 Pa）时，在一定温度下，稀溶液中溶质的溶解度与气相中溶质的平衡分压成正比，即：

表 7－1　SO_2 气体在水中的溶解度与温度[①]和压力的关系

溶解度	摩尔分数 $x/10^{-3}$	p/kPa							
		273	280	283	288	293	303	313	323
20	53.3	86.105	87.624	—	—	—	—	—	—
15	40.5	63.211	84.889	96.742	—	—	—	—	—
10	27.4	41.027	55.614	63.211	75.570	92.993	—	—	—
7.5	20.7	30.390	40.925	46.497	55.816	68.884	91.677	—	—
5.0	13.9	19.754	26.439	30.086	35.962	44.775	60.274	88.638	—
2.5	6.98	9.198	12.257	13.979	16.917	21.476	28.769	42.951	61.084
1.5	4.20	5.065	6.797	7.861	9.461	12.257	16.715	24.819	35.455
1.0	2.80	3.110	4.133	4.933	5.865	7.861	10.535	16.107	22.894
0.7	1.96	2.026	2.745	3.150	3.728	5.197	6.929	11.650	15.499
0.5	1.40	1.317	1.803	2.077	2.573	3.464	4.802	7.598	10.940
0.3	0.843	0.680	0.920	1.054	1.337	1.884	2.624	—	—

续表

溶解度	摩尔分数 $x/10^{-3}$	p/kPa							
		273	280	283	288	293	303	313	323
0.2	0.562	0.373	0.493	0.613	0.760	1.135	1.570	—	4.133
0.15	0.422	0.253	0.346	0.413	0.507	0.773	1.084	1.722	2.654
0.10	0.281	0.160	0.200	0.233	0.294	0.426	0.626	1.000	1.601
0.05	0.141	0.080	0.093	0.100	0.106	0.160	0.227	0.373	0.626
0.02	0.056 2	0.033 3	0.040 0	0.040 0	0.040 0	0.066 7	0.079 9	0.106 4	0.173 2

① 系统的温度(K)。

$$c = H \times p^* \tag{7-9}$$

$$x = p^*/E \tag{7-10}$$

$$y^* = m \times x \tag{7-11}$$

上述各式中,H、E 和 m 都称为亨利系数。当溶质的平衡浓度 c 以 mol/m^3、溶质组分在气相中的分压 p 以 Pa 为单位时,亨利系数的单位为 $mol/(m^3 \cdot Pa)$;当溶质组分在液相中的溶解浓度以摩尔分数 x 表示、平衡分压 p^* 以 Pa 为单位时,则亨利系数 E 的单位与分压单位相一致;m 又称为相平衡常数。

表 7-2 给出了部分气体水溶液的亨利系数。

4. 吸收系数

(1) 吸收系数之间的关系:由于吸收推动力表示方法不同,吸收速率方程式呈现了多种不同的形式,对应地出现了多种形式的吸收系数,应用时,应注意吸收系数和传质推动力相对应。

当气相浓度以分压表示,液相浓度以摩尔分数表示,且气液平衡关系服从亨利定律时,吸收速率方程式与气液界面平衡关系式 $y_i = m \times x_i$ 进行联立,即可得到气相总吸收系数与气、液相传质分系数的关系式,即:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \tag{7-12}$$

式中:m——相平衡常数的平均值,可按下式计算:

$$m = \frac{m_i x_i - m^* x}{x_i - x} = \frac{y_i - y^*}{x_i - x} \tag{7-13}$$

式中:m^*——与液相中吸收质浓度 x 成平衡的相平衡常数。

同理,也可得到液相总吸收系数与气、液相传质分系数的关系式,即:

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x} \tag{7-14}$$

此时,相平衡常数的平衡值,可由下式求得:

表 7-2 部分气体水溶液的亨利系数

气体	温度/℃															
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
	$E\times10^{-6}$/kPa															
H_2	5.87	6.16	6.44	6.70	6.92	7.16	7.39	7.52	7.61	7.70	7.75	7.75	7.71	7.65	7.61	7.55
N_2	5.35	6.05	6.77	7.48	8.15	8.76	9.36	9.98	10.5	11.0	11.4	12.2	12.7	12.8	12.8	12.8
空气	4.38	4.94	5.56	6.15	6.73	7.30	7.81	8.34	8.82	9.23	9.59	10.2	10.6	10.8	10.9	10.8
CO	3.57	4.01	4.48	4.95	5.43	5.88	6.28	6.68	7.05	7.39	7.71	8.32	8.57	8.57	8.57	8.57
O_2	2.58	2.95	3.31	3.69	4.06	4.44	4.81	5.14	5.42	5.70	5.96	6.37	6.75	6.96	7.08	7.10
CH_4	2.27	2.62	3.01	3.41	3.81	4.18	4.55	4.92	5.27	5.58	5.85	6.34	6.72	6.91	7.01	7.10
NO	1.71	1.96	2.21	2.45	2.67	2.91	3.14	3.35	3.57	3.77	3.95	4.24	4.44	4.54	4.58	4.60
C_2H_6	1.28	1.57	1.92	2.90	2.66	3.06	3.47	3.88	4.29	4.69	5.07	5.72	6.31	6.70	6.96	7.01
	$E\times10^{-5}$/kPa															
C_2H_4	5.59	6.62	7.78	9.07	10.3	11.6	12.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N_2O	—	1.19	1.43	1.68	2.01	2.28	2.62	3.06	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	0.738	0.888	1.05	1.24	1.44	1.66	1.88	2.12	2.36	2.60	2.87	3.46	—	—	—	—
C_2H_2	0.73	0.85	0.97	1.09	1.23	1.35	1.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl_2	0.272	0.334	0.399	0.461	0.537	0.604	0.669	0.74	0.80	0.88	0.90	0.97	0.99	0.97	0.96	—
H_2S	0.272	0.319	0.372	0.418	0.489	0.552	0.617	0.686	0.755	0.825	0.689	1.04	1.21	1.37	1.46	1.50
	$E\times10^{-4}$/kPa															
SO_2	0.167	0.203	0.245	0.294	0.355	0.413	0.485	0.567	0.661	0.763	0.871	1.11	1.39	1.70	2.01	—

$$m=\frac{y-y_i}{\frac{y}{m_0}-\frac{y_i}{m_i}}=\frac{y-y_i}{x^*-x_i} \tag{7-15}$$

式中：m_0——虚拟浓度 x^* 时的相平衡常数值。

各种形式的传质速率方程及吸收系数间的换算关系见表 7-3。

表 7-3　传质速率方程和吸收系数

亨利定律式	$y=m\times x$	$p=c/H$	
气相分传质速率方程	$N_A=k_y(y-y_i)$	$N_A=k_G(p-p_i)$	$k_y=p_Tk_G$ ①
液相分传质速率方程	$N_A=k_x(x_i-x)$	$N_A=k_L(c_i-c)$	$k_x=c_Tk_L$ ②
气相总传质速率方程	$N_A=K_y(y-y^*)$	$N_A=K_G(p-p^*)$	$K_y=p_TK_G$
液相总传质速率方程	$N_A=K_x(x^*-x)$	$N_A=K_L(c^*-c)$	$K_x=c_Tk_L$
总传质系数和分传质系数的关系	$\frac{1}{K_y}=\frac{1}{k_y}+\frac{m}{k_x}$ $\frac{1}{K_x}=\frac{1}{mk_y}+\frac{1}{k_x}$ $K_x=mK_y$	$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{1}{Hk_L}$ $\frac{1}{K_L}=\frac{H}{k_G}+\frac{1}{k_L}$ $K_L=K_G/H$	

① p_T——气相总压；

② c_T——液相总浓度。

（2）气膜控制和液膜控制：根据“双膜”理论，气体吸收传质过程的总阻力等于气相传质阻力和液相传质阻力之和。传质阻力为吸收系数的倒数，所以式（7-12）中 $1/k_y$ 为组分在气相主体中的传质阻力，m/k_x 为组分在液相主体流中的传质阻力，组分从气相传质到液相的总阻力即为两个阻力之和 $1/K_y$。同样对于式（7-14），$1/mk_y$ 为组分在气相主体中的传质阻力，而 $1/k_x$ 是组分在液相中的传质阻力，传质的总阻力为 $1/K_x$。在总阻力中每一相的阻力所占的分数，不仅取决于 k_x 和 k_y 值，而且还取决于相平衡常数 m。

对于易溶气体组分，溶质在吸收剂中的溶解度很大，m 值很小，组分在液相中的传质可以忽略，这时总吸收系数可近似地认为等于气相分吸收系数，即 $K_y\approx k_y$，这种情况下的传质速率为气膜传质过程所控制，如碱或氨溶液吸收 SO_2 的过程。

对于难溶气体组分，溶质在吸收剂中的溶解度很小，m 值很大，可以忽略组分在气体中的传质阻力。这时总吸收系数可近似地认为等于液相中的传质分系数，即 $K_x\approx k_x$。这种情况下的传质速率为液膜传质过程所控制，如碱液吸收 CO_2、水吸收 O_2 等过程。

对于中等溶解度的气体组分，即 m 值适中时，组分在气、液两相中所表现出的传质阻力都不可忽略，这时组分的传质速率受气、液膜传质过程所控制，如水吸收 SO_2、丙酮等过程。

(3) 吸收系数计算：传质过程的影响因素十分复杂，对于不同的物质、不同的设备及填料类型和尺寸，以及不同的流动状况与操作条件，吸收系数各不相同。设计吸收设备时，获取吸收系数的途径有：实验测定；选用适当的经验公式进行计算；选用适当的准数关联式进行计算。

实验测定是获得吸收系数的根本途径。但限于种种原因，实际上不可能对每一具体设计条件下的吸收系数都进行直接的实验测定。不少研究者针对某些典型的或有重要实际意义的系统和条件，取得比较充分的实测数据，在此基础上提出了特定物系在特定条件下的吸收系数经验公式。这种经验公式只在用于规定条件范围之内时才能得到可靠的计算结果。

① 用水吸收氨：用水吸收氨属于易溶气体的吸收，一般说来，此种吸收的主要阻力在气膜中，但液膜阻力仍占相当的比例，譬如 10% 或者更多一些。计算气膜吸收体积系数的经验式为：

$$k_G a = 6.07 \times 10^{-4} G^{0.9} W^{0.39} \tag{7-16}$$

式中：$k_G a$——气膜体积吸收系数，kmol/(m³ · h · kPa)；

G——气相空塔(质量)速度，kg/(m² · h)；

W——液相空塔(质量)速度，kg/(m² · h)。

式(7-16)的使用条件为：以水吸收氨；直径为 12.5 mm 的陶瓷环形填料。

② 常压下用水吸收 CO_2：这是难溶气体的吸收，吸收的阻力主要在液膜中。计算液膜体积吸收系数的经验公式为：

$$k_L a = 2.57 \times U^{0.96} \tag{7-17}$$

式中：$k_L a$——液膜体积吸收系数，kmol/(m³ · h · kmol/m³)，即 1/h；

U——喷淋密度，即单位时间内喷淋在单位塔截面积上的液相体积，m³/(m² · h)，即 m/h。

式(7-17)的适用条件为：常压下在填料塔中用水吸收 CO_2；直径为 10 ~ 32 mm 的陶瓷环；喷淋密度 U = 3 ~ 20 m³/(m² · h)；气体的空塔速度为 130 ~ 580 kg/(m² · h)；温度为 21 ~ 27℃。

③ 用水吸收 SO_2：这是具有中等溶解度的气体吸收，气膜阻力和液膜阻力各在总阻力中占有相当比例。计算体积吸收系数的经验公式如下：

$$k_G a = 9.81 \times 10^{-4} G^{0.7} W^{0.25} \tag{7-18}$$

$$k_L a = a \times W^{0.82} \tag{7-19}$$

式中：a——系数，是温度的函数，其值列于表 7-4。

表 7－4　式(7－19)中的 a 值

温度/℃	10	15	20	25	30
a	0.009 3	0.010 2	0.011 6	0.012 8	0.014 3

式(7－18)及式(7－19)的适用条件为:气体的空塔速度为 320～4 150 kg/(m^2 · h),液体的空塔速度为 4 400～58 500 kg/(m^2 · h);直径为 25 mm 的环形填料。

5. 界面浓度

显而易见,要通过式(7－1)～式(7－4)计算吸收速率,必须要知道气液两相界面上的浓度。气液界面上浓度难以用取样分析法测定,常用作图法和解析法计算。

(1) 作图法:对于稳定吸收过程,在气液两相界面上无物质积累或消耗,组分 A 通过气膜的吸收速率必与通过液膜的吸收速率相等,则:

$$N_A = k_y (y - y_i) = k_x (x_i - x) \tag{7-20}$$

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = -\frac{k_x}{k_y} \tag{7-21}$$

上式中 x、y 分别是吸收设备内某一截面上气相主体中组分 A 浓度和液相主体中浓度,是易测定的;若 k_x、k_y 已知,则上式在 x,y 坐标系中是一条通过点(x_i,y_i)而斜率为 $-k_x/k_y$ 的直线。由于气液界面上气液处于平衡状态,所以界面上液相浓度和气相浓度的坐标点(x_i,y_i)一定在气液平衡线上,即该直线与气液平衡线的交点坐标即为界面浓度,如图 7－3 所示。

(2) 解析法:稀溶液服从亨利定律,可用解析法计算界面浓度。因界面上 x_i 和 y_i 为平衡关系,所以:

$$y_i = m \times x_i \tag{7-22}$$

上式和式(7－21)联立求解,即可解得界面浓度 x_i 和 y_i,即:

$$x_i = \frac{k_y y + k_x x}{k_x + m k_y} \tag{7-23}$$

$$y_i = \frac{k_y y + k_x x}{k_x / m + k_y} \tag{7-24}$$

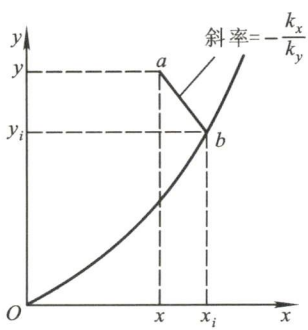


图 7－3　界面浓度的确定

二、物理吸收传质计算

1. 吸收操作线方程

在吸收操作中,一般多采用逆流连续操作。通过对逆流操作吸收塔进行物料衡算,可得出吸收操作线方程。

图 7－4 为一逆流操作吸收塔。自塔底引入的混合气体，在通过吸收塔的过程中可溶组分不断被吸收，气体的总量沿塔高不断变化。液体由塔顶淋洒，液体也因其中不断溶入可溶组分，其总量也随之改变。但塔内的惰性气体量和吸收剂量是不变的。

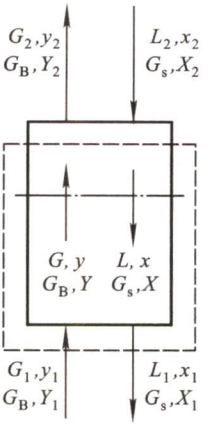


图 7－4　逆流吸收塔操作示意图

图中：G——单位时间通过塔内任一截面单位面积的混合气体流量，kmol/(m^2 · s)；

L——单位时间通过塔内任一截面单位面积的吸收液流量，kmol/(m^2 · s)；

y——任一截面上混合气体中吸收质的摩尔分数；

x——任一截面上吸收液中吸收质的摩尔分数；

G_B——单位时间通过塔内任一截面单位面积的惰性气体流量，kmol/(m^2 · s)；

L_s——单位时间通过塔内任一截面单位面积的吸收剂流量，kmol/(m^2 · s)；

Y——混合气体中吸收质与惰性气体的摩尔比；

X——吸收液中吸收质与吸收剂的摩尔比。

各符号加下标 1 代表塔底端，加下标 2 代表塔顶端。

对非挥发性吸收剂，在吸收操作中气相和液相的物料总平衡方程为：

$$G_1 - G_2 = L_1 - L_2 \tag{7-25}$$

吸收时气相传递到液相的组分量，即单位时间的吸收量 W_A 等于气相中组分减少量或液相中组分的增加量：

$$W_A = \frac{G_1(y_1 - y_2)}{1 - y_2} = \frac{G_2(y_1 - y_2)}{1 - y_1} \quad 或 \quad W_A = \frac{L_1(x_1 - x_2)}{1 - x_2} = \frac{L_2(x_1 - x_2)}{1 - x_1} \tag{7-26}$$

实际吸收设备中，伴随着传质过程，混合气体和吸收液的流量沿塔高而变化，应用不方便。在稳定连续操作条件下 G_B、L_s、Y、X 都是恒定的，因而用吸收质的摩尔分数表示气、液组成进行物料平衡计算较为方便。各参数间换算关系如下：

$$L_s = L(1-x)$$
$$G_B = G(1-y)$$
$$X = x/(1-x)$$
$$Y = y/(1-y)$$

塔底与任一截面之间(图 7-4 中虚线所圈出的范围)吸收质的物料衡算式为:

$$G_B Y_1 + L_s X = G_B Y + L_s X_1 \quad 或 \quad G_B(Y_1 - Y) = L_s(X_1 - X) \tag{7-27}$$

则:

$$Y = \frac{L_s}{G_B}X + \left(Y_1 - \frac{L_s}{G_B}X_1\right) \tag{7-28}$$

式(7-28)为吸收操作线方程。式中 Y_1 为进塔气体中吸收质摩尔分数,由吸收任务而定;X_1 为出塔吸收剂中吸收质摩尔分数。在稳定连续的操作条件下,G_B、L_s、Y_1、X_1 都是常数,式(7-28)在 $Y-X$ 图上为一直线,斜率为 L_s/G_B,如图 7-5 所示。式(7-28)中 X 和 Y 如果用 X_1 和 Y_1 代替,便为全塔的物料平衡式,表明该操作线也通过塔底 $B(X_1, Y_1)$ 点。利用式(7-28)和已查得的相平衡数据 y 和 x,相应算出各对应的 Y^* 和 X^*,绘于图 7-5 上,即得平衡线 OE。由于在吸收塔的任一截面上,气相中溶质浓度均大于与液相平衡的气相溶质浓度,故吸收操作线总是位于平衡线的上方。吸收操作线的两端点分别代表气液两相在塔底和塔顶的组成。吸收操作线斜率 L_s/G_B 为溶剂和惰性气体流量之比,通常称为液气比。操作线上任一点代表某一截面上液、气组成(X, Y),该点到平衡线的垂直距离及水平距离分别代表该截面上的吸收推动力($Y-Y^*$)和(X^*-X)。

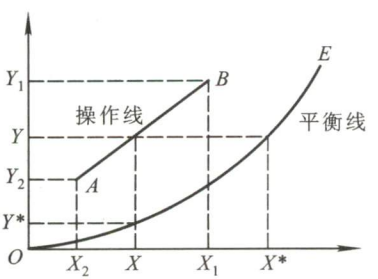


图 7-5　吸收操作线和推动力

若处理的气体浓度较低(摩尔分数小于 10%)时,所形成的溶液浓度也较低,则 $Y \approx y$,$X \approx x$;且通过塔内任一截面混合气体量近似等于惰性气体量,即 $G \approx G_B$,同理 $L \approx L_s$,把这些关系代入式(7-28)中,可得:

$$y = \frac{L}{G}x + \left(y_1 - \frac{L}{G}x_1\right) \tag{7-29}$$

式(7-29)表明对于低浓度气体的吸收,在 $x-y$ 坐标上给出的操作线基本上也呈直线,其斜率为 L/G。式(7-29)称为低浓度气体吸收操作线方程。

2. 吸收剂用量与液气比

在吸收塔的设计中,所处理的气体流量、进出塔气体溶质浓度均由设计任务而定,吸收剂的种类和入塔浓度 X_2 由设计者选定,而吸收剂用量 L_s 和出塔溶液

中吸收质浓度 X_1 需通过计算确定。

图 7－6 为计算吸收塔最小液气比的示意图，由 a 可见，若 A 点（X_2，Y_2）位置确定，从 A 点按斜率 L_s/G_B 引直线终止于纵坐标为 Y_1 的某点即为吸收操作线。当减少吸收剂流量 L_s 时，L_s/G_B 减少，即操作线斜率变小，出塔吸收液浓度 X_1 减小，如 AC、AB 及 AD 线所示，当塔底操作点 D 与平衡线相交时，出塔吸收液浓度 X_1 和进塔气相中吸收质浓度 Y_1 达平衡，这是理论上吸收液所能达到的最高浓度，以 X_1^* 表示，此操作线对应的液气比称为最小液气比，以 $\left(L_s/G_B\right)_{min}$ 表示，可由全塔的物料平衡计算求得：

$$\left(\frac{L_s}{G_B}\right)_{min}=\frac{Y_1-Y_2}{X_1^*-X_2} \tag{7-30}$$

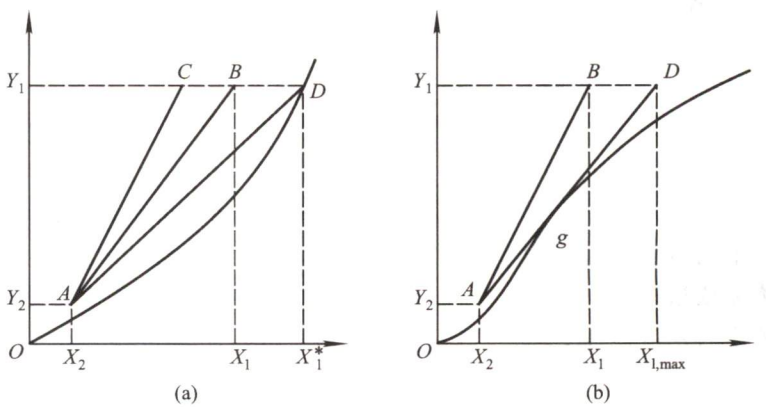


图 7－6　吸收塔的最小液气比

若为低浓度气体吸收，且溶液为稀溶液，其气液平衡关系服从亨利定律，代入下式可得到最小液气比：

$$\left(\frac{L_s}{G_B}\right)_{min}=\frac{y_1-y_2}{x_1^*-x_2}=\frac{y_1-y_2}{y_1/m-x_2} \tag{7-31}$$

如果平衡线上凸（如图 7－6b 所示），当液气比降低到操作线与平衡线相切（AD 线）时，在切点（g 点）处气液已达到平衡，此时的液气比即为最小液气比。理论上吸收液的最大浓度为该切线和 $Y=Y_1$ 水平线交点 D 的横坐标 $X_{1,max}$，此时最小液气比计算公式为：

$$\left(\frac{L_s}{G_B}\right)_{min}=\frac{Y_1-Y_2}{X_{1,max}-X_2} \tag{7-32}$$

实际生产中，若加大液气比，不但加大了吸收剂的消耗量，而且使输送吸收剂、提浓吸收液的操作费用也加大；反之，若减小液气比，虽然吸收剂用量减少了，但推动力也减小了。因此，在设计吸收塔时应全面权衡，选择最佳液气比，使

总费用最小。实际操作中，为保证吸收塔具有一定的生产能力，可取适宜的吸收剂用量 $L_s=(1.1\sim2.0)L_{s,\min}$，对于低浓度气体吸收，最适宜的吸收剂用量为 $L=(1.1\sim2.0)L_{\min}$。

3. 吸收塔的设计计算

（1）确定塔径：吸收塔的塔径可根据圆形管道内的流量公式计算，即：

$$D=\sqrt{\frac{4q_V}{\pi u}} \tag{7-33}$$

式中：q_V——吸收任务要求处理的气体体积流量，m^3/s；

u——按照空塔截面积计算的混合气体线速度，即空塔气速，m/s。

一般 $u=(0.5\sim1.0)u_F$。u_F 为“泛点气速”，是刚出现“液泛”（即在一定喷淋量下，当气速增大至一定数值时，吸收塔内液体不能及时下流而出现局部积液，压力降急剧升高的现象）时的气速。“泛点气速”是吸收塔正常操作气速的上限，可通过化工手册中的埃克特（Eckert）通用关联图查得。

（2）确定吸收塔高度：吸收塔的体积取决于完成规定任务所需的总传质面积和每立方米填料层所能提供的气、液有效接触面积。同时，总传质面积应等于塔的吸收负荷（单位时间内的传质量）与塔内传质速率（单位时间内单位气、液接触面积上的传质量）的比值。计算塔的吸收负荷要依据物料衡算关系，计算传质速率要依据吸收速率方程式，而吸收速率方程式中的推动力总是实际浓度与平衡浓度的差值，因此又要知道相平衡关系。所以，吸收塔高度的计算涉及物料衡算、吸收速率与相平衡三种关系式的应用。

就整个吸收塔而言，气、液浓度沿塔高不断变化，塔内各横截面上的吸收速率并不相同。为解决吸收塔高度的计算问题，需在吸收塔中任意选取一段高度为 dz 的微元来研究。对该微元中的组分 A 作物料衡算，气相传质推动力来自 $(Y-Y^*)$，根据式（7-5），可得：

$$GY|_{z+dz}-GY|_z=N_A\,dq_V=K_ya(Y-Y^*)\,dz \tag{7-34}$$

即：

$$dz=\frac{G\,dY}{K_ya(Y-Y^*)} \tag{7-35}$$

积分式（7-35）可得：

$$z_T=\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{G}{K_ya}\frac{dY}{(Y-Y^*)} \tag{7-36}$$

即吸收塔高度为：

$$z_T=\overline{G/K_ya}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{dY}{(Y-Y^*)}=H_y\times N_y \tag{7-37}$$

式中：$\overline{G/K_ya}$——该范围内的平均值；

H_y——气相总传质单元高度；

N_y——气相总传质单元数。

考虑液相平衡，同理可推出吸收塔高度的方程式：

$$z_T = \overline{L/K_x a} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X^* - X)} = H_x \times N_x \tag{7-38}$$

式中：$\overline{L/K_x a}$——该范围内的平均值；

H_x——液相总传质单元高度；

N_x——液相总传质单元数。

式(7-37)和式(7-38)是计算完成指定吸收任务所需填料层高度的普遍公式。依据过程条件进行图解积分或数值积分，即可求得塔高 z_T。

(3) 传质单元数的求取：

① 对数平均法：在相平衡线近似为直线的情况下，全塔进行物料衡算，可得：

$$N_y = \frac{Y_2 - Y_1}{\Delta Y_m} \tag{7-39}$$

$$\Delta Y_m = \frac{(Y_2 - Y_2^*) - (Y_1 - Y_1^*)}{\ln \dfrac{Y_2 - Y_2^*}{Y_1 - Y_1^*}} \tag{7-40}$$

$$N_x = \frac{X_2 - X_1}{\Delta X_m} \tag{7-41}$$

$$\Delta X_m = \frac{(X_2 - X_2^*) - (X_1 - X_1^*)}{\ln \dfrac{X_2 - X_2^*}{X_1 - X_1^*}} \tag{7-42}$$

② 图解积分法：首先根据操作条件在 $y-x$ 坐标系中作出平衡线及操作线；沿操作线在 Y_1 及 Y_2 范围内任选若干操作点，联系平衡线求出相应的 $(Y-Y^*)$，如图 7-5 所示，继而计算得到 $\frac{1}{Y-Y^*}$，将所得的 Y、Y^*、$Y-Y^*$ 及 $\frac{1}{Y-Y^*}$ 数据列表格；以 Y 为横坐标，$\frac{1}{Y-Y^*}$ 为纵坐标，将各组 Y、$\frac{1}{Y-Y^*}$ 数据描点作曲线，如图7-7所示。Y_1 至 Y_2 区间曲线以下的面积即为气相总传质单元数。用类似方法也可求取液相总传质单元数。

[例 7-1]　在填料塔中，用清水吸收尾气中的 SO_2，进塔气体的 SO_2 摩尔分数为 10%，要求出塔气体的摩尔分数不大于 0.5%。水的质量速度为 1.5 倍最小质量速度，入塔气体质量速度(不含 SO_2)为 500 kg/(m^2 · h)，操作条件为 101 325 Pa、303 K，求所需的填料层高度 z。

在 303 K 时水吸收 SO_2 的吸收系数方程式为：

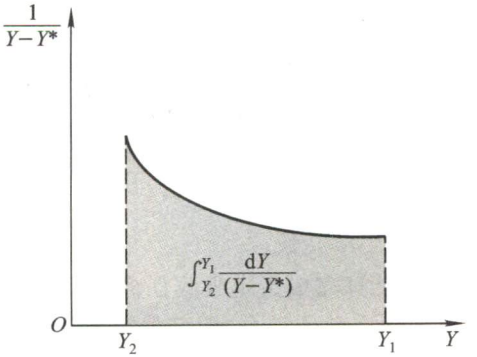


图 7－7　图解积分法计算气相总传质单元数

$$k_x a = 0.663\ 4 W^{0.82} \qquad k_y a = 0.099\ 44 W^{0.25} G^{0.7}$$

式中：W、G——水和气体的质量速度，kg/(m² · h)；

$k_x a$，$k_y a$ 单位为 kg/(m³ · h)。

解：入塔空气质量速度 500 kg/(m² · h)

空气的摩尔质量 0.029 kg/mol

入塔空气流量 G_B = 500/0.029 mol/(m² · h) = 17.24 kmol/(m² · h)

入塔 SO_2 流量 G_{SO_2} 根据 $G_{SO_2}/(17.24 + G_{SO_2}) = 10\%$ 求得，

$$G_{SO_2} = 1.91 \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{h)}$$

入塔 SO_2 质量速度 = 64 × 1.91 kg/(m² · h) = 122 kg/(m² · h)

入塔的总气体质量速度为 622 kg/(m² · h)

出塔 SO_2 流量 G_{SO_2}' 根据 $G_{SO_2}'/(17.24 + G_{SO_2}') = 0.5\%$ 求得，

$$G_{SO_2}' = 0.086\ 6 \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{h)}$$

出塔 SO_2 质量速度 = 64 × 0.086 6 kg/(m² · h) ≈ 5.5 kg/(m² · h)

出塔的总气体质量速度为 505.5 kg/(m² · h)。

303 K 时 SO_2 在水中的溶解度数据如下表：

溶解度	1	0.7	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05	0.02
液相摩尔分数 $x/10^{-3}$	2.800	1.960	1.400	0.843	0.562	0.422	0.281	0.141	0.056
液相摩尔比 $X/10^{-3}$	2.808	1.964	1.402	0.844	0.562	0.422	0.281	0.141	0.056
SO_2 气相分压 p/kPa	10.535	6.929	4.802	2.624	1.570	1.084	0.626	0.227	0.079

续表

溶解度	1	0.7	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05	0.02
SO_2 气相摩尔分数 y	0.104 0	0.068 4	0.047 4	0.025 9	0.015 5	0.010 7	0.006 2	0.002 2	0.000 8
SO_2 气相摩尔比 Y	0.116 1	0.073 4	0.049 8	0.026 6	0.015 7	0.010 8	0.006 2	0.002 2	0.000 8

利用这些数据可计算平衡曲线，纵轴为气相摩尔比，横轴为在水中的摩尔比，如图 7－8 所示。

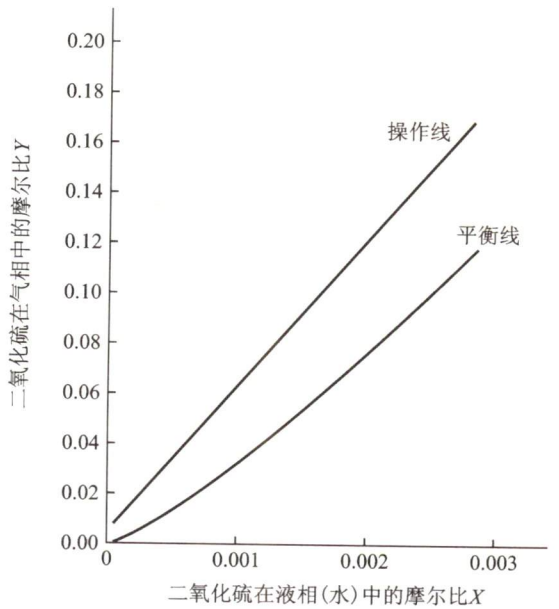


图 7－8　水吸收 SO_2 的平衡线和操作线

首先计算水的最小流量。根据逆流吸收塔的操作线方程，有：

$$L_s(X - X_1) = G_B(Y - Y_1)$$

$$\text{或 } L_s\left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_1}{1-x_1}\right) = G_B\left(\frac{y}{1-y} - \frac{y_1}{1-y_1}\right)$$

根据图 7－8 得到：$y_1 = 10\%$ 时，$x_1^* = 0.002\ 7$，$y = 0.5\%$ 时，$x = 0$，将这些值代入上式，得：

$$(L_s)_{min} = 675.5\ \text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

实际所用的水流量为：$675.5 \times 1.5\ \text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) = 1\ 013\ \text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

出塔液体中 SO_2 的摩尔分数 x_1 为 $(1.91 - 0.086\ 6)/(1\ 013 + 1.91 - 0.086\ 6) =$

0.001 8

操作线方程为：

$$X = \frac{G_B}{L_s}(Y - Y_1) + X_1$$

$$= \frac{17.24}{1\,013}\left(Y - \frac{10\%}{1-10\%}\right) + \frac{0.001\,8}{1-0.001\,8} = 0.017\,0Y - 0.000\,088$$

塔顶清水的质量速度 $= 1\,013 \times 18\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) = 18\,234\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

离开塔底的富液质量速度 $= (18\,234 + 122 - 5.5)\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

$$= 18\,350.5\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})。$$

由于总气体流量在塔顶到塔底之间变化，$k_y a$ 随之在塔高范围内变化，其在塔顶和塔底的值分别为：

$$k_y a = 0.099\,44 W^{0.25} G^{0.7}$$

$$(k_y a)_1 = 104.4 \quad (k_y a)_2 = 90.3$$

则 $\left(\frac{G}{k_y a}\right)_1 = \frac{622}{104.4} = 5.958$　　$\left(\frac{G}{k_y a}\right)_2 = \frac{505.5}{90.3} = 5.598$

可取平均值 5.778。

沿操作线在 Y_1 及 Y_2 范围内任选若干操作点，联系平衡线求出相应的 $(Y - Y^*)$，计算得到 $\frac{1}{Y - Y^*}$；以 Y 为横坐标，$\frac{1}{Y - Y^*}$ 为纵坐标，将各组 Y、$\frac{1}{Y - Y^*}$ 数据描点作曲线，如图 7 - 9 所示。图解积分得到气相总传质单元数为 5.625。

由此估算填料层高度为 $5.625 \times 5.778\ \text{m} = 32.5\ \text{m}$。

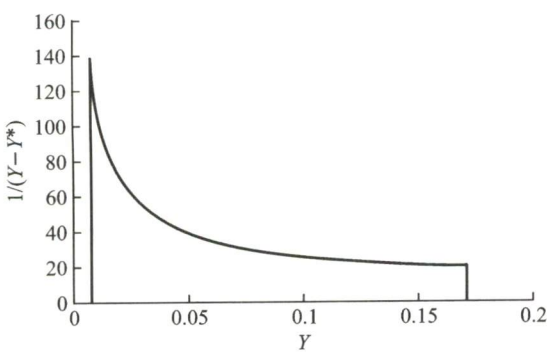


图 7 - 9　图解积分法求解水吸收 SO_2 的传质单元数

三、化学吸收传质计算

上面所讨论的吸收过程，主要是气体溶解于溶剂中的物理过程，而不伴有显著的化学反应，如用水吸收 NH_3、SO_2、CO_2 等。工业生产中，为了增大对气态污

染物的吸收率和吸收速率，多采用化学吸收。化学吸收是伴有显著化学反应的吸收过程，被溶解的气体与吸收剂或原先溶于吸收剂中的其他物质进行化学反应，也可以是两种同时溶解进去的气体发生化学反应。如用各种酸溶液吸收 NH_3，用碱溶液吸收 SO_2、CO_2、H_2S 等。化学吸收机理远比物理吸收复杂，而且因反应系统的情况不同而各有差异。

1. 化学反应对吸收的影响

在化学吸收过程中，溶质 A 先从气相主体扩散到气液界面，其扩散机理与物理吸收时并无区别，气相吸收系数并不受影响。溶质 A 达到界面后便开始与溶剂中的反应组分 B 进行化学反应，B 不断从液相主体扩散到界面或界面附近并与 A 相遇。A 与 B 在什么位置进行反应取决于反应速率与扩散速率的相对大小。反应进行得愈快，A 消耗得愈快，则 A 抵达气液界面后不用再扩散很远便会消耗干净。反之，A 也可能扩散到液相主体中仍有大部分未能参加反应，因此，化学吸收的液相吸收系数不仅取决于液相的物理性质与流动状态，而且取决于化学反应速率。

吸收操作中的化学反应有许多种。这里选取双分子反应（$A + B \longrightarrow AB$），定性地考察化学反应速率对液相吸收系数，即对吸收速率的影响。如图 7－10 所示，a、b、c、d 各图的纵坐标表示液相内 A 的浓度与 B 的浓度；横坐标表示液相内各点距相界面的距离，z_L 为液膜的厚度。

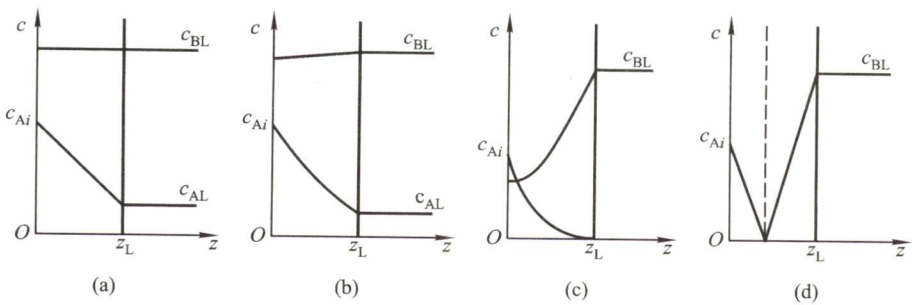


图 7－10　双分子反应中相界面附近液相内 A 与 B 的浓度分布

（a）无反应或极慢反应　（b）缓慢反应　（c）快速反应　（d）瞬时反应

图 7－10a 中 A 与 B 无化学反应。A 的浓度从界面上的 c_{Ai} 线性降到液膜内侧的 c_{AL}，$(c_{Ai} - c_{AL})$ 是 A 在液相内扩散的推动力。B 的浓度没有变化，在各处都等于 c_{BL}。这种情况属于物理吸收。若 A 与 B 的反应进行得极其缓慢，A 与 B 的浓度基本上都不因反应而有所变化。用水吸收 SO_2 或 CO_2 是有水解反应的吸收，但反应进行得极慢，因此可按物理吸收来处理。

图 7－10b 中 A 与 B 进行缓慢反应。A 与 B 的量都会因反应而稍微减少一些，反应主要在液相主体内进行，A 与 B 在液膜内进行反应的部分所占比例很

小。于是液膜内 A 的浓度变化为一稍向下凹的曲线，B 也由于反应而消耗了一些，它的浓度在靠近界面处稍有下降，所维持的浓度差使 B 不断从液相主体向界面扩散。此时吸收速率主要由反应速率所控制。另外，由于溶剂中溶有参与反应的物质 B，黏度变大，A 的扩散系数会变小，液相吸收系数往往反而比物理吸收时还小；但化学反应消耗了一部分 A，加大了 A 的溶解度，使吸收推动力增大，总结果使吸收速率有可能增大。用 Na_2CO_3 溶液吸收 CO_2 就属于有缓慢反应的化学吸收过程。

图 7－10c 中 A 与 B 为快速反应。A 没扩散到液相主体之前便消耗殆尽，也就是反应完全在液膜内进行。液膜内 A 的浓度变化曲线也是向下凹的曲线，但曲率较大，在到达液膜内侧之前其浓度便降到零。液膜内 B 的浓度变化梯度则与 A 浓度变化梯度相对应。若 c_{BL} 比 c_{Ai} 大，则 B 在界面上的浓度并不降到零。这种情况下的吸收速率由扩散速率与反应速率两者控制，吸收速率与液相吸收系数都比物理吸收大。属于快速反应的化学吸收，如用 NaOH 溶液吸收 CO_2，用发烟硫酸吸收 SO_3。

图 7－10d 中 A 与 B 为瞬时反应。若 A 与 B 的反应速率极快，二者刚一接触反应便进行完毕，则称为瞬时反应。这种情况下液膜内任意位置上 A 与 B 的浓度同时降为零，二者进行瞬时反应的位置称为反应面，它与气液界面平行（图 d 中的虚线）。反应速率愈大，或 c_{BL} 大于 c_{Ai} 愈多，反应面愈靠近气液界面。极端情况是反应面与气液界面重合，表示 A 刚从气相主体扩散到界面便立刻因反应而消耗干净。A 与 B 在反应面相遇之前，各自在液膜内扩散时都并无消耗，故其浓度变化都成直线。进行瞬时反应的化学吸收，吸收速率由 A 扩散到反应面的速率所控制。从 A 的扩散来看，由于扩散距离缩短，推动力增大，故液相吸收系数与吸收速率都大为增加，在反应面与气液界面相重合的极端情况下，液膜阻力降为零，吸收速率只决定于 A 从气相主体扩散到气液界面的阻力，成为气膜控制。用稀酸吸收 NH_3、碱液吸收 SO_2、NaOH 溶液吸收 HCl 等都属于进行瞬时反应的化学吸收。

2. 化学吸收的气液平衡

亨利定律只适用于常压或低压下的稀溶液，而且吸收质（被吸收组分）在气相与溶剂中的分子状态应相同，若被溶解的气体分子在溶液中发生化学反应，则此时亨利定律只适用于溶液中未发生化学反应的那部分吸收质的浓度，而该浓度决定于液相化学反应的平衡条件。

气体溶于液体中，若发生化学反应，则被吸收组分的气液平衡关系既应服从相平衡关系，又应服从化学平衡关系。溶于液相的溶质量为气相浓度物理平衡时的溶质量和由于化学反应消耗量之和，即：

$$c_A = [A]_{物理平衡} + [A]_{化学消耗} \tag{7-43}$$

设被吸收组分 A 与溶液中所含的组分 B 发生相互反应：

$$aA_G \downarrow$$

$$aA_L + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

在被吸收组分浓度及各反应组分浓度较低的情况下有下列关系式：

亨利定律关系式：$[A] = H_A \cdot p_A^*$　　(7-44)

化学平衡关系式：$K = \dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$　　(7-45)

式(7-45)可变为：$[A] = \left\{\dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b K}\right\}^{1/a}$　　(7-46)

得：$p_A^* = \dfrac{1}{H_A}\left\{\dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b K}\right\}^{1/a}$　　(7-47)

若已知系统中各组分的初始浓度，则按上述公式可计算出气体组分的总浓度 c_A。

(1) 被吸收组分与溶剂的相互作用：被吸收气体组分与吸收剂相互作用的化学反应式可写成：

$$A_G \downarrow$$

$$A_L + B \overset{K}{\rightleftharpoons} M_L$$

被吸收组分 A 进入液相后的总浓度 c_A 可以写成：

$$c_A = [A] + [M]　　(7-48)$$

其化学反应平衡常数 K 为：

$$K = \frac{[M]}{[A][B]} = \frac{c_A - [A]}{[A][B]}　　(7-49)$$

整理后得：

$$[A] = \frac{c_A}{1 + K[B]}　　(7-50)$$

若上述吸收过程是稀溶液吸收，遵从亨利定律时，即 $[A] = H_A \cdot p_A^*$，将式(7-48)代入亨利定律，则：

$$p_A^* = \frac{c_A}{H_A(1 + K[B])}　　(7-51)$$

在稀溶液中，[B]很大，可视为常数而不随浓度变化，故$(1 + K[B])$可视为常数，此时 p_A^* 与 c_A 成正比关系，即形式上服从亨利定律，但溶解度系数 $H_A^* = H_A(1 + K[B])$，比 H_A 增加了$(1 + K[B])$倍，有利于气体组分 A 的吸收。用水吸收氨属于此类情况。

(2) 被吸收组分在溶液中解离：若用水作吸收剂，生成的反应产物又解离成

离子时，则化学反应是按解离反应平衡式来建立。设反应产物的解离反应式为：

$$A_G \downarrow$$

$$A_L + B \overset{K}{\rightleftharpoons} M \overset{K_L}{\rightleftharpoons} K^+ + A^-$$

吸收平衡时，解离常数为：

$$K_L = \frac{[K^+][A^-]}{[M]} \tag{7-52}$$

当溶液中无相同离子存在时，$[K^+] = [A^-]$，于是式(7-52)可改写成：

$$K_L = \frac{[A^-]^2}{[M]} \tag{7-53}$$

$$[A^-] = \sqrt{K_L[M]} \tag{7-54}$$

被吸收组分 A 在溶液中的总浓度为物理溶解量与解离溶解量之和，即：

$$c_A = [A] + [M] + [A^-] = [A] + [M] + \sqrt{K_L[M]} \tag{7-55}$$

对式(7-48)、式(7-53)、式(7-55)和组分的物料平衡方程式联解得：

$$[A] = \frac{(2c_A + K_A) - \sqrt{K_A(4c_A + K_A)}}{2(1 + K[B])} \tag{7-56}$$

式中：

$$K_A = \frac{K_L K[B]}{1 + K[B]} \tag{7-57}$$

将式(7-56)代入亨利定律式，则：

$$p_A^* = \frac{1}{2(1 + K[B])H_A}(2c_A + K_A) - \sqrt{K_A(4c_A + K_A)} \tag{7-58}$$

对反应产物有解离的化学吸收过程，相平衡方程式与气体组分 A 在吸收液中总浓度 c_A 为非线性关系。

CO_2 和 SO_2 在水中吸收，即属上述过程。

(3) 被吸收组分与溶剂中活性组分作用：在环境工程中广泛采用被吸收气体组分 A 与吸收剂中活性组分 B 相互反应的吸收过程。例如，用含氢氧化钙、碳酸钠和亚硫酸钠等活性组分的吸收液净化废气中二氧化硫，就属于这种吸收过程。吸收液中，含有未被反应的气体组分 A、活性组分 B 和惰性溶剂。

设溶液中 B 的起始浓度为 c_B^0，反应达平衡后转化率为 R[R =（活性组分反应了的物质的量/活性组分的最初物质的量）×100%]，则溶液中 B 的平衡浓度 $[B] = c_B^0(1 - R)$，生成物 M 的平衡浓度 $[M] = c_B^0 R$。由化学平衡关系得平衡常数 K 为：

$$K = \frac{[M]}{[A][B]} = \frac{c_B^0 R}{[A]c_B^0(1 - R)} = \frac{R}{[A](1 - R)} \tag{7-59}$$

上式与亨利定律式联解，得：

$$p_A^* = \frac{R}{K(1-R)H_A} \tag{7-60}$$

若物理溶解量可忽略不计，则由式(7-59)、式(7-60)可得：

$$c_A^* = Rc_B^0 = c_B^0 \frac{K_1 p_A^*}{1 + K_1 p_A^*} \tag{7-61}$$

式中：$K_1 = KH_A$。

由上式可知，溶液的吸收能力 c_A^* 随分压 p_A^* 增大而增加，也随 K 的增大而增加。另外，溶液吸收能力还受活性组分起始浓度 c_B^0 的限制，c_A^* 只能趋近于但不能超过 c_B^0 值。

化学吸收和物理吸收在与其气相中的分压及温度之间的关系上存在一定差别。提高温度和增加压力可以促进化学吸收；而对物理吸收，降低温度和增大压力可以改善液体中污染物的溶解度。

[例 7-2]　在20℃下，用水吸收空气中的 SO_2，达到吸收平衡时，SO_2 的平衡分压为5.05 kPa，如果只考虑 SO_2 在水中的一级解离，求此时水中 SO_2 的溶解度。已知该条件下 SO_2 溶解度系数 $H = 1.56 \times 10^{-2}$ kmol/(kPa · m³)，一级解离常数为 $K_1 = 1.7 \times 10^{-2}$ kmol/m³。

解：考虑解离情况下 SO_2 的吸收情况可以表示为以下两个过程：

扩散传质过程 $SO_2(g) \longrightarrow SO_2(l)$

解离过程 $SO_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$

由传质平衡可以求得吸收液中[SO_2]的浓度：

$$c_A = Hp_A^* = 1.56 \times 10^{-2} \times 5.05 \text{ kmol/m}^3 = 0.078\,8 \text{ kmol/m}^3$$

由吸收液中[SO_2]的浓度，根据解离平衡，求得[HSO_3^-]浓度：

$$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]}$$

$$[HSO_3^-] = \sqrt{K_1[SO_2]} = \sqrt{1.7 \times 10^{-2} \times 0.078\,8} \text{ kmol/m}^3 = 0.036\,6 \text{ kmol/m}^3$$

所以溶液中溶解的 SO_2 总的浓度为：

$$[SO_2] + [HSO_3^-] = (0.078\,8 + 0.036\,6) \text{ kmol/m}^3 = 0.115\,4 \text{ kmol/m}^3$$

即溶液中溶解的 SO_2 的总浓度为 0.115 4 kmol/m³。

3. 伴有化学反应的吸收速率

在化学反应吸收过程中，被吸收气体组分与吸收剂或吸收剂中活性组分发生化学反应，从而降低了被吸收气体组分在液相中的游离浓度，相应增大了传质推动力和吸收系数，从而加快了吸收过程的速率。单位接触表面积的气液间化学反应吸收速率为：

$$N = \beta K_1 (c_{Ai} - c_{AL}) \tag{7-62}$$

式中：K_l——未发生化学反应时液相传质分系数，亦即物理吸收的液相分吸收系数，m/h；

β——由于化学反应使吸收速率增强的系数，简称增强系数，量纲为一；

c_{Ai}——气液界面处未反应的溶质浓度，kmol/m^3；

c_{AL}——在液相中未反应的溶质浓度，kmol/m^3。

c_{AL}值通常由假定液相中达到化学平衡条件下求出，反应为不可逆反应时，即化学平衡常数 K 为∞时，$c_{AL}=0$。

4. SO_2 的化学吸收计算

在化学吸收中，有必要考虑溶解的 SO_2 化学状态来计算其平衡蒸气压和吸收中的气相推动力。令：

G_1——入塔气体的总摩尔流量，kmol/(m^2 · h)；

y_1、y_2——入塔、出塔气体的 SO_2 摩尔分数；

pH_1——浆液的初始 pH；

W——单位时间通过塔任一截面单位面积的吸收剂体积流量，m^3/(m^2 · h)。

(1) 气相 SO_2 的物料衡算：设计中需要以吸收塔内位置 z 的函数来表示气相和液相的组成，z 是从塔顶计量的距离，总高度为 z_T。在塔底导入的气体总摩尔流量为 G_1，其中 SO_2 的摩尔分数为 y_1，空气的摩尔分数为$(1-y_1)$，即空气的摩尔流量为 $G_1(1-y_1)$。如果在任意高度的 SO_2 摩尔分数为 y，则单位面积上的气体总摩尔流量为 $G_1(1-y_1)/(1-y)$。

在 dz 高度上对气相中的 SO_2 进行物料衡算，稳态时，

$z+\mathrm{d}z$ 处流入气体中的 SO_2 = z 处流出气体中的 SO_2 + 被浆液吸收的 SO_2

$$z+\mathrm{d}z \text{ 处流入气体中的 } SO_2 = (1-y_1)G_1\left.\frac{y}{1-y}\right|_{z+\mathrm{d}z}$$

$$z \text{ 处流出气体中的 } SO_2 = (1-y_1)G_1\left.\frac{y}{1-y}\right|_{z}$$

这样，气相 SO_2 平衡方程为：

$$(1-y_1)G_1\left.\frac{y}{1-y}\right|_{z+\mathrm{d}z} - (1-y_1)G_1\left.\frac{y}{1-y}\right|_{z} = k_y a(y-y_i)\,\mathrm{d}z \tag{7-63}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{y}{1-y}\right) = \frac{k_y a(y-y_i)}{G_1(1-y_1)} \tag{7-64}$$

边界条件为：

$$y(z_T) = y_1 \tag{7-65}$$

式(7-64)中的各项除在液面处的 SO_2 摩尔分数 y_i 外均为已知。为确定 y_i，必须考虑在塔不同高度处的液相情况。

(2) 化学反应：水吸收 SO_2 的平衡常数如表 7-5 所示，可见，SO_2 溶于水形

成的各种物质浓度分别为：

$$[SO_2 \cdot H_2O] = K_{hs} p^s_{SO_2} \tag{7-66}$$

$$[HSO_3^-] = K_{hs} K_{s1} p^s_{SO_2} / [H^+] \tag{7-67}$$

$$[SO_3^{2-}] = K_{hs} K_{s1} K_{s2} p^s_{SO_2} / [H^+]^2 \tag{7-68}$$

式中：$p^s_{SO_2}$——液体表面上的 SO_2 分压。

表 7-5　水吸收 SO_2 的平衡常数

反应	平衡常数表达式	单位	平衡常数
$SO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O$	$K_{hs} = \dfrac{[SO_2 \cdot H_2O]}{p_{SO_2}}$	mol · (101 325 Pa)$^{-1}$	$\lg K_{hs} = \dfrac{1\,376.1}{T} - 4.521$
$SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_{s1} = \dfrac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2 \cdot H_2O]}$	mol	$\lg K_{s1} = \dfrac{853}{T} - 4.74$
$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{s2} = \dfrac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	mol	$\lg K_{s2} = \dfrac{621.9}{T} - 9.278$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$	mol^2	$\lg K_w = \dfrac{4\,470.99}{T} + 6.087\,5 - 0.017\,06T$

如果在水中加入不挥发的碱 MOH，它将解离为 M^+ 和 OH^-，则溶液的初始 pH 为 pH_1，中性时，有：

$$[H^+]_1 + [M^+]_1 = [OH^-]_1 \tag{7-69}$$

由于 MOH 不挥发，则：

$$[M^+] = [M^+]_1 = K_w / [H^+]_1 - [H^+]_1 \tag{7-70}$$

在任意时间，

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] \tag{7-71}$$

以$[H^+]$的形式表示：

$$[H^+] + [M^+] = K_w / [H^+]_1 - K_{hs} K_{s1} p^s_{SO_2} / [H^+] + 2K_{hs} K_{s1} K_{s2} p^s_{SO_2} / [H^+]^2 \tag{7-72}$$

由于式(7-72)中有两个未知量 $p^s_{SO_2}$ 和$[H^+]$，需要找到表示这两者关系的另一个方程。在塔顶，$[H^+] = [H^+]_1$；但是，只要液滴下落时遇到 SO_2，就发生吸收反应，$[H^+]$就开始发生变化。为了计算$[H^+]$是如何随 z 变化的，在塔底($z = z_T$)和 z 之间计算 SO_2 的物料平衡。

(3) 在塔底和 z 之间的 SO_2 物料平衡：由塔底进入的 SO_2 量 + z 处随液相进入的 SO_2 量 = 塔底随液相流出的 SO_2 量 + z 处随气相流出的 SO_2 量，其中，塔底随气相进入的 SO_2 量 = $G_1 y_1$

z 处随气相流出的 SO_2 量 $= G_1(1-y_1)y/(1-y)$

塔底随液相流出的 SO_2 量 $= G_1y_1 - G_1(1-y_1)y_2/(1-y_2)$

z 处随液相进入的 SO_2 量 $= W([SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}])$

$$= WK_{hs}p^s_{SO_2}(1 + K_{s1}/[H^+] + K_{s1}K_{s2}/[H^+]^2)$$

则总平衡式为：

$$G_1y_1 + WK_{hs}p^s_{SO_2}(1 + K_{s1}/[H^+] + K_{s1}K_{s2}/[H^+]^2)$$
$$= G_1y_1 - G_1(1-y_1)y_2/(1-y_2) + G_1(1-y_1)y/(1-y) \quad (7-73)$$

为简化上式，令：

$\eta = [H^+]$　　$A = K_w/[H^+]_1 - [H^+]_1$　　$B = K_{hs}K_{s1}$　　$C = K_{hs}K_{s1}K_{s2}$

$D = G_1(1-y_1)/W$　　$E = y_2/(1-y_2)$

则式(7-73)的质量守恒关系可简化为：

$$p^s_{SO_2} = \frac{D\eta^2}{K_{hs}\eta^2 + B\eta + C}\left(\frac{y}{1-y} - E\right) \quad (7-74)$$

而式(7-72)可简化为：

$$p^s_{SO_2} = \frac{\eta^3 + A\eta^2 - K_w\eta}{B\eta + 2C} \quad (7-75)$$

式(7-74)和式(7-75)可组成一个关于$[H^+]$和 y 的非线性方程：

$$y = \frac{f(\eta)}{1 + f(\eta)} \quad (7-76)$$

式中：

$$f(\eta) = \frac{(\eta^3 + A\eta^2 - K_w\eta)(K_{hs}\eta^2 + B\eta + C)}{D\eta^2(B\eta + 2C)} + E \quad (7-77)$$

上式也可写为：

$$m_2(\eta)\frac{d\eta}{dz} = m_1(\eta) \quad (7-78)$$

式中：

$$m_1(\eta) = \frac{k_y a}{G_1(1-y_1)}\left[\frac{f(\eta)}{1+f(\eta)} - \frac{\eta^3 + A\eta^2 - K_w\eta}{p(B\eta + 2C)}\right]$$

$$m_2(\eta) = \frac{df(\eta)}{d\eta}$$

积分式(7-78)，可得：

$$\int_{\eta_0}^{\eta_T}\frac{m_2(\eta)}{m_1(\eta)}d\eta = \int_0^{z_T} dz \quad (7-79)$$

上式中的积分上限 η_T 是式(7-76)在 $y(z_T) = y_1$ 处的解，即：

$$y_1 = \frac{f(\eta_T)}{1 + f(\eta_T)} \quad (7-80)$$

确定给定条件下的填料层高度 z_T，必须首先解式(7－80)得到 η_T，再积分式(7－79)。

[例 7－3]　SO_2 的化学吸收。$y_1=0.2$，$y_2=0.01$，$pH_1=11$，气体摩尔流量在 0.006～0.015 kmol/(m^2 · s)之间变化，水的体积流量为 20～30 m^3/(m^2 · h)。利用例 7－1 的吸收系数方程式计算填料层高度 z_T。

解：图 7－11 表示当气体摩尔流量在 0.006～0.015 kmol/(m^2 · s)之间变化时，z_T 随 W 的变化。可见，在每一气体摩尔流量下，如果液体体积流量小于一定值，就达不到要求的分离效率。随着气体摩尔流量增大，这一液体体积流量的值也增大。

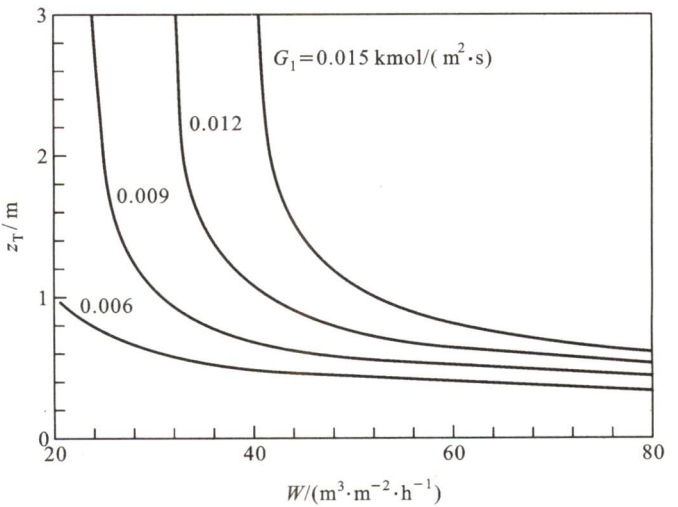


图 7－11　不同气体摩尔流量下填料层高度随水的体积流量的变化

图 7－12 表示填料层高度随气体摩尔流量和 pH_1 的变化。可见，在所有的气体摩尔流量下，都存在一个 pH，当浆液的 pH_1 小于该值，所需的填料层高度就不再随 pH_1 变化。高 pH_1 有利于吸收和减小填料层高度。

在采用碱液吸收 SO_2 时，真正的困难在于 CO_2。一般情况下，烟气中的 CO_2 浓度约 12%，约相当于 SO_2 浓度的 120 倍，30℃下 CO_2 的亨利系数约 1 900 个标准大气压。由亨利定律可得：

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{SO_2}}=\frac{py_{CO_2}H_{SO_2}}{py_{SO_2}H_{CO_2}}=\frac{0.12\times 50}{0.001\times 1\,900}=3.2$$

如果用水吸收 SO_2，CO_2 的溶解量将是 SO_2 的 3.2 倍。用碱液吸收的情况则要复杂得多，但结果是相似的，即 CO_2 的溶解量将远远大于 SO_2。CO_2 溶解并与碱液反应：

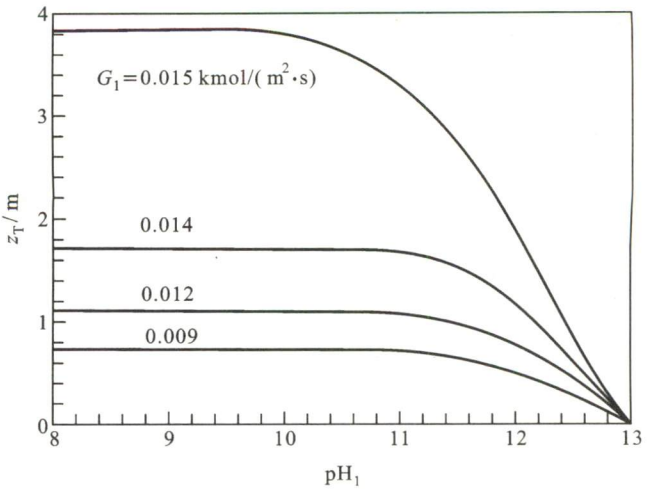


图 7－12　不同气体摩尔流量下填料层高度随浆液初始 pH 的变化

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

但是 SO_2 溶解形成的酸远远强于 CO_2 溶解形成的酸：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$$

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

所以，只要保证适当的 H^+ 浓度，就可保证 SO_2 的溶解平衡向右移动而 CO_2 的平衡向左移动。在 pH 为 4～6 时，这是可能的。

四、吸收设备

按照气液接触的基本构件特点，吸收设备可分为填料塔、板式塔、文丘里洗涤器等。

1. 填料塔

填料塔是以塔内的填料作为气液两相间接触构件的传质设备。填料塔的塔身是一直立式圆筒，底部装有填料支承板，填料以乱堆或整砌的方式放置在支承板上，如图 7－13a 所示。填料的上方安装填料压板，以防被上升气流吹动。液体从塔顶经液体分布器喷淋到填料上，并沿填料表面流下。气体从塔底送入，经气体分布装置分布后，与液体呈逆流状态连续通过填料层的孔隙，在填料表面上，气液两相密切接触进行传质。填料塔属于连续接触式气液传质设备，两相组成沿塔高连续变化，在正常操作状态下，气相为连续相，液相为分散相。

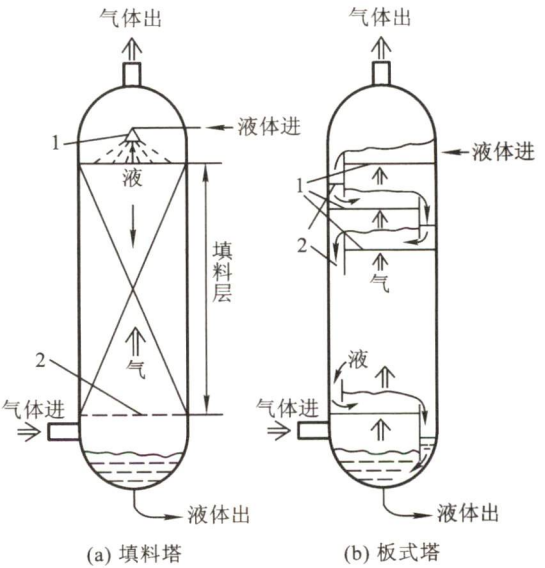


图 7－13　填料塔和板式塔结构示意图

(a) 1. 淋洒装置,2. 支承板;(b) 1. 塔板,2. 溢流管

当液体沿填料层向下流动时,有逐渐向塔壁集中的趋势,使得塔壁附近的液流量逐渐增大,这种现象称为壁流。壁流效应造成气液两相在填料层中分布不均,从而使传质效率下降。因此,当填料层较高时,需要进行分段,中间设置再分布装置。液体再分布装置包括液体收集器和液体再分布器两部分,上层填料流下的液体经液体收集器收集后,送到液体再分布器,经重新分布后喷淋到下层填料上。

填料塔具有生产能力大、分离效率高、压力降小、持液量小、操作弹性大等优点。但是当液体负荷较小时不能有效地润湿填料表面,使传质效率降低。

2. 板式塔

板式塔通常是由一个呈圆柱形的壳体,及沿塔高按一定的间距水平设置的若干层塔板(或称塔盘)所组成,如图 7－13b 所示。在操作时,液体靠重力作用由顶部逐板流向塔底排出,并在各层塔板的板面上形成流动的液层;气体则在压力差推动下,由塔底向上经过均布在塔板上的开孔依次穿过各层塔板由塔顶排出。塔内以塔板作为气、液两相接触传质的基本构件。气、液两相在塔内进行逐级接触,气、液两相的组成沿塔高呈阶梯式变化。

板式塔的类型很多,这主要由于塔内所设置的塔板结构不同。板式塔的塔板可分为有降液管及无降液管两大类。在有降液管式的塔板上,有专供液体流通的降液管,每层板上的液层高度可以由适当的溢流挡板调节。在塔板上气、

液两相呈错流方式接触。常用的板型有泡罩塔、浮阀塔、筛板塔等。在无降液管式的塔板上，没有降液管，气、液两相同时逆向通过塔板上的小孔，故又称穿流板。常用的板型有筛孔及栅缝式穿流板等。

板式塔的空塔速度较高，因而生产能力较大，塔板效率稳定，操作弹性大，且造价低，检修、清洗方便。缺点是压力损失大，操作弹性小。

3. 文丘里洗涤器

文丘里洗涤器由文丘里管凝聚器和气液分离器组成。文丘里管由收缩段、喉管和扩散段组成。含污染物气体进入收缩段后，流速增大，进入喉管时达到最大值。吸收剂从收缩段或喉管加入，气液两相间相对流速很大，液滴在高速气流下雾化，形成气液接触界面。在扩散段，气液速度减小，压力回升，细小的雾滴凝聚成较大液滴，后经气液分离除去。液气比取值范围为 0.3 ~ 1.5 L/m^3，适用于吸收剂用量小的吸收操作。文丘里洗涤器的优点是体积虽小，但处理能力很大，又可兼作冷却除尘设备；缺点是压力损失大，能耗高。

第二节 吸附法净化气态污染物

气体吸附是用多孔固体吸附剂将气体（或液体）混合物中一种或数种组分浓集于固体表面，而与其他组分分离的过程。被吸附到固体表面的物质称为吸附质，能够附着吸附质的物质称为吸附剂。

吸附过程能够有效脱除一般方法难以分离的低浓度有害物质，具有净化效率高、可回收有用组分、设备简单、易实现自动化控制等优点；其缺点是吸附容量较小、设备体积大。

一、吸附原理

1. 吸附类型

根据吸附剂表面与被吸附物质之间作用力的不同，吸附可分为物理吸附和化学吸附。

（1）物理吸附：物理吸附是由于分子间范德华力引起的，它可以是单层吸附，亦可是多层吸附。物理吸附的特征有：

① 吸附质与吸附剂间不发生化学反应。

② 吸附过程极快，参与吸附的各相间常常瞬间即达平衡。

③ 吸附为放热反应。

④ 吸附剂与吸附质间的吸附力不强，当气体中吸附质分压降低或温度升高时，被吸附的气体易于从固体表面逸出，而不改变气体原来的性质。工业上的吸附操作正是利用这种可逆性进行吸附剂的再生及吸附质的回收。

（2）化学吸附：化学吸附是由吸附剂与吸附质间的化学键作用力而引起的，是单层吸附，吸附需要一定的活化能。化学吸附的吸附力较强，主要特征有：

① 吸附有很强的选择性。

② 吸附速率较慢，达到吸附平衡需相当长时间。

③ 升高温度可提高吸附速率。

应当指出，同一污染物可能在较低温度下发生物理吸附，而在较高温度下发生化学吸附，即物理吸附发生在化学吸附之前，当吸附剂逐渐具备足够高的活化能后，就发生化学吸附（见图 7－14）。两种吸附可能同时发生。

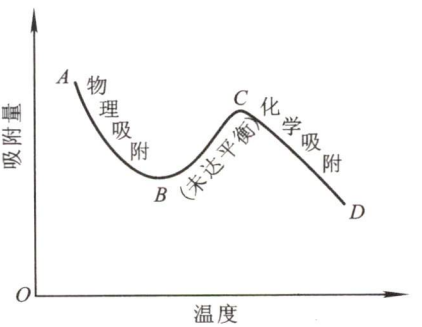


图 7－14　吸附过程

2．吸附平衡和吸附等温线方程

（1）吸附平衡：当吸附质与吸附剂长时间接触后，终将达到吸附平衡。平衡吸附量是吸附剂对吸附质的极限吸附量，亦称静吸附量分数或静活性分数，用 X_T 表示，量纲为一。它是设计和生产中十分重要的参数。吸附达平衡时，吸附质在气、固两相中的浓度关系，一般用吸附等温线表示。吸附等温线通常根据实验数据绘制，也常用各种经验方程式来表示。图 7－15 和图 7－16 分别表示用活性炭吸附废气中 NH_3 和硅胶吸附 SO_2 的吸附等温线。

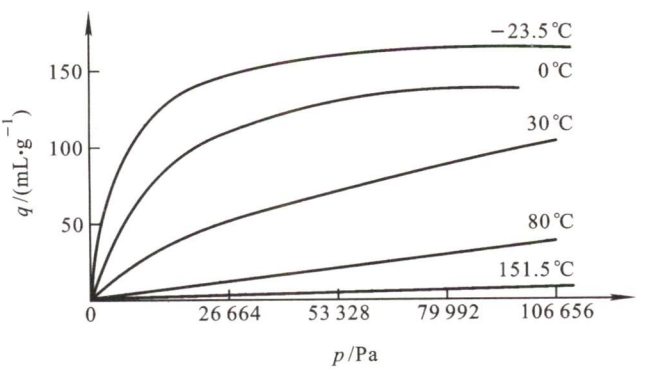


图 7－15　NH_3 在活性炭上的吸附等温线

单一气体的吸附等温线可归纳为 6 种类型，如图 7－17 所示。Ⅰ型为单分子层吸附，Ⅱ型～Ⅵ型为多分子层吸附。

（2）吸附等温线方程：一定温度下吸附达到平衡时，平衡吸附量与平衡浓度间函数关系还可用函数式，即吸附等温线方程式来表示。

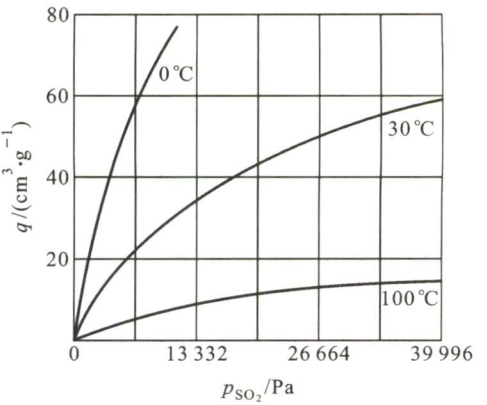


图 7 - 16　SO_2 在硅胶上的吸附等温线

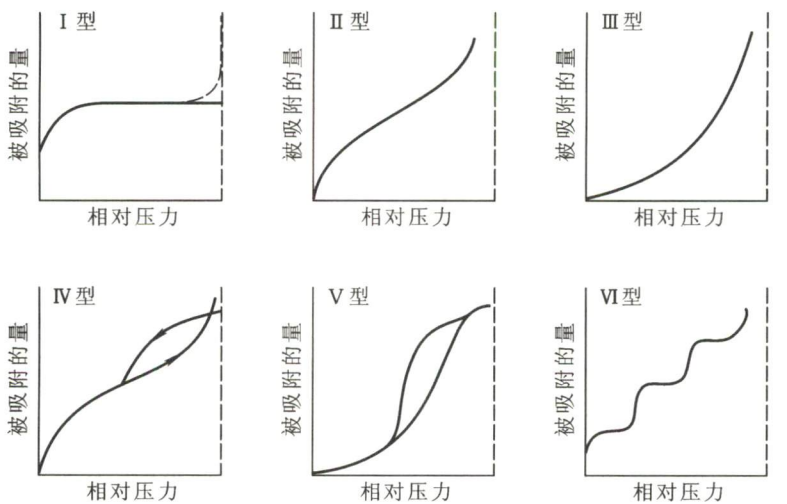


图 7 - 17　6 种类型吸附等温线

Ⅰ型. 80 K 下 N_2 在活性炭上的吸附；Ⅱ型. 78 K 下 N_2 在硅胶上的吸附；

Ⅲ型. 351 K 下溴在硅胶上的吸附；Ⅳ型. 323 K 下苯在 FeO 上的吸附；

Ⅴ型. 373 K 下水蒸气在活性炭上的吸附；Ⅵ型. 惰性气体分子分阶段多层吸附

① 弗罗因德利希(Freundlich)方程式：弗罗因德利希对Ⅰ型吸附等温线提出如下经验方程式：

$$X_T = kp^{\frac{1}{n}} \tag{7-81}$$

式中：X_T——被吸附组分的质量与吸附剂质量之比值；

p——被吸附组分在气相中的分压，Pa；

k、n——经验常数，与吸附剂、吸附质种类及吸附温度有关，通常 $n > 1$。

弗罗因德利希方程只适用于吸附等温线的中压部分。上式取对数，得：

$$\lg X_T = \lg k + \frac{1}{n}\lg p$$

以 $\lg X_T$ 对 $\lg p$ 作图，可得到一直线。由斜率 $1/n$ 和截距 $\lg k$ 可求出 n 和 k 值。如果斜率在 0.1 ~ 0.5 之间，表示吸附容易进行；若大于 2，则吸附难以进行。

② 朗缪尔(Langmuir)方程式：朗缪尔导出了能较好适用于Ⅰ型吸附等温线的理论公式。设吸附质对吸附剂表面的覆盖率为 θ，则未覆盖率为 $(1-\theta)$。若气相分压为 p，则吸附速率为 $k_1p(1-\theta)$，解吸速率为 $k_2\theta$。当吸附达平衡时：

$$k_1p(1-\theta) = k_2\theta \tag{7-82}$$

$$\theta = \frac{k_1p}{k_2 + k_1p} \tag{7-83}$$

式中：k_1、k_2——吸附、解吸常数。

令 $B = k_1/k_2$，则上式写成：

$$\theta = \frac{Bp}{1 + Bp} \tag{7-84}$$

若以 A 代表饱和吸附量，则单位量吸附剂所吸附的吸附质量 X_T 为：

$$X_T = A \cdot \theta = \frac{ABp}{1 + Bp} \tag{7-85}$$

上式称为朗氏方程，式中 A、B 为常数。如果将覆盖率 θ 表示成 V/V_m，其中 V 是气体分压为 p 时被吸附气体在标准状况下的体积；V_m 是吸附剂被覆盖满一层时被吸附气体在标准状况下的体积。则式(7-85)为：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Bp}{1 + Bp} \quad 或 \quad \frac{p}{V} = \frac{1}{BV_m} + \frac{p}{V_m} \tag{7-86}$$

以 p/V 对 p 作图，应得一直线。由直线的斜率 $1/V_m$ 和截距 $1/(BV_m)$ 便可计算 B 与 V_m 的值。

朗氏方程式能解释很多实验结果，是目前常用的吸附等温方程式。但 θ 较大时，吻合性较差。

③ BET 方程式：勃劳纳尔(Brunauer)、爱米麦特(Emmett)和特勒(Teller)三人提出了适合Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型吸附等温线的多分子层吸附理论，并建立了等温方程式，即：

$$V = \frac{V_mCp}{(p_0 - p)[1 + (C-1)p/p_0]} 或者 X_T = \frac{X_eCp}{(p_0 - p)[1 + (C-1)p/p_0]} \tag{7-87}$$

式中：p_0——在吸附温度下吸附质的饱和蒸气压，Pa；

C——与吸附热有关的常数；

X_e——饱和吸附量分数。

BET 方程式在 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ 时较准确。

式(7-87)也可写成:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0} \tag{7-88}$$

式(7-88)的重要用途是可测定和计算固体吸附剂的比表面积。根据斜率和截距的值求出 V_m,则吸附剂的比表面积可根据下式计算:

$$\delta = \frac{1}{22\ 400} \frac{V_m N_A A}{m} \tag{7-89}$$

式中:δ——吸附剂比表面积,m^2/g;

A——单个吸附质分子的截面积(见表 7-6),m^2;

m——吸附剂质量,g;

N_A——阿伏加德罗常数,$6.023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$。

表 7-6 典型吸附质的分子截面积

气体	固化气体的密度/(mg·cm^{-3})	温度/K	计算的分子截面积/Å^2	液化气体的密度/(mg·cm^{-3})	温度/K	计算的分子截面积/Å^2
N_2	1.126	20	13.8	0.751	90	17.0
				0.808	77.2	16.2
O_2	1.426	20	12.1	1.14	90	14.1
Ar	1.65	20	12.8	1.374	90	14.4
CO	—	20	13.7	0.763	90	16.8
CO_2	1.565	193	14.1	1.179	216.4	17.0
CH_4	—	20	15.0	0.392	133	18.1
$n-C_4H_{10}$	—	—	32.0	0.601	273	32.1
NH_3	—	193	11.7	0.688	234	12.9

二、吸附剂

1. 对吸附剂的要求

虽然所有的固体表面,对于流体都或多或少地具有物理吸附作用,但合乎工业要求的吸附剂,必须具备以下条件:

(1) 要具有巨大的内表面积,而其外表面积往往仅占总表面积的极小部分,故可看作是一种极其疏松的固态泡沫体。例如,硅胶和活性炭的内比表面积分别高达 500 m^2/g 和 1 000 m^2/g 以上。

（2）对不同气体具有选择性的吸附作用。例如，木炭吸附 SO_2 或 NH_3 的能力较吸附空气为大。一般地说，吸附剂对各种吸附组分的吸附能力，随吸附组分沸点的升高而加大，在与吸附剂的相接触的气体混合物中，首先被吸附的是高沸点的组分。在多数情况下，被吸附组分的沸点与不被吸附组分（即惰性组分）的沸点相差很大，因而惰性组分的存在，基本上不影响吸附的进行。

（3）较高的机械强度、化学与热稳定性。

（4）吸附容量大。吸附容量是指在一定温度和一定的吸附质浓度下，单位质量或单位体积吸附剂所能吸附的最大吸附质质量。吸附容量除与吸附剂表面积有关外，还与吸附剂的孔隙大小、孔径分布、分子极性及吸附剂分子上官能团性质有关。

（5）来源广泛，造价低廉。

（6）良好的再生性能。

2. 气体净化常用的吸附剂

工业上广泛应用的吸附剂主要有五种：活性炭、活性氧化铝、硅胶、白土和沸石分子筛。表 7－7 给出了常用吸附剂的一般特性。

表 7－7　常用吸附剂特性

吸附剂类型	活性炭	活性氧化铝	硅胶	沸石分子筛		
				4A	5A	13X
堆积密度 /($kg \cdot m^{-3}$)	200～600	750～1 000	800	800	800	800
比热容 /($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.836～1.254	0.836～1.045	0.92	0.794	0.794	—
操作温度上限/K	423	773	673	873	873	873
平均孔径/Å	15～25	18～48	22	4	5	13
再生温度/K	373～413	473～523	393～423	473～573	473～573	473～573
比表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)	600～1 600	210～360	600	—	—	—

（1）白土：白土分为漂白土和酸性白土。漂白土是一种天然黏土，其主要成分是硅铝酸盐。这种黏土经加热和干燥后，可形成多孔结构的物质。将其碾碎和筛分，取其一定细度的颗粒即可作为吸附剂。漂白土吸附剂对各种油类脱色很有效，并可除去油中的臭味，使用后的漂白土，经洗涤及灼烧除去吸附在表面和孔隙内的有机物后，可重复使用。

SiO_2/Al_2O_3 比值比较低的白土，不经酸化处理是没有吸附活性的。只有经硫酸或盐酸处理后才具有吸附能力。用硫酸处理的工艺条件是，硫酸的含量为20% ~40%，温度为 353 ~383 K，时间为 4 ~12 h。酸处理后的白土经洗涤、干燥、碾碎即可获得酸性白土，酸性白土的脱色效率比天然漂白土高。

（2）活性氧化铝：活性氧化铝是将含水氧化铝，在严格控制升温条件下，加热到 737 K，使之脱水而制得的。它为多孔结构物质并具有良好的机械强度。活性氧化铝比表面积大约为 200 ~250 m^2/g。活性氧化铝对水分有很强的吸附能力，主要用于气体和液体的干燥、石油气的浓缩和脱硫，近年来又将它用于含氟废气的治理。

（3）硅胶：硅胶是一种坚硬多孔的固体颗粒，一般制成粒状或球状体，其分子为 $SiO_2 \cdot nH_2O$。硅胶的制备方法是将水玻璃（硅酸钠）溶液用酸处理，然后再将得到的硅凝胶经老化、水洗，在 368 ~403 K 温度下，经干燥脱水制得。硅胶是工业上常用的吸附剂。硅胶吸水容量较大，它从气体中吸附的水分最高可达硅胶自身质量的 50%。吸水后的饱和硅胶，可通过加热方法（573 K）将其吸附的水分脱附，得到再生。在工业上硅胶多用于气体的干燥和从废气中回收极为有用的烃类气体。

硅胶是属于亲水性的吸附剂，如细孔性硅胶在 293 K、相对湿度为 60% 的空气中，达到平衡时的吸附水分为本身质量的 24%。

（4）活性炭：活性炭是应用最早、用途较广的一种优良吸附剂。它是由各种含碳物质干馏炭化，并经活化处理而得到的。炭化温度一般低于 873 K，活化温度为 1 123 ~1 173 K。通常活化剂为水蒸气或热空气。近年来，氯化锌、氯化镁、氯化钙及硫酸等也用作活化剂。

活性炭原材料的来源非常广泛，各种木材、木屑、果壳、果核、泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤以及各种含碳的工业废物都可制成活性炭。由于活性炭的生产工艺比较复杂，活性炭吸附剂的价格较贵。

活性炭是孔穴十分丰富的吸附剂，比表面积在 600 ~1 400 m^2/g，由表 7 -7可知，活性炭的比表面积最大，故其具有优异的吸附能力。它的用途几乎遍及各个工业部门。它可用于溶剂蒸气的回收、烃类气体提取分离、动植物油的精制、空气或者其他气体的脱臭、水和其他溶剂的脱色等。近年来，活性炭吸附剂在环境保护方面得到广泛应用，如用它处理工业废水及治理某些气态污染物等。

（5）沸石分子筛：沸石分子筛主要是指人工合成的泡沸石，它属于多孔性的硅酸铝骨架结构。每一种分子筛都具有均匀一致的孔穴尺寸。其孔径的大小相当于分子（或离子）的大小。不同型号的沸石分子筛有不同的有效孔径，常用的几种沸石分子筛的孔径及其组成如表 7 -8 所示。

表 7-8　几种常用的分子筛

型号	SiO_2/Al_2O_3 分子比	孔径/Å	典型化学组成
3A(钾 A 型)	2	3～3.3	$2/3K_2O \cdot 1/3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$
4A(钠 A 型)	2	4.2～4.7	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$
5A(钙 A 型)	2	4.9～5.6	$0.7CaO \cdot 0.3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$
10X(钙 X 型)	2.3～3.3	8～9	$0.8CaO \cdot 0.2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2 \cdot 6H_2O$
Y(钠 Y 型)	3.3～6	9～10	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 8H_2O$
钠丝光沸石	3.3～6	≈5	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot (6\sim7)H_2O$

常用吸附剂可去除的主要污染物见表 7-9。

表 7-9　常用吸附剂可去除的主要污染物

吸附剂种类	可吸附的污染物
活性炭	苯、甲苯、二甲苯、丙酮、乙醇、乙醚、甲醛、汽油、煤油、光气、苯乙烯、恶臭物质、H_2S、Cl_2、CO、CO_2、SO_2、NO_x、CS_2、CCl_4、H_2CCl_2、$HCCl_3$
浸渍活性炭	烯烃、胺、酸雾、碱雾、硫醇、SO_2、H_2S、Cl_2、HF、HCl、NH_3、Hg、HCHO、CO_2、CO
活性氧化铝	SO_2、H_2S、H_2O、HF、C_mH_n
浸渍活性氧化铝	酸雾、Hg、HCHO、HCl
硅胶	SO_2、H_2O、NO_x、C_2H_2
分子筛	SO_2、CS_2、Cl_2、C_mH_n、NH_3、H_2S、CO_2、CO
泥煤、褐煤、风化煤	恶臭物质、NH_3、NO_x
浸渍泥、褐煤、风化煤	SO_2、SO_3、NO_x
焦炭粉粒	沥青烟
白云石粉	沥青烟
蚯蚓粪	恶臭物质

3. 吸附剂的活性

吸附剂的活性是吸附剂吸附能力的标志，常以吸附剂上已吸附吸附质的量与所用吸附剂量之比的百分数来表示。其物理意义是单位吸附剂所能吸附吸附质的量。

吸附剂的活性分为静活性和动活性。静活性是在一定温度下，与气体中被吸附物（吸附质）的初始浓度达平衡时单位吸附剂上可能吸附的最大吸附量。亦即在一定温度下，吸附达到饱和时，单位吸附剂所能吸附吸附质的量。动活性是吸附过程还没有达到平衡时单位吸附剂吸附吸附质的量。流体通过吸附剂床层时，床层中吸附剂逐渐趋于饱和。一般认为，当流出气体中发现有吸附质时，吸附器中的吸附剂层已穿透，这时单位吸附剂所吸附吸附质的量称为动活性。

4. 吸附剂的再生

当吸附剂饱和后需要再生。再生方法有加热解吸再生、降压或真空解吸再生、溶剂萃取再生、置换再生、化学转化再生等。再生时一般采用逆流吹脱的方式。

（1）加热解吸再生：通过升高吸附剂温度，使吸附物脱附，吸附剂得到再生。几乎各种吸附剂都可用加热解吸再生方法恢复吸附能力。不同的吸附过程需要不同的温度。吸附作用越强，脱附时需加热的温度越高。

（2）降压或真空解吸再生：吸附过程与气相的压力有关，压力高时，吸附进行得快；当压力降低时，脱附占优势。因此，通过降低操作压力可使吸附剂得到再生，例如：若吸附在较高压力下进行，把压力降低可使被吸附的物质脱离吸附剂进行解吸；若吸附在常压下进行，可采用抽真空方法进行解吸。

（3）置换再生：选择合适的气体（脱附剂），将吸附质置换与吹脱出来。这种再生方法需加一道工序，即脱附剂的再脱附，以使吸附剂恢复吸附能力。脱附剂与吸附质的被吸附性能越接近，则脱附剂用量越省。若脱附剂被吸附程度比吸附质强时，属置换再生，否则，吹脱与置换作用都兼有。该法较适用于对温度敏感的物质。

（4）溶剂萃取：选择合适的溶剂，使吸附质在该溶剂中的溶解性能远大于吸附剂对吸附质的吸附作用，将吸附质溶解下来。例如：活性炭吸附 SO_2，用水洗涤，再进行适当的干燥便可恢复吸附能力。

生产实践中，上述几种再生方法可以单独使用，也可几种方法同时使用。如活性炭吸附有机蒸气后，可用通入高温蒸汽再生，也可用加热和抽真空的方法再生；沸石分子筛吸附水分后，可用加热吹氮气的办法再生。

三、吸附速率

吸附平衡仅表明吸附过程的限度，未涉及吸附时间。吸附过程常需要较长时间才达到两相平衡，而在实际生产过程中，接触时间是有限的，因此，吸附量取决于吸附速率。

1. 吸附过程

吸附过程的物质传递可分为以下几个步骤(图 7 - 18):

(1) 外扩散:吸附质分子从气流主体穿过气膜扩散至吸附剂外表面。

(2) 内扩散:吸附质由外表面经微孔扩散至吸附剂微孔表面。

(3) 吸附:到达吸附剂微孔表面的吸附质被吸附。对于化学吸附,吸附之后还有化学反应过程发生。

在吸附质分子被吸附的同时,由于分子不断运动,吸附质分子可能从吸附剂中脱附出来,经历的过程与上述过程相反。

由此可见,吸附过程的阻力主要来自以下三个方面:

(1) 外扩散阻力:即吸附质分子经过气膜扩散的阻力。

(2) 内扩散阻力:即吸附质分子经过微孔扩散的阻力。

(3) 吸附本身的阻力。

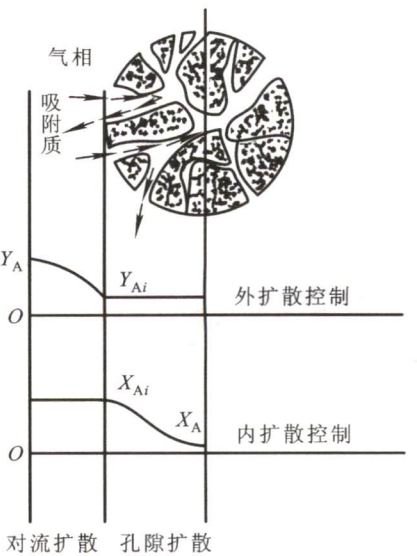


图 7 - 18　吸附过程与两种极端浓度曲线

因此,吸附速率的大小将取决于外扩散速率、内扩散速率及吸附本身的速率。可以把外扩散和内扩散过程称为物理过程,而把吸附过程称为动力学过程。对一般的物理吸附,吸附本身的速率是很快的,即动力学过程的阻力可以忽略;而对化学吸附或称动力学控制的吸附,则吸附阻力不可忽略。

2. 吸附速率方程

(1) 物理吸附的速率方程:物理吸附中,动力学过程的影响可以忽略,其过程与物理吸收相似,其传质速率方程可参照物理吸收速率方程写出。

① 外扩散速率:吸附质 A 的外扩散吸附速率计算式为:

$$\frac{dM_A}{dt} = k_y a_p (Y_A - Y_{Ai}) \tag{7-90}$$

式中:dM_A——dt 时间内吸附质从气相扩散至固体表面的质量,kg/m^3;

k_y——外扩散吸附分系数,$kg/(m^2 \cdot s)$;

a_p——单位体积吸附剂的吸附表面积,m^2/m^3;

Y_A、Y_{Ai}——A 在气相中及吸附剂外表面的含量。

② 内扩散速率:吸附质 A 的内扩散传质速率计算式为:

$$\frac{dM_A}{dt} = k_x a_p (X_{Ai} - X_A) \tag{7-91}$$

式中：k_x——内扩散吸附分系数，kg/(m² · s)；

X_A、X_{Ai}——A 在固相外表面及内表面的含量。

稳定状态时，外扩散吸附速率与内扩散吸附速率相等。

③ 总吸附速率：由于表面浓度不易测定，吸附速率常用总吸附系数表示：

$$\frac{dM_A}{dt} = K_Y a_p (Y_A - Y_A^*) = K_X a_p (X_A^* - X_A) \tag{7-92}$$

式中：K_Y、K_X——气相及吸附相吸附总系数，kg/(m² · s)；

Y_A^*、X_A^*——吸附平衡时气相及吸附相中 A 的含量。

设吸附过程中，当吸附达到平衡时，气相中的吸附质浓度与固相中的吸附质浓度(吸附量)间的关系，可以近似表示为：

$$Y_A^* = mX_A \tag{7-93}$$

式中：m——平衡曲线的斜率常数。

总吸附系数与分吸附系数之间的关系可以表示为：

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_Y a_p} &= \frac{1}{k_y a_p} + \frac{m}{k_x a_p} \\ \frac{1}{K_X a_p} &= \frac{1}{m k_y a_p} + \frac{1}{k_x a_p} \\ K_X &= m K_Y \end{aligned} \tag{7-94}$$

当 $k_y \gg \frac{k_x}{m}$时，则 $K_Y = \frac{k_x}{m}$，即外扩散阻力不计，为内扩散控制；反之，当 $k_y \ll \frac{k_x}{m}$时，则 $K_Y = k_y$，即内扩散阻力不计，为外扩散控制。

(2) 动力学控制的吸附速率方程：动力学过程控制时，吸附速率方程为：

$$\frac{dM_A}{dt} = K\left[Y_A(M_\infty - M_A) - \frac{M_A}{m}\right] \tag{7-95}$$

式中：K——化学平衡常数；

M_∞——系统平衡时的吸附量，kg/m³。

(3) 活性炭吸附速率计算公式：巴厄姆(D. H. Bangham)曾发表用活性炭吸附二氧化硫、二硫化碳、甲苯及氨蒸气等气体的吸附速率计算式：

$$\frac{dM_A}{dt} = k\frac{(M_\infty - M_A)}{t^n} \tag{7-96}$$

式中：k、n——常数。

对上式积分，可得：

$$\ln \frac{M_\infty}{M_\infty - M_A} = kt^n \tag{7-97}$$

根据上式作图，可得图 7-19 所示的线性关系。

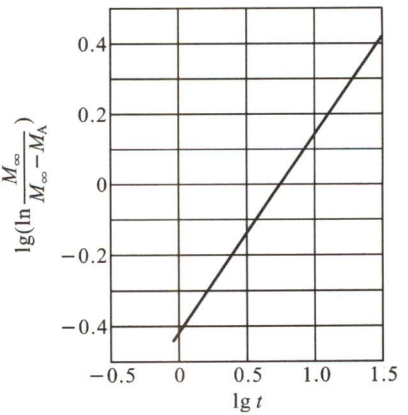


图 7-19　活性炭吸附 SO_2 的吸附速率

（压力 2×10^4 Pa；温度 293 K）

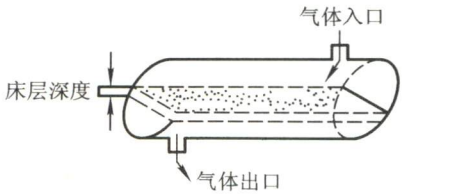
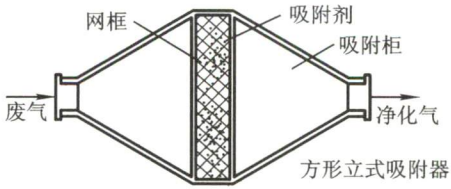
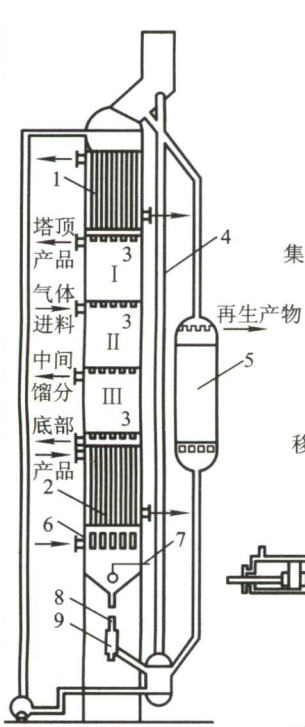
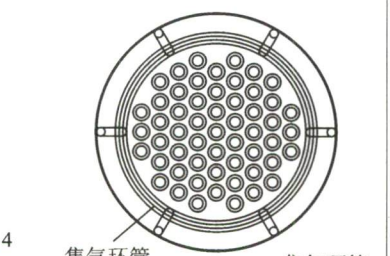
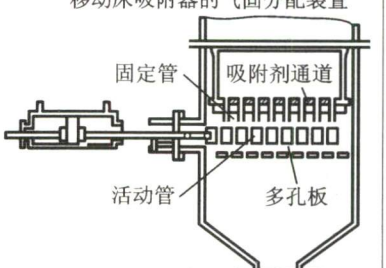
四、吸附工艺与设备计算

1. 吸附设备

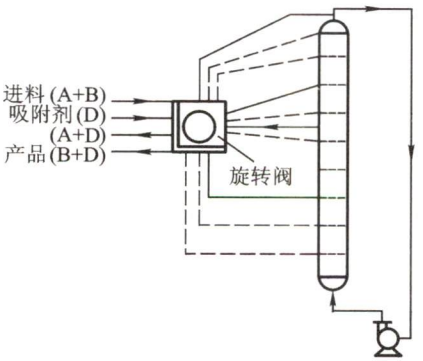
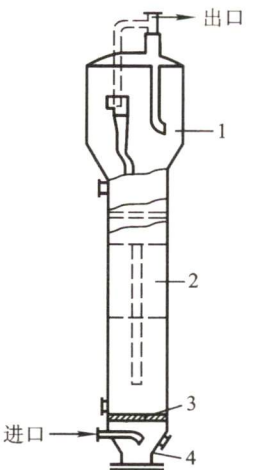
吸附设备按吸附剂在吸附器中的工作状态可分为固定床吸附器、移动床吸附器及流化床吸附器。划分吸附器类型的主要依据是气体通过吸附器的速度，即穿床速度。当气体穿床速度低于吸附剂的悬浮速度时，吸附剂颗粒处于基本静止状态，则吸附器属于固定床；当气体穿床速度大致等于吸附剂颗粒的悬浮速度时，吸附剂颗粒处于上下沸腾状态，并在一定空间内运动，则吸附器属于流化床；当气体穿床速度远远超过悬浮速度时，吸附剂颗粒被气流输送出吸附器，则吸附器属于移动床。各种吸附器的结构和特点见表 7-10。

（1）固定床吸附器：固定床吸附器由固定的吸附剂床层、气体进出管道和脱附介质分布管等部分组成，分为卧式、立式、环式和格屉式。立式固定床吸附器主要适合于小气量高浓度的情况，吸附床层高度在 0.5 ~ 2.0 m 的范围内，吸附剂填充在可拆卸的栅板上。卧式固定床吸附器是一水平放置的圆柱形装置，适合处理气量大、浓度低的气体，吸附剂装填高度为 0.5 ~ 1.0 m，由于床层截面积大，容易造成气流分布不均匀，因此设计时应注意气流分布的问题。

表 7－10　吸附设备的主要类型和特点

类型	设备结构	特点
固定床吸附器	 常用卧式吸附器  方形立式吸附器	1. 结构简单、制造容易、价格低廉； 2. 适用于小型、分散、间歇性的污染源治理； 3. 吸附和解吸交替进行、间歇操作； 4. 应用广泛
移动床吸附器	 移动床吸附器  移动床吸附器的气固分配装置  移动床吸附器的吸附剂控制机构 1. 冷却器；2. 脱附塔；3. 分配板；4. 提升管； 5. 再生器；6. 吸附剂控制机械；7. 固粒料面控制器； 8. 封闭装置；9. 出料阀门	1. 固体吸附剂在吸附床中不断移动，固体和气体都以恒定的速度流过吸附器； 2. 处理气量大，吸附剂可循环使用，适用于稳定、连续、量大的气体净化； 3. 吸附和脱附连续完成； 4. 动力和热量消耗较大，吸附剂磨损较为严重

续表

类型	设备结构	特点
流化床吸附器	 模拟吸附床示意图  流化床吸附器示意图 1. 冷却器；2. 脱附塔；3. 分配板；4. 提升管	1. 气体与固体接触相当充分，气速是固定床的4倍以上； 2. 生产能力大，适合治理连续性、大气量的污染源； 3. 由于吸附剂和容器的磨损严重，流化床吸附器的排出气中常带有吸附剂粉末，故后面必须加除尘设备，有时将除尘器直接装在流化床的扩大段内

（2）移动床吸附器：移动床吸附器主要由气流分配板、吸附剂床层、冷却器、再生器等组成。移动床吸附器中固体吸附剂与含污染物的气体以恒定的速度连续逆流运动，完成吸附过程，两相接触良好，不致发生气流分布不均匀的现象，同时克服了固定床吸附器局部过热的缺点。一般是吸附剂自上而下运动。移动床吸附器的优点是处理气量大，吸附和脱附连续完成，吸附剂可循环使用，适用于连续、稳定、量大的气体净化；缺点是动力和热量消耗大，吸附剂磨损大。

（3）流化床吸附器：流化床吸附器中气速一般是固定床的3～4倍以上。分

置在筛孔板上的吸附剂颗粒，在高速含污染物气流的作用下，处于流化状态，因而气固接触充分，吸附剂内传质传热速率快，床层温度分布均匀，操作稳定，可以实现大规模的连续生产。其主要缺点是吸附剂和容器的磨损严重。另外气流与床层颗粒返混，所有的吸附剂颗粒都与出口气体保持平衡，因此，除非所有的吸附剂颗粒都保持在相对低的饱和度下，否则出口气体中污染物浓度不易达到排放标准。流化床适合处理连续、大流量的污染源，但能耗高，对吸附剂的机械强度要求也较高，吸附剂和容器的磨损严重。

2. 吸附工艺流程

吸附工艺按操作过程的连续与否可分为间歇吸附过程、半连续吸附过程或连续吸附过程。

（1）间歇式吸附流程：间歇式吸附流程用于废气间断排出的场合。其特点是吸附剂达到饱和后，即从吸附装置中移走，不必重复使用，因而不设吸附再生装置，流程简单，设置方便。表 7－10 中的各种固定床吸附器均可用于间歇式吸附流程。

（2）半连续式吸附流程：在气体净化中最常用的是将两个以上固定床组成一个半连续式吸附流程（图 7－20）。受污染气体连续通过床层，当一个吸附器中的吸附剂达到饱和时，气体就切换到另一个吸附器进行吸附，而达到饱和的吸附床进行再生和干燥、冷却，以备重新使用。在这类吸附流程中，气流为连续的，而每个吸附器为间断地运行，因而称为半连续式吸附流程。

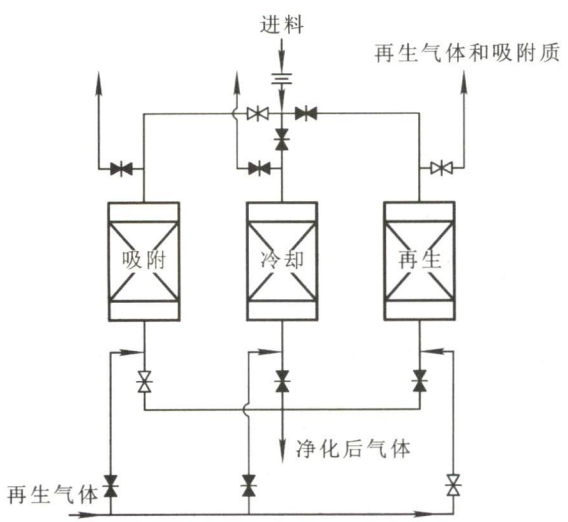


图 7－20 半连续式固定床吸附流程

（3）连续式吸附流程：在连续式吸附流程中，气流和吸附器都处于连续运转状态。表 7－10 中的移动床吸附器和流化床吸附器均可用于连续式吸附流程。

图 7 - 21 给出了一个移动床的连续式吸附流程。控制吸附剂在床层中的移动速度，使净化后的气体达到排放标准。吸附气态污染物后的吸附剂，送入脱附器中进行脱附，脱附后的吸附剂再返回吸附器循环使用。该流程的特点是吸附剂连续吸附和再生，向下移动的吸附剂与待净化气体逆流（或错流）接触进行吸附。

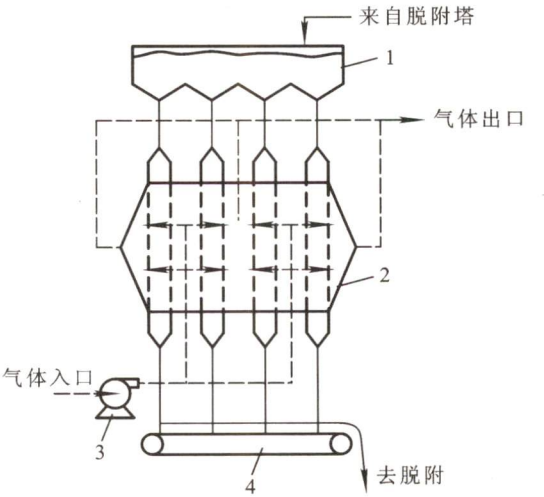


图 7 - 21　移动床吸附工艺流程图

1. 料斗；2. 吸附器；3. 风机；4. 传送带

3. 固定床吸附器计算

（1）固定床吸附器内的浓度分布：含有一定浓度污染物的气流，连续通过固定床吸附器，在不同时间内，吸附床不同截面处气流中污染物的浓度分布如图 7 - 22所示。图中横坐标表示床层的长度，纵坐标表示通过床层某一截面处气流中污染物的浓度。

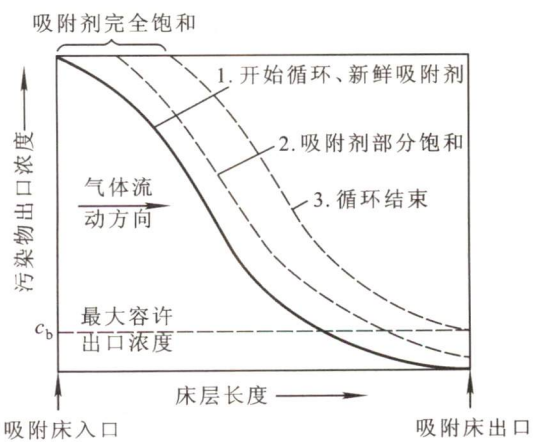


图 7 - 22　在不同时间内吸附床不同截面处气流中污染物的浓度分布

① 未吸附区：当含污染物的气流开始通入时，最左边的吸附层可以将气流中的污染物完全吸附（曲线 1），因而进入后续吸附层的气流中就不含污染物了。经过一段时间后，最左边的吸附层吸附质含量高，而由左向右吸附剂上吸附质含量逐渐降低，到一定长度以后的吸附剂上吸附质含量为零，即仍保持初始状态，称该区为未吸附区。此时出口气体中吸附质含量接近于零。

② 饱和区：继续操作一段时间，由于吸附剂不断吸附，吸附器最左边有一段吸附剂上吸附质的含量已经达到饱和，称为饱和区。浓度分布曲线就沿着床层平行地向右移动（曲线 2）。

③ 吸附传质区、吸附传质区高度：从吸附饱和区向右，形成一段吸附质含量从大到小的 S 形分布的区域，这一区域为吸附传质区，其所占床层高度称为吸附传质区高度，此区右边仍是未吸附区。

④ 穿透点与穿透曲线：水平虚线 $c = c_b$ 是根据排放标准确定的污染物在净化后气流中的最大容许浓度。对于设计合理的吸附器，污染物出口浓度大大低于这个极限。但当吸附床使用一定时间后，污染物出口浓度最后达到 c_b（曲线 3），此时吸附床已经穿透，吸附剂必须再生。从含污染物的气流开始通入吸附床到“穿透点”这段时间称为穿透时间，或保护作用时间。以吸附床出口气流中吸附质浓度为纵坐标，以吸附时间为横坐标作图，可得到表示吸附床处理气体量与出口气体中污染物浓度之间关系的曲线，称为穿透曲线。图 7－23 给出了理想穿透曲线的形状。穿透曲线的形状和穿透时间取决于固定吸附床的操作方法。操作过程的实际速率和机理、吸附平衡性质、气体流速、污染物入口浓度，以及床层厚度等都影响穿透曲线的形状。

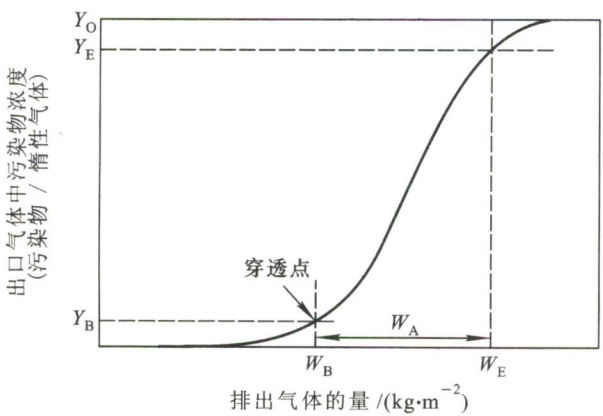


图 7－23　理想穿透曲线

⑤ 饱和时间与饱和度：当达到穿透点后，若继续向吸附器通入含污染物的气体，则吸附剂层末端未饱和的吸附剂会逐渐达到饱和，吸附传质区将逐渐缩

小，当吸附剂层的总吸附容量达到该操作条件下的最大值（即静活性），此时吸附器出口气体中吸附质的浓度接近起始浓度 Y_0，如图 7－23 所示。气流从开始进入吸附层到整个吸附层达到饱和这段时间称为饱和时间。吸附层的实际吸附量与该操作条件下的饱和吸附量之比称为吸附层的饱和度。吸附层穿透时的饱和度就是该吸附层的动活性与静活性的比值。

（2）保护作用时间的确定：固定床虽然结构简单，但污染物在床层内的浓度分布是随时间变化的，计算过程比较复杂，目前仍只是近似进行过程计算，这里介绍希洛夫（Wurof）公式计算保护作用时间的方法。

假定吸附层达到穿透点时全部处于饱和状态，即达到它的平衡吸附容量 a，也称静吸附容量或静活度。同时假定吸附过程按照朗缪尔等温线的第三段进行，即气相中 p 相当大，那么 $a = V_m$，静活度不再与气相浓度有关。在吸附持续时间 τ' 内，所吸附污染物的量为：

$$x = a \cdot S \cdot L \cdot \rho_b \tag{7－98}$$

同时：

$$x = v \cdot S \cdot \rho_0 \cdot \tau' \tag{7－99}$$

式中：x——在时间 τ' 内的吸附量，kg；

a——静活度值，%；

S——吸附层的截面积，m^2；

L——吸附层厚度，m；

ρ_b——吸附剂的堆积密度，kg/m^3；

v——气体流速，m/s；

ρ_0——气流中污染物初浓度，kg/m^3。

由式（7－98）和式（7－99），得：

$$\tau' = \frac{a\rho_b}{v\rho_0}L \tag{7－100}$$

因此，当吸附速率无穷大时，保护作用时间与吸附层长度的关系在 $\tau - L$ 图上是一条过原点的直线（见图 7－24，1），但实际上吸附操作的实际连续时间 τ 要比吸附速率为无穷大时的保护作用时间 τ' 小（见图 7－24，2）。曲线 2 为实际测得的，当 $L > L_0$（吸附区长度）时，它是直线且与直线 1 平行；在 $L < L_0$ 时，是一条通过原点的曲线。由图 7－24 可以看出：

$$\tau' = \tau + \tau_0$$

即 $\tau = \tau' - \tau_0$，代入式（7－100），得：

$$\tau = \frac{a\rho_b}{v\rho_0} \cdot L - \tau_0$$

令 $\dfrac{a\rho_b}{v\rho_0} = K$，则：

$$\tau = KL - \tau_0 \qquad (7-101)$$

此即著名的希洛夫方程式。式中 K 称为吸附层保护作用系数，其物理意义是：当浓度分布曲线进入平移阶段后，浓度分布曲线在吸附层中移动单位长度所需要的时间。那么 $1/K$ 就表示此浓度分布曲线在吸附层中前进的线速度，m/s。式中 τ_0 称为保护作用时间损失。有时将式(7-101)改写为：

$$\tau = K(L - h) \qquad (7-102)$$

式中：h——吸附层中未被利用部分的长度，亦称为"死层"。它与 τ_0 的关系为：$\tau_0 = Kh$。

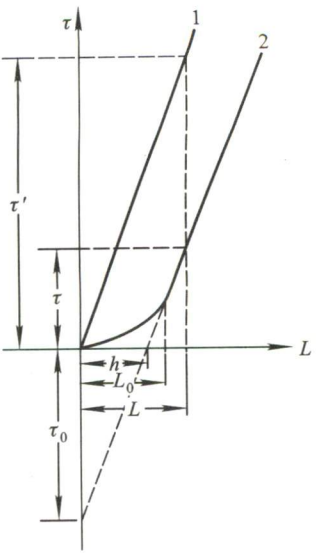


图 7-24　$\tau - L$ 实际曲线与理想线的比较

1. 理想线；2. 实际曲线

由于吸附剂初始层的再吸附现象，"作用过"层的静活度值随层厚的增加而增加。因此，"作用过"层的活度只有经过多次再吸附才会趋近平衡静活度值。活度的增大引起保护作用系数的增大，因此，τ 与 L 的关系实际上不是直线。但是尽管利用式(7-102)只能近似地确定吸附的持续时间，但由于其简单方便，在计算中仍广泛采用。

[例 7-4]　由实验测得，含 CCl_4 蒸气 15 g/m^3 的空气混合物，以 5 m/min 的速度通过粒径为 3 mm 的活性炭层，得数据如下：

吸附层长度/m：	0.1	0.2	0.35
保护作用时间/min：	220	520	850

活性炭层的堆积密度为 500 kg/m^3。

试求：(1) 希洛夫公式中的常数 K 和 τ_0 值；

(2) 浓度分布曲线在吸附层中前进的线速度；

(3) 在此操作条件下活性炭吸附 CCl_4 的吸附容量。

解：(1) 由希洛夫公式：

$$\tau = KL - \tau_0$$

以 τ 对 L 作图(见图 7-25)，其斜率为 K，在 τ 轴上的截距为 $-\tau_0$，由图得：

$$K = \frac{220}{0.078}\ \text{min/m} = 2\,821\ \text{min/m}$$

$$\tau_0 = 65\ \text{min}$$

(2) 浓度分布曲线在吸附层中前进的线速度等于 $1/K$，即 0.354 mm/min。

(3) 吸附容量 $a = \dfrac{Kv\rho_0}{\rho_b}$，得到：

$$a = \frac{2\,821 \times 5 \times 15}{500 \times 1\,000} = 0.423$$

即在此操作条件下活性炭吸附 CCl_4 的吸附容量为 0.423 kgCCl_4/(kg 活性炭)。

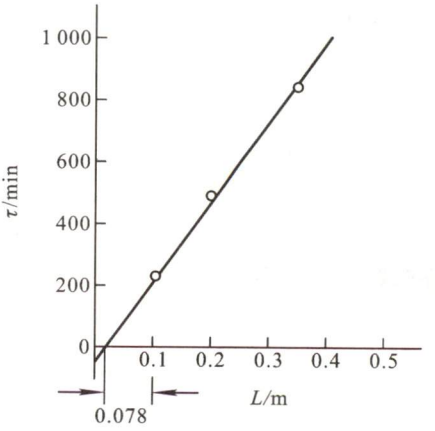


图 7-25　例 7-4 实验直线

(3) 用希洛夫公式进行固定床设计计算:

① 选定吸附剂和操作条件,如温度、压力、气体流速等。空床流速一般取 0.1 ~ 0.6 m/s,可根据已知处理气量确定。

② 根据排放标准或者净化要求,确定穿透点浓度。在载气流量一定的前提下,选取不同吸附层厚度做实验,测得相应的穿透时间。

③ 以吸附剂床层高度为横坐标,以穿透时间为纵坐标,标出各测定值,作出希洛夫直线。

④ 根据计划采用的脱附方法和脱附再生时间、能耗等因素确定操作周期,从而确定所需要的穿透时间 τ。

⑤ 用希洛夫公式计算所需的催化剂床层高度。根据求出的高度,确定是否分层布置或者串联吸附床布置。

⑥ 根据气体流量与空床气速求吸附剂层截面积 A。根据求得的截面积,确定是否并联吸附器。根据截面积求出吸附器的直径或者边长。

⑦ 求出所需的吸附剂质量。每次吸附剂装填总质量 m 用下式计算:

$$m = SL\rho_b \tag{7-103}$$

考虑到装填损失,每次新装吸附剂时需要的吸附剂量为(1.05 ~ 1.2)m。

⑧ 计算压力损失。通过固定填充床的压力损失取决于吸附剂的形状、大小、床层厚度,以及气体流速。吸附层的气流压力损失可根据欧根公式估算:

$$\Delta p = \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{Re_p} + 1.75\right]\frac{(1-\varepsilon)v^2\rho}{\varepsilon^3 d_p}L \tag{7-104}$$

式中: Δp ——气流通过吸附剂床层的压力损失,Pa;

ε ——吸附剂床层的孔隙率;

d_p ——吸附剂颗粒的平均直径,m;

ρ ——气体密度,kg/m^3;

Re_p ——气体通过吸附剂的粒子雷诺数, $Re_p = \dfrac{d_p\rho v}{\mu}$;

μ ——气体黏度,Pa/s。

⑨ 计算吸附装置的气流分布、连接管口等附件。

[例 7-5] 某厂产生含四氯化碳废气，气量 $q_V = 1\ 000\ m^3/h$，浓度为 4 ~ 5 g/m^3，每天最多工作 8 h(白天)。拟采用吸附法净化，并回收四氯化碳，试设计适用的立式固定床吸附器。

解：(1) 选择吸附剂：四氯化碳为有机溶剂，沸点为 76.8℃，微溶于水。可选用活性炭作吸附剂进行吸附，采用水蒸气置换脱附，脱附气冷凝后沉降分离回收四氯化碳。根据市场供应情况，选用粒状活性炭作吸附剂，其直径为 3 mm，堆积密度 300 ~ 600 kg/m^3，孔隙率 0.33 ~ 0.43。

(2) 选定在常温常压下进行吸附，维持进入吸附床的气体在 20℃以下，压力为 1.013×10^5 Pa。根据经验选取空床流速为 20 m/min。

(3) 将穿透点浓度定为 50 mg/m^3。以含四氯化碳 5 g/m^3 的气流在上述条件下进行动态吸附实验，测定不同床层高度下的穿透时间，得到以下实验数据(表 7-11)：

表 7-11 不同床层高度下的穿透时间

床层高度 L/m	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
穿透时间 τ/min	109	231	310	462	550	651

(4) 以 L 为横坐标，τ 为纵坐标将实验数据标出，根据实验点得到一直线，见图 7-26。直线的斜率是 K，截距为 τ_0，图解得到：

$$K = \frac{650 - 200}{0.35 - 0.14}\ \text{min/m} = 2\ 143\ \text{min/m}$$

$$\tau_0 = 95\ \text{min}$$

(5) 根据该厂生产情况，考虑每周脱附一次，床层每周吸附 6 天，每天按 8 h 计，累计吸附时间为 48 h。床层高度应为：

$$L = \frac{\tau + \tau_0}{K} = \frac{48 \times 60 + 95}{2\ 143}\ \text{m} = 1.388\ \text{m}$$

取 $L = 1.4$ m

(6) 采用立式圆柱床进行吸附，其直径为：

$$D = \sqrt{\frac{4q_V}{\pi v}} = \sqrt{\frac{4 \times 1\ 000}{3.14 \times 20 \times 60}}\ \text{m} = 1.03\ \text{m}$$

取 $D = 1$ m

(7) 所需吸附剂质量：$m = SL\rho_b = \frac{3.14}{4} \times 1^2 \times 1.4 \times \frac{300 + 600}{2}\ \text{kg} = 494.6\ \text{kg}$

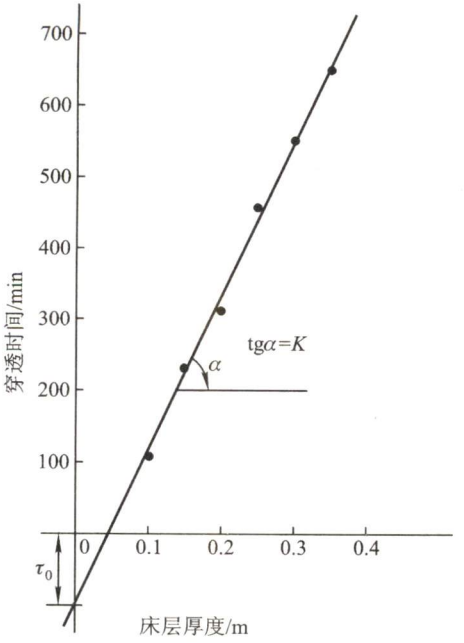


图 7－26　根据表 7－11 中数据所得的希洛夫直线

$$m_{max} = SL\rho_b = \frac{3.14}{4} \times 1^2 \times 1.4 \times 600 \text{ kg} = 659.4 \text{ kg}$$

考虑装填损失，取损失率为 10%，则每次新装填吸附剂时需准备活性炭 550～730 kg。

（8）计算气体流过床层的压力损失：已知 $L = 1.4$ m，孔隙率 0.33～0.43，取平均值为 0.38，$d_p = 0.003$ m；20℃、1.013×10^5 Pa，空气的密度为 1.2 kg/m^3，空气的黏度为 1.81×10^{-5} Pa·s，则实际空床气速为：

$$v = \frac{q_V}{S} = \frac{1\,000/3\,600}{\frac{3.14}{4} \times 1^2} \text{ m/s} = 0.354 \text{ m/s}$$

$$Re_p = \frac{d_p \rho v}{\mu} = \frac{0.003 \times 1.2 \times 0.354}{1.81 \times 10^{-5}} = 70.4$$

$$\Delta p = \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{Re_p} + 1.75\right] \frac{(1-\varepsilon)v^2\rho}{\varepsilon^3 d_p} L = 2\,435$$

即压力损失为 2 435 Pa。

4．移动床吸附器的计算

移动床吸附器是在固体吸附剂和含污染物气体的连续逆流运动中完成吸附过程的。一般吸附剂是自上而下运动。移动床吸附器的计算主要是决定吸附区的高度和吸附剂的用量。为简化计算，假设操作是等温的，并且仅考虑一种组分

的吸附。令：

污染物在气相中的含量 Y，单位 kg(污染物)/kg(惰性气体)；

基于惰性气体的气相质量流量 G_s，单位 kg(惰性气体)/(m^2 · s)；

污染物在吸附相中的含量 X，单位 kg(污染物)/kg(净吸附剂)；

净吸附剂的质量流量 L_s，单位 kg(吸附剂)/(m^2 · s)。

图 7 - 27 是连续逆流移动床吸附器中的变量示意图，以此说明上述各量之间的关系。

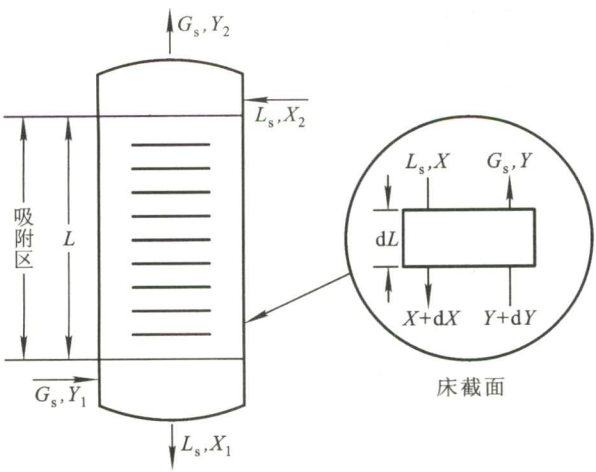


图 7 - 27　连续逆流移动床吸附器中的变量

就全床对污染物作物料衡算，得：

$$G_s(Y_1 - Y_2) = L_s(X_1 - X_2)$$

考虑吸附器的上部，得类似方程：

$$G_s(Y - Y_2) = L_s(X - X_2)$$

由上述两式可以建立系统的操作线：

$$Y = \frac{L_s}{G_s}X + \left(Y_2 - \frac{L_s}{G_s}X_2\right) \tag{7 - 105}$$

在 $X - Y$ 坐标图上，上述方程为一直线，斜率是 L_s/G_s，截距为 $\left(Y_2 - \frac{L_s}{G_s}X_2\right)$。

因气相和固相中污染物的浓度沿床层高度是逐步变化的，故取一微元 dL 作物料衡算，并假设在该微元吸附层内，气相和固相中污染物浓度变化很小，吸附速率为一定值。在微分截面 dL 上，

$$L_s dX = G_s dY = K_Y a_p (Y - Y^*) dL \tag{7 - 106}$$

式中：a_p——单位容积的吸附剂床层内所有吸附剂颗粒的表面积，m^2/m^3；

Y^*——与污染物在吸附相中浓度 X 对应的气相组成。

吸附器长度通常表示为：

$$L = \int_{Y_2}^{Y_1} \left(\frac{G_s}{K_Y a_p}\right) \frac{\mathrm{d}Y}{Y - Y^*} \tag{7-107}$$

与吸收过程类似，定义传质单元高度：

$$H_{OG} = \frac{G_s}{K_Y a_p} \tag{7-108}$$

传质单元数由积分决定，即：

$$N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{\mathrm{d}Y}{Y - Y^*} \tag{7-109}$$

由上可知，欲求吸附层高度必先求传质单元数及传质单元高度。一般可由图解积分法求出传质单元数。当平衡线也是直线时，可利用对数平均技术估算 N_{OG}：

$$N_{OG} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_{Lm}} \tag{7-110}$$

其中：

$$\Delta Y_{Lm} = \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{\ln\left(\dfrac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}\right)} \tag{7-111}$$

欲求移动床吸附器的传质单元高度，须首先确定其传质总系数，目前一般采用固定床吸附器数据估算。但在移动床中颗粒处于运动状态，其传质阻力与固定床相比会有减少，因此，只是一种近似求法。

[例 7-6]　用连续移动床逆流等温吸附过程净化含 H_2S 的空气。吸附剂为分子筛。空气中 H_2S 的质量分数为 3%，气相流速为 6 500 kg/h，假定操作在 293 K 和 101 325 Pa 下进行，H_2S 的净化率要求为 95%，试确定：

（1）分子筛的需要量（按最小需要量的 1.5 倍计）。

（2）需要再生时，分子筛中 H_2S 的含量。

（3）需要的传质单元数。

解：（1）吸附器进口气相组成：

H_2S 的流量 $= 0.03 \times 6\ 500$ kg/h $= 195$ kg/h

空气的流量 $= (6\ 500 - 195)$ kg/h $= 6\ 305$ kg/h

$$Y_1 = \frac{195}{6\ 305} = 0.03$$

吸附器出口气相组成：

H_2S 的流量 $= 0.05 \times 195$ kg/h $= 9.75$ kg/h

空气的流量 $= 6\ 305$ kg/h

$$Y_2 = \frac{9.75}{6\ 305} = 1.55 \times 10^{-3}$$

根据实验,吸附平衡关系如图 7 - 28 所示。

假定 $X_2 = 0$,从图得 $(X_1)_{max} = 0.114\ 7$

那么　　$(L_s/G_s)_{min} = \dfrac{0.03 - 0.001\ 55}{0.114\ 7 - 0.000\ 0} = 0.248$

$$(L_s/G_s)_{实际} = 1.5\ (L_s/G_s)_{min} = 1.5 \times 0.248 = 0.372$$

所以分子筛的实际需要量 $= 0.372 \times 6\ 305$ kg/h $= 2\ 345.5$ kg/h

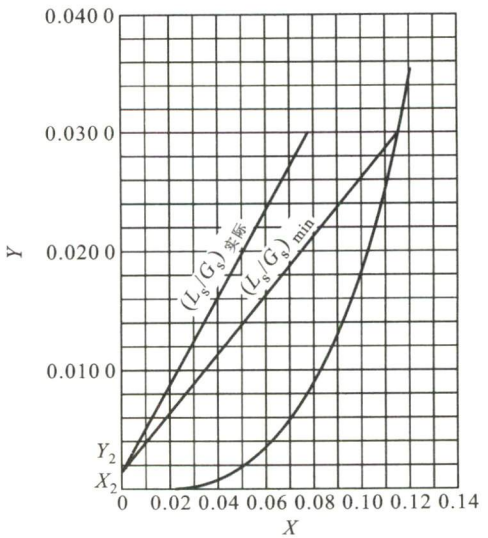


图 7 - 28　分子筛吸附 H_2S 的平衡关系

(2) $(X_1)_{实际} = \dfrac{195 - 9.75}{2\ 345.5} = 0.079$

(3) $N_{OG} = \displaystyle\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}$

因此,从 $\dfrac{1}{Y - Y^*}$ 对 Y 的关系,利用图解积分法可求得 $N_{OG} = 3.101$(见图 7 - 29)。

Y	Y^*	$\dfrac{1}{Y - Y^*}$
0.001 55	0.0	645
0.003	约 0.0	320
0.005	0.0	195
0.007	0.0	140

续表

Y	Y^*	$\frac{1}{Y-Y^*}$
0.01	0.0	100
0.015	0.000 5	69
0.02	0.001 8	55
0.03	0.006 2	42

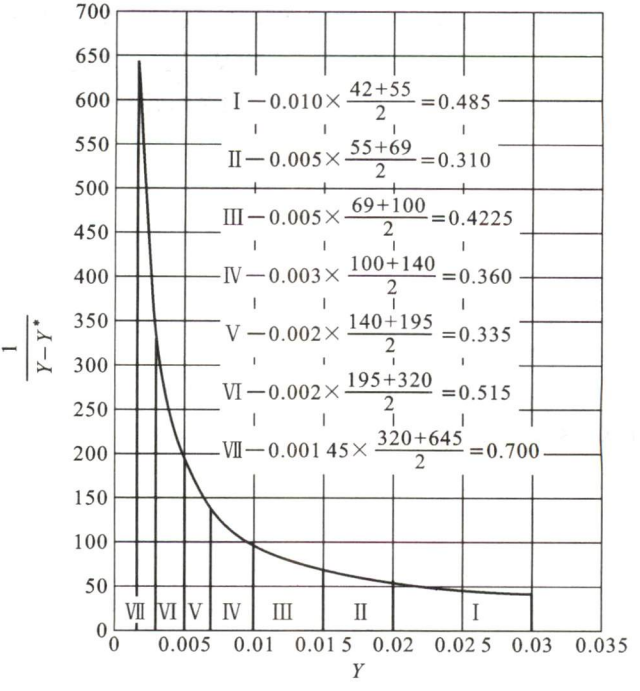


图 7－29　图解积分法求传质单元数

第三节　催化法净化气态污染物

催化转化就是借助催化剂的催化作用，使气体污染物在催化剂表面上发生化学反应，转化为无害或易于处理与回收利用物质的净化方法。催化转化方法对不同浓度的污染物都有较高的转化率，无需使污染物与主气流分离，避免了其他方法可能产生的二次污染，并使操作过程简化。因此该方法在大气污染控制中得到较多应用，如 $SO_2 \rightarrow H_2SO_4$ 加以回收利用。但催化剂较贵，且污染气体预热需消耗一定能量。

一、催化原理与催化剂

1. 催化原理

催化作用是指催化剂在化学反应过程中所起的加快化学反应速率的作用。气态污染物净化中，反应物为气体，而催化剂为固体，因此气态污染物催化转化属于多相催化作用。催化剂的催化作用可以从以下两方面来说明。

(1) 催化作用与反应速率：在化学反应过程中，当反应物变为产物时，反应物分子的某些化学键要断裂，进行分子重排，生成产物。根据活化分子和活化能理论，任何化学反应的进行都需要一定的活化能，只有反应物分子中那些具有较高能量的活化分子，才能打破旧键生成新键，重新组合成产物分子。而活化能的大小直接影响到反应速率的快慢，它们之间的关系可用阿伦尼乌斯方程表示：

$$K = A \cdot \exp[-E/(RT)] \tag{7-112}$$

式中：K——反应速率常数；

A——频率因子，单位与 K 相同；

E——活化能，kJ/mol；

R——摩尔气体常数，kJ/(K·mol)；

T——热力学温度，K。

由式(7-112)可以看出，反应速率是随活化能的降低而呈指数增加的。当催化剂存在时，可降低反应的活化能，使活化分子的数量大大增加，从而加快了化学反应的速率。催化剂之所以能降低活化能，主要是由于催化剂参与了反应改变了反应途径。设有反应 $A + B \longrightarrow AB$，当受催化剂 σ 的作用时，至少有一个反应发生，而 σ 是中间反应物之一，即 $A + \sigma \longrightarrow \sigma A$，最终产物仍为 AB，则恢复到初始的化学状态，即 $\sigma A + B \longrightarrow AB + \sigma$。显然，催化剂的存在改变了反应历程，反应历程的改变又加速了整个反应过程。

(2) 催化作用与化学平衡：物质与物质之间能否进行化学反应，以及反应进行到什么程度，即转化率有多大，完全是由参加反应的物质本性所决定。从热力学上看，一个反应是否可以进行，是由反应物系自由能的改变决定的。不管催化剂的活性有多大，也不可能使在一定热力学条件下不能发生的化学反应进行下去。即催化剂不能改变自由能。由于反应体系的自由能与化学反应的平衡常数有关，因此催化剂也不会影响和改变平衡常数，也就是不能改变化学反应所能达到的平衡状态，使平衡发生移动。但由于催化作用加快了反应速率，因而缩短了反应达到平衡所需的时间。

对于可逆反应而言，平衡常数等于正、逆反应速率常数之比。由于催化剂对正逆反应速率的影响是相同的，因此正、逆化学反应速率常数的比值不变，平衡常数 K 也不变，平衡不发生移动。

2. 催化剂

在催化法中加入的催化剂可加速化学反应速率，而本身的化学组成在反应前后保持不变。它的特点是能降低该反应的活化能，使反应进行得比均相时更快，但是它并不影响化学反应的平衡。例如用氧使二氧化硫氧化时，不论用铂、氧化铁或五氧化二钒作催化剂，其平衡组成总是一样的。

(1) 催化剂的组成：催化剂的种类很多，就其物质组成来看，有的由一种物质组成，有的由几种物质组成。工业催化剂大多数是由多种物质组成的复杂体系。按其存在状态可分为气态、液态和固态三类，其中固态催化剂在工业上应用最广泛，亦最重要。

催化剂通常由主活性组分、助催化剂和载体组成。

① 活性组分：是催化剂中能加快化学反应速率的主要成分。它是催化剂的核心，能单独对化学反应起催化作用，因此可作为催化剂单独使用。如 SO_2 被氧化成 SO_3 时使用的钒系催化剂中的 V_2O_5。

② 助催化剂：这类物质本身对化学反应无催化性能，但它与活性物质共同存在时，能显著提高活性组分的催化能力，如 $K_2SO_4-V_2O_5$ 催化剂中，K_2SO_4 的存在可使 V_2O_5 催化 $SO_2 \rightarrow SO_3$ 反应的活性大为提高。

③ 载体：起承载活性组分的作用，使催化剂具有合适形状与粒度，从而有大的比表面积，增大催化活性、节约活性组分用量，并有传热、稀释和增强机械强度的作用，可延长催化剂使用寿命。常用的载体材料有硅藻土、硅胶、活性炭、分子筛以及某些金属氧化物(如氧化铝、氧化镁) 等多孔性惰性材料。助催化剂和活性组分都附于载体上，制成球状、柱状、网状、片状、蜂窝状等。

净化气态污染物的几种常用催化剂见表 7-12。

表 7-12　净化气态污染物所用的几种常用催化剂

用途	主要活性物质	载体	助催化剂
SO_2 氧化成 SO_3	V_2O_5　6% ~12%	SiO_2	K_2O 或 Na_2O
HC 和 CO 氧化为 CO_2 和 H_2O	Pt、Pd、Rh	Ni、NiO	
	CuO、Cr_2O_3、Mn_2O_3 和稀土类氧化物	Al_2O_3	
苯、甲苯氧化为 CO_2 和 H_2O	Pt、Pd 等	Ni 或 Al_2O_3	
	CuO、Cr_2O_3、MnO_2	Al_2O_3	
汽车排气中 HC 和 CO 的氧化	V_2O_5　4% ~7% CuO　3% ~7%	$Al_2O_3-SiO_2$	Pt 0.01% ~ 0.015%

续表

用途	主要活性物质	载体	助催化剂
NO_x 还原为 N_2	Pt 或 Pd 0.5%	$Al_2O_3-SiO_2$ Al_2O_3-MgO Ni	
	$CuCrO_2$	$Al_2O_3-SiO_2$ Al_2O_3-MgO	

(2) 催化剂的性能:催化剂的性能主要指其活性、选择性和稳定性。

① 催化剂的活性:催化剂的活性是衡量催化剂效能大小的标准。在工业上,催化剂的活性常用单位体积(或质量)催化剂在一定条件(温度、压力、空塔速度和反应物浓度)下,单位时间内所得的产品量来表示,即:

$$A = \frac{m}{tm_R} \tag{7-113}$$

式中:A——催化剂活性,kg/(h·g);

m——产品质量,kg;

t——反应时间,h;

m_R——催化剂质量,g。

在工业上,常把产品量换算成转化率 X 表示:

$$X = \frac{\text{反应物已反应的物质的量}}{\text{通过催化剂床层的反应物物质的量}} \times 100\%$$

② 催化剂的选择性:所谓催化剂的选择性是指当化学反应在热力学上有几个反应方向时,一种催化剂在一定条件下只对其中的一个反应起加速作用的特性。它用 B 表示,即:

$$B = \frac{\text{反应所得目的产物的物质的量}}{\text{通过催化剂床层后已反应的反应物物质的量}} \times 100\%$$

活性与选择性是催化剂本身最基本的性能指标,是选择和控制反应参数的基本依据。二者均可度量催化剂加速化学反应速率的效果,但反映问题的角度不同,活性指催化剂对提高产品产量的作用,而选择性则表示催化剂对提高原料利用率的作用。

③ 催化剂的稳定性:催化剂在化学反应过程中保持活性的能力称为催化剂稳定性。它包括热稳定性、机械稳定性和化学稳定性三个方面。三者共同决定了催化剂在反应装置中的使用寿命。所以常用寿命表示催化剂的稳定性。

影响催化剂寿命的因素主要有催化剂的老化和中毒两个方面。所谓催化剂的老化是指催化剂在正常工作条件下逐渐失去活性的过程。这种失活是由低熔点活性组分的流失、催化剂烧结、低温表面积炭结焦、内部杂质向表面迁移和冷

热应力交替作用所造成的机械性粉碎等因素引起的。温度对于老化影响较大，工作温度越高，老化速率越快。在催化剂对化学反应速率发生明显加速作用的温度范围（活性温度）内，选择合适的反应温度，将有助于延长催化剂寿命。

所谓中毒是指反应物中少量的杂质使催化剂活性迅速下降的现象。导致催化剂中毒的物质称为催化剂的毒物。中毒的化学本质是由于毒物比反应物对活性组分具有更强的亲和力。中毒可分为暂时性中毒与永久性中毒。前者毒物与活性组分亲和力较弱，可通过水蒸气将毒物驱离催化剂表面，使催化剂恢复活性；后者毒物与活性组分亲和力很强，催化剂不能再生。对大多数催化反应来说，HCN、CO、H_2S、S、As、Pb 等都是较强的毒物。所以选择催化剂时，除考虑催化剂的活性、选择性、热稳定性和一定的机械强度之外，还应尽量使其具有广泛的抗毒性能。为了避免催化剂中毒，应了解反应物原料中哪些是该反应所用催化剂的毒物及致毒剂量。如果原料气中混有毒物，就应将原料气预净化处理以去除毒物。

（3）催化剂的结构特性：催化剂的形状、堆积密度、孔结构、比表面积等结构特性是选择使用催化剂的重要依据。

① 催化剂的比表面积：催化剂表面积的大小直接影响催化剂活性的高低。为了获得巨大的反应表面积，常将催化剂制成高度分散的多孔性颗粒。评定催化剂时常用比表面积，即 1 kg 催化剂所暴露的总面积，单位为 m^2/kg。

② 催化剂的孔结构：催化剂的孔结构直接影响催化剂的表面积、寿命、机械强度等性能。孔隙率是催化剂孔结构的一种量度，是催化剂孔隙体积与催化剂颗粒体积之比；一般情况下催化剂的活性随孔隙率的增大而升高，压力降随之降低，但机械强度随之下降，较理想的孔隙率在 0.4 ~ 0.6 之间。

③ 催化剂的形状：催化剂的形状对催化床的温度分布与控制及压力损失有很大的影响。工业催化剂往往根据不同的使用要求而做成不同的形状，如网状、蜂窝状、片状、颗粒状等。一般来说，颗粒状催化剂容易加工，与气流接触紧密性好，但颗粒状催化剂传热性差，床层阻力也大。往往使用金属丝制成丝网屉或带状，制成催化剂模屉来改善催化剂的使用性能。

二、气固催化反应动力学

1. 气固催化反应过程

（1）气固催化反应步骤：气固催化反应一般包括下列步骤（图 7 - 30）：

① 反应物从气相主体扩散至催化剂颗粒外表面。

② 反应物由催化剂外表面向微孔内扩散。

③ 反应物在催化剂内表面上被吸附。

④ 反应物在催化剂内表面上进行化学反应，生成产物。

⑤ 产物脱附离开催化剂内表面。

⑥ 产物从微孔向外表面扩散。

⑦ 产物从外表面进入气相主体。

从以上七个步骤中，①和⑦是反应物和产物在催化剂外部的扩散过程，称为外扩散过程；②和⑥是反应物和产物在催化剂微孔内的扩散过程，称为内扩散过程；③、④、⑤是在催化剂内表面上进行的化学反应过程，称为表面反应过程或者化学动力学过程。

（2）气固催化反应过程中的浓度分布：使得这些步骤得以进行的主要推动力是反应组分的浓度差。反应组分在不同过程中的浓度分布是不同的。现以图 7－31 中球形颗粒催化剂上进行的 A＋B 反应为例，说明过程进行中的浓度分布情况。c_{Ag}、c_{As}、c_{Ac}分别表示反应物 A 在气流主体中、催化剂外表面上、颗粒中心处的浓度；以 c_A^* 表示颗粒温度下反应组分 A 的平衡浓度。

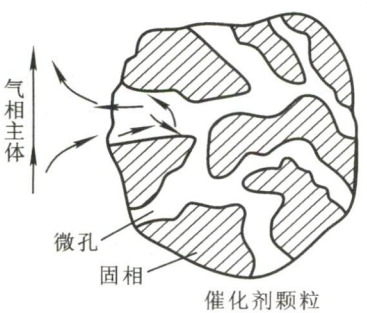


图 7－30　催化反应过程示意图

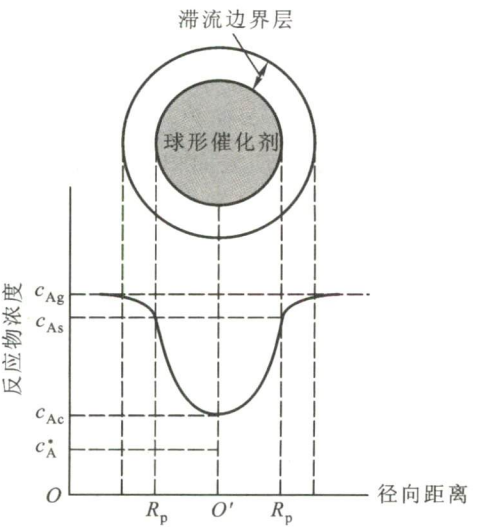


图 7－31　球形催化剂中组分 A 的浓度分布

由于组分 A 在气流主体中的浓度大于在催化剂外表面上的浓度，它会通过层流边界层向催化剂外表面扩散，其浓度递减到 c_{As}，此即外扩散过程。此过程中无化学反应，故其浓度梯度（$c_{Ag}-c_{As}$）近似为一常数，因此，层流边界层中组分 A 的浓度分布在图中为一直线。

又由于催化剂外表面上组分 A 的浓度 c_{As}大于内表面上组分 A 的浓度，它将继续向颗粒内微孔中扩散（内扩散过程）。边扩散边反应，反应物 A 的浓度逐渐降低，在颗粒中心处反应物浓度 c_{Ac}最小。所以在催化剂颗粒内部，反应物的浓度梯度不是常数，故组分 A 的浓度分布是条曲线。催化剂的活性越

大，单位时间、单位内表面上反应的组分量越多，反应物浓度就降低得越多，曲线越陡。对于不可逆反应，催化剂颗粒中心处可能的最小反应物浓度为零；对于可逆反应，因为化学平衡的限制，中心处的反应物最小浓度不可能低于它的平衡浓度 c_A^*。

当生成物在催化剂表面生成以后，生成物就由颗粒内部向外扩散，其浓度分布的趋势则与上述过程相反。

（3）气固催化反应的控制步骤：综上所述，气固催化反应主要包括外扩散、内扩散和表面化学反应三个过程，气固催化反应速率受这三个过程速率的影响。这几个过程中，速率最慢（即阻力最大）者，决定着整个过程的总反应速率，称这一步为控制步骤（见图 7－32）。

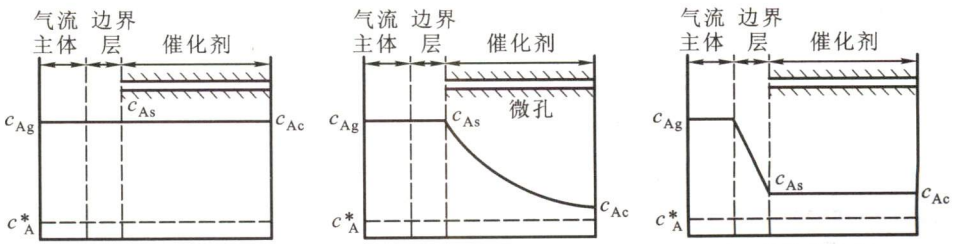


图 7－32　不同控制过程反应物 A 的浓度分布

2. 气固催化反应动力学方程

（1）表面化学反应速率方程：对于达到稳定时的气固催化连续系统，其反应速率通常以单位体积中某反应物流量的变化率来表示，即：

$$r_A = -\frac{dN_A}{dV} \tag{7-114}$$

式中：N_A——反应物 A 的瞬时流量，kmol/h。

由于反应在催化剂表面进行，式（7－114）中的反应体积改用催化剂的参数（体积、质量、表面积）来表示，因而得到三种反应速率表示式：

$$r_A = -\frac{dN_A}{dV_R} \tag{7-115}$$

$$r_A = -\frac{dN_A}{dm_R} \tag{7-116}$$

$$r_A = -\frac{dN_A}{dS_R} \tag{7-117}$$

式中：V_R——催化剂体积，m^3；

m_R——催化剂质量，kg；

S_R——催化剂表面积，m^2。

工程上，常以反应物的转化率 x 来表示反应速率。设气体中反应物 A 的初始流量为 N_{A0}，则转化率与反应物流量之间的关系为：

$$x = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

所以：

$$N_A = N_{A0}(1 - x) \tag{7-118}$$

将式(7-118)带入式(7-115)中，得到：

$$r_A = N_{A0}\frac{dx}{dV_R} = \frac{N_{A0}dx}{AdL} = \frac{N_{A0}dx}{q_V dt} = c_{A0}\frac{dx}{dt} \tag{7-119}$$

式中：N_{A0}——反应物初始流量，kmol/h；

x——转化率，%；

L——反应床长度，m；

A——反应床截面积，m^2；

q_V——反应气体流量，m^3/h；

t——反应气体与催化剂表面接触时间，h；

c_{A0}——反应物的初始浓度，$kmol/m^3$。

(2) 化学反应动力学方程：在温度和压力一定时，表示反应速率与反应物浓度间函数关系的方程称为反应动力学方程或者反应速率方程。

对于 A → B 的 n 级不可逆反应，幂函数形式的动力学方程表示为：

$$r_A = kc_A^n \tag{7-120}$$

式中：k——n 级反应速率常数，是单位反应物浓度时的反应速率，$(m^3)^{n-1}/[(kmol)^{n-1} \cdot h]$；

n——反应级数；

c_A——反应物 A 的瞬时浓度，$kmol/m^3$。

对于可逆反应，其反应速率常用正、逆反应速率之差来表示 $r_A = r_{正} - r_{逆}$。以均相可逆反应 $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$ 为例，其动力学方程式可用幂函数形式的通式表示：

$$r_A = k_1 c_A^{m_1} c_B^{m_2} c_L^{m_3} c_M^{m_4} - k_2 c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_L^{n_3} c_M^{n_4} \tag{7-121}$$

式中：m_1、m_2、m_3、m_4、n_1、n_2、n_3、n_4——各组分的反应级数；

k_1、k_2——以浓度表示的正、逆反应速率常数。

如果反应为基元反应，则幂指数与化学反应式中化学计量数相等，式(7-121)可简化为：

$$r_A = k_1 c_A^a c_B^b - k_2 c_L^l c_M^m \tag{7-122}$$

若反应为非基元反应，幂指数只能由实验测定。

上述均相反应动力学方程式的表示方法，同样适用于气固相催化反应，但还

需考虑催化剂的影响，且幂指数只能由实验确定。

（3）内扩散过程对表面化学反应速率的影响：催化剂微孔内扩散过程对反应速率有很大影响（图 7－32b），故催化剂内表面积虽然很大，但不能像外表面那样全部有效。于是采用催化剂有效系数 η（亦称内表面利用率），即在等温时，催化剂床层内的实际反应速率与按外表面的反应物浓度 c_{As} 和催化剂内表面积 S_i 计算得到的理论反应速率之比，对此进行定量说明。

$$\eta = \frac{\int_0^{S_i} k_s f(c_A)\,dS}{k_s f(c_{As}) S_i} \tag{7-123}$$

式中：k_s——表面反应速率常数，单位视反应级数而定；

$f(c_{As})$——颗粒外表面反应物 A 浓度 c 的函数；

$f(c_A)$——颗粒内 A 实际浓度 c_A 的函数；

S_i——单位床层体积催化剂的内表面积，m^2/m^3。

若反应为一级反应，则上式中 $f(c_{As}) = c_{As} - c_A^*$，故内扩散控制的速率方程为：

$$r_A = k_s S_i (c_{As} - c_A^*)\eta \tag{7-124}$$

η 值可通过实验测定，也可计算求得。实验测定法是首先测得颗粒的实际反应速率 r_p，然后将颗粒逐级压碎，使其内表面转变为外表面，在相同条件下分别测定反应速率，直至反应速率不再变，这时的速率即为消除了内扩散影响的反应速率 r_s，则 $\eta = r_p/r_s$。计算法是通过建立或求解催化剂颗粒内部的物料衡算式、反应动力学方程式和热量衡算式，得到颗粒内部为等温或非等温时的催化剂有效系数 η 计算公式。如等温时，催化一级不可逆反应的球形催化剂的 η 计算式为：

$$\eta = \frac{3}{\phi_s}\left[\frac{1}{\tan(n\phi_s)} - \frac{1}{\phi_s}\right] \tag{7-125}$$

$$\phi_s = R\sqrt{\frac{k_s c_{As}^{n-1}}{D_{eff}}} \tag{7-126}$$

式中：ϕ_s——球形催化剂的蒂勒模数；

R——催化剂的特性长度，即为球形颗粒半径；

D_{eff}——催化剂颗粒内有效扩散系数，m^2/h；

k_s——表面反应速率常数；

n——反应级数。

如把特性长度定义为催化剂颗粒的体积 V_p 和其外表面积 A_p 之比，则任意形状催化剂的蒂勒模数为：

$$\phi_p = \frac{V_p}{A_p}\sqrt{\frac{k_s c_{As}^{n-1}}{D_{eff}}} \tag{7-127}$$

对于球形催化剂 $V_p/A_p = R/3$，故 $\phi_p = 1/3\ \phi_s$。不规则形状颗粒 $V_p/A_p = \psi d_p/6$，式中：d_p 为非球形颗粒的当量直径，m；ψ 为外表面的有效表面积系数，球形为 1，无定形为 0.91。

球形、片状和长圆柱体催化剂上进行一级不可逆反应时的 η 和 ϕ_s 的关系见表 7-13。

表 7-13 不同形状催化剂上进行一级不可逆反应时的 η 和 ϕ_s

ϕ_s	球形 η	片状 η	长圆柱体 η
0.1	0.994	0.997	0.995
0.2	0.977	0.987	0.981
0.5	0.876	0.924	0.892
1	0.672	0.762	0.698
2	0.416	0.482	0.432
5	0.187	0.200	0.197
10	0.097	0.100	0.100

由表中数据可以看出，当 ϕ_s 值很小时，$\eta \approx 1$，这是因为 ϕ_s 值小时，表示催化剂颗粒很小，k_s/D_{eff} 比值很小，说明化学反应速率慢，内扩散速率快，此时内扩散对反应速率无影响，故 $\eta \approx 1$。反之，当 ϕ_s 值大时，表示催化剂颗粒大，k_s/D_{eff} 比值大，说明化学反应速率快，内扩散的影响不容忽视，此时 η 远小于 1，如 $\phi_s > 3$，则 $\eta \approx 1/\phi_s$。

在催化剂颗粒内部等温的情况下，对于大多数气固催化反应，可用一个简单的标准来判断内扩散的影响，即当 $R\sqrt{\frac{k_s}{D_{eff}}} < 1$ 时，内扩散的影响可以忽略不计。又由于 k_s 不易测得，此判断式又常以实测的反应速率表示，即当 $R^2\frac{r_p}{D_{eff}c_{As}} < 1$ 时，内扩散影响可以忽略。

工业颗粒催化剂的 η 值一般为 0.2～0.8。

(4) 外扩散控制的反应速率方程：如图 7-32c 所示，此时为外扩散控制，对于一级不可逆反应有：

$$r_A = k_G S_e (c_{Ag} - c_{As})\psi \tag{7-128}$$

式中：k_G——以浓度差为推动力的外扩散吸收系数，m/s；

S_e——单位体积催化床层中颗粒的外表面积，m^2/m^3。

(5) 气固催化反应宏观动力学方程：当气固催化过程达到稳定时，单位时间内从气相主体扩散到催化剂外表面的反应物的量，等于催化剂颗粒内部的实际反应量，即外扩散速率等于表面实际反应速率，并与总速率相等。所以：

$$r_A = k_G S_e (c_{Ag} - c_{As})\psi = k_s S_i (c_{As} - c_A^*)\eta \tag{7-129}$$

由式(7-129)可得：

$$r_A = \frac{c_{Ag} - c_A^*}{\dfrac{1}{k_G S_e \psi} + \dfrac{1}{k_s S_i \eta}} = k_T (c_{Ag} - c_A^*) \tag{7-130}$$

式中：k_T——表观反应速率常数。

式(7-130)就是考虑了内、外扩散影响的单分子以及可逆气固催化反应的宏观动力学方程。分母中的第一项 $\frac{1}{k_G S_e \psi}$ 表示外扩散阻力，第二项 $\frac{1}{k_s S_i \eta}$ 表示内扩散阻力与表面反应阻力之和，根据各项阻力的大小可以判断气固催化反应的控制步骤。

若 $\frac{1}{k_G S_e \psi} \gg \frac{1}{k_s S_i \eta}$ 时，说明外扩散阻力很大，气固催化反应为外扩散控制，式(7-130)变为：

$$r_A = k_G S_e \psi (c_{Ag} - c_A^*) \tag{7-131}$$

若 $\frac{1}{k_G S_e \psi} \ll \frac{1}{k_s S_i \eta}$ 且 $\eta < 1$ 时，说明内扩散阻力很大，气固催化反应为内扩散控制，式(7-130)变为：

$$r_A = k_s S_i \eta (c_{Ag} - c_A^*) \tag{7-132}$$

若 $\frac{1}{k_G S_e \psi} \ll \frac{1}{k_s S_i \eta}$ 且 $\eta = 1$ 时，说明内、外扩散阻力很小，表面化学反应阻力很大，气固催化反应为化学动力学控制，式(7-130)变为：

$$r_A = k_s S_i (c_{Ag} - c_A^*) \tag{7-133}$$

若用 k_T 来表示式(7-130)中分母的倒数，则宏观动力学方程可表示为如下形式：

$$r_A = k_T (c_{Ag} - c_A^*) \tag{7-134}$$

三、SO_2 催化氧化动力学方程

SO_2 的催化转化反应为：

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

若不考虑逆反应，其反应速率可表示为：

$$r_{SO_3} = \frac{dc_{SO_3}}{dt} = kc_{SO_2}^{l} c_{O_2}^{m} c_{SO_3}^{n} \tag{7-135}$$

式中：c_{SO_2}、c_{O_2}、c_{SO_3}——SO_2、O_2、SO_3 的浓度，对于不同催化剂，幂指数 l、m、n 为不同的数值，目前 SO_2 催化转化一般都采用钒催化剂，由实验测得：$l = 0.8$，$m = 1$，$n = -0.8$。依此，生成 SO_3 的反应速率动力学方程式可写成：

$$r_{SO_3} = kc_{O_2}\left(\frac{c_{SO_2}}{c_{SO_3}}\right)^{0.8} \tag{7-136}$$

当反应达到中后期，转化率较高，离平衡较近时，逆反应速率增大，对总反应速率的影响较大，此时逆反应的影响必须考虑，须对式(7-136)进行修正。实验结果说明，SO_3 生成速率并非取决于气体中 SO_3 的含量，而取决于 SO_2 的瞬时浓度 c_{SO_2} 与平衡浓度 $c_{SO_2}^*$ 之差，即将 $(c_{SO_2} - c_{SO_2}^*)$ 替换式(7-136)中 c_{SO_2}，则得到考虑逆反应在内的反映实际情况的近似动力学方程式为：

$$r_{SO_3} = \frac{dc_{SO_3}}{dt} = kc_{O_2}\left(\frac{c_{SO_2} - c_{SO_2}^*}{c_{SO_3}}\right)^{0.8} \tag{7-137}$$

在计算催化剂体积时，通常用以转化率（或反应率）x 表示的动力学方程式，设 SO_2 的转化率为 x，SO_2 和 O_2 在原始气体中的含量为 a、b，则有 $c_{SO_3} = ax$，$dc_{SO_3} = adx$，$c_{SO_2} = a - ax$，$c_{SO_2}^* = a - ax^*$，$c_{O_2} = b - 0.5ax$；将这些浓度和转化率的关系代入式(7-137)，整理后得：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{a}\left(\frac{x^* - x}{x}\right)^{0.8}\left(b - \frac{ax}{2}\right) \tag{7-138}$$

式中：x^*——平衡转化率。

若将接触时间 t 改用标准状况下接触时间 t_0 表示，则式(7-138)变为：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{a}\left(\frac{x^* - x}{x}\right)^{0.8}\left(b - \frac{ax}{2}\right)\frac{273p}{T} \tag{7-139}$$

以上介绍的是“幂数型”的经验动力学方程式，幂数型动力学方程式简单，计算处理方便，与实验和生产的数据比较一致，但不能清晰地反映出反应机理的情况，这是它的缺点。需要指出的是，不同的气固催化反应有不同的动力学方程，就是同一反应，文献上报道的动力学方程式也可能有很大不同。这一方面是由于动力学实验的难度比较大，精确度有限；另一方面，对于同一套数据，往往可有多个方程式都能同样近似地表达；最后，还由于催化剂制备过程中某些差异，即使配方完全相同，活性也有差别，所以数据也会不一样。因此，与均相反应的情况不同，固态催化剂的动力学方程式不能盲目采用文献资料，而应自己实测。催化剂制备上有改变时，则需另测。如果没有机理上的变化，那么只要修正方程式中的参数就可以了。

四、气固相催化反应器的设计

1. 气固相催化反应器的类型

工业上常用的气固相催化反应器分固定床和流动床两大类。固定床反应器的优点是:① 返混小,流体同催化剂可进行有效接触,当反应伴有串联副反应时可得到较高选择性。② 催化剂机械损耗小。③ 结构简单。固定床反应器的缺点是:① 传热差,反应放热量很大时,即使是列管式反应器也可能出现飞温(反应温度失去控制,急剧上升,超过允许范围)。② 操作过程中催化剂不能更换,催化剂需要频繁再生的反应一般不宜使用,常代之以流化床反应器或移动床反应器。固定床催化反应器分为绝热式反应器和列管式反应器。

(1) 绝热式反应器:绝热式反应器是不与外界进行热交换的反应器,可分为单段绝热式和多段绝热式反应器。

单段绝热式反应器(图 7 - 33)为一高径比不大的圆筒体,内无换热构件,下部装有均匀堆置催化剂的栅板,预热到适当温度的反应气体从反应器上部通入,经气体预分布装置,均匀通过床层进行反应,反应后气体经下部引出。优点是结构简单,造价便宜,反应体积得到充分利用。缺点是只适用于反应热效应较小、反应温度允许波动范围较宽的场合。

多段绝热式反应器(图 7 - 34)与单段绝热式反应器结构相似,只是增加了分段及段间反应物料的换热,能在一定程度上调节反应温度。根据换热要求可以在反应器外另设换热器,也可在反应器内各段之间设置换热构件。

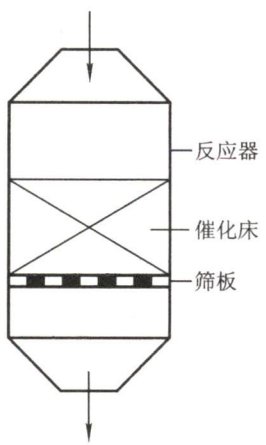


图 7 - 33　单段绝热式反应器结构示意图

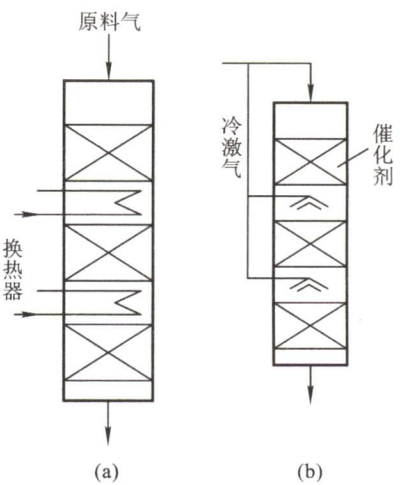


图 7 - 34　多段绝热式反应器结构示意图
(a) 间接换热　(b) 直接换热

(2) 列管式反应器:列管式反应器如图 7 - 35 所示。它适用于温度分布要求很高或者反应热特别大的催化反应。列管式反应器通常在管内装催化剂,管外装载热体。根据反应温度、反应热效应、操作情况以及过程对温度波动的敏感性来选择载热体。管径 20 ~ 30 mm 以上,最小不小于 15 mm。催化剂的颗粒直径不得超过管内径的 1/8,一般为 2 ~ 6 mm 的颗粒。

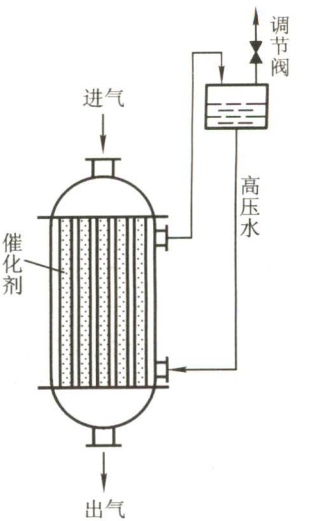


图 7 - 35 列管式反应器结构示意图

气固催化反应器选择的一般原则为:① 根据反应热的大小、反应对温度的敏感程度、催化剂的活性温度范围,选择反应器的结构类型,把床温分布控制在一个合适的范围内;② 反应器的气流压力损失要尽量小;③ 反应器应易于操作,安全可靠,并力求结构简单,造价低廉,运行与维护费用低。

2. 气固相催化反应器的设计基础

反应器的作用主要是提供与维持发生化学反应所需要的条件,并保证反应进行到指定程度所需要的反应时间。因此,气固相催化反应器的设计,即是在选择反应条件的基础上确定催化剂的合理装量,并为实现所选择的反应条件提供技术手段。

(1) 停留时间:反应物通过催化床的时间称为停留时间。显然,停留时间决定了物料在催化剂表面化学反应的转化率。而它自身又是由催化床的空间体积、物料的体积流量和流动方式所决定的。因此,停留时间是反应器设计的一个非常重要的参数,它和反应速率共同决定了反应器的催化剂装量。

(2) 反应器的流动模型:在工业反应器分类中,气固相催化反应器的设计属于连续式,即连续进、出料的反应器。连续式反应器有两种理论流动模型,即活塞流反应器和理论混合流反应器。在活塞流反应器内,物料以相同的流速沿流动方向流动,而且没有混合和扩散。它们就像活塞那样作整体运动,因而通过反应器的时间完全相同。而在理论混合流反应器中,物料在进入的瞬间即均匀地分散在整个反应空间,反应器出口的物料浓度与反应器内完全相同。

实际反应器内的物料流动模型总是介于上述两种理论流动模型之间。物料在反应器内流动截面上每一点的流动状态,实际上是各不相同的,各物料质点的停留时间因此也就不同。具有某一停留时间的物料在物料总量中占有一定的比例。对一种确定的流动状态,不同停留时间的物料在总量中所占的比例有一个相应的统计分布。显然,这种物料停留时间分布函数,和反应动力学方程一样,也是反应器理论设计计算的基础。

在连续流动状态下，不同停留时间的物料在各个流动截面上难免要发生混合，这种现象即称为返混。返混会使反应物浓度降低，反应产物浓度升高，从而降低了过程的推动力，有损于转化率。通常设计上要增大催化剂的装量以补偿返混的消极影响。工程上对某些反应器常作近似处理，如把连续釜式反应器简化为理想混合反应器，而把径高比大的固定床简化为活塞流反应器。对薄层床以外的其他固定床，包括加装惰性填料层的薄层床，由于气流在催化剂的孔隙或颗粒间隙内流动，把它们简化为活塞流反应器仍有满意的效果。

固定床的停留时间可按下式来求：

$$t = \frac{\varepsilon V_R}{q_V} \tag{7-140}$$

式中：V_R——催化剂体积，m^3；

q_V——反应气体实际体积流量，m^3/h；

ε——催化床孔隙率，%。

由于 q_V 通常是一个变量，式（7-140）的计算是不方便的。工程上常用空间速度求反应时间。

（3）空间速度：空间速度系指单位时间内通过单位体积催化床的反应物料体积，记为 W_{sp}。

$$W_{sp} = \frac{q_{V,N}}{V_R} \tag{7-141}$$

式中：$q_{V,N}$——标准状况下的反应气体体积流量，m^3/h。

有时也可用进口状态下反应气体体积流量来表示。显然，空间速度越大，停留时间越短。基于这种关系，把空间速度的倒数称为反应物与催化剂的接触时间，记为：

$$t' = \frac{1}{W_{sp}} = \frac{V_R}{q_{V,N}} \tag{7-142}$$

工程上常用接触时间来表征气体在催化剂中的停留时间。

3. 气固相催化反应器设计计算

（1）一般方法：气固催化反应器的设计有两种计算方法，一种是经验计算法，另一种是数学模型法。经验计算法把整个催化床作为一个整体，利用生产上的经验参数设计新的反应器，或通过中间试验测得最佳工艺条件参数（如反应温度和空间速度等）和最佳操作参数（如空床气速和许可压力降等），在此基础上求出相应条件下的催化剂体积和反应床截面及高度。经验计算法要求设计条件符合所借鉴的原生产工艺条件或中间试验条件，在反应物浓度、反应温度、空间速度以及催化床上的温度分布和气流分布等方面，尽量保持一致。因此不宜高倍放大，并要求中间试验有足够的试生产规模，否则将导致大的误差。

数学模型法是借助反应的动力学方程、物料流动方程，及物料衡算和热量衡算方程，通过对它们的联立求解，求出在指定反应条件下达到规定转化率所需要的催化剂体积。而这些基础方程的建立，一般要通过对反应的物理和化学过程作必要的简化，最后通过实验测定来完成。实际上数学模型法是建立在对化学反应作深入的实验研究之基础上的。尽管固定床催化反应器很接近理想活塞流反应器，它的数学模型计算相对简化，但要建立可靠的动力学方程，获得准确的化学反应基本数据（如反应热）和传递过程数据，一般仍离不开实验测定研究工作。因此，数学模型法的实际应用受限制；而以实验模拟作基础的经验计算法反而显得简便与可靠，因而得到了普遍的应用。

（2）催化剂装量的经验计算：经验法计算的要点已如前所述，催化剂用量计算过程是很简单的，因为事先已有生产经验数据或中间试验结果，已掌握所选用的催化剂在一定反应条件参数范围内达到规定转化率的空间速度，设计流量 q_V 下的催化剂体积为：

$$V_R = \frac{q_V}{W_{sp}} \tag{7-143}$$

当然，各种反应条件的设计参数必须与该空间速度所对应的全套反应条件参数相一致。

（3）固定床催化剂装量的数学模型计算：催化剂装量的数学模型计算，根据催化床的温度分布，分等温分布和轴向温度分布两种计算类型。

① 等温分布：对绝热式固定床，通常忽略通过器壁与外界的传热（设计上要有相应的保温措施）而认为径向温度分布是均匀的。对反应热效应小的化学反应，或如低浓度气态污染物的催化转化，因其反应热小，一般又采用预热进口气体的方式来提供和维持催化床的反应温度，其轴向温差也可忽略不计，这样的绝热式固定床可认为是一种等温反应器。因此，只要对流动体系的速度方程积分，即可得到以化学动力学为控制步骤时的催化剂装量：

$$\mathrm{d}W_R = N_{A0}\frac{\mathrm{d}x_A}{r_A}$$

两边积分，得：

$$W_R = N_{A0}\int_0^x \frac{\mathrm{d}x_A}{r_A}$$

对等温床，r_A 仅仅是转化率 x 的函数。如对单分子反应，有：

$$r_A = kC_A^n = kq_V^{-n}[N_{A0}(1-x)]^n$$

对恒分子反应，气体的流量 q_V 是常数。就一般情况而言，q_V 是变化的，并按理想气体处理，有：

$$q_V = \frac{RT}{p}\sum n_i$$

式中：$\sum n_i$——反应体系中各种气体（包括反应产物）分子的总物质的量。在指定的化学反应中，它与转化率有确定的线性关系。代入相应的动力学方程，即可求得催化剂的装量。

② 轴向温度分布：对工业反应器，由于要求有较高的转化率，它的温度分布一般有较明显的轴向温差。这时需要借助于热量衡算式。求出转化率与温度的关系，才能求得催化剂的用量。

考虑微元反应体积 dV，设反应物通过微元的转化率为 dx_A，微元内的反应热 Q_r 即为：

$$Q_r = r_A dV(-\Delta H_r) = N_{A0} dx_A(-\Delta H_r) \tag{7-144}$$

式中：ΔH_r——反应热效应，kJ/mol。

反应热的释放，使反应气流通过微元后温度变化了 dT，当反应体系温度平衡时，有：

$$N_{A0}(-\Delta H_r)dx_A = N_0 \bar{c}_p dT \tag{7-145}$$

式中：N_0——总的恒分子流量，mol/h；

$\bar{c}_p$——混合气体的平均比定压热容，kJ/(mol·K)。

设过程的转化率从 x_0 变化到 x，体系的温度相应地从 T_0 变化到 T。式(7-145)两边积分，对总分子数不变的反应体系，可得：

$$T - T_0 = \frac{N_{A0}}{N_0 \bar{c}_p}(-\Delta H_r)(x - x_0) = \frac{y_{A0}}{\bar{c}_p}(-\Delta H_r)(x - x_0)$$

式中：y_{A0}——物料 A 的初始摩尔分数。

对总物质的量变化的反应体系，要根据指定的化学反应求出 N_0 和转化率的关系，再代入式(7-145)进行积分，从而求出温度 T 与转化率 x 的关系。将两者的函数关系代入下面的积分式：

$$V_R = N_{A0}\int_0^x \frac{dx_A}{r_A}$$

并将对转化率的积分变为对温度 T 的积分，从而求出催化剂床层的体积。

上面所介绍的催化剂用量的数学模型计算，只适用于活塞流反应器。因为关系式：

$$N_A = N_{A0}(1 - x)$$

只有在活塞流反应器中才成立。另外，对于受内外扩散控制的过程，催化剂用量的计算应在前面计算的基础上，再除以一个效率因数，即：

$$V_R = \frac{N_{A0}}{\eta}\int_0^x \frac{dx_A}{r_A} \tag{7-146}$$

对内扩散控制过程，η 即为内扩散效率；对外扩散控制过程：

$$\eta = \frac{1}{1 + k/k_G S_e \psi_s} \tag{7-147}$$

习　题

7－1　某混合气体中含有2%(体积分数)的CO_2,其余为空气。混合气体的温度为30℃,总压力为500 kPa。从手册中查得30℃时在水中的亨利系数$E=1.88\times10^5$ kPa,试求溶解度系数H,单位kmol/(m^3·kPa),及相平衡常数m,并计算每100 g与该气体相平衡的水中溶有多少克CO_2。

7－2　20℃时O_2溶解于水的亨利系数为4.01×10^9 Pa,试计算平衡时水中氧的含量。

7－3　用乙醇胺(MEA)溶液吸收H_2S气体,气体压力为2×10^6 Pa,其中含0.1% H_2S(体积分数)。吸收剂中含0.25 mol/m^3的游离MEA。吸收在293 K进行。反应可视为如下的瞬时不可逆反应:

$$H_2S + CH_2OHCH_2NH_2 \longrightarrow HS^- + CH_2OHCH_2NH_3^+$$

已知:$k_{AL}a = 108\ h^{-1}$;

$k_{AG}a = 216$ mol/(m^3·h·10^5 Pa);

$D_{AL}=5.4\times10^{-6}\ m^2/h$;

$D_{BL}=3.6\times10^{-6}\ m^2/h$。

试求单位时间的吸收速度。

7－4　在吸收塔中用清水吸收混合气中的SO_2,气体流量为5 000 m_N^3/h,其中SO_2占5%,要求SO_2的回收率为95%,气、液逆流接触,在塔的操作条件下,SO_2在两相间的平衡关系近似为$Y^*=26.7X$,试求:

(1) 若用水量为最小用水量的1.5倍,用水量应为多少?

(2) 在上述条件下,用图解法求所需的传质单元数。

7－5　对含3%(体积分数)NH_3和空气的气体,在塔径为1.2 m的填料塔内用清水吸收净化。已知操作压力为101.3 kPa,温度为298 K,入塔气体流量为2 000 m^3/h,平衡关系为$y=1.75x$,体积传质系数$K_ya=0.016$ kmol/(m^3·s)。若吸收效率为98%,用水量为最小用水量的1.4倍,试求所需水量及填料层高度。

7－6　在例7－2所给的条件中,如果分别采用清水和碱溶液吸收空气中的SO_2,传质速率分别是多少?假设碱溶液吸收发生的是瞬时不可逆反应。

7－7　某吸收塔用来去除空气中的丙酮,吸收剂为清水。入口气体流量为10 m^3/min,丙酮含量为11%(摩尔分数),要求出口气体中丙酮的含量不大于2%(摩尔分数)。在吸收塔操作条件下,丙酮－水的平衡曲线(101 325 Pa和299.6 K)可表示为:

$$y = 0.33xe^{1.95(1-x)^2}$$

(1) 试求水的用量,假设用水量取为最小用水量的1.75倍。

(2) 假如气相传质单元高度:

$$H_{0y} = 3.3\ G^{0.33}\ L^{-0.33}\quad (\mathrm{m})$$

式中:G、L——气、液相的流量[以 kg/(m^2 · h)表示],试计算所需要的塔高。

7-8　采用填料吸收塔净化废气,使尾气中的污染物从0.1%降低到0.02%(体积分数)。

(1) 用纯水进行物理吸收,$K_G a = 32$ kmol/[m^3 · (10^5 Pa) · h],$K_L a = 0.1\ \mathrm{h}^{-1}$,$H_A = 0.125$ m^3 · (10^5 Pa)/kmol,气液流量分别为 $L = 700$ kmol/(m^2 · h),$G = 100$ kmol/(m^2 · h),总压 $p = 101\ 325$ Pa,液体的总分子浓度 $c_T = 56$ kmol/m^3,且假设不变。

(2) 水中加入活性组分B,进行极快的化学吸收,化学反应式为 A + B ⟶ C,设 $K_{AL} = K_{BL} = K_L$,$c_B = 0.8$ kmol/m^3。

试比较以上三种情况下的填料层高度。

7-9　用活性炭填充的固定吸附床层,活性炭颗粒直径为3 mm,把浓度为0.15 kg/m^{3}的 CCl_4 蒸气通入床层,气体速度为5 m/min。在气流通过220 min后,吸附质达到床层0.1 m处;505 min后达到0.2 m处。设床层高1 m,计算吸附床最长能够操作多少分钟而 CCl_4 蒸气不会逸出?

7-10　在直径为1 m的立式吸附器中,装有1 m高的某种活性炭,填充密度为230 kg/m^3,当吸附 $CHCl_3$ 与空气混合气时,通过气速为20 m/min,$CHCl_3$ 的初始浓度为30 g/m^3,设 $CHCl_3$ 蒸气完全被吸附,已知活性炭对 $CHCl_3$ 的静活性为26.29%,解吸后炭层对 $CHCl_3$ 的残留活性为1.29%,求吸附操作时间及每一周期对混合气体的处理能力。

7-11　对温度323 K下CO在活性炭上的吸附,测得实验数据如下。试确定在此条件下弗罗因德利希和朗缪尔方程的各项常数。

单位吸附剂吸附的 CO_2 体积/(cm^3 · g^{-1})	气相中 CO_2 的分压/(101 325 Pa)
30	1
51	2
67	3
81	4
93	5
104	6

7-12　利用活性炭吸附处理脱脂生产中排放的废气,排气条件为294 K,1.38×10^5 Pa,废气量25 400 m^3/h。废气中含有 $20\ 000 \times 10^{-6}$ 三氯乙烯,要求回收率99.5%。已知采用的活性炭吸附容量为28 kg(三氯乙烯)/(100 kg活性炭),活性炭的密度577 kg/m^3,其操作周期为4 h,加热和解吸2 h,备用1 h,试

确定活性炭的用量和吸附塔尺寸。

7-13 常压和30℃下,用活性炭吸附回收某厂废气中的丙酮蒸气,废气中丙酮含量为11.6%(体积分数),若其吸附等温线符合朗缪尔方程($A=0.80$, $B=0.25\times10^{-3}$)试求:① 活性炭的饱和吸附量。② 若废气量为1 000 m^3/h(操作状态),要吸附其中丙酮的99%需要多少千克活性炭?③ 用饱和蒸气脱附,直至离开的气流中丙酮含量降至0.16%(体积分数),丙酮的回收率是多少?

7-14 有一处理油漆溶剂的活性炭吸附罐,装填厚度为0.8 m,活性炭对溶剂的净活性为13%,填充密度为436 kg/m^3,吸附罐的死层为0.16 m,气体流速为0.2 m/s;气体含溶剂浓度为700 mg/m^3,试问该吸附器的保护作用时间为多长?

7-15 尾气中苯蒸气的浓度为0.025 kg/kg(干空气),欲在298 K和2×10^5 Pa条件下采用硅胶吸附净化。固定床保护作用时间至少需要90 min。设穿透点时苯的浓度为0.002 5 kg/kg(干空气),当固定床出口尾气中苯浓度达0.020 kg/kg(干空气)时即认为床层已耗竭。尾气通过床层的速度为1 m/s(基于床的整个截面积),试决定所需要的床高。

已知硅胶的堆积密度为625 kg/m^3,平均粒径$d_p=0.60$ cm,平均表面积$a=600\ m^2/m^3$。在上述操作条件下,吸附等温线方程为:

$$Y^* = 0.167\,X^{1.5}$$

式中:Y^*=kg(苯)/kg(干空气),X=kg(苯)/kg(硅胶)。假定气相传质单元高度:

$$H_{OY} = 1.42/a^*\,(d_pG/\mu)^{0.51}$$

7-16 用活性氧化铝作吸附剂的固定床吸附器,床层直径1.1 m,处理气量为0.245 m^3/s,吸附剂为柱形,直径d_p为3 mm,柱高4.2 m,填充孔隙率ε为0.55,气体吸附温度为20℃,试计算气体通过吸附床压力降。

7-17 常压和25℃下,某车间每小时排放10 000 m^3的废气中含有0.263 2%(体积分数)的H_2S,拟用分子筛脱除99%的H_2S分子,分子筛的堆积密度为730 kg/m^3,吸附塔操作周期为:吸附5 h,脱附再生2 h,冷却1 h,试确定饱和吸附量为30%(质量分数)时分子筛用量和吸附塔的尺寸。

7-18 用氨催化还原法治理硝酸车间排放含有NO_x的尾气。尾气排放量为13 000 m^3/h(标准状况),尾气中含有NO_x为0.28%、N_2为95%、H_2O为1.6%,使用的催化剂为直径5 mm的球形粒子,反应器入口温度为493 K,空塔速度为18 000 h^{-1},反应温度为533 K,空气速度为1.52 m/s。假设尾气中N_2的含量很高,在计算时可取用N_2的物理参数直接计算。在533 K时$\mu_{N_2}=2.78\times10^{-5}$ Pa·s,$\rho_{N_2}=1.25\ kg/m^3$,$\varepsilon=0.92$。求:

(1) 催化固定床中气固相的接触时间。

(2) 催化剂床层体积。

(3) 催化床床层层高。

(4) 催化剂床层的阻力。

7-19　为减少 SO_2 排放,拟用一催化剂将 SO_2 转化为 SO_3。已知:进入催化器的总气量为 7 320 kg/d,SO_2 的质量流速为 230 kg/d,进气温度为 250℃。假如反应是绝热反应,并要求不大于 SO_2 的允许排放量 56.75 kg/d,试计算气流出口温度。SO_2 氧化成 SO_3 的反应热 Q_{SO_2} 是 171 667 J/mol,废气比热容是 3.475 J/(g·K)。

7-20　把处理量为 250 mol/min 的某一污染物引入催化反应器,要求达到 74% 的转化率。假设采用长 6.1 m、直径 3.8 cm 的管式反应器,求所需要催化剂的质量和所需要的反应管数目。

假定反应速率可以表示为:

$$R_A = -0.15(1-x_A)\ \text{kmol/[kg(催化剂)·min]}$$

催化剂堆积密度为 580 kg/m^3。

7-21　为减少 SO_2 向大气环境的排放量,一管式催化反应器用来把 SO_2 转化为 SO_3。其反应方程式为:

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

总进气量是 7 264 kg/d,进气温度为 250℃,SO_2 的流速是 227 kg/h。假如反应是绝热进行,且 SO_2 的允许排放量是 56.75 kg/d。试计算气流的出口温度。反应热是 -172 200 kJ/mol(SO_2),比热容是 3 486 J/(g·K)。

第八章
硫氧化物的污染控制

早期的二氧化硫污染限于造成局地环境大气中二氧化硫浓度升高；近100年来，由二氧化硫等酸性气体导致的酸沉降成为举世关注的区域性环境问题；最近，人们开始关注由二氧化硫等气态污染物在大气中形成的二次微细粒子，它不仅影响人体健康、大气能见度，甚至导致全球气候变化。控制二氧化硫的排放已经成为世界各国的共同行动。本章在介绍硫循环和硫排放的基础上，系统讨论控制二氧化硫排放的各种方法和技术，包括基本原理、操作工艺条件、设备选择、适用范围及经济特性。

第一节　硫循环及硫排放

图8-1显示了受人为活动影响的硫在自然环境中的循环。其中，由于火山爆发引起大量的硫排放，以及由于植物生长吸收及植物腐烂释放的硫没有包括在内。

硫是地壳中第六大丰富的元素，其丰度约为260×10^{-6}（质量分数）。在地壳中硫主要以硫酸盐的形式存在，其中大部分是石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）或硬石膏（$CaSO_4$）。石膏是一种化学惰性、无毒、微溶于水的矿物质，在全球范围内广泛存在。大气中以气态存在的含硫化合物主要包括硫化氢（H_2S）、二氧化硫（SO_2）和三氧化硫（SO_3），其中SO_2和SO_3通常称为硫氧化物，以SO_x表示。SO_x是全球硫循环中的重要化学物质，它在大气中反应生成硫酸雾和硫酸盐，是造成大气污染和酸化的主要污染物之一。

SO_x的天然来源主要是火山爆发、天然原始微生物活动等。人为活动是造成SO_x大量排放的主要原因。图8-2给出了1850—2000年全球人为源硫排放情况，由图可见，SO_x的人为排放主要来自燃料燃烧和金属冶炼。

所有有机燃料都含有一定量的硫。例如，木材的硫含量较低，约为0.1%或更低，大多数煤炭的硫含量在0.5%～3%，石油的硫含量在木材和煤炭之间。

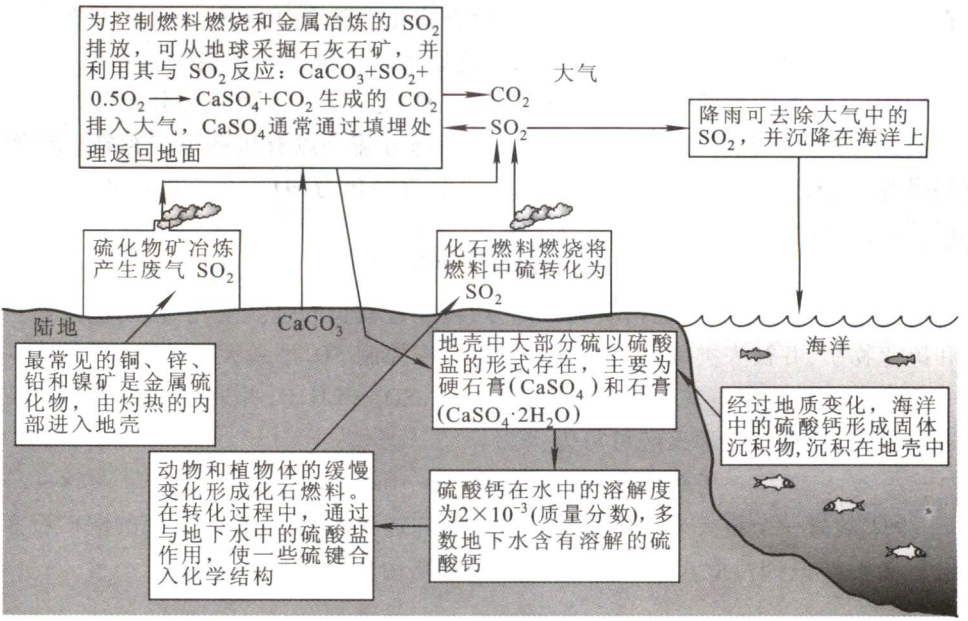


图 8－1　受人为活动影响的硫在自然环境中的循环

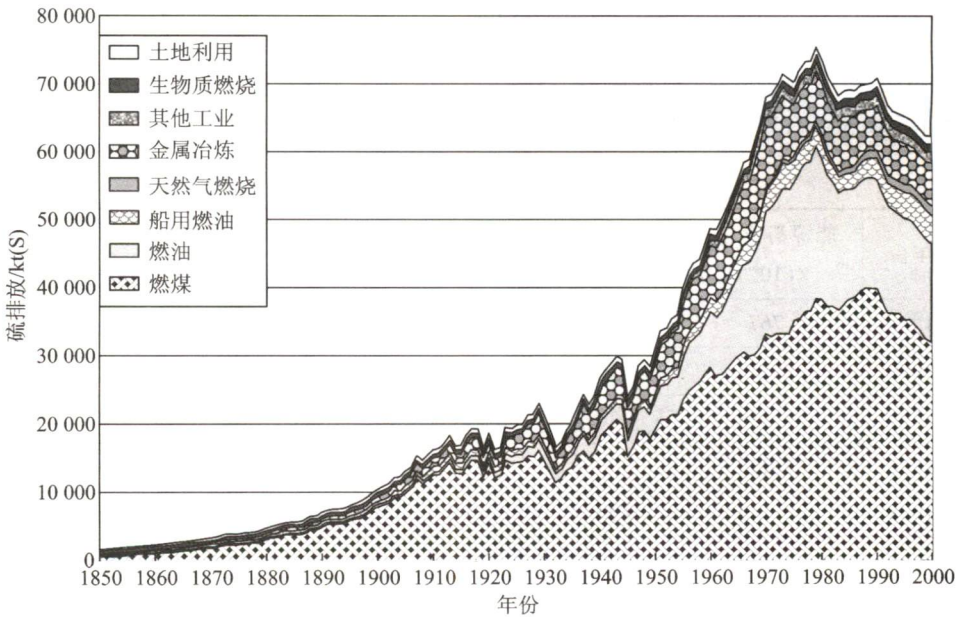


图 8－2　1850—2000 年全球人为源硫排放情况

硫在燃料中的化学形态因燃料而异。在天然气中，硫主要以 H_2S 的形式存在。在石油燃料以及油岩中，硫与碳氢化合物化学键合，以有机硫形式存在。在石油制品中，硫浓缩在高沸点组分中，因此原油可以提炼出低硫含量的汽油（含 S 0.03%）和高硫含量的重油（含 S 0.5% ~1%）。煤中很大一部分硫分是以细的黄铁矿（FeS_2）晶体的形式存在的，也有一部分硫是以有机硫形式存在。在燃料燃烧时，无论是有机硫还是无机硫，大部分都转化为 SO_2，还有少量 SO_3：

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \tag{8-1}$$

如果 SO_2 排入大气，将最终沉降（干沉降和湿沉降），大部分落入海洋，随着长期的地质变化变成陆地物质的一部分，再经过漫长的地质变化，最终进入燃料和硫化物矿，并被人类采掘利用。本章将介绍控制 SO_2 排入大气的方法，其中一个重要方法是使用石灰石将 SO_2 捕集生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，并通过填埋处理使硫返回地壳，其总的化学反应可写为：

$$CaCO_3 + SO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 \tag{8-2}$$

SO_x 的另一个重要来源是含硫矿石的冶炼过程。例如，自然界中的铜矿石多以黄铜矿（$CuFeS_2$）形式存在，高温下用黄铜矿冶炼铜的反应为：

$$CuFeS_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow Cu + FeO + 2SO_2 \tag{8-3}$$

在此过程中，矿石中的硫被转化成了 SO_2。

表 8-1 给出了中国历年能源消费总量及构成。可见，中国的能源消费量大，且能源结构以煤炭为主。煤炭是一种低品位的化石能源，中国煤炭中含灰、含硫分较高，大部分煤炭灰分在 25% ~28% 左右，硫分含量变化范围较大，从 0.1% 到 5% 不等，目前全国商品煤的平均含硫量为 1% 左右。

表 8-1 中国历年能源消费总量及构成

年份	能源消费总量 /(10^6 t)	占能源消费总量的比例/%			
		煤炭	石油	天然气	水电、核电、风电
1985	767	75.8	17.1	2.2	4.9
1990	987	76.2	16.6	2.1	5.1
1991	1 038	76.1	17.1	2.0	4.8
1992	1 092	75.7	17.5	1.9	4.9
1993	1 160	74.7	18.2	1.9	5.2
1994	1 227	75.0	17.4	1.9	5.7
1995	1 312	74.6	17.5	1.8	6.1
1996	1 389	74.7	18.0	1.8	5.5

续表

年份	能源消费总量/(10^6 t)	占能源消费总量的比例/%			
		煤炭	石油	天然气	水电、核电、风电
1997	1 377	71.7	20.4	1.7	6.2
1998	1 322	69.6	21.5	2.2	6.7
1999	1 338	69.1	22.6	2.1	6.2
2000	1 386	67.8	23.2	2.4	6.7
2001	1 432	66.7	22.9	2.6	7.9
2002	1 518	66.3	23.4	2.6	7.7
2003	1 750	68.4	22.2	2.6	6.8
2004	2 032	68.0	22.3	2.6	7.1
2005	2 247	69.1	21.0	2.8	7.1
2006	2 463	69.4	20.4	3.0	7.2
2007	2 656	69.5	19.7	3.5	7.3
2008	2 850	68.7	18.7	3.8	8.9

来源：中国统计年鉴。

随着燃煤量的增加，燃煤排放的 SO_2 也不断增长，1997 年中国 SO_2 排放达到 23.7×10^6 t，已超过欧洲国家和美国，居世界第一位。图 8－3 为中国历年的 SO_2 排放量。据国际能源机构预测，到 2030 年，中国一次能源供应结构中煤炭仍将占据主导地位。因此，削减和控制燃煤 SO_2 污染，是中国能源和环境保护部门面临的严峻挑战。

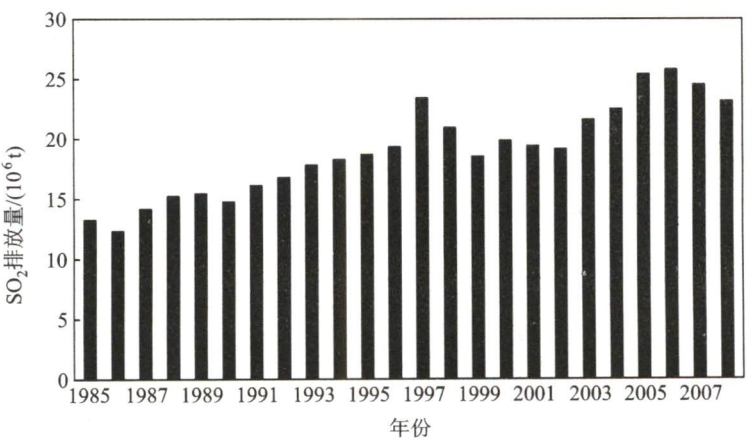


图 8－3　中国历年 SO_2 排放量/(10^6 t)

数据来源：国家环境保护部

因此，控制 SO_2 排放的重点是控制与能源活动有关的排放。控制的方法有：采用低硫燃料和清洁能源替代、燃料脱硫、燃烧过程中脱硫和末端尾气脱硫。以下各节将就燃料的燃烧前脱硫、燃烧过程中脱硫和末端尾气脱硫分别展开讨论。

第二节 燃烧前燃料脱硫

一、煤炭的固态加工

1. 煤炭洗选

按国外用于发电、冶金、动力的煤质标准（炼焦煤：硫分 <1%，灰分 6% ~ 8%；动力煤：硫分 0.5% ~1%，灰分 15% ~20%），原煤必须经过分选，以除去煤中的杂质（矸石、硫分等）。

煤炭洗选是利用煤和杂质的物理、化学性质的差异，通过物理、化学或微生物分选的方法使煤和杂质有效分离，并加工成质量均匀、用途不同的煤炭产品的一种加工技术。按选煤方法的不同，可分为物理选煤、物理化学选煤、化学选煤及微生物选煤等。

物理选煤是根据煤炭和杂质物理性质（如粒度、密度、硬度、磁性及电性等）上的差异进行分选。广泛采用的物理分选方法是重力选煤，包括跳汰选煤、重介质选煤、斜槽选煤、摇床选煤、风力选煤等。分选后原煤含硫量降低 40% ~ 90%。硫的净化效率取决于煤中黄铁矿的硫颗粒大小及无机硫含量。在有机硫含量较大，或煤中黄铁矿嵌布很细的情况下，仅用重力脱硫法，精煤硫分不能达到环境保护条例的要求。

正在研究的新脱硫方法有浮选法、氧化脱硫法、化学浸出法、化学破碎法、细菌脱硫、微波脱硫、磁力脱硫及溶剂精炼等多种方法，但至今在工业上实际应用的方法为数很少。

物理化学选煤——浮游选煤（简称浮选），是依据矿物表面物理化学性质的差别进行分选。目前使用的浮选设备很多，主要包括机械搅拌式浮选和无机械搅拌式浮选两种。

化学选煤是借助化学反应使煤中有用成分富集，除去杂质和有害成分的工艺过程。目前在实验室常用化学选煤的方法脱硫。根据常用的化学药剂种类和反应原理的不同，可分为碱处理、氧化法和溶剂萃取等。

微生物选煤是用某些自养性和异养性微生物，直接或间接地利用其代谢产物从煤中溶浸硫，达到脱硫的目的。

2. 型煤固硫

型煤固硫是另一条控制 SO_2 污染的经济有效途径。将不同的原料煤经筛分后按制定的比例配煤，粉碎后同经过预处理的黏结剂和固硫剂混合，经干馏成型或直接压制成型及干燥，即可得到具有一定强度和形状的成品工业固硫型煤。

选用不同煤种、以无黏结剂法或以沥青等为黏结剂，用廉价的钙系固硫剂，制得多种型煤。美国型煤加石灰固硫率达 87%，烟尘减少 2/3；日本蒸汽机车用石灰使型煤固硫率达 70% ~80%，脱硫费用仅为选煤的 8%。我国研究成功并已投产的型煤工艺有十大类（以黏结剂分类）。民用蜂窝煤加石灰固硫率可达 50% 以上，工业锅炉型煤加石灰固硫（或其他固硫剂），对解决高硫煤地区硫污染也有重要意义。

二、煤炭的转化

煤炭转化是指用化学方法对煤进行脱碳或加氢，将煤炭转化为清洁的气体或液体燃料，主要包括煤炭气化和煤炭液化。作为实现煤炭高效洁净利用的一种途径，煤炭转化不仅广泛用于获取工业燃料、民用燃料和化工原料，也是诸如煤气化联合循环发电、第二代增压流化床联合循环发电（即增压流化床气化/流化床燃烧联合循环发电），以及燃料电池与磁流体发电等先进电力生产系统的基础。

1. 煤炭气化

煤炭气化是指在一定的温度和压力下，通过加入气化剂使煤转化为煤气的过程。它包括煤的热解、气化和部分燃烧三种化学反应行为，其主要反应如表 8-2 所示。

表 8-2　煤气化过程中的基本化学反应

反应方程式	ΔH(298 K,0.1 MPa) /(kJ·mol^{-1})	备注
$CH_xO_y \rightleftharpoons (1-y)C + yCO + x/2H_2$	+17.4	热解反应
$CH_xO_y \rightleftharpoons (1-y-x/8)C + yCO + x/4H_2 + x/8CH_4$	+8.1	热解反应
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-409	完全燃烧
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	-123	部分燃烧
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+162	Boudouard 反应
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+119	水蒸气气化
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87	加氢气化

续表

反应方程式	ΔH(298 K,0.1 MPa)/(kJ·mol^{-1})	备注
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-242	气相燃烧
$2CO + O_2 = 2CO_2$	-283.2	气相燃烧
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-42	水煤气变换
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	-206	甲烷化

煤炭气化所用原料煤可以是褐煤、烟煤和无烟煤。气化剂主要有空气、氧气和水蒸气,近年来也开始用氢气以及这些成分的混合物作气化剂。生成气体的成分包括一氧化碳、二氧化碳、氢气、甲烷和水蒸气等,气化介质为空气时,还带入氮气。煤炭气化过程中,煤中灰分以固态或液态废渣形式排出,硫则主要以硫化氢形式存在于煤气中。

煤气化技术从20世纪70年代以来发展很快,总的方向是,气化压力由常压向中高压(85 MPa)发展;气化温度向高温(1 500~1 600℃)发展;气化原料(煤种、粒度)向多样化发展;固态排渣向液态排渣发展。随着煤气化技术的发展,目前已形成了不同的气化方法。按煤在气化炉中的流体力学行为,可分为固定床、流化床、气流床、熔融床四类。

(1) 固定床气化:也称移动床气化。在气化过程中,煤料基本不发生湍动,随自身的气化和炉底灰渣的排出,缓慢地自上而下移动,气化剂则由下而上逆向通过煤层,取得较好的热交换。工业上传统使用的发生炉和水煤气炉都属于常压固定床气化,近来开发的固定床新工艺则是加压固定床气化,例如鲁奇(Lurgi)加压气化法,用O_2与水蒸气为气化剂,生产的煤气中甲烷含量高,适合处理灰分高、水分高的块粒状褐煤。

(2) 流化床气化:也称沸腾床气化。以8 mm以下的小煤粒为原料。受气化剂推动,小煤粒发生湍动,以致翻滚,床层疏松膨胀,犹如液体沸腾。由于流化床温度均匀,气固接触良好,细煤粒的比表面积大,因而气化强度高。温克勒(Winkler)工艺是最早用于工业生产的流化床气化方法。随着灰熔聚技术的发展,美国煤气技术研究所和凯洛格公司分别开发了U-Gas和KRW两种流化床气化工艺,弥补了传统工艺排灰含碳过高的不足。

(3) 气流床气化:也称粉尘法气化。气流床气化可分为水煤浆气化和粉煤气化两种技术。气流床气化是一种并流气化,用气化剂将粒度0.1 mm左右的煤粉带入高温气化炉,或将煤制成水煤浆,用泵送入气化炉。气流床气化的特点在于煤粒被气流夹带、各自被气流隔开,燃料的黏结性对气化过程没有影响。科

柏斯－托切克法(K－T法)是最早工业化的常压气流床气化技术。目前又开发出加压气流床气化技术,如Shell法和Prenflo法。加压气流床对煤种、粒度、含硫量、含灰量都具有较大的兼容性,工艺过程清洁高效,代表着煤气化技术的发展方向。

(4) 熔融床气化:熔融床气化是将粉煤和气化剂以切线方向高速喷入一温度较高且高度稳定的熔池内进行气化。气化过程中,池内熔融物高速旋转。作为粉煤与气化剂的分散介质的熔融物,可以是熔融的灰渣、熔盐或熔融的金属。

煤气主要是氢、一氧化碳和甲烷等可燃混合气。煤气中的硫主要以H_2S形式存在,大型煤气厂是先用湿法洗涤脱除大部分H_2S,再用干法吸附和催化转化除去其余部分。小型煤气厂一般用氧化铁法脱除H_2S。也可以使用克劳斯法来回收硫,其原理是将H_2S分离后使之与空气以一定的比例混合燃烧,生成硫黄和水。反应如下:

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow S + H_2O \qquad (8-4)$$

工艺的关键是避免反应生成SO_2:

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad (8-5)$$

2. 煤炭液化

煤炭液化是将煤在适宜的反应条件下转化为洁净的液体燃料和化工原料的过程。煤和石油都以碳和氢为主要元素成分,不同之处在于煤中氢元素含量只有石油的一半左右,相对分子质量大约是石油的10倍或更高。如褐煤含氢量为5%～6%,而石油的含氢量高达10%～14%。所以,从理论上讲,旨在使煤转化为液态的人造石油的煤炭液化只需改变煤中氢元素的含量,即向煤中加氢使煤中的碳氢比降低到接近石油的碳氢比,使原来煤中含氢少的高分子固体物转化为含氢多的液、气态化合物。实际上,由于实现提高煤中含氢量的过程不同,从而产生了不同的煤炭液化工艺,大体分为直接液化、间接液化和由直接液化派生出的煤油共炼三种。

(1) 煤直接液化工艺:煤在较高温度和压力(400℃和10 MPa以上)、催化剂和溶剂作用下,进行加氢裂解,转化为液体产品的过程称为直接液化。开发成功的直接液化工艺有多种(见表8－3)。这些煤炭直接液化工艺都是利用煤浆进行加氢液化。在液化过程中,溶剂起着溶解煤、溶解气相氢,以使其向煤和催化剂表面扩散、供氢或传递氢、防止煤热解的自由基碎片缩聚等作用。催化剂在煤液化过程中,起着提高反应速率和转化率,以及降低氢耗、反应温度和压力的作用,一般选用铁系或镍钼钴类物质作煤直接液化的催化剂。直接液化的固液分离方法多采用蒸馏,有的采用超临界萃取。残渣用于气化制氢。

表 8 - 3 煤直接液化工艺

特征	德国煤直接液化工艺		溶剂精炼煤法		氢煤法	供氢溶剂法	两段催化液化法
	老 IG 法	新 IG 法	SRC - I 法	SRC - II 法	H - Coal 法	EDS 法	CTSL 法
温度/℃	470 ~ 490	475	430 ~ 470	430 ~ 450	438 ~ 460	430 ~ 480	
压力/MPa	70	30	10	13	20	10	
催化剂	Fe	Fe	矿物质	矿物质	Co - Mo	Ni - Mo	
停留时间/min	100	90	40	60	30 ~ 70	40	
反应器类型	上流鼓泡反应器	上流鼓泡反应器	上流鼓泡反应器	上流鼓泡反应器	循环流化床	上流活塞流管式反应器	
原料煤	烟煤褐煤	烟煤褐煤	烟煤	烟煤	烟煤、褐煤和次烟煤	烟煤	烟煤、褐煤和次烟煤
主要液化产物	轻质油、中质油和重质油		低灰低硫固体燃料	相对分子质量液体燃料	合成原油和燃料油	轻质油中质油	馏分油

(2) 煤间接液化工艺:煤气化产生合成气(CO 和 H_2),再以合成气为原料,在一定温度和压力下,定向地催化合成液体烃类燃料或化工产品的工艺就称为间接液化。由于气化生产合成气方法诸多,几乎所有煤类均可生产合成气,所以间接液化应用面比直接液化广,但其产油率比直接液化低。典型的间接液化工艺包括费 - 托合成法和甲醇转化制汽油(MTG)法两种,均已实现工业生产。

图 8 - 4 为费 - 托合成法的工艺过程示意图。费 - 托合成法所用催化剂有 Co 剂、Ni 剂和 Fe 剂等。因铁剂便宜、选择性和操作适应性较好,可用于合成辛烷值较高的汽油,故多在工业上应用。铁剂又分为沉淀铁剂和熔铁剂,前者用于低温(200 ~ 280℃)和固定床反应,后者可用于较高温度(280 ~ 340℃)和气流床反应。

甲醇转化成汽油法(MTG 法)是用煤制成合成气经催化合成甲醇,然后再将甲醇转化成汽油。因为煤制甲醇的工艺是成熟技术,因此该法的关键是第二阶段,即甲醇合成汽油。此过程在固定床反应器内进行,用 ZSM - 5 作催化剂,其独特性质使得甲醇能转化成高辛烷值汽油,而不产生其他油类产品,几乎不形成 C_{11} 以上的烃类。

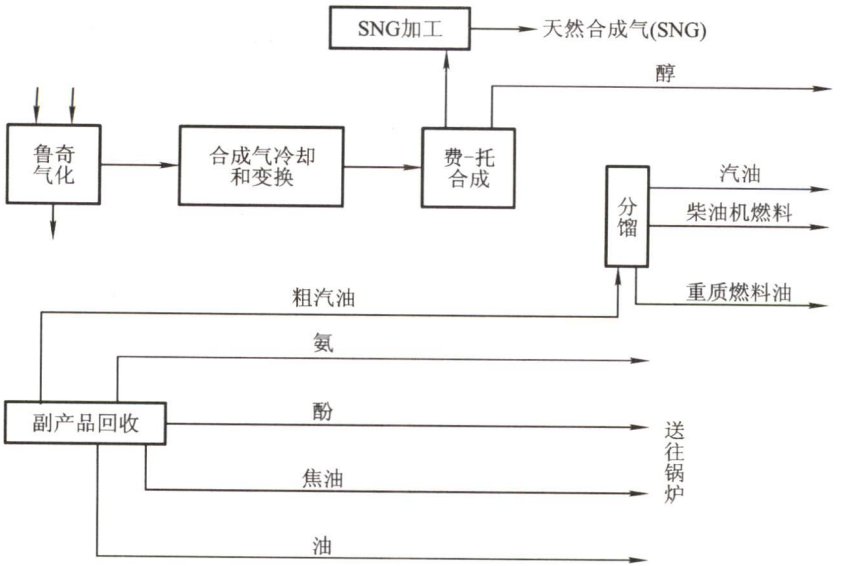


图 8-4　鲁奇气化费-托合成法工艺路线

煤炭液化工厂耗水量很大，所排水的 COD 值很高，需要大规模废水处理设施。此外，成本问题也是影响煤炭液化的重要因素。

三、重油脱硫

重油脱硫的困难在于要彻底加工燃料，破坏原来的组织，并产生新的产物：固态、液态和气态物质。

目前，重油脱硫的常用方法是在钼、钴和镍等的金属氧化物催化剂作用下，通过高压加氢反应，切断碳与硫的化学键，以氢置换出碳，同时氢与硫作用形成硫化氢，从重油中分离出来，用吸收法除去。生产过程中，碳会沉积在催化剂表面，重油中钒、镍金属的有机化合物与氢反应也会沉积在催化剂上，导致催化剂中毒。为此，发展了直接脱硫和间接脱硫两种工艺。

直接脱硫是选用抗中毒性能较好的催化剂，将重油直接引入装有催化剂的反应塔加氢脱硫，同时采取适当防护措施，如有的工艺在反应塔前加防护塔，填充其他廉价的催化剂，尽可能除去不纯物和金属成分。

间接脱硫过程是先把重油减压蒸馏，分成馏出油和残油。单独将馏出油进行高压加氢脱硫，然后与残油相混合；或以液化丙烷（或丁烷）作溶剂，对残油进行处理，分离出沥青后，再与馏出油混合进行加氢处理。

另一种重油脱硫方法是将重油用蒸汽、氧气部分燃烧气化，硫转化成为硫化氢和少量二氧化硫，然后进行处理。

第三节 流化床燃烧脱硫

一、流化床燃烧技术概述

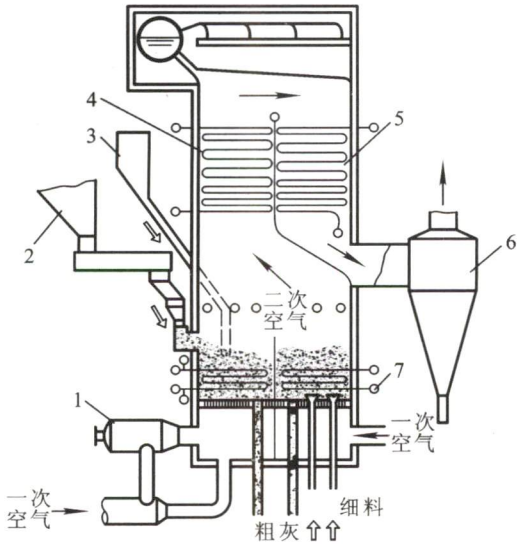
煤的流化床燃烧是继层燃燃烧和悬浮燃烧之后，发展起来的一种较新的燃烧方式。

当气流速度达到使升力和煤粒的重力相当的临界速度时，煤粒将开始浮动流化。维持料层内煤粒间的气流实际速度大于临界值而小于输送速度，是建立流化状态的必要条件。流化床为固体燃料的燃烧创造了良好的条件。首先，流化床内物料颗粒在气流中进行强烈的湍动和混合，强化了气固两相的热量和质量交换；其次，燃料颗粒在料层内上下翻滚，延长了它在炉内的停留时间；同时，由于流化床内的料层主要由炙热的灰渣粒子组成，占 95% 以上，新煤不超过 5%，料层内有很大的储热量，一旦新煤加入，即被高温灼热的灰渣颗粒包围加热、干燥以致着火燃烧。燃烧过程中，处于沸腾状的煤粒和灰渣粒子相互碰撞，使煤粒不断更新表面，再加上能与空气充分混合并在床内停留较长时间，促进了它的燃尽过程。流化床燃烧的这些特点，使其对煤种有广泛的适用性，可燃用其他锅炉无法燃用的劣质燃料，如高灰煤、高硫煤、高水合煤、石煤、油页岩和炉渣等。

流化燃烧的床层温度一般控制在 850 ~ 950℃之间。床层温度过低时，煤中析出的某些挥发分和燃烧中产生的 CO 来不及燃尽就从床层逸出，从而降低燃烧效率。由于料层中绝大部分是灰粒，为防止运行中结渣，床层温度一般不宜超过 1 000℃。

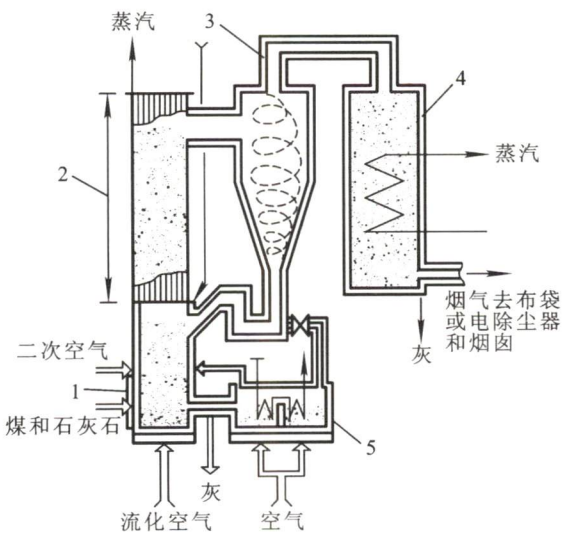
按流态的不同，习惯上把流化床锅炉分为鼓泡流化床锅炉和循环流化床锅炉两类。鼓泡流化床锅炉流化速度一般取临界流态化速度的 2 ~ 4 倍，循环比（返回到床层的固体物料质量速度与新鲜燃料供给质量速度之比）通常不高于 4∶1。鼓泡流化床的分布板区有较大的孔隙率，有细小气泡形成，气泡在上升过程中不断反复地发生聚并和分裂，泡径随之增大，直到床面破裂。床层内存在两相，即气泡相和乳化相。颗粒绝大部分存在于乳化相中，少部分存在于气泡中，或被携带于向上运动的气泡尾涡旋中。循环流化床的流化速度介于鼓泡流化床和气力输送之间，物料循环比约为 20∶1，甚至更高。循环流化床锅炉中无明显的气泡存在，断面孔隙率大，沿垂直轴向存在颗粒的浓度梯度但不存在确定的床层界面。鼓泡流化床和循环流化床锅炉的结构示意见图 8 - 5。

根据运行压力不同，流化床锅炉又可分为常压流化床锅炉和增压流化床锅炉。前者在常压下进行燃烧；后者在压力为 6 ~ 16 MPa 的密封容器中进行燃烧。增压流化床燃烧能进一步强化燃烧与传热，使燃烧室体积大大缩小。



(a) 鼓泡流化床锅炉

1. 启动预热空气燃烧器；2. 煤斗；3. 脱硫剂进料斗；4. 过热器管束；5. 对流管束和省煤器；6. 旋风除尘器；7. 水平管束



(b) 循环流化床锅炉

1. 密相床层；2. 水冷壁；3. 旋风除尘器；4. 对流式锅炉；5. 外部换热器

图 8－5　流化床示意图

二、流化床燃烧脱硫的化学过程

在流化床锅炉中，固硫剂可与煤粒混合一起加入锅炉，也可单独加入锅炉。流化床燃烧方式为炉内脱硫提供了理想的环境，其原因是：床内流化使脱硫剂和SO_2能充分混合接触；燃烧温度适宜，不易使脱硫剂烧结而损失化学反应表面；脱硫剂在炉内的停留时间长，利用率高。

广泛采用的脱硫剂主要有石灰石（$CaCO_3$）和白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$），它们大量存在于自然界中，而且易于采掘。

当石灰石或白云石脱硫剂进入锅炉的灼热环境时，其有效成分$CaCO_3$遇热发生煅烧分解，煅烧时CO_2的析出会产生并扩大石灰石中的孔隙（见图 8－6），从而形成多孔状、富孔隙的 CaO：

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

随后，CaO 通过以下方式与SO_2作用形成$CaSO_4$，从而达到脱硫的目的：

$$CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

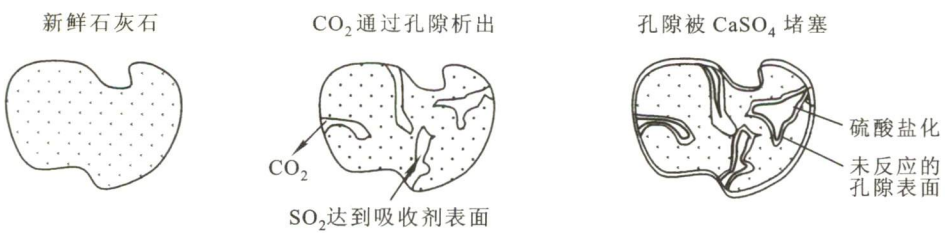


图 8－6　脱硫剂煅烧及硫酸盐化

但由煅烧分解生成的 CaO 不可能通过上述反应完全转化为$CaSO_4$，因为硫酸盐化反应导致固相容积增加。1 mol $CaCO_3$可生成 1 mol $CaSO_4$，而在通常条件下，每 1 mol $CaCO_3$所占体积为 36.9 cm^3，每 1 mol $CaSO_4$的体积为 52.2 cm^3。于是，在脱硫剂与SO_2的反应过程中，脱硫剂的部分孔隙会由于产物增多而发生堵塞（图 8－6）。孔堵塞后，气体反应物必须通过$CaSO_4$产物层才能到达反应界面，而固相$CaSO_4$对气体的扩散阻力很大，影响了硫酸盐化反应的速率。

三、流化床脱硫的主要影响因素

1. 钙硫比

Ca/S 比（脱硫剂所含钙与煤中硫之摩尔比）是表示脱硫剂用量的一个指标。从脱除SO_2的角度考虑，所有性能参数中，Ca/S 比的影响最大。在一定条件下，它是调节SO_2脱除效率的唯一因素。无论何种类型的流化床锅炉，Ca/S 比（R）

对脱硫率(η)的影响皆可以用一个经验式近似表达：

$$\eta = 1 - \exp(-mR) \tag{8-6}$$

式中：m——综合影响参数，它是床高、流化速度(气体停留时间)、脱硫剂颗粒尺寸、脱硫剂种类、床温和运行压力等性能参数的函数。

不同类型的流化床锅炉有不同的 m 值。因此，在不同炉型和燃烧工况下，要达到相同的脱硫率，所需的 Ca/S 比是不同的。一般要达到 90% 的脱硫率，常压鼓泡流化床、常压循环流化床和增压流化床的 Ca/S 比分别为 3.0 ~ 3.5、1.8 ~ 2.5和 1.5 ~ 2.0。图 8 - 7 为 110 MW 常压循环流化床锅炉运行试验时测得的 Ca/S 比与脱硫率的关系。

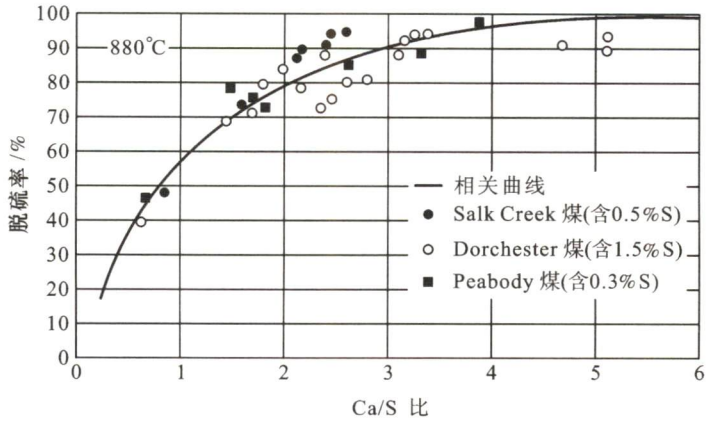


图 8 - 7　Ca/S 比与脱硫率的关系

2. 煅烧温度

图 8 - 8 为常压流化床燃烧时，煅烧温度对脱硫率影响的试验结果。图中有一最佳的脱硫温度范围，约 800 ~ 850℃。出现这种现象的原因与脱硫剂的孔隙结构变化有关。温度较低时，脱硫剂煅烧产生的孔隙量少，孔径小，反应几乎完全被限制在颗粒外表面。随着温度增加，煅烧反应速率增大，伴随着 CO_2 气体的大量释放，孔隙迅速扩展膨胀。相应地，与 SO_2 反应的脱硫剂表面也增大，从而有利于脱硫反应的进行。但是，当床温超过 $CaCO_3$ 煅烧的平衡温度约 50℃ 以上时，烧结作用变得越来越严重，其结果是使煅烧获得的大量孔隙消失，从而造成脱硫活性降低。

3. 脱硫剂的颗粒尺寸和孔隙结构

由于脱硫剂颗粒形状、孔径分布不一，又存在床内颗粒磨损、爆裂和扬析等影响，脱硫率与颗粒尺寸的关系十分复杂。图 8 - 9 为一组试验测试结果，由图可见，从较大粒径开始，随颗粒尺寸减少，脱硫率变化并不明显。当颗粒尺寸小于发生扬析的临界粒径时，脱硫剂发生扬析，此时颗粒停留时间减少，但由于小

颗粒的比表面积较大，因而其脱硫率仍是增加的。综合脱硫和流化床的正常运行要求，脱硫剂颗粒尺寸并非越小越好。

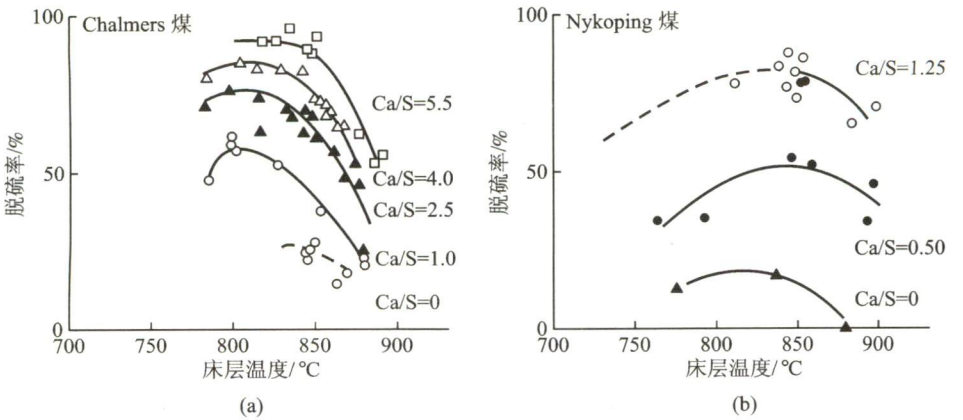


图 8－8　床层温度对脱硫率的影响

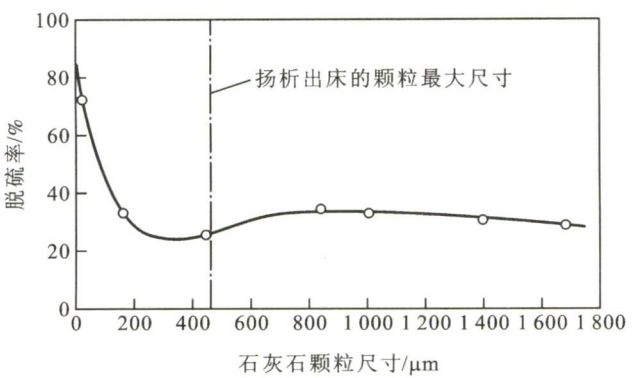


图 8－9　石灰石颗粒尺寸对脱硫率的影响

脱硫剂颗粒孔隙直径分布对其固硫作用也有重要影响。含有小孔径的颗粒有更高的比表面积，但其内孔入口容易堵塞。大孔可提供通向脱硫剂颗粒内部的便利通道，却又不能提供大的反应比表面积。脱硫剂颗粒的孔隙结构应有适当的孔径大小，既要保证有一定的孔隙容积，又要保证孔道随反应进行不易堵塞。

4. 脱硫剂种类

目前普遍采用天然石灰石和白云石作脱硫剂，它们的含钙量、煅烧分解温度、孔隙尺寸分布、爆裂和磨损等特性互不相同。与石灰石相比，白云石的孔径分布和低温煅烧性能好，即使在增压运行条件下，部分煅烧也能顺利进行。但运行压力低时，更易于爆裂成细粉末，在吸收更多的硫之前遭到扬析。同时，在相

同的 Ca/S 比条件下，白云石的用量比石灰石将近大两倍，相应的脱硫剂处理量和废渣量也大得多。正因为如此，常压运行时，倾向于采用石灰石作脱硫剂；增压运行时，采用何种脱硫剂视具体情况而定。研究表明，增压鼓泡流化床锅炉采用白云石效果较好，而对于分段流化的增压循环流化床锅炉，可在炉膛下部加入石灰石，使其在还原性气氛中预先煅烧。当然，脱硫剂的来源难易也直接影响到脱硫剂的选择。

四、脱硫剂的再生

试验研究表明，在流化床燃烧脱硫过程中对石灰石中钙的利用率并不高，一般为 10% ~40%。因此，如何再生利用脱硫剂也受到人们的关注。不同温度下，脱硫剂会发生不同的再生反应。

1. 一级再生

在 1 100℃以上时：

$$CaSO_4 + CO \longrightarrow CaO + CO_2 + SO_2$$

$$CaSO_4 + H_2 \longrightarrow CaO + H_2O + SO_2$$

2. 二级再生

在 870 ~930℃范围内时：

$$CaSO_4 + 4CO \longrightarrow CaS + 4CO_2$$

$$CaSO_4 + 4H_2 \longrightarrow CaS + 4H_2O$$

在 540 ~700℃范围内时：

$$CaS + H_2O + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2S$$

一级再生法易于实现再生回收，因而目前正在开展多方面的研究。针对一级再生法的研究包括：提高再生塔出口处 SO_2 的浓度；在更高温度下进行再生以防止 CaS 的生成；防止灰分高温烧结。一旦生成 CaS，再生反应将迟钝缓慢，使脱硫剂丧失活性。

若脱硫剂再生时生成了 CaS，可根据以下反应使 CaS 发生分解反应：

$$CaS + 2O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

$$CaS + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CaO + SO_2$$

因为 $CaSO_4$ 的分解反应是在还原性气氛中进行的，所以若考虑要消除 CaS 的影响，意味着在再生塔内需具备还原与氧化两种气氛。

第四节　高浓度二氧化硫尾气的回收与净化

在冶炼厂、硫酸厂和造纸厂等工业排放尾气中，SO_2 的浓度通常在 2% ~

40%之间。具体的浓度大小视采用的工艺方法而定，例如在金属硫化物矿的冶炼中，SO_2的浓度大小取决于采用何种冶炼工艺以及运行操作的间隙周期等。由于SO_2的浓度很高，对尾气进行回收处理是经济的。通常的方法是利用SO_2生产硫酸，其反应式为：

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{钒催化剂}} SO_3$$

及：

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

以美国最大的位于盐湖城的 Kennecott 铜冶炼厂为例，该厂每年生产铜 32×10^4 t。如果不对SO_2尾气进行处理，其排放量将十分惊人。由黄铜矿生产铜的高温冶炼反应式为：

$$CuFeS_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow Cu + FeO + 2SO_2$$

可见，每产出 1 mol 的铜将同时产生 2 mol 的SO_2。这样每年将产生约 65×10^4 t 的SO_2。如果SO_2尾气不作处理直接排放，其排放量将占到美国每年SO_2排放总量的 3.2%。如果将此SO_2全部进行回收，用于生产硫酸，可生产硫酸 99.5×10^4 t，大约可占美国硫酸总产量的 2%。实际情况是，该厂 99.9% 以上的SO_2得到捕集，用于硫酸生产，只有不到 0.1% 的SO_2直接排入了大气。

SO_2氧化为SO_3是个平衡反应，SO_2不会完全转化。该反应是个放热反应，在低温时SO_2的平衡转化率高，而在高温时其平衡转化率低。因此，为达到较高的转化率，通常在工业上采用 3 ~ 4 段催化剂床层，并采用段间冷却的方法提高SO_2的转化率。

多层催化反应的温度 - 转化率关系见图 8 - 10。经预热后温度为 420℃ 的尾气进入第一层催化剂床。随反应进行床层内的气体温度升高，气体在前三段离开每一床层进入下一段时，段间需要进行冷却。前三段的床层通常较薄，以控制较短的停留时间，保证反应偏离平衡线，以增加反应推动力。由图可见，平衡转化率随温度的增加显著降低，离开最后一段催化床层的气体温度约为 425℃，其转换率已接近在此温度下的平衡值。通过这种工艺，可保证大约 98% 的SO_2转化为硫酸。在简单的制酸工艺中（一级工艺），剩下 2% 的SO_2直接排空。

随着环保法规的日益严格，二级制酸工艺已得到发展，从而进一步减少了SO_2的排放。其原理是：经一级工艺排出的较低浓度SO_2再经过一催化剂床，使SO_2继续转化为SO_3，产生的SO_3再用水吸收生产硫酸。两级工艺通常可使 99.7% 的SO_2转化为H_2SO_4。从制酸的角度看，由于高浓SO_2气体的获得（如直接来自工艺废气或由燃烧硫黄产生）非常廉价，第二级催化转化和吸收步骤的费用并不足以由多制得的硫酸来补偿，这完全是为了满足污染控制的要求。

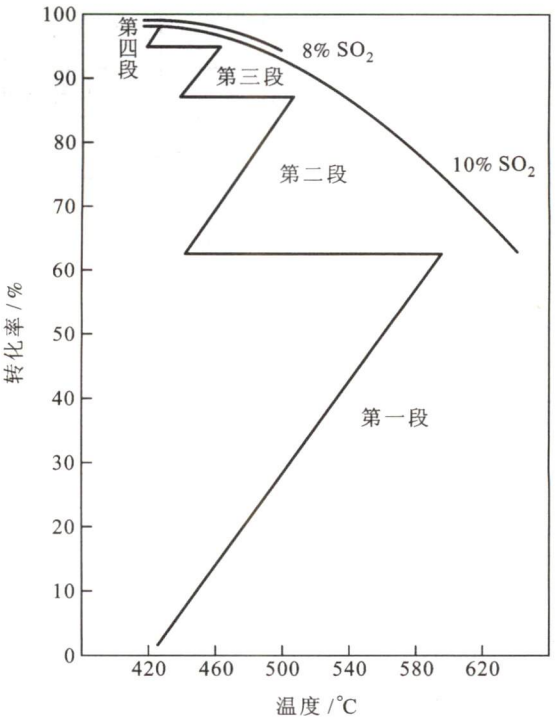


图 8 - 10　硫酸厂四层床 SO_2 催化转化器的温度 - 转化率关系

图 8 - 11 给出了单级吸收工艺和二级吸收工艺的流程图。由图可见，与一般的吸收相比，制酸工艺中的吸收塔并不需要吸收液的分离循环装置。这是由于 SO_3 溶于水后所制得的 H_2SO_4 溶液是一种可销售的产品，因此不必回收并循环利用吸收液。在 20℃时，SO_3 在水中的亨利系数大约为 10^{-20} Pa，因此吸收过程十分快捷有效，以至于在吸收过程中非常容易形成细的硫酸酸雾。在净化后气体排入大气前必须去除硫酸酸雾。

硫酸是最廉价的工业用酸，它有许多用途。在世界范围内，硫酸的最大用途是生产磷肥。自然形成的磷矿石含有氟磷灰石 $Ca_{10}F_2(PO_4)O_6$。这种矿石难溶于水，所以并不直接用作肥料。将它与硫酸反应可生成水溶性的磷酸，而磷酸是磷肥的有效成分（反应也同时产生 HF 废气和固体 $CaSO_4$，需要作净化和填埋处理）。

当 SO_2 在尾气中的浓度较低时，利用 SO_2 生产硫酸可能并不经济。美国的实践表明，当尾气中 SO_2 的摩尔分数高于 4%，同时在附近有酸的市场需求时，制酸厂才有收益。其原因在于，无论是工厂投资还是运行费用都只与所处理的气体流量有关，而几乎与气体浓度大小无关。例如管道、风机和吸收器等的尺寸，以

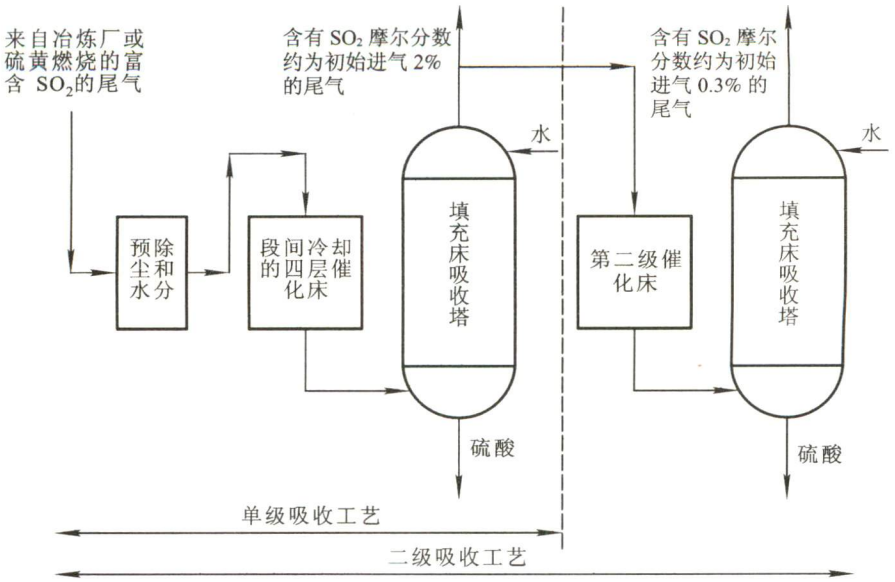


图 8－11　单级吸收工艺和二级吸收工艺的流程图

及动力消耗等，不管气体浓度大小，都只正比于处理的气体量。而酸的产率正比于 SO_2 的排放量，即气体流量和 SO_2 浓度的乘积，因此：

$$\text{生产单位硫酸的费用} \propto \frac{q_V}{q_V \cdot y_{SO_2}} \approx \frac{1}{y_{SO_2}}$$

另外，处理 SO_2 摩尔分数大于 4% 的尾气进行制酸时，工艺过程的热量可以自给，也即反应本身的放热可以提供所有的工艺用热。当尾气中 SO_2 的摩尔分数低于 4% 时，反应放热不足以提供工艺用热，需要额外的燃料费用，也增加了工艺的复杂程度。

第五节　低浓度二氧化硫烟气脱硫

一、烟气脱硫方法概述

煤炭和石油燃烧排放的烟气通常含有较低浓度的 SO_2。根据燃料硫含量的不同，燃烧设施直接排放的烟气中 SO_2 浓度范围大约为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 数量级。例如，在 15% 过剩空气条件下，燃用含硫量为 1% ～4% 的煤，烟气中 SO_2 仅占 0.11% ～0.35%；燃用含硫量为 2% ～5% 的燃料油，烟气中 SO_2 仅占 0.12% ～0.31%。由于 SO_2 浓度低，烟气流量大，烟气脱硫通常是十分昂贵的。

烟气脱硫方法可分为两类：抛弃法和再生法。抛弃法即在脱硫过程中将形

成的固体产物废弃，这需要连续不断地加入新鲜的化学吸收剂。再生法，顾名思义，与 SO_2 反应后的吸收剂可连续地在一个闭环系统中再生，再生后的脱硫剂和由于损耗需补充的新鲜吸收剂再回到脱硫系统循环使用。抛弃法脱硫系统也常同时用于除尘，只要系统可有效地捕集飞灰并有足够的容量。再生法脱硫系统通常需要在脱硫前配有高效的除尘系统（如 ESP 等），因为飞灰的存在影响回收过程的操作。

烟气脱硫也可按脱硫剂是否以溶液（浆液）状态进行脱硫而分为湿法或干法脱硫。湿法系统指利用碱性吸收液或含触媒粒子的溶液，吸收烟气中的 SO_2。干法系指利用固体吸附剂和催化剂在不降低烟气温度和不增加湿度的条件下，除去烟气中的 SO_2。喷雾干燥法工艺采用雾化的脱硫剂浆液进行脱硫，但在脱硫过程中雾滴被蒸发干燥，最后的脱硫产物也呈干态，因此常称为湿干法或半干法。

表 8－4 为目前正在发展和应用的主要烟气脱硫技术的简单介绍。表中将烟气脱硫工艺分为四类：湿法抛弃系统、湿法回收系统和干法抛弃系统、干法回收系统。因为 SO_2 为酸性气体，几乎所有洗涤过程都采用碱性物质的水溶液或浆液。在大部分抛弃工艺中，从烟气中除去的硫以钙盐形式被抛弃，因此碱性物质消耗量大。在回收工艺中，回收产物通常为单质硫、硫酸或液态 SO_2。

表 8－4　主要烟气脱硫方法介绍

方　法	脱硫剂活性组分	操作过程	主要产物
湿法抛弃系统			
石灰石/石灰法	$CaCO_3$/CaO	$Ca(OH)_2$ 浆液	$CaSO_4$、$CaSO_3$
双碱法	Na_2SO_3、$CaCO_3$ 或 NaOH、CaO	Na_2SO_3 溶液脱硫，由 $CaCO_3$ 或 CaO 再生	$CaSO_4$、$CaSO_3$
加镁的石灰石/石灰法	$MgSO_4$ 或 MgO	$MgSO_3$ 溶液脱硫，由 $CaCO_3$ 或 CaO 再生	$CaSO_4$、$CaSO_3$
碳酸钠法	Na_2CO_3	Na_2SO_3 溶液	Na_2SO_4
海水法	海水	海水碱性物质	镁盐、钙盐
湿法回收系统			
氧化镁法	MgO	$Mg(OH)_2$ 浆液	15% SO_2
钠碱法	Na_2SO_3	Na_2SO_3 溶液	90% SO_2
柠檬酸盐法	柠檬酸钠、H_2S	柠檬酸钠脱硫，H_2S 回收硫	硫黄

续表

方　法	脱硫剂活性组分	操作过程	主要产物
湿法回收系统			
氨法	$NH_3 \cdot H_2O$	氨水	硫黄
碱式硫酸铝法	Al_2O_3	Al_2O_3 溶液	硫酸或液体 SO_2
干法抛弃系统			
喷雾干燥法	Na_2CO_3 或 $Ca(OH)_2$	Na_2CO_3 溶液或 $Ca(OH)_2$ 浆液	Na_2SO_3、Na_2SO_4 或 $CaSO_3$、$CaSO_4$
炉后喷吸附剂增湿活化	CaO 或 $Ca(OH)_2$	石灰或熟石灰粉	$CaSO_3$、$CaSO_4$
循环流化床法	CaO 或 $Ca(OH)_2$	石灰或熟石灰粉	$CaSO_3$、$CaSO_4$
干法回收系统			
活性炭吸附法	活性炭、H_2S 或水	在 400 K 吸附。吸附浓缩的 SO_2 与 H_2S 反应生成 S，或用水吸收生成硫酸	硫黄或硫酸

在过去的近三十年中，烟气脱硫技术逐渐得到了广泛应用。这里讨论的烟气脱硫技术虽也可用于工业锅炉，但主要是针对电力部门的。图 8－12 给出了全世界装有烟气脱硫系统的发电装机容量的发展趋势。由图可见，1980 年全球烟气脱硫容量约为 30 GW，之后每十年约增加 100 GW。一直以来，湿法抛弃工艺都占绝对优势。1998 年世界上共有 226 GW 装机容量的电厂安装了烟气脱硫装置，其中 86.8% 是湿法抛弃工艺，10.9% 是干法抛弃工艺，只有 2.3% 采用了回收工艺（见表 8－5）。无论是在美国还是其他国家，综合考虑技术成熟度和费用因素，广泛采用的烟气脱硫技术仍然是湿法石灰石脱硫工艺。

2001 年以前，我国火电厂采取烟气脱硫措施的火电装机容量仅在 5 GW 左右。“十五”期间，随着火电机组装机容量快速发展，国家也加大了 SO_2 排放的控制力度。到 2005 年底，全国累计建成火电机组烟气脱硫设施 53 GW。《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》提出了“十一五”期间单位国内生产总值能耗降低 20% 左右，SO_2 排放总量减少 10% 的约束性指标。自 2006 年以来，全国新投运煤电机组同步安装并运行脱硫设施（不包括循环流化床锅炉脱硫）的装机容量比例达到 82.5%。到 2007 年底，全国建成火电烟气脱硫装机容量达 270 GW，约占火电总装机容量的 50%。

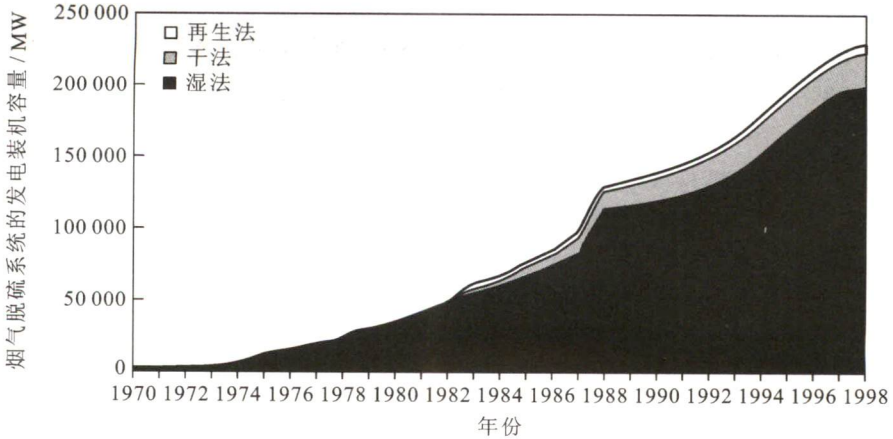


图 8－12　全世界烟气脱硫容量(MW)的历史增长趋势

表 8－5　1998 年全球不同烟气脱硫工艺的装机容量　　单位:MW

工艺	美国	其他国家	世界
湿法抛弃	82 092	114 800	196 892
石灰石法	56 560	106 939	163 499
石灰法	14 237	4 338	18 575
镁法	8 464	50	8 514
碳酸钠法	2 756	—	2 756
海水法	75	1 050	1 125
其他	—	2 423	2 423
干法抛弃	14 081	10 654	24 735
喷雾干燥法	11 315	6 904	18 219
烟道喷钙法	2 400	1 125	3 525
循环流化床法	80	517	597
炉内喷钙法	286	2 108	2 394
再生法	2 798	2 394	5 192
总计	98 971	127 848	226 819

二、石灰石/石灰法湿法烟气脱硫技术

石灰石/石灰法湿法烟气脱硫是采用石灰石或者石灰浆液脱除烟气中 SO_2 的方法。该方法开发较早,工艺成熟,吸收剂廉价易得,因而应用广泛。

1. 化学反应原理

用石灰石或者石灰浆液吸收烟气中的 SO_2，首先生成亚硫酸钙：

石灰石：$CaCO_3 + SO_2 + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O + CO_2 \uparrow$

石灰：$CaO + SO_2 + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$

然后亚硫酸钙再被氧化为硫酸钙。

表 8－6 分别给出了石灰石和石灰法湿法烟气脱硫的反应机理。这两种机理说明了相应系统所必须经历的化学反应过程。气相中 SO_2 首先溶解于水，并在水中发生解离反应。

表 8－6　石灰石和石灰法湿法烟气脱硫的反应机理

脱硫剂	石灰石	石灰
溶解反应	$SO_2(气) + H_2O \longrightarrow SO_2(液) + H_2O$ $SO_2(液) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^- \longrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$	$SO_2(气) + H_2O \longrightarrow SO_2(液) + H_2O$ $SO_2(液) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^- \longrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$
解离反应	$H^+ + CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
吸收反应	$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ $Ca^{2+} + HSO_3^- + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O + H^+$	$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ $Ca^{2+} + HSO_3^- + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O + H^+$
中和反应	$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3$ $H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$	$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$
总反应	$CaCO_3 + SO_2 + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O + CO_2 \uparrow$	$CaO + SO_2 + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$

$$SO_2(气) + H_2O \longrightarrow SO_2(液) + H_2O$$

$$SO_2(液) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^- \longrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$$

对于石灰系统，CaO 首先进行水合反应生成 $Ca(OH)_2$，然后生成的 $Ca(OH)_2$ 发生解离：

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

解离出来的 OH^- 和 H_2SO_3 解离产生的 H^+，可使 SO_2 的溶解和 $Ca(OH)_2$ 的解离不断进行。由解离反应产生的 Ca^{2+} 与溶液中的 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 结合生成 $CaSO_3$：

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 0.5H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$$

$$Ca^{2+} + HSO_3^- + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O + H^+$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

一般在脱硫塔底部设浆液循环池，并通入空气将生成的亚硫酸钙氧化为硫酸钙：

$$2CaSO_3 \cdot 0.5H_2O + O_2 + 3H_2O \longrightarrow 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

对于石灰石系统，由于 $CaCO_3$ 溶解度很低，因而要使 $CaCO_3$ 解离出 Ca^{2+} 必须有 H^+ 存在，即：

$$H^+ + CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

其中生成的 CO_2 被烟气带走，解离出的 Ca^{2+} 与溶液中的 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 发生类似石灰系统的反应生成 $CaSO_3$。

石灰石系统中最关键的反应是 Ca^{2+} 的形成，因为 SO_2 正是通过 Ca^{2+} 与 HSO_3^- 反应而得以从溶液中除去的。这一关键步骤也突出了石灰石系统和石灰系统的一个极为重要的区别：石灰石系统中，Ca^{2+} 的产生与 H^+ 浓度和 $CaCO_3$ 的存在有关；而在石灰系统中，Ca^{2+} 的产生仅与氧化钙的存在有关。因此，为了保证液相有足够的 Ca^{2+} 浓度，石灰石系统在运行时，其 pH 较石灰系统的低，石灰石系统的最佳操作 pH 为 5.8～6.2，石灰系统约为 8。

[例 8-1]　假定溶液中各种反应达到平衡状态，试决定石灰法脱硫的最佳 pH。

溶液反应的平衡常数见下表：

反应	平衡常数表达式	平衡常数
$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O$	$K_{hs} = \dfrac{[SO_2 \cdot H_2O]}{p_{SO_2}}$	$\lg K_{hs} = \dfrac{1\,376.1}{T} - 4.521$
$SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_{s1} = \dfrac{[HSO_3^-] \cdot [H^+]}{[SO_2 \cdot H_2O]}$	$\lg K_{s1} = \dfrac{853}{T} - 4.74$
$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{s2} = \dfrac{[SO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_3^-]}$	$\lg K_{s2} = \dfrac{621.9}{T} - 9.278$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$	$\lg K_w = \dfrac{4\,471}{T} + 6.087\,5 - 0.017\,06T$

根据溶液电中性原理，正负离子电荷相等：

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}]$$

钙离子的浓度可通过其溶解度与$[SO_3^{2-}]$关联，溶解度K_s可查手册获得。在常温下，K_s约为$10^{-5.7}$：

$$[Ca^{2+}][SO_3^{2-}] = K_s$$

根据上表中的平衡关系表达式，各种离子都可用$[HSO_3^-]$来表示，代入电荷平衡式，可得：

$$\left(1+\frac{2K_{s2}}{[H^+]}\right)[HSO_3^-]^2+\left(\frac{K_w}{[H^+]}-[H^+]\right)[HSO_3^-]-\frac{2K_s[H^+]}{K_{s2}}=0$$

在不同的$[H^+]$浓度条件下，可计算得到$[HSO_3^-]$的浓度，计算结果如下：

pH	$[HSO_3^-]$	pH	$[HSO_3^-]$
3	0.159	7	7.7×10^{-4}
4	0.050	8	8.8×10^{-5}
5	0.015 6	9	9.0×10^{-6}
6	4.4×10^{-3}	10	9.0×10^{-7}

溶液中总硫为：$[S]=[SO_2\cdot H_2O]+[HSO_3^-]+[SO_3^{2-}]+[CaSO_3]$

溶液中总钙为：$[Ca]=[Ca^{2+}]+[CaSO_3]$

因此，上述两式相减可得：

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

利用上述的电荷平衡关系式，可消去$[Ca^{2+}]$和$[SO_3^{2-}]$项，得：

$$[Ca]-[S]=0.5\,([OH^-]-[H^+]-[HSO_3^-])-[SO_2\cdot H_2O]$$

上式中的右边各项都可用$[H^+]$或$[HSO_3^-]$来表达。因此可求得在不同pH下的$[Ca]-[S]$。$[Ca]-[S]$反映了加入的脱硫石灰与吸收的SO_2的浓度差值。

pH	$[Ca]-[S]$	pH	$[Ca]-[S]$
3	−0.09	7	-3.9×10^{-4}
4	−0.025	8	-4.3×10^{-5}
5	-7.8×10^{-3}	9	5.0×10^{-7}
6	-2.2×10^{-3}	10	9.0×10^{-5}

当溶液中的石灰与溶解的SO_2完全反应时，$[Ca]-[S]=0$，因此最佳的pH应在8～9之间，此时石灰得到完全利用。

2. 工艺流程及设备

传统的石灰石/石灰法湿法烟气脱硫工艺流程如图 8－13 所示。锅炉烟气经除尘、冷却后送入吸收塔，吸收塔内用配制好的石灰石或石灰浆液洗涤含 SO_2 的烟气，洗涤净化后的烟气经除雾和再热后排放。吸收塔内排出的吸收液流入循环槽，加入新鲜的石灰石或者石灰浆液进行再生。

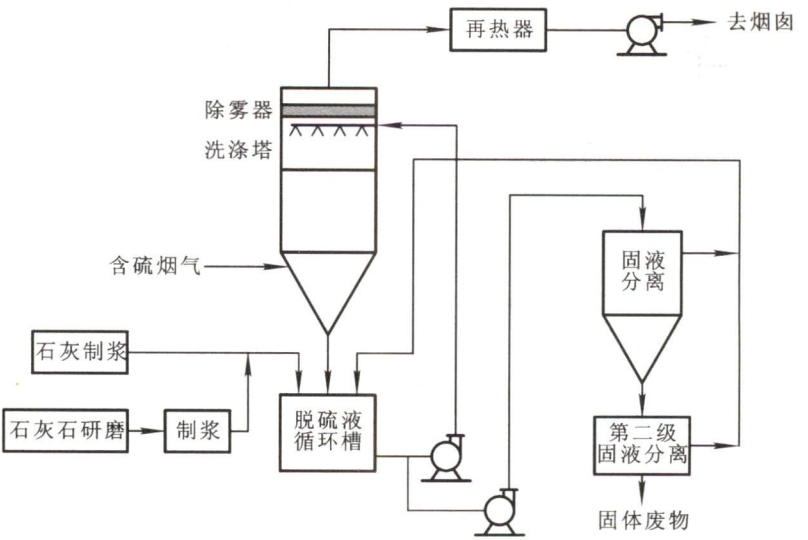


图 8－13　石灰石/石灰法湿法烟气脱硫工艺流程

吸收塔是烟气脱硫系统的核心装置，要求有持液量大、气液相间的相对速度高、气液接触面积大、内部构件少、压力降小等特点。目前较常用的吸收塔主要有喷淋塔、填料塔、喷射鼓泡塔和道尔顿型塔四类，其结构示意见图 8－14。其中喷淋塔是湿法脱硫工艺的主流塔型。各种洗涤塔的优缺点列于表 8－7，但尚需进一步评估。一般来说，SO_2 去除率高的洗涤器，往往是操作可靠性最差的。

由于湿法脱硫的特点，有多种因素影响到吸收洗涤塔的长期可靠运行。

（1）设备腐蚀：化石燃料燃烧的排烟中含有多种微量的化学成分，如氯化物。在酸性环境中，它们对金属（包括不锈钢）的腐蚀性相当强。目前广泛应用的吸收塔材料是合金 C—276（55% Ni，17% Mo，16% Cr，6% Fe，4% W），其价格是常规不锈钢的 15 倍。为延长设备的使用寿命，溶液中氯离子的浓度不能太高。为保证氯离子不发生浓缩，有效的方法是在脱硫系统中根据物料平衡排出适量的废水，并以清水补充。

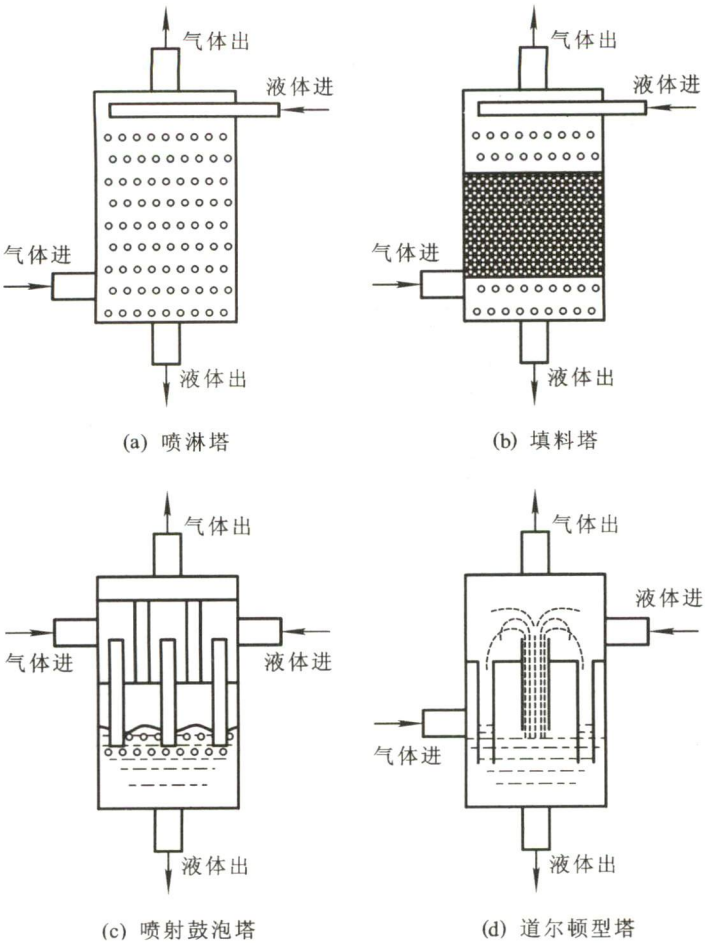


图 8－14　主要洗涤塔的结构示意图

表 8－7　烟气脱硫用洗涤塔性能比较

洗涤塔形式	持液量	逆流	抗堵塞性	低负荷比	压力降	除尘
填料塔	尚可	是	尚可	好	中等	差
转盘式洗涤塔	好	否	好	差	中等	好
湍流塔	尚可	否	好	差	中等	好
文丘里洗涤塔	差	否	好	好	高	好
喷淋塔	差	是	好	好	低	差
道尔顿型塔	好	否	好	差	中等	好
喷射鼓泡塔	好	否	好	差	中等	好

（2）结垢和堵塞：固体沉积主要以三种方式出现：湿干结垢，即因溶液或料浆中的水分蒸发而使固体沉积；$Ca(OH)_2$或$CaCO_3$沉积或结晶析出；$CaSO_3$或$CaSO_4$从溶液中结晶析出。其中后者是导致脱硫塔发生结垢的主要原因，特别是硫酸钙结垢坚硬、板结，一旦结垢难以去除，影响到所有与脱硫液接触的阀门、水泵、控制仪器和管道等。硫酸钙结垢的原因是SO_4^{2-}和Ca^{2+}的离子积在局部达到过饱和。为此，在吸收塔中要保持亚硫酸盐的氧化率在20%以下。亚硫酸盐的氧化需在脱硫液循环池中完成，可通过鼓氧或空气等方式进行，形成的硫酸钙发生沉淀。从循环池返回吸收塔的脱硫液中，还因为含有足量的硫酸钙晶体，起到了晶种的作用，因此在后续的吸收过程中，可防止固体直接沉积在吸收塔设备表面。

（3）除雾器堵塞：在吸收塔中，雾化喷嘴并不能产生尺寸完全均一的雾滴，雾滴的大小存在尺寸分布。较小的雾滴会被气流所夹带，如果不进行除雾，雾滴将进入烟道，造成烟道腐蚀和堵塞。早期的除雾器通常用的是金属编织网，容易因雾滴中的固体颗粒沉积而堵塞。因此，除雾器必须易于保持清洁。目前使用的除雾器有多种形式（如折流板型等），通常用高速喷嘴每小时数次喷清水进行冲洗。

（4）脱硫剂的利用率：脱硫产物亚硫酸盐和硫酸盐可沉积在脱硫剂颗粒表面，从而堵塞了这些颗粒的溶解通道。这会造成石灰石或石灰脱硫剂来不及溶解和反应就随产物排除，增加了脱硫剂和脱硫产物的处理费用。因此，脱硫液在循环池中的停留时间一般要达到5～10 min。实际的停留时间设计与石灰石的反应性能有关，反应性能越差，为使之完全溶解，要求它在池内的停留时间越长。

（5）脱硫产物及综合利用：半水亚硫酸钙通常是较细的片状晶体，这种固体产物难以分离，也不符合填埋要求。而二水硫酸钙是大的圆形晶体，易于析出和过滤。因此，从分离的角度看，在循环池中鼓氧或空气将亚硫酸盐氧化为硫酸盐是十分必要的，通常要保证95%的脱硫产物转化为硫酸钙。

固体废物虽经脱水，但含水率一般仍在60%左右。固体的组成因采用的脱硫剂而异，表8－8给出了典型的石灰石/石灰法湿法烟气脱硫产物干基组成。产生的废物量也与脱硫剂的种类有关。对于500 MW的电站，若燃用含硫量为2%的煤，石灰脱硫系统排出的固体废物约为48 t/h，石灰石脱硫系统则排出达59 t/h。粗略计算表明，假如排渣场深12 m，电站运行30年，排渣场面积需47 000 m^2。

此外，煤中所含的汞在燃烧过程中以气态单质汞（Hg^0）、气态二价汞（Hg^{2+}）或者颗粒汞（Hg^p）的形式进入烟气中，在通过烟气脱硫系统时，其中大部分的Hg^{2+}被浆液捕集下来，进入脱硫石膏中。进入脱硫石膏中的汞的量与煤炭种类

有关。但有研究表明,进入脱硫石膏中的汞可高达煤中汞的 20% ~30%。脱硫石膏被大量运用在墙板和其他建筑材料的制造中,其中经过许多高温加工过程,有可能导致石膏中汞的二次排放。但是,目前对脱硫石膏中汞的存在形态及其在综合利用过程中的排放机理仍不明确,有待进一步研究。

表 8-8 石灰石/石灰法湿法烟气脱硫产物干基组成 单位:%(质量分数)

成分	石灰石法	石灰法
$CaCO_3$	15	2
$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$	4	5
$CaSO_4 \cdot H_2O$	81	85
$Ca(OH)_2$	—	8

3. 主要工艺参数

影响石灰石/石灰法湿法烟气脱硫的主要工艺参数包括 pH、石灰石粒度、液气比、钙硫比、气体流速、浆液的固体含量、气体中 SO_2 的浓度,以及吸收塔结构等。上述部分因素的典型值见表 8-9。

表 8-9 石灰石/石灰法湿法烟气脱硫的典型操作条件

	石灰	石灰石
气体中 SO_2 浓度/10^{-6}	4 000	4 000
浆液固体含量/%	10 ~15	10 ~15
浆液 pH	7.5	5.6
钙硫比	1.05 ~1.1	1.1 ~1.3
液气比/($L \cdot m^{-3}$)	4.7	>8.8
气体流速/($m \cdot s^{-1}$)	3.0	3.0

(1) 浆液 pH:如前所述,由于 Ca^{2+} 的形成机理不同,石灰石和石灰法脱硫的 pH 也不相同。此外,pH 的变化对 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$ 的溶解度有重要影响(见表 8-10)。pH 较高时,$CaSO_3$ 的溶解度有明显下降,但 $CaSO_4$ 的溶解度变化不大。因此,当溶液 pH 降低时,溶液中存在较多的 $CaSO_3$,又由于在石灰石粒子表面形成一层液膜,其中溶解的 $CaSO_3$ 使液膜的 pH 上升,这就造成 $CaSO_3$ 沉积在石灰石粒子表面,即所谓的包固现象。由于包固现象的出现,使石灰石粒子表面钝化,抑制化学反应的进行,同时还造成结垢和堵塞。

表 8－10　50℃时 pH 对 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$ 溶解度的影响

pH	溶解度/10^{-6}		
	Ca^{2+}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
7.0	675	23	1 320
6.0	680	51	1 340
5.0	731	302	1 260
4.5	841	785	1 179
4.0	1 120	1 873	1 072
3.5	1 763	4 198	980
3.0	3 135	9 375	918
2.5	5 873	21 999	873

（2）石灰石粒度：试验证明，采用石灰作吸收剂时，液相传质阻力很小，而采用石灰石时，固液相传质阻力就相当大。特别是采用气液接触时间较短的洗涤塔时，采用石灰较石灰石优越。石灰石颗粒的大小，即比表面积的大小，对脱硫率和石灰石的利用率均有影响。一般说来，当接触时间和持液量增加时，磨细的 $CaCO_3$ 在脱硫率方面可接近石灰。$CaCO_3$ 粒度的一般要求是 90% 通过 325 目（44 μm），纯度要求大于 90%。

（3）液气比：液气比对于气液相间的传质是一个重要的影响因素，对于不同类型吸收塔的持液量也有影响。试验表明，液气比在 5.3 L/m^3 以上时，SO_2 去除率平均为 87%；液气比小于 5.3 L/m^3 时，SO_2 去除率平均为 78%。

（4）钙硫比：石灰石法的钙硫比 = 1.1 时，SO_2 去除率可达 70%，而目前通过技术的不断改进，脱硫率可达到 90% 以上，与石灰法的脱硫率相当。

4. 改进的石灰石/石灰湿法烟气脱硫

（1）加入己二酸的石灰石湿法烟气脱硫：为了提高 SO_2 的去除率、改进石灰石法的可靠性和经济性，发展了加入己二酸的石灰石法。

己二酸是含有六个碳的二羧基有机酸，$HOOC(CH_2)_4COOH$，在洗涤浆液中它能起缓冲 pH 的作用。理论上讲，强度介于碳酸与亚硫酸之间，并且其钙盐较易溶解。任何酸都可用作缓冲剂，选择己二酸的原因在于它来源丰富、价格低廉。

己二酸的缓冲作用抑制了气液界面上由于 SO_2 溶解而导致的 pH 降低，从而使液面处 SO_2 的浓度提高，大大地加速了液相传质。液相中己二酸钙的存在增

加了液相与 SO_2 反应的能力，因为 SO_2 的吸收不再取决于石灰石的溶解速率。另外己二酸钙的存在也能降低必需的钙硫比。

己二酸缓冲反应的机理是简单的。在洗涤液贮罐，己二酸与石灰或石灰石反应，形成己二酸钙。在吸收器内，己二酸钙与已被吸收的 SO_2（以 H_2SO_3 形式）反应生成 $CaSO_3$，同时己二酸得以再生，并返回洗涤液贮罐，重新与石灰或石灰石反应。当循环液中己二酸钙的浓度为 10 mmol/L 时，SO_2 吸收的总反应速率就不再由石灰石或亚硫酸钙的溶解速率控制。

对现已运行的石灰/石灰石流程，应用己二酸时，对流程不需要作任何修改。事实上，它可以在浆液循环回路的任何位置加入。己二酸加入量取决于影响其降解的操作条件，例如 pH。通常己二酸消耗量小于 5 kg/t（石灰石），有时可降低至 1 kg/t（石灰石），对于 500 MW 电站的烟气脱硫系统，每天仅消耗己二酸 0.6 ~ 3.0 t。己二酸的加入，大大提高了石灰石利用率。在相同的 SO_2 去除率下，无己二酸系统的石灰石利用率仅为 54% ~ 70%，加入己二酸后，利用率提高到 80% 以上，因而减少了固体废物量。

（2）加入硫酸镁的石灰石湿法烟气脱硫：克服石灰石法结垢和 SO_2 去除率低的另一种方法是添加硫酸镁以改进溶液化学性质，使 SO_2 以可溶性盐的形式被吸收，而不是亚硫酸钙或硫酸钙。加入 $MgSO_4$ 增加了吸收 SO_2 的容量，并且实际上消除了洗涤塔内的结垢，系统能量消耗甚至可以降低 50%。其中主要化学反应如下。

首先，SO_2 与水反应形成 H_2SO_3：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

接着，$MgSO_4$ 溶解，亚硫酸与镁反应生成 $MgSO_3$ 中性离子对（$MgSO_3^0$）：

$$MgSO_4 \longrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Mg^{2+} + SO_3^{2-} \longrightarrow MgSO_3^0$$

$MgSO_3$ 中性离子对与 H_2SO_3 反应：

$$H_2SO_3 + MgSO_3^0 \longrightarrow Mg^{2+} + 2HSO_3^-$$

在碳酸钙存在的情况下，$MgSO_3$ 在贮槽内得以再生：

$$Mg^{2+} + 2HSO_3^- + CaCO_3 \longrightarrow MgSO_3^0 + Ca^{2+} + SO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

最后，发生沉降反应：

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O$$

浆液中部分亚硫酸盐氧化为硫酸盐，因此可以得到石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）。如果 $CaSO_4$ 是希望得到的副产品，完全氧化 $CaSO_3$ 为 $CaSO_4$ 是可能的。

加入硫酸镁的作用是为了使浆液中 $MgSO_3$ 浓度足够高，一般采用 0.3 ~ 1.0 mol/L 的 $MgSO_4$ 溶液。为便于吸收液循环使用，在该脱硫装置之前，一般安

装预除尘装置，除去烟气中96%以上的飞灰。

（3）双碱法烟气脱硫：双碱法也是为了克服石灰/石灰石法容易结垢的弱点和提高 SO_2 的去除率而发展起来的。即采用碱金属盐类（Na^+、K^+等）或碱类的水溶液吸收 SO_2，然后用石灰或石灰石再生吸收 SO_2 后的吸收液，将 SO_2 以亚硫酸钙或硫酸钙形式沉淀析出，得到较高纯度的石膏，再生后溶液返回吸收系统循环使用。从设计上主要考虑固体容易沉淀和有利于钠回收。钠的补充量约为0.05 mol/mol（SO_2），一般以 Na_2CO_3 形式加入。现在公认 SO_2 主要以 Na_2SO_3 吸收，吸收液中的其他碱也可能与烟气中 SO_2 反应，例如来自再生系统的 OH^-：

$$2OH^- + SO_2 \longrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

$$OH^- + SO_2 \longrightarrow HSO_3^-$$

以 Na_2CO_3 形式加入的钠盐，也能吸收 SO_2：

$$CO_3^{2-} + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow 2HSO_3^- + CO_2\uparrow$$

$$HCO_3^- + SO_2 \longrightarrow HSO_3^- + CO_2\uparrow$$

再生反应取决于所用再生剂种类，当用熟化石灰再生时：

$$Ca(OH)_2 + 2HSO_3^- \longrightarrow SO_3^{2-} + CaSO_3 \cdot 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + SO_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2OH^- + CaSO_3 \cdot 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2OH^-$$

当用石灰石作为再生剂时：

$$CaCO_3 + 2HSO_3^- + H_2O \longrightarrow SO_3^{2-} + CaSO_3 \cdot 2H_2O\downarrow + CO_2\uparrow$$

$$(x+y)CaCO_3 + xSO_4^{2-} + (x+y)HSO_3^- + 2H_2O \longrightarrow$$

$$(x+y)HCO_3^- + xCaSO_4 \cdot yCaSO_3 \cdot 2H_2O\downarrow + xSO_3^{2-}$$

最后一步反应是根据已知的反应产物和pH推断写出的。

三、喷雾干燥法烟气脱硫技术

喷雾干燥法是20世纪80年代迅速发展起来的一种半干法脱硫工艺。喷雾干燥法是目前市场份额仅次于湿钙法的烟气脱硫技术，其设备和操作简单，可使用碳钢作为结构材料，不存在有微量金属元素污染的废水。目前，喷雾干燥法主要用于低硫煤烟气脱硫，用于高硫煤的系统只进行了示范研究，尚未工业化。

1. 工艺流程及设备

喷雾干燥法的工艺过程如图8－15所示，主要包括吸收剂制备、吸收和干燥、固体废物捕集以及固体废物处置四个主要过程。

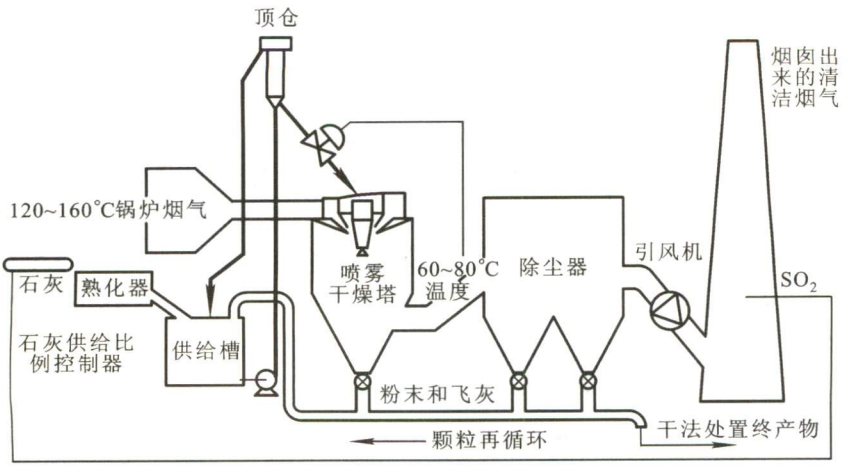


图 8-15　喷雾干燥法烟气脱硫工艺过程

(1) 吸收剂制备:吸收剂溶液或浆液在现场制备。虽然石灰是常见的吸收剂,也有多种其他吸收剂可供选用。吸收剂选择将取决于当地是否容易得到及价格因素。已用于喷雾干燥法脱硫的石灰达一百多种,通常活性氧化钙含量为80% ~90%是最好的。因为石灰石比石灰便宜,很多用户对石灰石更感兴趣,但石灰石作吸收剂仍在开发中。苏打粉和烧碱也是常用吸收剂,它们可以在多种工业过程中得到。在一些工业部门,如啤酒工业中,其废水含有氢氧化钠或苏打灰,这种废水可用作烟气脱硫的反应剂。当苏打灰用作吸收剂时,产生一种由苏打灰和亚硫酸钠组成的混合物,这种混合物可以直接用于纸浆和造纸工业中。对石灰系统,循环固体废物可以提高吸收剂利用率;对钠系统,因吸收剂一次通过吸收塔,反应就几乎是完全的,所以不必要进行循环。在石灰系统中,粒状石灰必须熟化,以产生具反应性浆液。

(2) 吸收和干燥:120 ~160℃的锅炉烟气从喷雾干燥塔顶部送入,同时通过安装于顶部的高速旋转的喷嘴,将制备好的石灰乳喷射成直径小于 100 μm 的雾滴。这些具有大表面积而分散的石灰乳雾滴同烟气接触后,一方面与烟气中的 SO_2 发生化学反应,另一方面烟气与石灰乳雾滴进行热交换,迅速将大部分水分蒸发,形成含水较少,含亚硫酸钙、硫酸钙、飞灰和未反应氧化钙的固体废物。

为了有效去除 SO_2,喷雾干燥塔、烟气气流分布装置和雾化器是最主要的装置。喷雾干燥塔为烟气与雾滴提供足够的接触时间,以便得到最大的 SO_2 去除率,并且充分干燥由吸收液雾滴形成的固体颗粒。大部分石灰系统的烟气脱硫时间为 10 ~12 s。

气流分布装置和雾化器要能够使烟气和雾化的液滴充分混合,以有助于烟气与液滴间质量和热量传递。要求液滴要充分小,以便有足够的表面积,以利于

SO_2吸收。同时，也不宜过小，防止未充分吸收之前，液滴完全干化。

采用较多的雾化器有旋转离心雾化器和两相流喷嘴雾化器两种。前者利用高速旋转盘或雾化轮（约1～2万r/min）产生细小雾滴，液滴大小随旋转盘直径和转速而变，一般在25～200 μm，与浆液供应量关系不大。这是其优点之一，因为实际操作中吸收剂供料速率要随烟气流量和SO_2浓度而变。旋转雾化器结构是相当复杂的，雾化轮的耐磨性要好，另外喷雾孔堵塞也是问题之一。两相流喷嘴利用高压空气把吸收液破碎成雾滴，其主要优点是：没有运动部件，为避免堵塞可以采用大流量。缺点是液滴大小随供料速率而变，因而导致SO_2去除率改变。

（3）固体废物捕集：喷雾干燥脱硫固体废物的典型成分为：飞灰64%～79%，$CaSO_3 \cdot 2H_2O$ 14%～24%，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 2.1%～4%，$Ca(OH)_2$ 1.2%～5%。固体废物在喷雾干燥塔中沉积下来，由底部排出。细小的脱硫灰颗粒随烟气从干燥器下部排出进入袋式除尘器中。袋式除尘器被广泛用于捕集干化固体，其原因在于收集于滤袋表面的固体中未反应的碱类物质能够与烟气中SO_2继续反应。研究表明，袋式除尘器中去除的SO_2可占到SO_2总去除率的10%。电除尘器的优点在于它对冷凝并不太敏感，可以在更接近饱和温度下操作，从而导致SO_2去除率提高。尽管烟气中SO_3已被去除，由于烟气中水分存在和烟气体积流量减小，电除尘器收尘效率仍然较高。从除尘器出来的烟气经风机排空。除尘器脱硫灰颗粒和喷雾干燥塔底部排出的脱硫灰颗粒再循环回系统，继续使用，以提高脱硫剂的利用率。

（4）固体废物处置：固体废物的处置方法因吸收剂类型而异。对于石灰系统，当固体废物中未反应的吸收剂量小于5%时，固体废物是无害的，可采用与飞灰相同的处置办法；但对于钠系统，应采取谨慎措施减小废物的浸出率。喷雾干燥吸收的最后产物是一种潜在的工业和建材原材料，但目前扩大规模的应用仍在研究之中。

喷雾干燥法的优点是：喷雾干燥塔出口温度控制在较低、但又在露点温度以上的安全温度，因此减少了重新加热系统。干的固体废物减少了废物体积。另外，脱硫系统的烟气压力适中，吸收剂输送量小，因此，系统能耗较低，只有湿法工艺所需能耗的1/2～1/3。

2. 烟气脱硫与干燥原理

含SO_2烟气进入喷雾干燥塔后，立即与雾化的浆液混合，气相中SO_2迅速溶解于滴状液体中，并与吸收剂发生化学反应。SO_2吸收的总反应为：

$$Ca(OH)_2(s) + SO_2(g) + H_2O(l) \xlongequal{} CaSO_3 \cdot 2H_2O(s)$$

$$CaSO_3 \cdot 2H_2O(s) + 0.5O_2(g) \xlongequal{} CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$$

详细的反应机理和数学模型已得到充分研究，下述几个步骤表明了大致的

反应机理：

（1）气相 SO_2 的溶解：$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$

（2）在碱性介质中的解离反应：

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

$$SO_2 + H_2O + SO_3^{2-} \rightleftharpoons 2HSO_3^-$$

（3）石灰固体颗粒的溶解：$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$

（4）亚硫酸盐化及氧化反应：

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 1/2H_2O \rightleftharpoons CaSO_3 \cdot 1/2H_2O(s)$$

$$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O + 1/2O_2 + 3/2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$$

（5）酸碱中和反应：

$$HSO_3 + OH^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$$

$$SO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$$

以上反应使气相中 SO_2 不断溶解从而达到脱硫目的，在此过程中碱性物质被不断消耗，需由固体吸收剂继续溶解补充。

在石灰喷雾干燥吸收中，烟气中 CO_2 被吸收，并与浆液反应生成碳酸钙，从而减少了钙离子的可用性：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$$

这个反应的重要性并未得到充分研究。小试研究表明，与 CO_2 反应损失的吸收剂有可能由固体循环得到回收。

3. 主要工艺操作参数

影响 SO_2 去除率的工艺参数包括吸收塔烟气出口温度接近绝热饱和温度的程度、吸收剂钙硫比，以及 SO_2 入口浓度。

（1）吸收塔烟气出口温度：烟气出口温度由浆液中的水含量和浆液供应速率决定。吸收塔烟气出口温度越低，说明浆液的含水量越大，SO_2 吸收反应越容易进行，因而脱硫率越高。但是，烟气出口温度不能达到露点温度，否则除尘器将无法工作。一般吸收塔出口烟气温度以与绝热饱和温度的差值 ΔT 来控制。SO_2 吸收率和吸收剂利用率随 ΔT 的减小而提高。大部分喷雾干燥塔在绝热饱和温度之上 11 ~ 28 K 操作。

（2）吸收剂钙硫比：吸收剂化学当量比（即钙硫比）直接影响 SO_2 去除。较高的钙硫比有利于 SO_2 去除，但当钙硫比大于 1 时，脱硫率增加缓慢，而吸收剂利用率下降，增加了吸收剂成本和固体废物处置费用。另外，吸收剂溶解性或吸

收剂固体在料浆中的质量分数又限制了可能采用的钙硫比的上限。喷雾干燥法的钙硫比一般控制在 1.4 ~ 1.8。

(3) SO_2入口浓度:由试验得知,脱硫率随着吸收塔入口 SO_2浓度的升高而有所降低。这是因为在钙硫比等操作条件不变的情况下,烟气中 SO_2浓度越高,需要吸收的 SO_2就越多,就需要加入更多的石灰,从而提高了雾滴中石灰的含量,同时生成的 $CaSO_3$的量也随之增大,使雾滴中水分相应减少,限制了 SO_2的吸收传质过程,造成脱硫率下降。因此,喷雾干燥法不适合燃烧高硫煤烟气的脱硫。

四、氧化镁湿法烟气脱硫技术

氧化镁法具有脱硫率高(可达 90% 以上)、可回收硫、可避免产生固体废物等特点,在有镁矿资源的地区,是一种有竞争性的脱硫技术。氧化镁法可分为抛弃法、再生法和氧化回收法。我国在"十五"期间开展了氧化镁湿法烟气脱硫氧化回收工艺的研究。

1. 再生法

美国基础化学公司开发的氧化镁浆洗 - 再生法(chemico - basic 法)是氧化镁湿法脱硫的代表工艺,其工艺流程见图 8 - 16。其基本原理是用 MgO 的浆液吸收 SO_2,生成含水亚硫酸镁和少量硫酸镁,然后送流化床加热,当温度在约为 1 143 K 时释放出 MgO 和高浓度 SO_2。再生的 MgO 可循环利用,SO_2可回收制酸。整个过程可分为 SO_2吸收、固体分离和干燥、$MgSO_3$再生三个主要工序。

(1) SO_2吸收:SO_2吸收装置一般采用喷淋塔,由高速气体雾化吸收液,液气比一般为 2.7 ~ 5.4 L/m_N^3。

吸收过程中发生的化学反应为:

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$$

$$Mg(OH)_2 + SO_2 + 5H_2O \longrightarrow MgSO_3 \cdot 6H_2O \downarrow$$

$$MgSO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow Mg(HSO_3)_2 \downarrow$$

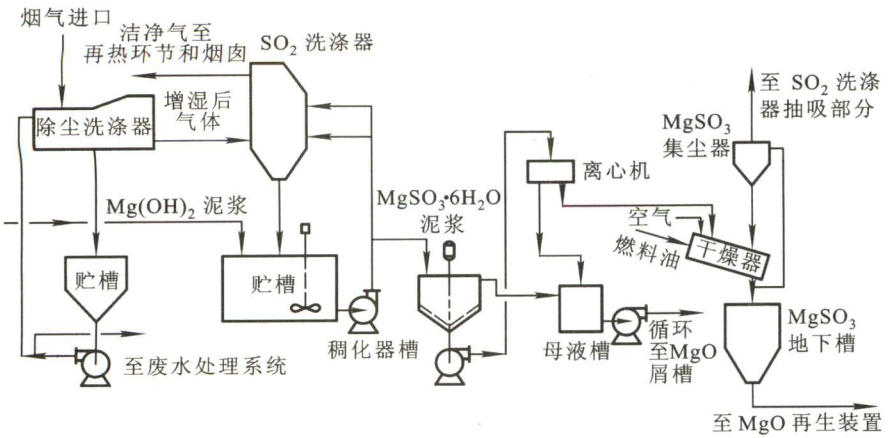
$$Mg(HSO_3)_2 + Mg(OH)_2 + 10H_2O \longrightarrow 2MgSO_3 \cdot 6H_2O \downarrow$$

为了保证上述第四个反应完成,MgO 过量 5% 是必要的。另外,也会产生部分 $MgSO_4$:

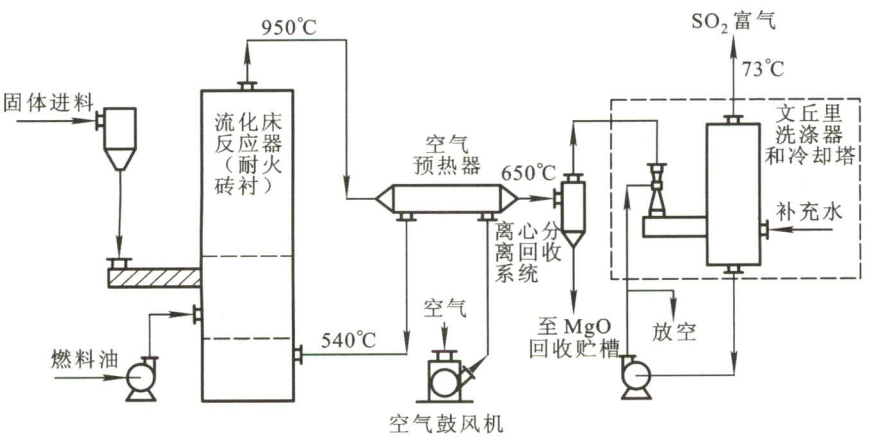
$$2Mg(HSO_3)_2 + O_2 + 12H_2O \longrightarrow 2MgSO_4 \cdot 7H_2O \downarrow + 2SO_2 \uparrow$$

$$2MgSO_3 + O_2 + 14H_2O \longrightarrow 2MgSO_4 \cdot 7H_2O \downarrow$$

研究表明,吸收塔中形成的硫酸镁大部分由过剩空气氧化亚硫酸镁所致。由于硫酸镁的热分解温度高于亚硫酸镁,为节省再生煅烧花费的能量,同时提高氧化镁品质,需要添加抑制剂抑制亚硫酸镁的氧化。



(a) 洗涤部分



(b) 吸收剂再生部分

图 8－16　氧化镁法烟气脱硫工艺流程示意图

（2）固体分离和干燥：吸收塔排出的吸收液中固体含量约为 10%，通过离心干燥去除表面水并通过加热去除$MgSO_3$和$MgSO_4$结晶中所含的结晶水：

$$MgSO_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\triangle} MgSO_3 + 6H_2O \uparrow$$

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{\triangle} MgSO_4 + 7H_2O \uparrow$$

（3）$MgSO_3$ 再生：用流化床将干燥后的$MgSO_3$和$MgSO_4$煅烧，则$MgSO_3$和$MgSO_4$发生分解：

$$MgSO_3 \xrightarrow{\triangle} MgO + SO_2 \uparrow$$

$$MgSO_4 + 0.5C \xrightarrow{\triangle} MgO + SO_2 \uparrow + 0.5CO_2 \uparrow$$

煅烧温度一般控制在 933 ~ 1 143 K。严格控制焙烧温度是重要的。当焙烧温度在 1 473 K 以上时，会发生 MgO 烧硬；当焙烧温度超过 1 873 K，会导致 MgO 烧结。烧硬或烧结的 MgO 不能再用于烟气脱硫系统。

排气中的二氧化硫浓度约为 10% ~16%，已符合制酸要求。

2. 抛弃法

抛弃法亦称氢氧化镁法，其脱硫工艺与再生法相似，见图 8 - 17。所不同的是在再生法中，为了降低脱硫产物的煅烧分解温度，要防止脱硫吸收液的氧化。而抛弃法则须进行强制氧化以促使亚硫酸镁全部或大部分转变为硫酸镁：

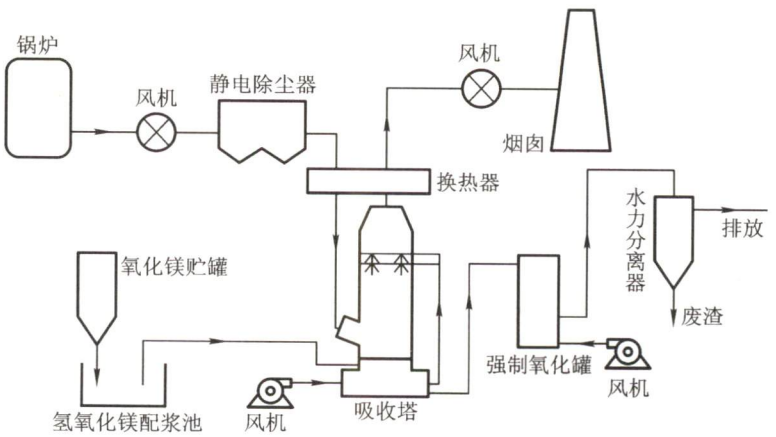


图 8 - 17　抛弃法氧化镁脱硫工艺流程图

$$2MgSO_3 + O_2 + 14H_2O \longrightarrow 2MgSO_4 \cdot 7H_2O \downarrow$$

强制氧化能大大降低吸收浆液固体含量，利于防垢；同时降低了脱硫液的 COD 达到外排的要求。

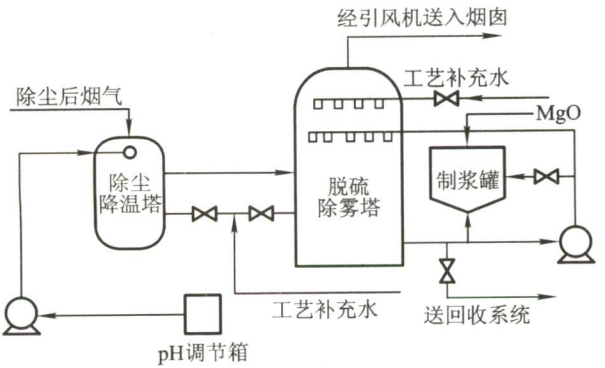
日本是应用该工艺的主要国家之一。原因是：首先，日本作为一个岛国，脱硫液排入大海中短期不会对环境造成明显的危害。其次，由于镁剂脱硫具有显著的经济性，装置易于维护，连续作业运转安全可靠，不产生石膏结垢等，日本的多家公司竞相开发这一技术。

这项技术于 1975 年以后由多家公司相继开发，并逐步取代了烧碱法和石灰法。日本所用脱硫剂为料浆状氢氧化镁，按湿法作业进行脱硫。1980 年这项技术在日本迅速普及，目前已成为日本烟气脱硫的主要工艺之一。1990 年日本安装的不同工艺的脱硫装置已超过 1 900 套，其中镁剂脱硫占有相当大的比例。由于镁剂脱硫具有显著的经济性，装置易于维护，连续作业运转安全可靠，不产生石膏结垢等，日本成为世界上镁剂脱硫规模最大、用量最多的国家。

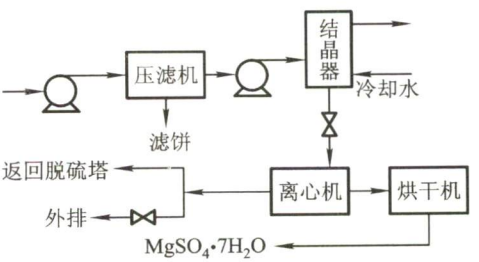
近年来，清华大学已完成了抛弃法氧化镁脱硫工艺的多项工程应用，如深圳500 t/d 玻璃窑炉烟气脱硫工程，无锡 100 t/h 煤粉炉烟气脱硫工程等。

3. 氧化回收法

氧化回收法指将脱硫产物氧化成硫酸镁再予回收。其脱硫工艺流程与抛弃法类似，同样利用了亚硫酸镁易氧化和硫酸镁易溶解的特点，对脱硫液进行强制氧化并生成高浓度硫酸镁溶液。不同在于回收法将强制氧化后的硫酸镁溶液进行过滤以除去不溶杂质，再浓缩后结晶生成 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$。氧化回收法氧化镁脱硫工艺（图 8－18）主要由脱硫系统和硫酸镁回收系统两部分组成。



(a) 脱硫系统



(b) 硫酸镁回收系统

图 8－18　氧化回收法氧化镁脱硫工艺流程示意图

氧化提浓是硫酸镁回收的技术关键，直接决定了回收的经济性，亦为回收产物的质量保证奠定了基础。实际的质量要求随用途而异。硫酸镁的一大用途是制作镁肥，在肥料级的硫酸镁标准中没有氯含量指标。按国产煤种常见的氯硫比折算的硫酸镁的氯含量不到 1%，按浓浆法进行硫酸镁的镁提浓则更低。无需通过结晶实现与氯的分离。因而可在氧化提浓和过滤取出不溶性杂质的基础上，采用喷雾干燥全部回收硫酸镁。

通过结晶完成与液相杂质的有效分离则是必需的，即可采用工业硫酸镁生

产的成熟工艺——水冷却结晶法，也可利用脱硫现场生产蒸汽的有利条件，采用真空蒸发和冷却结晶。真空结晶更适合硫酸镁的溶解特性和结晶温度要求，一次结晶完成回收，母液不需要返回脱硫系统，占地少，自动化程度高。

五、海水烟气脱硫技术

用于燃煤电厂的海水烟气脱硫技术是近几年发展起来的新型烟气脱硫技术。根据是否添加其他化学吸收剂，海水烟气脱硫工艺可分为两类：① 用纯海水作为吸收剂的工艺，以挪威 ABB 公司开发的 flakt－hydro 海水烟气脱硫工艺为代表，有较多的工业应用。② 在海水中添加一定量石灰以调节吸收液的碱度，以美国 Bechtel 公司的海水烟气脱硫工艺为代表，在美国已建成示范工程，但未推广应用。世界上第一座用海水进行火电厂排烟脱硫的装置是 1988 年在印度孟买建成的，采用的是 ABB 的海水脱硫技术。我国第一座海水脱硫工程应用在深圳西部电厂，1999 年投产运行。

1. Flakt－hydro 海水烟气脱硫工艺

Flakt－hydro 海水烟气脱硫工艺利用海水的天然碱度进行脱硫。由于雨水将陆上岩层的碱性物质带到海中，天然海水含有大量的可溶性盐，其中主要成分是氯化钠和硫酸盐，及一定量的可溶性碳酸盐。海水通常呈碱性，自然碱度约为 1.2～2.5 mmol/L，这使得海水具有天然的酸碱缓冲能力。

Flakt－hydro 海水烟气脱硫的工艺流程见图 8－19。工艺过程主要包括烟气系统、供排海水系统和海水恢复系统。锅炉排出的烟气经除尘和冷却后，从塔底送入吸收塔，与由塔顶均匀喷洒的纯海水逆向充分接触混合，海水将烟气中 SO_2 吸收生成亚硫酸根离子。净化后的烟气通过气－气换热器升温后，经烟囱排入大气。海水恢复系统的主体结构是曝气池，来自吸收塔的酸性海水与凝汽器排出的碱性海水在曝气池中充分混合，同时通过曝气系统向池中鼓入适量的压缩空气，使海水中的亚硫酸盐转化为稳定无害的硫酸盐，同时释放出 CO_2，使海水的 pH 上升到 6.5 以上，达标后排入大海。

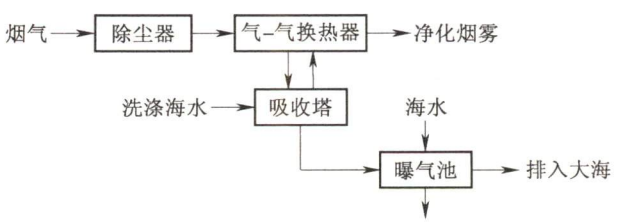


图 8－19　Flakt－hydro 海水烟气脱硫工艺流程示意图

吸收塔中，烟气中 SO_2 与海水接触发生以下反应：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \longrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$$

在曝气池中，发生以下反应：

$$SO_3^{2-} + 0.5O_2 \longrightarrow SO_4^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$$

2. Bechtel 海水烟气脱硫工艺

Bechtel 海水烟气脱硫工艺流程见图 8－20。新鲜的石灰浆液在再生器中与海水混合。天然海水中大约含镁 1 300 mg/L，氯化镁和硫酸镁为主要存在形式。镁与石灰浆反应生成氢氧化镁，增强了二氧化硫的吸收作用。脱硫过程的主要化学反应如图 8－21 所示。

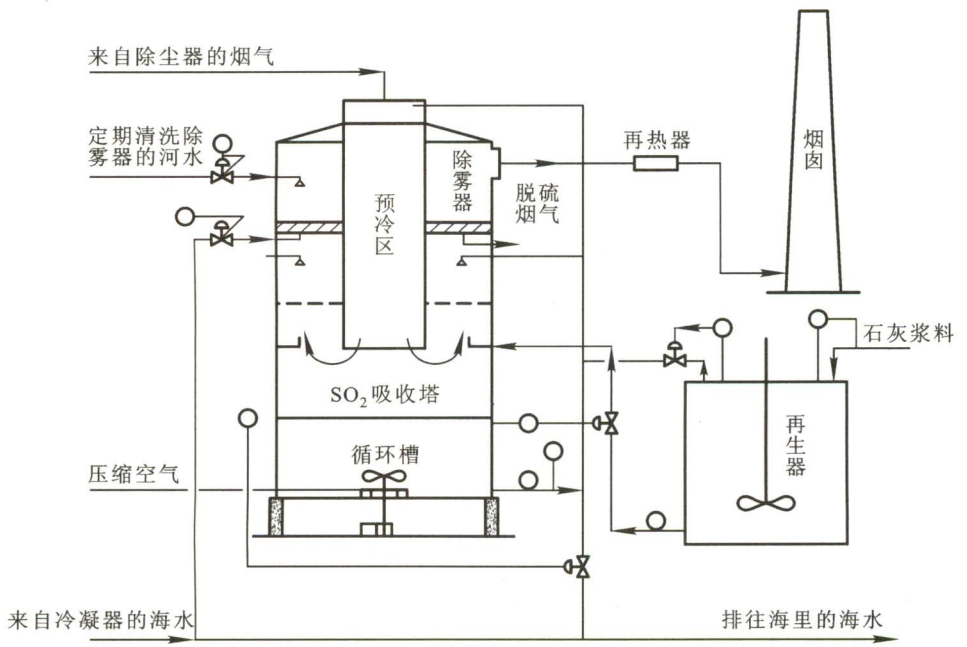


图 8－20　Bechtel 海水烟气脱硫工艺流程示意图

与石灰石/石灰湿法相比，海水脱硫由于无脱硫剂成本、工艺设备较简单，及无后续的脱硫产物处理处置，其投资和运行费用相对较低。但由于海水的碱度有限，通常适用于燃用低硫煤（<1%）电厂的脱硫。

海水脱硫的另一问题是排海的水质是否会对海洋环境造成二次污染。表 8－11 和表 8－12 分别给出了进出海水的水质比较和排水的重金属含量。初步的监测结果表明，排水水质对海洋环境无明显影响。但排水对海洋环境和海洋生物的长期影响，目前仍在跟踪监测和研究之中。

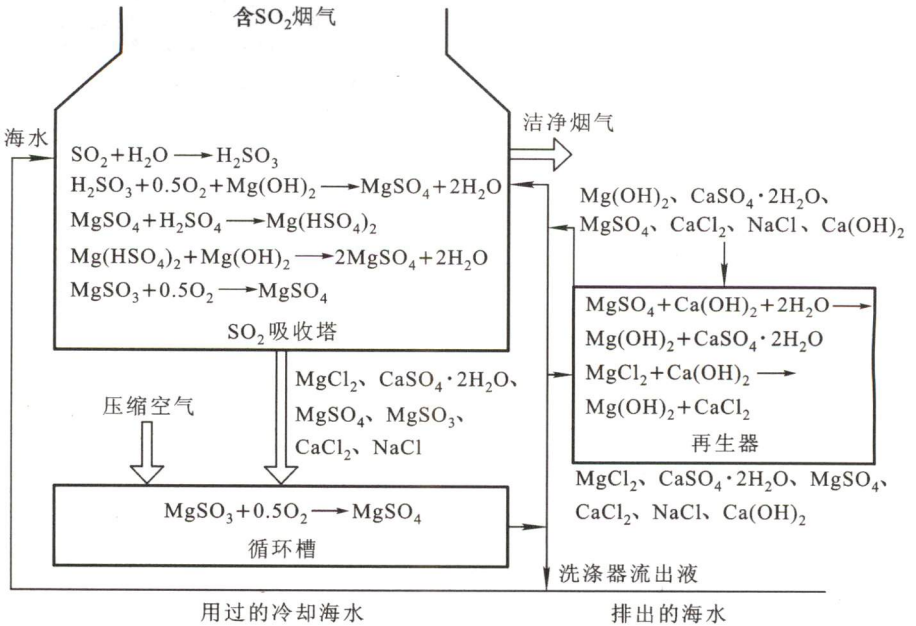


图 8－21　Bechtel 海水烟气脱硫工艺的主要化学反应

表 8－11　海水脱硫装置进出海水水质比较

参数	单位	进口海水	排放海水
温度	℃	25	26
pH	—	8	7
溶解性硫酸盐	mg/L	2 700	2 770
增量 COD	mg/L	0	2.5
溶解氧	mg/L	6.7	6.0
增量悬浮物	mg/L	0	0.2～2
增量可沉降固形物	mg/L	0	0
盐度	×100	3.3	3.3

表 8－12　海水脱硫排水的重金属含量

重金属	Pb	As①	Cd	Cr	Ni	Zn
排水中的含量/(10^{-4} mg·L^{-1})	1.22	0.04	0.07	28.9	2.19	1.83
标准值/(mg·L^{-1})	0.10	0.10	0.010	0.50	—	1.00

① 此处将 As 与重金属一起讨论。

六、湿式氨法烟气脱硫技术

湿式氨法烟气脱硫技术采用一定浓度的氨水作吸收剂，最终的脱硫副产物是可作农用肥的硫酸铵，脱硫率在90% ~99%。但相对于低廉的石灰石等吸收剂，氨的价格要高得多，高运行成本及复杂的工艺流程影响了氨法脱硫工艺的推广应用，但在氨来源稳定、副产品具有市场的某些地区，氨法仍具有一定的吸引力。

1. 基本化学原理

氨法烟气脱硫主要包括 SO_2 吸收和吸收后溶液的处理两大部分。

以氨溶液吸收 SO_2 时，其化学反应迅速，质量传递主要受气相阻力控制。吸收塔内发生的主要反应为：

$$2NH_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_3$$

$$(NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_3$$

$(NH_4)_2SO_3$ 对 SO_2 有很强的吸收能力，它是氨法中的主要吸收剂。随着 SO_2 的吸收，NH_4HSO_3 的比例增大，吸收能力降低，这时需要补充氨水将 NH_4HSO_3 转化为 $(NH_4)_2SO_3$。含 NH_4HSO_3 量高的溶液，可以从吸收系统中引出，以各种方法再生得到 SO_2 或其他产品。

由于尾气中含有 O_2 和 CO_2，在吸收过程中还会发生下列副反应：

$$2(NH_4)_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2(NH_4)_2SO_4$$

$$2NH_4HSO_3 + O_2 \longrightarrow 2NH_4HSO_4$$

$$2NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

用氨吸收 SO_2 与其他碱类的不同之处在于，阳离子和阴离子都是挥发性的，因此设计洗涤吸收器时必须考虑两者的回收。

以氨作为 SO_2 吸收的大量研究与各种再生方法的研究密切相关。目前研究较多的再生方法有热解法、氧化法和酸化法。

热解法系列利用蒸汽间接将吸收液加热使 SO_2 放出，该方法的副产品是硫酸铵。一般认为热解法处理硫酸厂尾气更为有效。由于用来解吸的蒸汽消耗相当高，化学再生法更为经济。化学再生法主要指氧化法和酸化法。

氧化法是为了避免热解法存在的问题而提出的，即有目的地将所有亚硫酸盐和亚硫酸氢盐氧化为硫酸盐，以硫酸铵为最后产物。

基于亚硫酸是一种弱酸的认识，酸化法得以发展。任何强酸加到洗涤器排出液中均可捕获氨，并从亚硫酸盐和亚硫酸氢盐中释放二氧化硫。酸化法可得到两种产品：用放出的 SO_2 制成硫酸或单质硫和所加酸的铵盐。硫酸、硝酸和磷酸都可用来再生洗涤液。

2. 新氨法(NADS)烟气脱硫工艺

“十五”期间,我国研发了新氨法(NADS)烟气脱硫工艺。新氨法在工艺上的主要特点是,不仅可生产硫酸铵,还可生产磷酸铵和硝酸铵,同时联产高浓度硫酸。结合不同条件,生产不同化肥,灵活性较大,因此也称为氨-肥法。

(1) 化学原理:

脱硫反应为:

$$SO_2 + xNH_3 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_xH_{2-x}SO_3$$

副产化肥的反应为:

$$2(NH_4)_xH_{2-x}SO_3 + xH_2SO_4 \longrightarrow x(NH_4)_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

或:

$$(NH_4)_xH_{2-x}SO_3 + xH_3PO_4 \longrightarrow x(NH_4)H_2PO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$(NH_4)_xH_{2-x}SO_3 + xHNO_3 \longrightarrow xNH_4NO_3 + SO_2\uparrow + H_2O$$

浓缩后的 SO_2 气体用于生产高质量的工业硫酸:

$$SO_2 + 0.5O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

(2) 工艺流程:NADS 的工艺流程如图 8-22 所示。由电除尘器来的 SO_2 烟气(温度 140~160℃)经过再热器回收热量后,温度降为 100~120℃,再经水喷淋冷却到 <80℃,进入 SO_2 吸收塔。吸收塔的吸收温度为 50℃左右,SO_2 吸收率大于 95%,烟气出口 NH_3 浓度小于 20×10^{-6}。吸收后的烟气进入再热器,升温到 >70℃,进入烟囱排放。吸收塔为多级循环吸收,一般级数为 3~5 级。

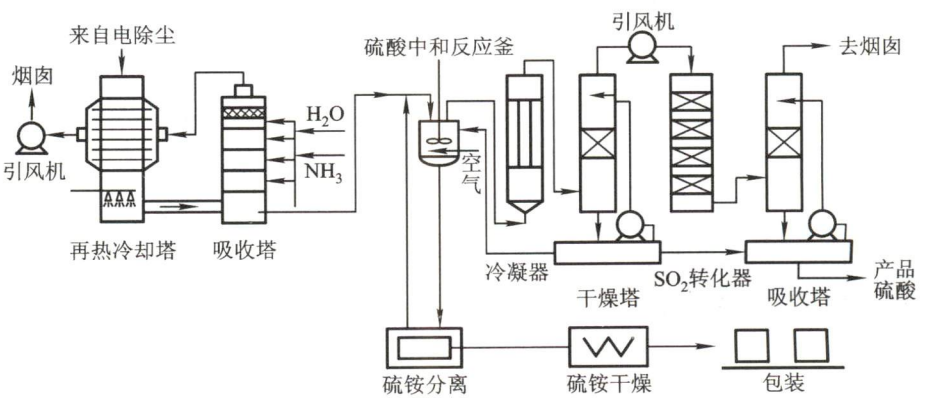


图 8-22　NADS 工艺流程图

由吸收塔出来的亚硫酸铵溶液经过离心分离除去灰尘后,进入硫酸中和反应釜,得到硫酸铵溶液和高浓度的 SO_2 气体。硫酸铵溶液经过蒸发结晶、干燥、包装得到商品硫酸铵化肥。SO_2 气体进入硫酸装置生产质量分数为 98% 的硫酸,约 70%~80% 返回硫酸中和反应釜,20%~30% 作为商品出售。

NADS 的关键设备是吸收塔。它是一种大孔径、高开孔率的筛板塔，阻力低，通量大。在 25 MW 机组的装置上，每块塔板的压力降为 150 ~ 300 Pa，是传统塔板的 50%，空塔气速达到 4 m/s，是传统塔板的 2 倍。它采用整体玻璃钢拼装技术，容易大型化，防腐性能高，使用寿命长。

NADS 在 4 × 260 t/h 锅炉上运行 168 h 结果表明，系统脱硫率大于 95%，脱硝率能达到 30 % 左右。得到的副产品含氮量为 20.60% ~ 20.75% 。

七、干法烟气脱硫技术

1. 干法喷钙脱硫

干法喷钙脱硫工艺早在 20 世纪 70 年代就在美国进行了开发研究，但由于当时其脱硫率较低，一直未得到推广应用。由于喷钙脱硫系统设备简单、投资低、脱硫费用小、占地面积少、适合老电厂脱硫改造、脱硫产物呈干态易于处理等特点，近年来又重新受到了人们的重视。

干法喷钙类脱硫以芬兰 IVO 公司开发的 LIFAC 工艺为代表，其流程见图 8 - 23。工艺的核心是锅炉炉膛内喷石灰石粉部分和炉后的活化反应器。

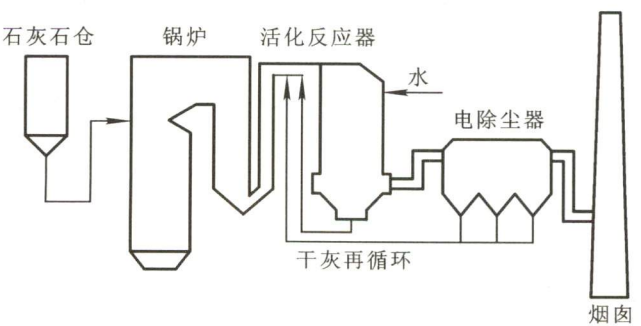


图 8 - 23　LIFAC 工艺流程示意图

首先，作为固硫剂的石灰石粉料喷入锅炉炉膛，$CaCO_3$ 受热分解成 CaO 和 CO_2，热解后生成的 CaO 随烟气流动，与其中 SO_2 反应脱除一部分 SO_2。

$$CaO + SO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$$

然后，生成的 $CaSO_4$ 和未反应的 CaO 与飞灰一起，随烟气进入锅炉后部的活化反应器。在活化反应器中，通过喷水雾增湿，一部分尚未反应的 CaO 转变成具有较高反应活性的 $Ca(OH)_2$，继续与烟气中的 SO_2 反应，从而完成脱硫的全过程。

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$$

影响系统脱硫性能的主要因素包括：炉膛喷射石灰石的位置和粒度、活化器内喷水量和钙硫比。通常，在锅炉炉膛上方温度为 950～1 150℃的区域内喷入石灰石粉，对石灰石粉的要求是：纯度大于90%，80%以上的粒度小于40 μm，锅炉内的脱硫率约为20%～30%。活化器内的喷水雾量决定了反应温度和湿度，脱硫反应要求烟气温度越接近绝热饱和温度越好，但不应引起活化器壁、除尘器和引风机结露，因此通常要求控制烟气温度高于绝热饱和温度10～25 K。当钙硫比=2时，活化器的脱硫率可达到60%，系统总效率（锅炉+活化器）可达到80%。

炉内喷钙会对锅炉效率和传热特性产生一定的影响。脱硫剂煅烧吸热和脱硫剂输送造成的过剩空气量将导致额外的热损失。同时，锅炉内由于喷钙增加的灰负荷以及灰的化学性质改变也会影响对流面的传热特性、炉膛水冷壁和过热器的结渣和积灰特性。

喷钙法的另一问题是影响到电除尘器的除尘性能。主要原因有两个，一是喷钙后除尘器入口的尘负荷大大增加。另一原因是灰的电阻率发生改变。加入石灰石粉使灰中CaO和MgO含量增加，造成飞灰比电阻值增大。粗略反映飞灰电阻率的关系式为：

$$\text{对数电阻率}(150℃) = 0.44 + \frac{w_{CaO} + w_{MgO}}{w_{Na_2O} + w_{SO_3}} + 8$$

式中：w_{CaO}、w_{MgO}、w_{Na_2O}——灰中各成分的质量分数，%；

w_{SO_3}——烟气中SO_3气体质量分数，%。

但增湿活化使进入电除尘器的烟气湿度明显增加，又会使飞灰比电阻下降。静电除尘器性能的变化受这两种因素的综合影响。目前的研究表明，喷钙前后电除尘器的除尘效率下降不超过3%。

干法喷钙类脱硫工艺通常应用于低硫煤电厂的脱硫，特别适用于老电厂的脱硫改造，但较少用于新建电厂的烟气脱硫。

2. 循环流化床烟气脱硫

循环流化床烟气脱硫（CFB－FGD）技术是20世纪80年代后期由德国Lurgi公司首先研究开发的。整个循环流化床脱硫系统由石灰浆制备系统、脱硫反应系统和收尘引风系统三个部分组成，其工艺流程见图8－24。

循环流化床烟气脱硫的主要化学反应如下：

$$CaO + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O$$

$$CaSO_3 \cdot 2H_2O + 0.5O_2 \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\text{（石膏）}$$

同时也可脱除烟气中的HCl和HF等酸性气体，反应为：

$$CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$$

$$CaO + 2HF \longrightarrow CaF_2 + H_2O$$

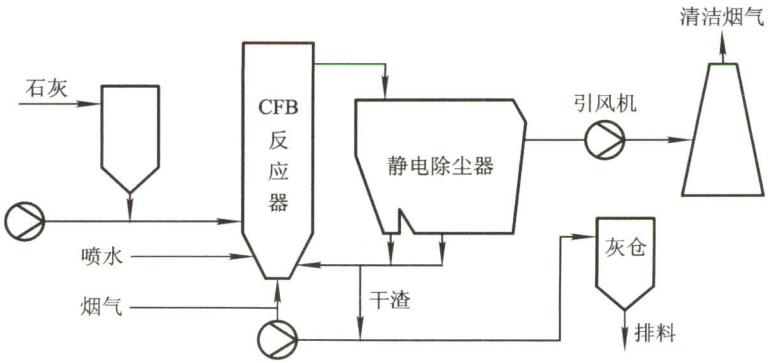


图 8－24　循环流化床烟气脱硫(CFB－FGD)工艺流程

循环流化床烟气脱硫的主要优点是脱硫剂反应停留时间长,及对锅炉负荷变化的适应性强。由于床料有 98% 参与循环,新鲜石灰在反应器内停留时间累计可达到 30 min 以上,提高了石灰利用率。反应器内烟气流速可在 1.83 ~ 6.1 m/s 范围内变化,可以满足锅炉负荷从 30% ~ 100% 范围内的变化。但目前循环流化床烟气脱硫系统只在较小规模电厂锅炉上得到应用,尚缺乏大型化的应用业绩。

八、烟气脱硫技术的综合比较

烟气脱硫技术的综合比较涉及如下主要因素:

1. 脱硫率

脱硫率是由很多因素决定的,除了工艺本身的脱硫性能外,还取决于烟气的状况,如 SO_2 浓度、烟气量、烟温、烟气含水量等。通常湿法工艺的效率最高,可达到 95% 以上,而干法和半干法工艺的效率通常在 60% ~ 85% 的范围内。

2. 钙硫(Ca/S)比

湿法工艺的反应条件较为理想,因此实际操作中的 Ca/S 比接近 1,一般为 1.0 ~ 1.2。干法和湿干法的脱硫反应为气固反应,反应速率较在液相慢,通常为达到要求的脱硫率,其 Ca/S 比要比湿法大得多,如半干法一般为 1.5 ~ 1.6,干法一般为 2.0 ~ 2.5。

3. 脱硫剂利用率

脱硫剂利用率指与 SO_2 反应消耗掉的脱硫剂与加入系统的脱硫剂总量之比。脱硫剂的利用率与 Ca/S 比有密切关系,达到一定脱硫率时所需要的 Ca/S 比越低,脱硫剂的利用率越高,所需脱硫剂量及所产生脱硫产物量也越少。在烟气脱硫工艺中,湿法的脱硫剂利用率最高,一般可达到 90% 以上,湿干法为 50% 左右,而干法最低,通常在 30% 以下。

4. 脱硫剂的来源

大部分烟气脱硫工艺都采用钙基化合物作为脱硫剂,其原因是钙基化合物

如石灰石储量丰富，价格低廉且生成的脱硫产物稳定，不会对环境造成二次污染。有些工艺也采用钠基化合物、氨水、海水作为吸收剂。

5. 脱硫副产品的处理处置

脱硫副产品是硫或硫的化合物，如硫黄、硫酸、硫酸钙、亚硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠等。石灰石/石灰法的脱硫副产品是石膏，干法和湿干法的脱硫副产品是$CaSO_4$和$CaSO_3$的混合脱硫灰渣。选用的脱硫工艺应尽可能考虑到脱硫副产品可综合利用。如果进行堆放或填埋，应保证脱硫副产品化学性质稳定，对环境不产生二次污染。

6. 对锅炉原有系统的影响

石灰石/石灰法或氨法等湿法脱硫工艺一般安装在电厂的除尘器后面，因此对锅炉燃烧和除尘系统基本没有影响。但是经过脱硫后烟气温度降低，一般在45℃左右，大都在露点以下，若不经过再加热而直接排入烟囱，则容易形成酸雾，严重腐蚀烟囱，也不利于烟气的扩散。

在喷钙干法脱硫系统中，石灰石喷入锅炉炉膛后，将增加灰量，并将改变灰成分，使锅炉的运行状况发生变化，影响锅炉受热面的结渣、积灰、腐蚀和磨损特性。

干法和半干法脱硫工艺通常安装在锅炉原有的除尘器之前。脱硫系统对除尘器的运行有较大影响。其原因为：① 烟气的温度降低，含湿量增加。② 除尘器入口烟尘浓度增加。③ 进入除尘器的颗粒成分、粒径分布和电阻率特性发生变化。据研究，其对电除尘器的除尘效率影响不大，但由于尘的浓度成倍增加，排放浓度仍可能超标，因此，原有电除尘器的改造可能是必要的。

7. 对机组运行方式适应性的影响

由于电网运行的需要，电厂的机组有可能作为调峰机组，负荷变动较大。与调峰机组配套的脱硫装置必须能适应这种机组经常起停的特点。因此，脱硫装置的各种设备必须能耐受经常性的热冲击，有良好的负荷跟踪特性，且脱硫系统停运后维护工作量小。

8. 占地面积

烟气脱硫工艺占地面积的大小对现有电厂的改造十分重要，有时甚至限制了某些脱硫工艺的应用可能。在各种脱硫工艺中，回收法湿法工艺的占地面积最大，湿干法次之，干法工艺最小。以容量为300 MW的电厂机组为例，石灰石/石灰法占地约为3 000～5 000 m^2，湿干法约为2 000～3 500 m^2，干法约为1 500～2 000 m^2，氨法约为1 000～1 500 m^2。

9. 流程的复杂程度

工艺流程的复杂性，在很大程度上决定了系统投入运行后的操作难度、可靠性、可维护性以及维修费用。烟气脱硫系统是整个电厂的一个辅助系统，必须具

有操作方便、可靠性高的特点。

典型的石灰石/石灰法脱硫工艺流程的机械设备总数约为 150 台(套),工艺流程最为复杂。喷雾干燥法的流程为中等复杂,工艺采用石灰进行消化,然后制成石灰浆液,而浆液的处理比较复杂。干法流程较简单,几乎没有液体罐槽,仅有少量的风机。

10. 动力消耗

动力消耗包括脱硫系统的电耗、水耗和蒸汽耗量。以 300 MW 机组为例,配套各种烟气脱硫工艺的动力消耗见表 8 - 13。

表 8 - 13 烟气脱硫工艺的动力消耗

工艺	水耗 /(t · h^{-1})	蒸汽① /(t · h^{-1})	电耗 /[(kW · h) · h^{-1}]	占电厂用量 /%
石灰石/石灰法	45	2	5 000	1.6
喷雾干燥法	40	—	3 000②	1.0
炉内喷钙尾部增湿法	40	—	1 500	0.5
循环流化床法	40	—	1 200	0.4

① 蒸汽用于烟气 - 烟气再热器吹灰。

② 不包括新增加的静电除尘器电耗。

11. 工艺成熟程度

烟气脱硫工艺的成熟程度是技术选用的重要依据。只有成熟的、已商业化运行的系统才能保障运行的可靠性。

湿法工艺的生产商比较多,主要集中在美国、德国和日本。制造厂对于大型锅炉湿法烟气脱硫装置的设计、制造、安装和调试都已积累了丰富的经验。目前湿法洗涤塔的单塔最大容量已能用于 1 000 MW 锅炉烟气脱硫。由于湿法工艺的历史长、数量多,系统的可用率已有极大的提高,一般能达到 98% 以上。喷雾干燥法脱硫工艺在电厂已安装 118 台,总容量为 15 GW,是仅次于湿法洗涤工艺的主要脱硫工艺,其可用率也较高,大多数电厂超过 97%。喷钙法虽然由于脱硫率低、吸收剂耗量大等原因运用不多,但仍有不少欧洲的电厂在使用,如德国、奥地利和瑞典,系统的可用率可达到 95%。

根据以上指标,对 7 种烟气脱硫技术的综合评价见表 8 - 14。我国目前正在制定相关政策积极推动烟气脱硫技术的开发应用。由于地域辽阔,各地经济条件、燃煤煤质、脱硫剂来源、环保要求等不尽相同,技术的选用应考虑以下主要原则:

表 8－14 烟气脱硫技术综合评价

烟气脱硫技术	石灰石/石灰法	简易湿法	喷雾干燥法	炉内喷钙尾部增湿法	新氨法	电子束法[①]
环境性能	很好	好	好	好	好	很好
工艺流程简易情况	石灰浆制备要求较高，流程也复杂	流程较简单	流程较简单	流程简单	流程复杂，要求电厂和化肥厂联合实现	流程简单干法过程
工艺技术指标	脱硫率95%，钙硫比1.1，利用率90%	脱硫率70%，钙硫比1.1，利用率90%	脱硫率80%，钙硫比1.5，利用率50%	脱硫率80%，钙硫比2，利用率50%	脱硫率85%～90%，利用率大于90%	脱硫率可达90%以上，并可脱一部分氮
吸收剂获得	容易	容易	较易	较易	一般	一般
脱硫副产品	脱硫渣为$CaSO_4$及少量烟尘，可以综合利用，或送堆渣场堆放	脱硫渣为$CaSO_4$及少量烟尘，可以综合利用，或送堆渣场堆放	脱硫渣为烟尘、$CaSO_4$、$CaSO_3$、$Ca(OH)_2$的混合物，目前尚不能利用	脱硫渣为烟尘、$CaSO_4$、$CaSO_3$、CaO的混合物，目前尚不能利用	副产品为磷酸铵和高浓度二氧化硫气体（体积分数7%～11%），可直接用于工业硫酸生产	副产品为硫酸铵和硝酸铵混合物，含氮量20%以上，可用作氮肥或复合肥料，无二次污染
适用情况或应用前景	燃烧高、中硫煤锅炉当地有石灰石矿	燃烧高、中硫煤锅炉当地有石灰石矿	燃烧高、中、低硫煤锅炉都可使用	燃烧中、低硫煤锅炉	燃烧高、中硫煤锅炉，附近有联合化肥厂和液氨	燃烧高中硫煤锅炉附近有液氨供应

续表

烟气脱硫技术	石灰石/石灰法	简易湿法	喷雾干燥法	炉内喷钙 尾部增湿法	新氨法	电子束法①
对锅炉及烟道的负面影响	腐蚀出口烟囱	腐蚀出口烟囱	增加除尘器除灰量,塔壁易积灰	影响锅炉和除尘器效率	腐蚀烟道	
电耗占总发电量的比例	1.5% ~2%	1%	1%	<0.5%	1.0% ~1.5%	2% ~2.5%
300 MW 机组占地面积/m^2	3 000 ~5 000	2 000 ~3 500	2 000 ~3 500	1 500 ~2 000	1 000 ~2 000	6 000 ~7 000
技术成熟度	商业化	国内工业示范	国内工业示范	国内工业示范	国内工业试验	国内工业示范
FGD 占电厂总投资的比例	13% ~19%	8% ~11%	8% ~12%	5% ~8%	8% ~10%	10% ~15%
脱硫成本/[元(人民币)·t^{-1}(SO_2 脱除)]	1 000 ~1 400	800 ~1 000	900 ~1 200	800 ~1 000	1 000 ~1 200	1 400 ~1 600
副产品效益/[元(人民币)·t^{-1}(SO_2 脱除)]	有待开发	有待开发	无	无	600	800

注:① 详见第九章。

（1）技术成熟、运行可靠，至少在国外已有商业化先例，并有较多的应用业绩。

（2）脱硫后烟气中的 SO_2 达到脱硫要求，系统具有很好的可升级性能。

（3）脱硫设施的投资和运行费用适中。一般应低于电厂主体工程总投资的15%以下，烟气脱硫后发电成本增加不超过0.03元（人民币）/（kW·h）。

（4）脱硫剂供应有保障、占地面积小、脱硫产物可回收利用或卫生处理处置。

习　题

8-1　某新建电厂的设计用煤为：硫含量3%，热值26 535 kJ/kg。为达到目前我国火电厂的排放标准，采用的 SO_2 排放控制措施至少要达到脱硫率为多少？

8-2　某300 MW机组的燃煤化学组成（质量分数）为：C：68.95%；H：2.25%；N：1.4%；S：1.5%；O：6.0%；Cl：0.1%；H_2O：7.8%；灰分：12%。煤炭热值为27 000 kJ/kg，在空气过剩20%的条件下燃烧（假设为完全燃烧），机组热效率为35%。烟气先经布袋除尘器脱除99%的颗粒物，在除尘器出口温度为530 K；再进入换热器经25℃清水冷凝后，温度降至350 K。最后进入烟气脱硫装置。计算进入脱硫系统的烟气流量和组成。

8-3　实验测得某110 MW常压循环流化床锅炉的Ca/S比与脱硫率的关系为 $\eta = 1 - \exp(-0.78R)$，计算该流化床锅炉达到75%和90%脱硫率分别需要的钙硫比。

8-4　某冶炼厂尾气采用二级催化转化制酸工艺回收 SO_2。尾气中含 SO_2 为12%，O_2 为13.4%、N_2 为74.6%（体积分数）。如果第一级的 SO_2 回收率为98%，第二级的回收率为95%。计算：

（1）总的回收率为多少？

（2）如果第二级催化床操作温度为700 K，催化转化反应的平衡常数 $K = 100$，反应平衡时 SO_2 的转化率为多少？

8-5　习题8-2中的烟气，用温度为300 K的石灰石浆液脱硫。使用的石灰石纯度为95%，设计 SO_2 脱除率为93%，HCl脱除率100%，石灰石的实际用量较化学计量值过剩10%。假定脱除的 SO_2 中13%形成了 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，其余形成 $CaSO_3 \cdot 2H_2O$。除去的氯全部形成 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$。脱硫污泥中固体含量为60%。计算：

（1）石灰石的消耗量。

（2）每天产生的脱硫污泥量。

（3）需要补充的水量。

8－6　某电厂采用石灰石湿法进行烟气脱硫，脱硫率为90%。电厂燃煤含硫为3.6%，含灰为7.7%。试计算：

（1）如果按化学剂量比反应，脱除每千克 SO_2 需要多少千克的 $CaCO_3$？

（2）如果实际应用时 $CaCO_3$ 过量30%，每燃烧1 t煤需要消耗多少 $CaCO_3$？

（3）脱硫污泥中含有60%的水分和40% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，如果灰渣与脱硫污泥一起排放，每吨燃煤会排放多少污泥？

8－7　通常电厂每千瓦机组容量运行时的烟气排放量为0.001 56 m^3/s（180℃，101 325 Pa）。石灰石烟气脱硫系统的压降约为25.4 cm水柱。试问：电厂所发电中有多大比例用于克服烟气脱硫系统的阻力损失？假定动力消耗＝烟气流量×压力降/风机效率，风机效率设为0.8。

8－8　石灰石（$CaCO_3$）法洗涤脱硫采用喷雾塔设计，如果喷嘴产生雾滴的平均直径为3 mm，假定操作按表8－9的典型操作条件进行，试计算：

（1）液滴相对于塔壁的沉降速度是多少？

（2）如果气体进口温度为180℃，离开塔顶时下降到55℃，计算雾滴的水分蒸发率。假定雾滴可近似视为水滴。

（3）脱硫液每经过一次喷雾塔，有多少 $CaCO_3$ 发生了反应？

8－9　在双碱法烟气脱硫工艺中，SO_2 被 Na_2SO_3 溶液吸收。溶液中的总体反应为：

$$Na_2SO_3 + 4H_2O + SO_2 + 2CO_2 \longrightarrow$$
$$2Na^+ + 5H^+ + OH^- + HSO_3^- + SO_3^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-}$$

在333 K时，CO_2 溶解和解离反应的平衡常数为：

$$\frac{[CO_2 \cdot H_2O]}{p_{CO_2}} = K_{hc} = 0.016\ 3\ \text{mol}/(10^5\ \text{Pa})$$

$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[CO_2 \cdot H_2O]} = K_{c1} = 10^{-6.35}\ \text{mol}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} = K_{c2} = 10^{-10.25}\ \text{mol}$$

溶液中钠全部以 Na^+ 形式存在，即：

$$[Na] = [Na^+]$$

溶液中含硫组分包括：

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

如果烟气的 SO_2 浓度为 2×10^{-3}，CO_2 的浓度为 1.6×10^{-1}（体积分数），试计算脱硫反应的最佳pH。

8－10　根据表8－9中所列的石灰石/石灰法湿法烟气脱硫的典型操作条

件，试计算：

（1）脱硫液每循环经过一次洗涤塔，单位体积脱硫液中溶解了多少摩尔的SO_2？

（2）如果脱硫液进入洗涤塔时的pH为5，则其流出洗涤塔时的pH为多少？假定浆滴在洗涤塔中的停留时间较短（通常为3～4 s），$CaCO_3$尚未发生反应。

8－11　为一250 MW机组设计石灰石脱硫装置。机组燃煤含硫量1.25%，烟气流量为800 kmol/min（376 K，101 325 Pa），其中含SO_2为9.57×10^{-4}，含H_2O量8.14×10^{-2}（体积分数）。设计SO_2去除率大于90%，采用纯度95%的石灰石作吸收剂，实际应用时石灰石过量20%，试计算：

（1）石灰石的实际消耗量。

（2）如果脱硫产物为$CaSO_3\cdot2H_2O$，脱硫污泥中含水40%，求污泥生成量。

（3）如果通过脱硫装置的干烟气质量流量不变，耗水量是多少？

（4）如果没有再热装置，出口烟气的温度是多少？

（5）如果再热出口烟气，使其温度升高15℃，则烟气的相对湿度是多少？

（6）分析为什么需要再热装置。

8－12　习题8－11中的机组，改用海水脱硫工艺，设海水pH＝8，海水流量为理论最小流量的1.3倍。脱硫用的填料塔直径为20 m，塔内传质存在以下关系：

$$k_y a = 0.099\ 44 L^{0.25} G^{0.7}$$

式中：L、G——液体和气体的质量流量，kg/（m^2·h）；

$k_y a$单位为kmol/（m^3·h·mol）。

试计算：

（1）海水的消耗量。

（2）离开吸收塔的海水pH。

（3）填料塔高度。

第九章
固定源氮氧化物污染控制

氮氧化物(NO_x)是造成大气污染的主要污染物之一。本章在简要介绍氮氧化物性质和来源的基础上,先讨论燃烧过程中氮氧化物的形成机理,然后介绍固定源氮氧化物污染的控制技术。

第一节　氮氧化物性质及来源

我们通常所说的氮氧化物主要包括:N_2O、NO、N_2O_3、NO_2、N_2O_4和N_2O_5。大气中NO_x主要是以NO、NO_2的形式存在,但最近的研究发现大气中的N_2O不仅对全球气候变暖有显著影响(单个分子的温室效应约为CO_2的300倍),而且也参与对臭氧层的破坏。因此人们渐渐开始关心对N_2O的控制。N_2O又称笑气,是一种具有麻醉特征的惰性气体,它在环境大气中的浓度为5×10^{-7},显著低于对生物产生影响的阈值。此外,它的环境循环系统不依赖于其他氮氧化物。

NO是一种无色气体,通常它在环境中的浓度远低于5×10^{-7},在该浓度下,它对人体健康的生物毒性并不显著。但它是大气中NO_2的前体物,也是形成光化学烟雾的活跃组分。它会诱发产生大气污染物的一系列化学反应。控制NO是大气污染控制中的一项重要任务。NO_2为红棕色有窒息性臭味的活泼气体,具有强烈的刺激性。大气环境中的NO_2主要来源于大气中NO的氧化,NO_2和N_2O_3与水反应生成硝酸和亚硝酸,由于生成的亚硝酸不稳定,又会分解为硝酸和NO。

大气中NO_x的来源主要有两方面。一方面是由自然界中的固氮菌、雷电等自然过程所产生,每年约生成5×10^8 t;另一方面是由人类活动所产生,每年全球的产生量为5×10^7 t。人类活动所产生的NO_x多集中于城市、工业区等人口稠密地区,因而危害较大。人类活动产生的NO_x中,燃料高温燃烧产生的量占90%以上,其次是来自化工生产中的硝酸生产、硝化过程、炸药生产和金属表面硝酸处理等。从燃烧系统排出的氮氧化物中,95%以上是NO,其余的主要为NO_2。因为在环境中NO最终将转化为NO_2,在估算氮氧化物的排放时都按NO_2

计。根据美国 2007 年统计，人类活动排放的 NO_x 约 57.1% 来自交通运输，约 35.2% 来自固定燃烧源，5.3% 来自工业过程，约 2.4% 来自其他源（见表 9－1）。中国尚未建立完整的氮氧化物排放清单，据统计，2005 年我国氮氧化物排放总量为 1.94×10^7 t，电力部门排放 8.24×10^6 t，其中燃煤电厂贡献率达到 97%；工业锅炉排放 3.47×10^6 t，燃煤锅炉占 84%；民用部门排放 1.00×10^6 t，生物质和煤炭各占一半左右；交通部门排放 4.76×10^6 t，88% 来自柴油发动机；工业过程源排放 1.92×10^6 t。氮氧化物的排放因子受多种因素影响，表 9－2 列出了部分污染源未采取控制措施时的 NO_x 平均排放因子。

表 9－1　2007 年美国各类污染源排放的 NO_x（以 NO_2 表示）

类　别	排放的 NO_x 量/kt
燃料燃烧，电力	3 331
燃料燃烧，工业	1 941
燃料燃烧，其他	728
工业过程，化工	70
工业过程，冶金	69
工业过程，石化行业	346
工业过程，其他	413
溶剂利用	7
储存和运输	19
废物处理和利用	110
交通运输，道路用车	5 563
交通运输，非道路用车	4 164
其他	264
总量	17 025

表 9－2　部分污染源未采取控制措施时的 NO_x 平均排放因子

污染源	平均排放因子
煤	
民用（包括商业）	4 kg/t（煤）
工业及电力	7～18.5 kg/t（煤）
燃料油	
民用（包括商业）	1.4～8.6 kg/（1 000 L 油）
工业	8.7 kg/（1 000 L 油）
电力	12.5 kg/（1 000 L 油）

续表

污染源	平均排放因子
天然气	
民用(包括商业)	1.85 kg/(1 000 m^3 天然气)
工业	3.4 kg/(1 000 m^3 天然气)
电力	6.25 kg/(1 000 m^3 天然气)
燃气轮机	3.2 kg/(1 000 m^3 天然气)
移动燃烧源	
汽油机	13.6 kg/(1 000 L 汽油)
柴油机	26.0 kg/(1 000 L 汽油)
硝酸生产工厂	28.5 kg/t(酸)

第二节　燃烧过程中氮氧化物的形成机理

燃烧过程中形成的 NO_x 分为三类。一类由燃料中固定氮生成的 NO_x，称为燃料型 NO_x(fuel NO_x)。天然气中基本不含氮的化合物，石油和煤中的氮原子通常与碳或氢原子化合，大多为氨、氮苯以及其他胺类。这些氮化物的结构可表示为 R—NH_2，其中 R 为有机基或氢原子。燃烧中形成的第二类 NO_x 由大气中的氮生成，主要产生于原子氧和氮之间的化学反应。这种 NO_x 只在高温下形成，所以通常称作热力型 NO_x(thermal NO_x)。在低温火焰中由于含碳自由基的存在还会生成第三类 NO_x，通常称为瞬时 NO_x(prompt NO_x)。

一、热力型 NO_x 形成的热力学

1. NO 生成量与温度的关系

在高温下产生 NO 和 NO_2 最重要的两个反应是：

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \tag{9-1}$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2 \tag{9-2}$$

这两个反应均为可逆反应，温度和反应物的化学组成影响它们的平衡。对于反应(9-1)，平衡常数的典型值列于表 9-3。由表可见，当温度低于 1 000 K 时，NO 分压低，即 NO 的平衡常数非常小。在 1 000 K 以上，将会形成可观的 NO。表 9-4 列出了两种平衡情况下 NO 的理论值。表中第二栏是指无其他气

体存在、氮气与氧气初始比为4:1(体积分数)时的数值;第三栏是氮气与氧气比为40:1时的情况,粗略地代表空气过剩10%的碳氢化合物燃烧产生的烟气。因为忽略了烟气中CO_2和水蒸气的存在,这些数值仅是对实际条件的近似。这些数据表明:第一,平衡时NO浓度随温度升高而迅速增加;第二,NO平衡浓度与在热电厂实测值($500\times10^{-6}\sim1\ 000\times10^{-6}$)是同一数量级的。

表9-3　O_2和N_2生成NO的平衡常数

$N_2+O_2\rightleftharpoons2NO$	T/K	K_p
$K_p=\dfrac{(p_{NO})^2}{(p_{O_2})(p_{N_2})}$	300	10^{-30}
	1 000	7.5×10^{-9}
	1 200	2.8×10^{-7}
	1 500	1.1×10^{-5}
	2 000	4.0×10^{-4}
	2 500	3.5×10^{-3}

表9-4　温度和初始氮氧体积比对NO平衡浓度的影响

T/K	NO平衡浓度/10^{-6}	
	氮氧体积比=4	氮氧体积比=40
1 200	210	80
1 500	1 300	500
1 800	4 400	1 650
2 000	8 000	2 950
2 200	13 100	4 800
2 400	19 800	7 000

2. NO与NO_2之间的转化

反应(9-2)的平衡常数K_p列于表9-5。在实际燃烧过程中,反应(9-1)和反应(9-2)同时发生。对于NO_2的形成,K_p随温度升高而减小,因此低温时有利于NO_2的形成。但在较高温度下,NO_2分解为NO,当温度高于1 000 K时,NO_2生成量比NO低得多。例如,对于2000 K的空气,当上述两个反应达到平衡时,NO的平衡浓度约为$8\ 100\times10^{-6}$,而NO_2的浓度仅为13×10^{-6}。表9-6列出了初始组成O_2:3.3%、N_2:76%时NO和NO_2的平衡浓度。

表 9-5　NO 氧化为 NO_2 反应的平衡常数

$NO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$	T/K	K_p
$K_p=\frac{(p_{NO_2})}{(p_{NO})(p_{O_2})0.5}$	300	10^6
	500	1.2×10^2
	1 000	1.1×10^{-1}
	1 500	1.1×10^{-2}
	2 000	3.5×10^{-3}

表 9-6　同步反应 $N_2+O_2 \longrightarrow 2NO$ 和 $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 在各种温度下 NO 和 NO_2 的平衡组成

T/K	NO 浓度/10^{-6}	NO_2 浓度/10^{-6}
300	1.1×10^{-10}	3.3×10^{-5}
800	0.77	0.11
1 400	250	0.87
1 873	2 000	1.8

注：烟气初始组成为：O_2：3.3%，N_2：76%。

这些热力学数据说明：

（1）在室温条件下，几乎没有 NO 和 NO_2 生成，几乎所有 NO 转化为 NO_2。

（2）在 800 K 左右，NO 和 NO_2 生成量仍然微不足道，但 NO 的生成量已经超过 NO_2。

（3）在常规的燃烧温度（>1 500 K），有可观量的 NO 生成，然而 NO_2 的量仍然是微不足道的。

3. 烟气冷却对 NO 和 NO_2 平衡的影响

所有烟气最终都要被冷却。理论上讲，温度降低将改变 NO 和 NO_2 的平衡组成。烟气冷却过程中若有过剩氧存在，NO 向 NO_2 的转化是可能的。根据热力学计算，冷却后的燃烧烟气中 NO_x 将主要以 NO_2 形式存在，实际上并非如此。大部分燃烧过程排出的尾气中大约 90% ~95% 的 NO_x 仍然以 NO 的形式存在。

从热力学上讲，尾气温度降低后，NO 是不稳定的，但是 NO 分解为 N_2 和 O_2 的反应以及 NO 与 O_2 形成 NO_2 的反应在动力学上都受到限制。当温度降低到 1 550 K以下，这些反应的反应速率都非常缓慢，尾气中各种氮氧化物的浓度基本上“冻结”在高温下它们形成时的水平。因此高温下形成的氮氧化物将以 NO

形式排入大气环境。NO 转化为 NO_2 的氧化反应将主要发生在大气中，所需要的时间由反应动力学决定。由于 NO 分解为 N_2 和 O_2 的反应具有较高反应活化能（约 375 kJ/mol），限制了反应速率，因此，高温下形成的 NO 在低温下将氧化为 NO_2，而不会分解。

二、热力型 NO_x 形成的动力学——泽利多维奇（Zeldovich）模型

燃烧过程中生成 NO 的化学反应机理虽然相当复杂，一些细节仍存在争论，但对反应过程的理解自 20 世纪 60 年代中期以来已经取得显著进展。现在广泛采用的基本模式起源于泽利多维奇及其合作者的工作。根据他们的自由基链机理，一旦氧原子形成，将有下述主要反应发生：

$$O_2 + M \longrightarrow 2O + M \tag{9-3}$$

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N \tag{9-4}$$

$$N + O_2 \longrightarrow NO + O \tag{9-5}$$

虽然氧原子能够由氧分子分解产生，但氮分子并不能分解产生氮原子。氮原子主要由反应（9-4）产生。与氮原子比较，由 O_2 分解能够产生较多的氧原子，其原因在于这两种分解过程的平衡常数随温度的变化不同（见表 9-7）。

表 9-7　温度对 O_2 和 N_2 热分解平衡常数的影响

温度/K	2000	2200	2400	2600	2800
$\lg K_p$（对于 $O_2 \rightleftharpoons 2O$）	-6.356	-5.142	-4.130	-3.272	-2.536
$\lg K_p$（对于 $N_2 \rightleftharpoons 2N$）	-18.092	-15.810	-13.908	-12.298	-10.914

应当指出 O_2 分解的平衡常数是非常小的，即使在火焰区温度下，氧原子浓度也非常低；N_2 分解的平衡常数更小，氮原子浓度实际上可以忽略。应用化学动力学基本理论，根据反应（9-4）形成 NO 的净速率为：

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_4[O][N_2] - k_{-4}[NO][N]$$

式中：k_4 和 k_{-4} ——反应（9-4）的正、逆反应速率常数。考虑反应（9-4）和反应（9-5），生成 NO 的总速率为：

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_4[O][N_2] - k_{-4}[NO][N] + k_5[N][O_2] - k_{-5}[O][NO] \tag{9-6}$$

下一步是用其他变量表示方程式右端的一些量。

首先假定氮原子以稳定的浓度存在。这在普通燃烧过程中是可以满足的。根据反应（9-4）和反应（9-5）：

$$\frac{d[N]}{dt} = k_4[O][N_2] - k_{-4}[NO][N] + k_{-5}[O][NO] - k_5[N][O_2]$$

在稳定状态下$\frac{d[N]}{dt}=0$，因此：

$$[N]_{稳态} = \frac{k_4[O][N_2] + k_{-5}[NO][O]}{k_{-4}[NO] + k_5[O_2]} \tag{9-7}$$

将上述结果代入式(9-6)，变换后得到：

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2[O]\frac{k_4[N_2] - (k_{-4}k_{-5}[NO]^2/k_5[O_2])}{1 + (k_{-4}[NO]/k_5[O_2])} \tag{9-8}$$

假如反应(9-4)和反应(9-5)的平衡常数分别是K_4和K_5，那么：

$$K_4K_5 = \left(\frac{k_4}{k_{-4}}\right)(k_5/k_{-5}) = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \equiv K_{p,NO} \tag{9-9}$$

式中：$K_{p,NO}$——下述反应的平衡常数：

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

当然$K_{p,NO}$的值是精确可知的，将式(9-9)代入式(9-8)，则：

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2k_4[O][N_2]\{1 - ([NO]^2/K_{p,NO}\cdot[N_2][O_2])\}}{1 + (k_{-4}[NO]/k_5[O_2])} \tag{9-10}$$

这是燃烧过程由空气中氮形成NO速率方程式的一种可能的表达形式。

在任何时间t所形成NO的量可以通过积分式(9-10)求得。通常假定氮气浓度等于给定温度下的平衡值。此外，通常假定氧原子浓度等于下述反应在热烟气中的平衡值$[O]_e$：

$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O$$

火焰温度越高且燃料气越贫时，这个假定与实际情况符合得越好。$[O]_e$的值可由平衡常数$K_{p,O}$求得，因此：

$$\begin{aligned} K_{p,O} &= \frac{p_O}{(p_{O_2})^{1/2}} \\ &= [O]_e \cdot R \cdot T/[O_2]_e^{1/2}(RT)^{1/2} \\ &= \frac{[O]_e(RT)^{1/2}}{[O_2]_e^{1/2}} \end{aligned}$$

或者：

$$[O]_e = \frac{[O_2]_e^{1/2}K_{p,O}}{(RT)^{1/2}} \tag{9-11}$$

式(9-11)右端每个量的值通常都是已知的。

运用式(9-9)和式(9-11)，式(9-10)可以写为：

$$\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = \frac{M(1 - Y^2)}{2(1 + CY)} \tag{9-12}$$

式中：

$$M = \frac{4k_4 K_{p,O}[\mathrm{N_2}]^{1/2}}{(RT)^{1/2}(K_{p,NO})^{1/2}}$$

$$C = \frac{k_{-4}(K_{p,NO})^{1/2}[\mathrm{N_2}]^{1/2}}{k_5[\mathrm{O_2}]^{1/2}}$$

$$Y = [\mathrm{NO}]/[\mathrm{NO}]_e$$

假设后燃烧区为常温区，那么式(9-12)就可以直接积分，其结果是：

$$(1 - Y)^{C+1}(1 + Y)^{C-1} = \exp(-Mt) \tag{9-13}$$

这个方程式用参数 C 和 M 关联了 NO 的形成分数(Y)与时间 t 之间的关系。参数 M 可以写为：

$$M = \frac{4k_4 K_{p,O} \cdot p^{1/2}}{RTK_{p,NO}}$$

根据 k_4 和 K_p 的实验数据，估算出 M 值，结果为：

$$M = 5.7 \times 10^{15} T^{-1} p^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-58\,400}{T}\right)$$

式中：M 的单位为 $\mathrm{s^{-1}}$；p 的单位为 101 325 Pa；T 的单位为 K。

可以看出压力对 M 的影响是弱的，而温度的影响却很强，它不仅影响在 t 时 NO 的生成总量，也影响 NO 的生成速率。

总压为 101 325 Pa 时，M 随温度 T 的变化如下：

T/K	1800	2000	2200	2400	2500
$M/\mathrm{s^{-1}}$	0.024 4	0.56	7.27	60.9	154

基于这一模式，对于实际的燃烧温度，M 值约在 0.1 ~ 100 $\mathrm{s^{-1}}$ 的范围内时可能是最重要的。C 值的影响较小，它的值变化于 0 ~ 1 之间。

对于上面讨论的 M 和 C 值范围，图 9-1 给出了式(9-12)的典型曲线。首先应当注意的是，对于给定的 M 值，C 对 $[\mathrm{NO}]/[\mathrm{NO}]_e$ 几乎没有影响。然而 M(或者 T)的影响是显著的。当温度为 2 200 ~ 2 400 K 时，在不到 0.1 s 的时间内可能生成大量的 NO，只有当温度显著低于 2 000 K 时，0.1 s 内生成的 NO 量才是较低的。这种趋势对于固定燃烧源，诸如火电厂等是特别重要的。在这些情况下，烟气流速相当小，流体元在高温的后燃烧区停留时间相对较长(可能在数秒范围内)。图中每条曲线的斜率是在所处条件下 NO 生成速率的度量。在同一时间 t，不同温度(或 M 值)下的 NO 生成速率有显著差别。例如，当 $C = 1$ 和 $t = 10^{-2}$ s 时 $\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t}$ 的值如下：

M/s^{-1}	T/K	$\frac{dY}{dt}/s^{-1}$
1	2 040	0.498
10	2 230	4.76
100	2 450	30.25

数据表明，当温度变化大约 200 K 时，$\frac{dY}{dt}$的变化约为一个数量级。对于 $t = 10^{-1}$ s，M 为 0.1 s^{-1}、1 s^{-1}、10 s^{-1}的情况，这种变化趋势也是成立的。为防止 NO 浓度过高，必须控制反应速率尽可能低，这就需要火焰区的温度适当降低。

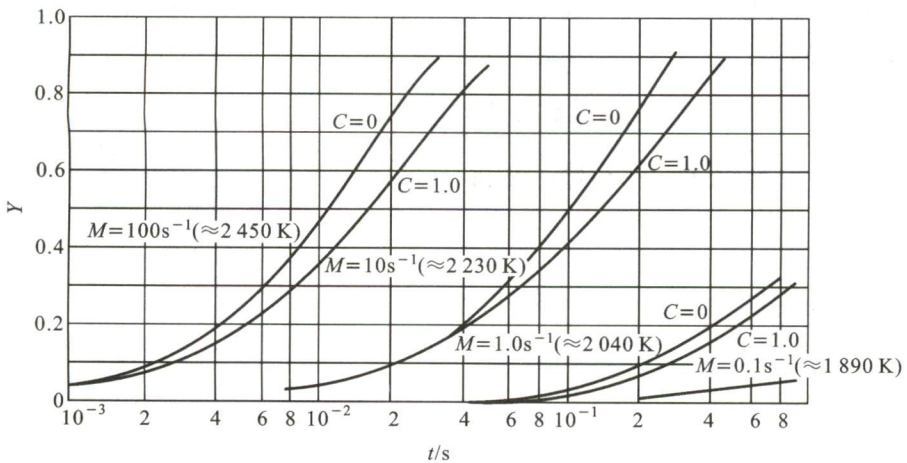


图 9－1　各种温度下 NO 浓度－时间分布曲线

根据图 9－1，在给定温度下可以估算达到各种 NO 浓度水平所需要的时间。图 9－2 给出了估算的部分结果。由图可见，在高温下（>2 000 K），NO 浓度向平衡水平的迅速积累是显然的。图 9－1 和图 9－2 是基于最初混合物仅含有氮气和氧气（其体积比值为 40∶1）而绘制的，它仅是实际燃烧烟气的一种近似，因为 CO_2和水蒸气的浓度已被忽略。此外，在后火焰区内氮气与氧气体积的比值还取决于空气过剩系数。

若保持 NO 浓度低于 100×10^{-6}，当 $C = 1$ 时，从图 9－2 能够得到不同温度下达到给定 NO 浓度所需要的时间：

T/K	2 230	2 040	1 890
t/ms	4	70	1 000

由此可以看出当温度从 2 230 K 降低到 1 890 K 时，停留时间可以增加 250 倍，才能保证 NO 浓度超过 100×10^{-6}。因此，欲减少 NO 生成量，控制后燃烧过程

的温度及时间是极端重要的。

应当指出上述数据是半定量的，它们基于下述主要假设：

(1) 反应(9－4)和反应(9－5)是控制 NO 形成的基本步骤。

(2) 后火焰区的温度保持不变。

(3) 混合气的初始组成为 N_2 与 O_2 的体积比 =40∶1。

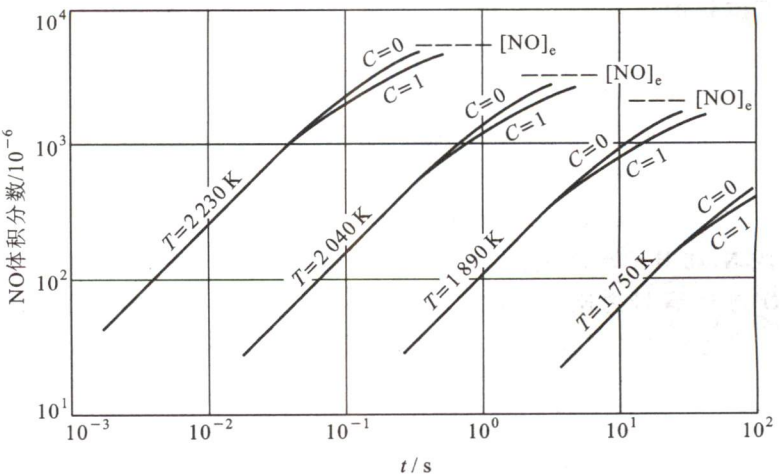


图 9－2　在各种温度下 NO 浓度随时间的变化曲线(N_2 与 O_2 的体积比 =40∶1)

以上讨论的是简化的模型，泽利多维奇机理的比较复杂的模型包括了更多反应，例如：

$$N + OH \rightleftharpoons NO + H$$

简化的泽利多维奇模型的精度对于预测高温火焰中 NO_x 的形成是令人满意的。

三、瞬时 NO_x(prompt NO_x)的形成

在燃烧的第一阶段，来自燃料的含碳自由基与氮气分子发生如下反应：

$$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N \qquad (9-14)$$

反应生成的原子 N 通过反应(9－5)与 O_2 反应，增加了 NO 的生成量；部分 HCN 与 O_2 反应生成 NO，部分 HCN 与 NO 反应生成 N_2。目前还没有任何简化的模型可以预测这种机理生成 NO 的量，但是在低温火焰中生成 NO 的量明显高于根据泽利多维奇模型预测的结果。通常将这种机理形成的 NO 称为瞬时 NO_x。可以相信低温火焰中形成的 NO 多数为瞬时 NO_x。由图 9－4 可以看出，温度对瞬时 NO_x 形成的影响较弱，其生成量平均为 30 g/GJ。

四、燃料型 NO_x(fuel NO_x)的形成

近来研究表明,燃用含氮燃料的燃烧系统也排出大量 NO_x。燃料中氮的形态多为以 C—N 键存在的有机化合物,从理论上讲,氮气分子中 N ≡ N 的键能比有机化合物中 C—N 的键能大得多,因此氧倾向于首先破坏 C—N 键。

化石燃料的氮含量差别很大。石油的平均含氮量为 0.65%(质量分数),而大多数煤的含氮量为 1% ~2%。在燃用含氮燃料时,含氮化合物在进入燃烧区之前,很可能发生某些热解离。因此,在生成 NO 之前将会出现相对分子质量较低的氮化物或一些自由基(NH_2、HCN、CN、NH_3等)。现在广泛接受的反应过程是:大部分燃料氮首先在火焰中转化为 HCN,然后转化为 NH 或 NH_2。NH_2 和 NH 能够与氧反应生成 NO + H_2O,或者它们与 NO 反应生成 N_2和 H_2O。因此,在火焰中燃料氮转化为 NO 的比例依赖于火焰区内 NO 与 O_2含量之比。一些试验结果表明,燃料中 20% ~80% 的氮转化为 NO_x。最近测得在含有 0.5% 氮(杂)苯的煤油燃烧过程中,接近 100% 的燃料氮转化为 NO_x。

所有试验数据都表明:燃料中的氮化物氧化成 NO 是快速的,反应所需时间与燃烧器中能量释放反应的时间差不多。燃烧区附近的 NO 实际浓度显著超过计算的量,其原因在于使 NO 量减少到平衡浓度的下列反应都较缓慢。

$$O + NO \longrightarrow N + O_2 \tag{9-15}$$

$$NO + NO \longrightarrow N_2O + O \tag{9-16}$$

在燃烧后区,贫燃料混合气中 NO 浓度减少得十分缓慢,NO 生成量较高;而富燃混合气中 NO 浓度减少得比较快;NO 生成量相对也低,NO 的生成量仅与温度略有关系,因此它是一个低活化能步骤。

为了减轻烃和一氧化碳的排出量;希望使用较贫的燃料物,但使用含氮燃料可能会提高 NO 生成量。在某些状态下,NO 可以通过 CH 基和 NH 基来还原,它们在富燃料系统中浓度较大。

含氮燃料形成 NO 的反应动力学至今仍不十分清楚,已提出的理论包括:① 运用 CN 基作为中间物;② 当键破坏时释放出原子态氮;③ 部分平衡机理。

综合考虑燃烧过程中 NO 的三种形成机理,有人给出了如图 9-3 所示的简化的 NO 形成路径。实际上,燃烧过程中 NO 的形成包含了许多其他反应,许多因素影响 NO 的生成量,三种机理对形成 NO 的贡献率随燃烧条件而异。图 9-4给出了煤燃烧过程三种机理对 NO 排放的相对贡献。

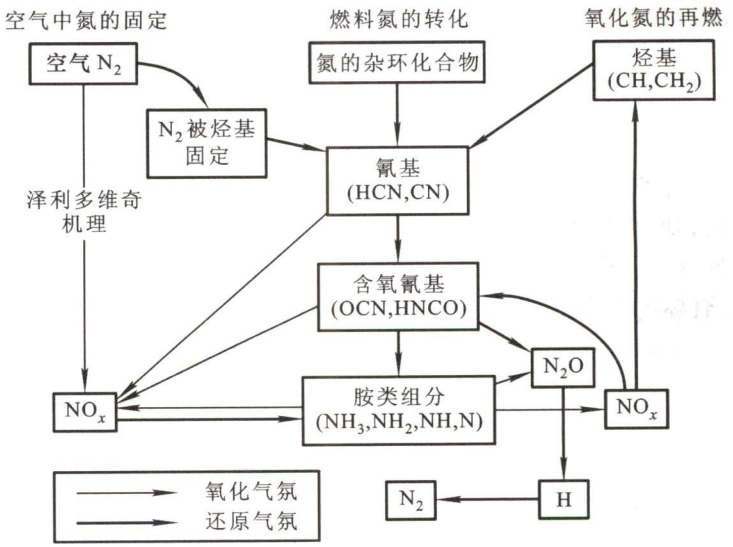


图 9－3　燃烧过程中氮氧化物的形成路径

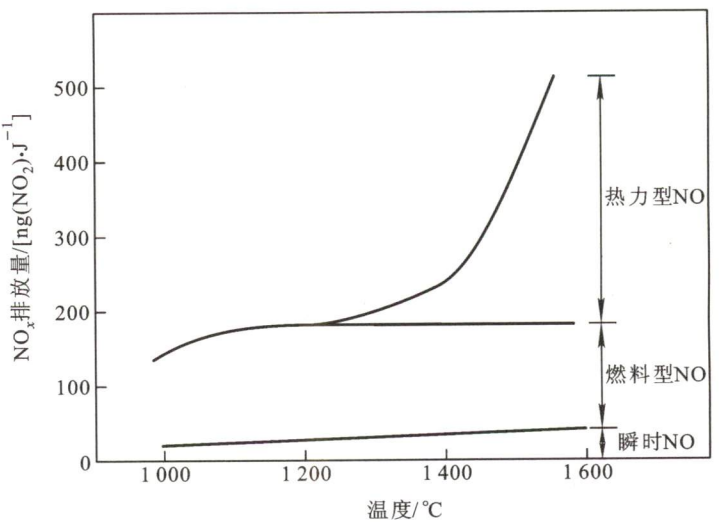


图 9－4　三种 NO 形成机理在煤燃烧过程中对 NO_x生成总量的贡献

第三节　低氮氧化物燃烧技术

控制 NO_x排放的技术措施可以分为两大类：一是所谓的源头控制，其特征是通过各种技术手段，控制燃烧过程中 NO_x的生成反应；另一类是所谓的尾部控制，其特征是把已经生成的 NO_x通过某种手段还原为 N_2，从而降低 NO_x的排放

量。低 NO_x 燃烧技术措施一直是应用最广泛的措施，即便为满足排放标准的要求不得不使用尾气净化装置，仍须采用它来降低净化装置入口的 NO_x 浓度，以达到节省费用的目的。本节仅简要讨论第一类控制技术，第二类控制技术将在下一节讨论。

从 20 世纪 50 年代起，人们就开始了燃烧过程中氮氧化物生成机理和控制方法的研究，到 70 年代末和 80 年代，低 NO_x 燃烧技术的研究和开发达到高潮，开发出了低 NO_x 燃烧器等。90 年代之后，已开发的低 NO_x 燃烧器经过大量的改进和优化，日臻完善。

第一节的讨论说明，影响燃烧过程中 NO_x 生成的主要因素是燃烧温度、烟气在高温区的停留时间、烟气中各种组分的浓度以及混合程度。从实践的观点看，控制燃烧过程中 NO 形成的因素包括：① 空气 - 燃料比；② 燃烧区的温度及其分布；③ 后燃烧区的冷却程度；④ 燃烧器的形状设计等。各种低 NO_x 燃烧技术就是在综合考虑了以上因素的基础上发展起来的。

一、低 NO_x 燃烧技术

早期开发的低 NO_x 燃烧技术不要求对燃烧系统作大的改动，只是对燃烧装置的运行方式或部分运行方式作调整或改进。因此简单易行，可方便地用于现存装置改造，但 NO 的降低幅度十分有限。目前工业上采用的低 NO_x 技术包括低氧燃烧、烟气循环燃烧、分段燃烧、浓淡燃烧技术等。

1. 低氧燃烧技术

NO_x 排放量随着炉内空气量的增加而增加，为了降低 NO_x 的排放量，锅炉应在炉内空气量较低的工况下运行，一般来说，可以降低 NO_x 排放 15%～20%。锅炉采用低空气过剩系数运行技术，不仅可以降低 NO_x，还减少了锅炉排烟热损失，提高锅炉热效率。图 9 - 5 是燃烧器出口氧含量对 NO_x 生成量的影响的试验结果。由图可见，低空气过剩系数运行抑制 NO_x 生成量的幅度与燃料种类、燃烧方式以及排渣方式有关。需要说明的是，由于采用低空气过剩系数会导致一氧化碳、碳氢化合物以及炭黑等污染物相应增多，飞灰中可燃物质也可能增加，从而使燃烧效率下降，故电站锅炉实际运行时的空气过剩系数不能作大幅度调整。因此，在确定低空气过剩系数燃烧时，必须同时满足锅炉和燃烧效率较高、而 NO 等有害物质最少的要求。

我国燃用烟煤的电站锅炉多数设计在空气过剩系数为 1.17～1.20（氧含量为 3.5%～4.0%）下运行，此时一氧化碳含量为 $(30 \sim 40) \times 10^{-6}$；若氧含量降到 3.0% 以下，则一氧化碳的含量将急剧增加，不仅导致化学不完全燃烧损失增大，而且会引起炉内的结渣和腐蚀。因此，以炉内氧含量 3% 以上或一氧化碳含量 $=2 \times 10^{-4}$ 作为最小空气过剩系数的选择依据。

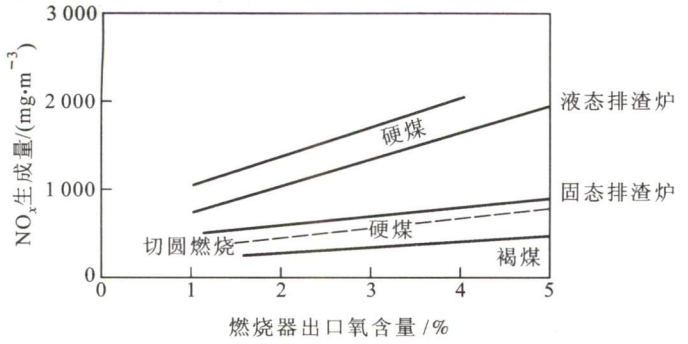


图 9－5　燃烧器出口氧含量对 NO_x 生成量的影响

2. 降低助燃空气预热温度

在工业实际操作中，经常利用尾气的废热预热进入燃烧器的空气。虽然这样有助于节约能源和提高火焰温度，但也导致 NO_x 排放量增加。实验数据表明，当燃烧空气由 27℃ 预热至 315℃，NO 的排放量将会增加 3 倍。降低助燃空气预热温度可降低火焰区的温度峰值，从而减少热力型的 NO_x 生成量。实践表明，这一措施不宜用于燃煤、燃油锅炉；对于燃气锅炉，则有明显降低 NO_x 排放的效果（见图 9－6）。

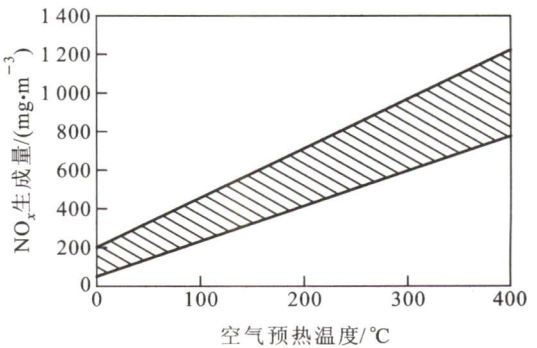


图 9－6　空气预热温度对天然气燃烧系统 NO_x 生成量的影响

3. 烟气循环燃烧

烟气循环燃烧法将燃烧产生的部分烟气冷却后，再循环送回燃烧区，起到降低氧浓度和燃烧区温度的作用，以达到减少 NO 生成量的目的。烟气循环燃烧法主要减少热力型 NO_x 的生成量，适合热力型 NO_x 排放所占份额较大的液态排渣炉、燃油和燃气锅炉，对燃料型 NO_x 和瞬时 NO_x 的减少作用甚微。对固态排渣锅炉而言，大约 80% 的 NO 是由燃料氮生成的，这种方法的作用就非常有限。

在使用中，烟气循环率在25% ~40%的范围内最为适宜。通常的做法是从省煤器出口抽出烟气，加入二次风或一次风中。加入二次风时，火焰中心不受影响，其唯一作用是降低火焰温度。对于不分级的燃烧器，在一次风中加入循环烟气效果较好，但由于燃烧器附近的燃烧工况会有所变化，要对燃烧过程进行调整。图9-7给出了这种方法的试验结果。

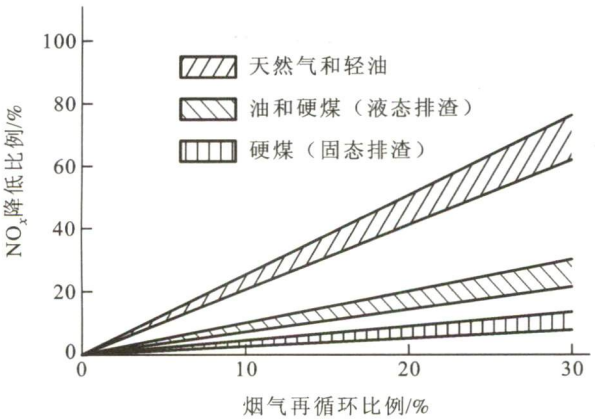


图9-7　烟气循环燃烧对降低NO_x的影响

4. 分段燃烧技术

这种技术最早由美国在20世纪50年代发展起来。上面的讨论表明较低的空气过剩系数有利于控制NO_x的形成，分段燃烧法控制NO_x就是利用这种原理。在分段燃烧装置中，燃料在接近理论空气量的条件下燃烧；通常空气总需要量（一般为理论空气量的1.1~1.3倍）的85% ~95%与燃料一起供到燃烧器，因为富燃料条件下的不完全燃烧，使第一段燃烧的烟气温度较低，由于此时氧量不足，NO_x生成量很小。在燃烧装置的尾端，通过第二次空气，使第一阶段剩余的不完全燃烧产物CO和CH完全燃尽。这时虽然氧过剩，但由于烟气温度仍然较低，动力学上限制了NO_x的形成。图9-8给出了煤两段燃烧时NO_x的生成量。应当指出，在低空气过剩系数下，不利的燃料-空气分布可能出现，这将导致CO和粉尘排放量增加，使燃烧效率降低。

5. 再燃技术

再燃技术，即在炉膛的特定区域内注入再燃燃料（占燃料总量的10% ~30%），再燃燃料需要使用微细的煤粉，在每个区域都需要保证充分的停留时间，才能达到完全燃烧。

再燃区的化学计量数对NO_x减少程度有着显著影响。改变化学计量数受到以下因素的限制：① 各区域对火焰稳定性的要求；② 加入再燃燃料引起的CO和未燃碳增加；③ 再燃区水管发生腐蚀的潜在风险。

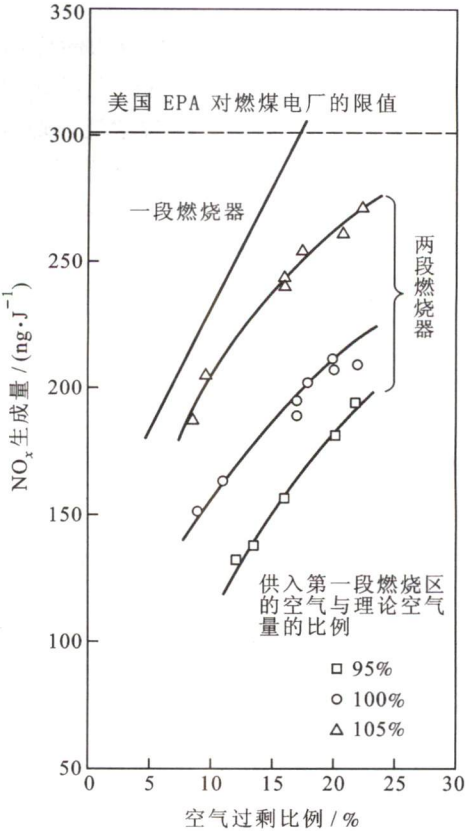


图 9－8　煤分段燃烧时 NO_x 的生成量

使用再燃会给系统带来很大的灵活性，让电厂有能力控制 NO_x 的排放浓度。如果仅使用燃尽风(over fire air，OFA)可以去除 25% 的 NO_x，再加入再燃燃料可控制 60% 的排放。管理者能够根据不同的排放限制进行调整。

从原理上来说，任何碳氢燃料都可作为再燃燃料使用。但天然气在再燃中使用得最广泛，主要原因是：① 无硫、灰、氮；② 易于混合，易于控制；③ 对锅炉的影响较小。煤炭也可用作再燃燃料。与天然气相比，使用煤炭的主要优势是价格较低而且减少了在燃煤电厂使用第二种燃料带来的系统复杂性。但使用煤炭作为再燃燃料通常需要在再燃区和燃尽区有相对较长的停留时间。在一些使用案例中，需要升级磨煤系统或使用颗粒更细的煤，这些措施都提高了成本。

6. 浓淡燃烧技术

NO_x 的生成与空燃比有关。当空燃比接近 1 时，NO_x 生成量最大。空燃比小于 1 时，由于氧浓度较低，燃烧过程缓慢，可抑制 NO_x 的生成。当空燃比大于 1.5 时，由于燃烧温度较低，也能抑制 NO_x 的生成。因此该类方法又称作非化学当

量燃烧或者偏差燃烧。

通过燃料稀薄燃烧的燃烧器和燃料过浓燃烧的燃烧器互相配置交替使用，也可有效降低 NO_x 的生成。在燃烧器多层布置的电厂锅炉，通过调整各层燃烧器的燃料和空气分配，即可降低 NO_x 排放。实现浓淡燃烧技术有两种方法：一种是在总风量不变的条件下，调整上下燃烧器喷口的燃料与空气的比例，将气流中 0.3 ~ 0.5 kg(煤粉)/kg(空气)的常规浓度提升至 0.6 ~ 1.0 kg(煤粉)/kg(空气)，例如 W 形火焰炉使用的旋风分离浓缩；另一种方法是使用浓淡燃烧型低氮燃烧器，这一部分在后面具体介绍。

二、先进的低 NO_x 燃烧器

众多的锅炉和燃烧器制造商研发了名目繁多的低 NO_x 燃烧器并发展了几代产品。其设计中采取的控制原理主要是空气分级燃烧、燃料分级燃烧、浓淡燃烧和烟气再循环。各种低 NO_x 燃烧器依据一种原理或将几种原理的组合，仅仅采用空气分级燃烧的技术多为第二代低 NO_x 燃烧器，采用燃料分级技术(实际上同时采用空气分级技术)的燃烧技术多为第三代低 NO_x 燃烧器。为了减少未完全燃烧造成的热损失，空气分级的特征是助燃空气分级进入燃烧装置，降低初始燃烧区(也称一次区)的氧浓度，以降低火焰的峰值温度。空气分级燃烧一般有两类：一类是整个燃烧室内的分级燃烧，另一类是单个燃烧器的分级燃烧。燃料分级燃烧中能形成二次火焰区，在这里还原部分已生成的 NO_x。烟气再循环技术将烟气直接送到燃烧器，产生还原性气氛。目前有多种类型的低 NO_x 燃烧器广泛用于电站锅炉和大型工业锅炉。

1. 炉膛内整体空气分级的低 NO_x 燃烧器

这种燃烧器与传统燃烧器的区别在于设置了一层或两层燃尽风喷口，一部分助燃空气(5% ~30%)通过这些喷口进入炉膛。前面讲的分段燃烧技术是这种燃烧器的最早形式。这种燃烧器的主燃区处于空气过剩系数较低的工况，使得燃烧生成 CO；而且燃料中的挥发分氮分解生成大量的 HN、HCN、NH_3 及 NH_2 等，它们或相互复合生成 N_2，或与已生成的 NO_x 发生还原反应，因而抑制了 NO_x 的生成。在顶部引入的燃尽风用于保证燃料完全燃烧。

这类燃烧器要求：

(1) 合理地确定燃尽风喷口与最上层煤粉喷口的距离。距离大，分级效果好，NO 生成量的下降幅度大，但飞灰等可燃物浓度会增加。最佳距离的确定取决于炉膛结构和燃料种类。

(2) 燃尽风量要适当。风量大，分级效果好，但燃尽风量过大会引起一次燃烧区因严重缺氧而出现结渣和高温腐蚀。对于燃煤炉合理的燃尽风量约为 20% 左右，对燃油和燃气炉可以再高一些。

(3) 燃尽风应有足够高的流速,以便能与烟气充分混合。

OFA 一般有三种布置形式:强耦合式燃尽风(CCOFA)、分离式燃尽风(SOFA)以及两者一起采用的形式(见图 9-9)。使用两层 SOFA 时,为保证飞灰可燃物不至于升高过多,需将煤粉磨得更细一些,目前我国对此使用较少。

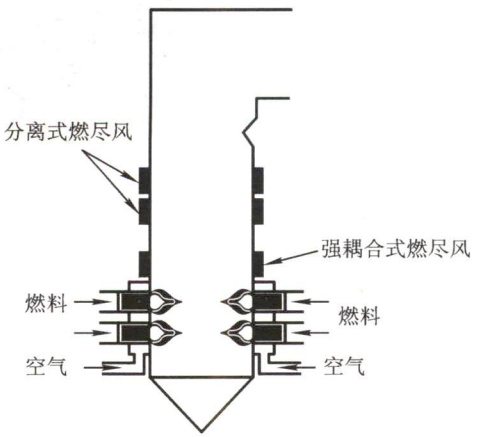


图 9-9　燃尽风技术布置示意图(CCOFA 与 SOFA 混合)

OFA 能减少 NO_x 排放 20% ~60%。控制效果与燃煤性质、锅炉设计、燃烧器设计和初始 NO_x 浓度有关。当煤中挥发分较高时,效果较好。一些新型的 OFA 方法能获得更好的去除效果。如 BOFA 通过加装风扇提高燃料和空气的混合。ROFA 注入空气形成气流以改善燃烧,这种方法的 NO_x 去除率在 45% ~50%。

2. 空气分级的低 NO_x 旋流燃烧器

在这种燃烧器的出口,助燃空气便逐渐混入煤粉-空气射流。准确地控制燃烧器区域燃料与助燃空气的混合过程成为这种燃烧器的技术关键,这种技术能控制燃料型 NO_x 和热力型 NO_x 的生成,同时又能具有较高的燃烧效率。通过良好的结构设计,合理地控制燃烧器喉部空气和燃料的动量以及射流的流动方向,可以满足以上两项要求。图 9-10 给出了用于壁燃锅炉的分级混合低 NO_x 燃烧器的原理图,实际上该设计在紧靠燃烧器的前沿产生了一个主燃烧区,常称为一次火焰区。一次火焰区内燃料相对比较富裕,经常形成实际空气量低于理论空气量的状况。在一次火焰区的外围供入过剩的空气,形成二次火焰区,将燃料燃尽。挥发分和含氮组分的大部分在一次火焰区析出,但因处于缺氧、高 CO 和高 CH 浓度区,限制了含氮组分向 NO_x 的转化。图 9-11 为常规燃烧器与低 NO_x 燃烧器(包括了炉膛燃尽风)构型的比较。研究表明,低 NO_x 燃烧器与燃尽风结合,可使 NO_x 减少幅度达 50% 以上。

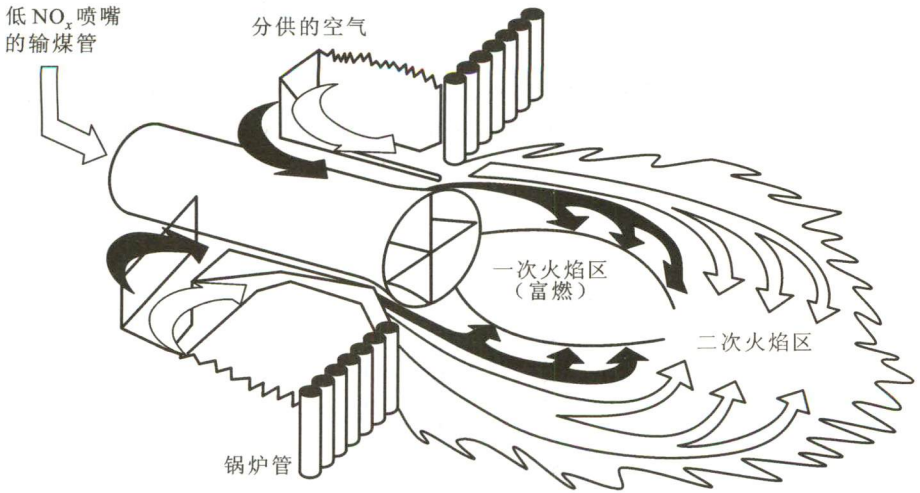


图 9－10　用于壁燃锅炉的分级混合低 NO_x 燃烧器的原理图

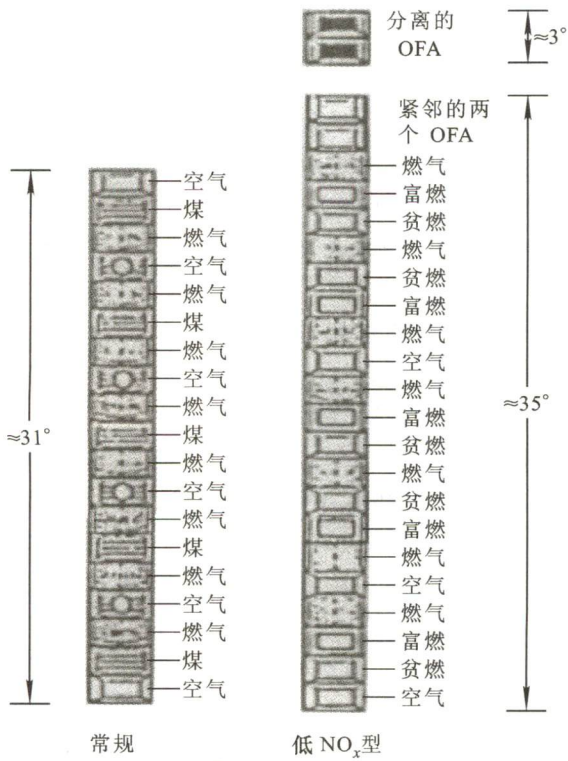


图 9－11　常规燃烧器与低 NO_x 燃烧器构型的比较

3. 浓淡偏差型低 NO_x 燃烧器

浓淡偏差型低 NO_x 燃烧器的基本原理是在燃烧器中增加了气固分离装置，使进入燃烧器风管中的煤粉－空气混合物分离，在射入炉膛之后，使向火侧的煤粉浓度高，背火侧的煤粉浓度低，富粉流的空气量少，抑制燃料型 NO_x 的生成；贫粉流因空气量多，燃料型 NO_x 生成增多，但因温度低，热力型 NO_x 减少，所以总的 NO_x 排放会降低，并且加快和强化煤粉的着火和燃烧。

图 9－12 为宽调节比（WR）燃烧器。喷嘴体内设导向板，利用离心力分离作用，使得弯头处风粉分离，通过隔板保持风粉分离状态，实现了浓淡偏差燃烧，可以使 NO_x 降低，浓煤粉流由于热容量小加上高温烟气回流，将先着火。然后对淡煤粉流进行辐射加热使之着火，这样着火比较稳定，在波形钝体出口处形成一个回流区，可燃物损失减少，因此这种燃烧器具有高效低 NO_x 的综合性能。

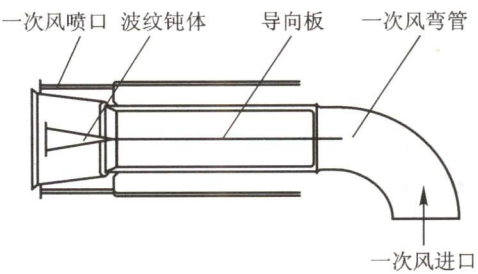


图 9－12　宽调节比燃烧器原理与结构示意图

4. 空气/燃料分级低 NO_x 燃烧器

这种燃烧器的主要特征是空气和燃料都是分级送入炉膛。燃料分级送入，可在一次火焰区的下游形成一个富集 NH_3、CH、HCN 的低氧还原区，燃烧产物通过此区时，已经生成的 NO_x 会部分地被还原为 N_2。分级送入的燃料常称为辅助燃料或还原燃料。图 9－13 为斯坦缪勒（Steimuller）公司开发的空气/燃料分级低 NO_x 燃烧器的原理图。与空气分级低 NO_x 燃烧器一样，形成一次火焰区，接近理论空气量燃烧，可以保证火焰稳定性；分级燃料在一次火焰下游一定距离混入，形成二次火焰（超低氧条件），在此区域内，已经生成的 NO_x 被 NH_3、HCN 和 CO 等还原基还原为 N_2；分级风在第三阶段送入，完成燃尽阶段。这种燃烧器的性能取决于以下条件：

（1）一次火焰的扩散度。

（2）二次火焰区的空气/燃料比例（还原燃料量）。

（3）燃烧产物在二次火焰区的停留时间。

（4）还原燃料的还原活性。

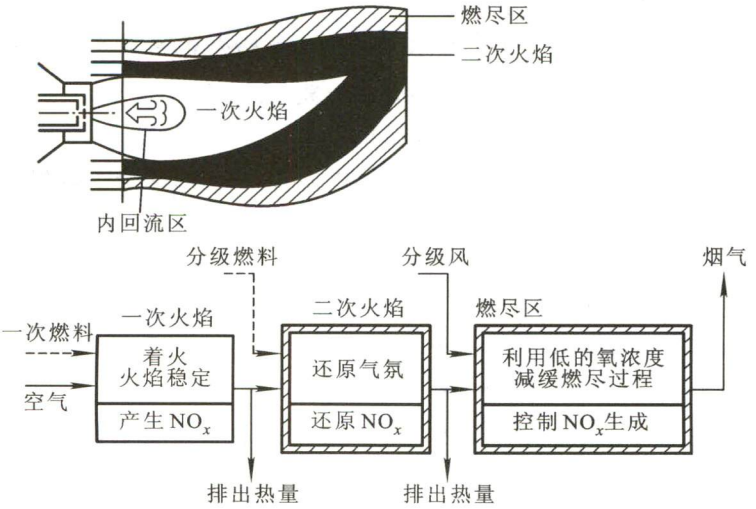


图 9－13　空气/燃料分级低 NO_x 燃烧器原理图

增加还原燃料量有利于 NO_x 的还原，但还原燃料过多会使一次火焰不能维持其主导作用并产生不稳状况，最佳还原燃料比例在 20% ～30% 之间。还原燃料的反应活性会影响燃尽时间和燃烧产物在还原区的停留时间。用氮含量低、挥发分高的燃料作为还原燃料较佳。

与此类似，利用直流燃烧器可以在炉膛内同时实现空气和燃料分级，在炉膛内形成三个区域，即一次区、还原区和燃尽区，常称为三级燃烧技术。

另外，采用循环流化床锅炉也是控制氮氧化物排放的先进技术，循环流化床炉膛的燃烧温度低，只有 850 ～950℃，在此温度下产生的热力型 NO_x 极少，加上分级燃烧，可有效地抑制燃料型 NO_x 的生成。

表 9－8 总结了各类低 NO_x 燃烧技术应用于燃煤锅炉的实际效果。这些数据表明各类低 NO_x 燃烧技术组合使 NO_x 浓度平均降低了 35% ～63%，低 NO_x 燃烧器可将 NO_x 的浓度降低 35% 。

表 9－8　各类低 NO_x 燃烧技术应用于燃煤锅炉的实际效果

锅炉类型	煤种	一次控制技术	1995 年平均基准 NO_x 排放量 /[kg·(10^9 J)$^{-1}$]	2003 年平均控制后 NO_x 排放量 /[kg·(10^9 J)$^{-1}$]	平均 NO_x 去除率 /%	NO_x 去除率范围	锅炉数量
墙式锅炉	烟煤	LNB①	0.31	0.18	39.2	8.6～70.1	62
墙式锅炉	烟煤	LNBO②	0.35	0.15	53.3	32.7～71.9	16
墙式锅炉	次烟煤	LNB	0.25	0.12	45.5	19.4～80.3	16

续表

锅炉类型	煤种	一次控制技术	1995年平均基准NO_x排放量/[kg·(10^9 J)$^{-1}$]	2003年平均控制后NO_x排放量/[kg·(10^9 J)$^{-1}$]	平均NO_x去除率/%	NO_x去除率范围	锅炉数量
墙式锅炉	次烟煤	LNBO	0.18	0.06	63.4	40.0～80.9	4
切向燃烧锅炉	烟煤	LNC1③	0.27	0.17	35.0	17.2～65.4	26
切向燃烧锅炉	烟煤	LNC2④	0.21	0.13	36.6	23.3～70.8	15
切向燃烧锅炉	烟煤	LNC3⑤	0.24	0.11	54.9	38.1～72.2	19
切向燃烧锅炉	次烟煤	LNC1	0.16	0.09	45.4	11.3～74.4	18
切向燃烧锅炉	次烟煤	LNC2	0.18	0.10	45.6	33.9～65.4	3
切向燃烧锅炉	次烟煤	LNC3	0.15	0.06	60.5	48.2～77.2	23

① LNB：低NO_x燃烧器。

② LNBO：低NO_x燃烧器＋燃尽风。

③ LNC1：强耦合式燃尽风。

④ LNC2：分离式燃尽风。

⑤ LNC3：LNB＋强耦合式燃尽风＋分离式燃尽风。

第四节　烟气脱硝技术

除通过改进燃烧技术控制NO_x排放外，有些情况还要对烟气进行处理，以降低NO_x的排放量，通常称为烟气脱硝。目前已开发了多项商业化的烟气脱硝技术，有些还在研究中。

烟气脱硝是一个棘手的难题。原因之一是由于要处理的烟气体积太大，例如，1 000 MW的电厂排出的烟气可达3×10^6 m_N^3/h，NO_x的排放量约4 500 kg/h，其浓度又相对较低[(200～1 000)$\times10^{-6}$]。在未处理的烟气中，与SO_2对比，可能只有SO_2浓度的1/3～1/5。原因之二在于NO_x的总量相对较大，如果用吸收或

吸附过程脱硝，必须考虑废物最终处置的难度和费用。只有当有用组分能够回收，吸收剂或吸附剂能够循环使用时才可考虑选择烟气脱硝。

将 NO_x 催化还原或非催化还原为 N_2 的技术，相对于吸收和吸附过程有明显的优势。该技术需要加入帮助 NO_x 还原的添加剂，通常为市场上可获得的气态物质，不产生任何固态或液态的二次废物。对于火电厂烟气 NO_x 污染控制，目前有两类商业化的烟气脱硝技术，分别称为选择性催化还原（selective catalytic reduction，SCR）和选择性非催化还原（selective noncatalytic reduction，SNCR）。

一、选择性催化还原法（SCR）脱硝

对于 SCR 过程，主要以氨作还原剂，通常催化剂安装在单独的反应器内，反应器位于省煤器之后，或者空气预热器之前。在低负荷时，需要绕过省煤器的烟气旁路系统，以保证 SCR 反应器入口的烟气温度。图 9－14 所示的系统，通常称为高粉尘 SCR，当采用热端电除尘器时，可以安装低粉尘 SCR。所谓尾部 SCR，安装在烟气脱硫系统之后，这种安装方式，需要额外燃料或其他方法加热烟气。出于经济考虑，目前多数电厂采用高粉尘 SCR。还原剂 NH_3 在催化反应器的上游注入含 NO_x 的烟气。此处烟气温度约 290～400℃，是还原反应的最佳温度，在含有催化剂的反应器内 NO_x 被还原为 N_2 和水。

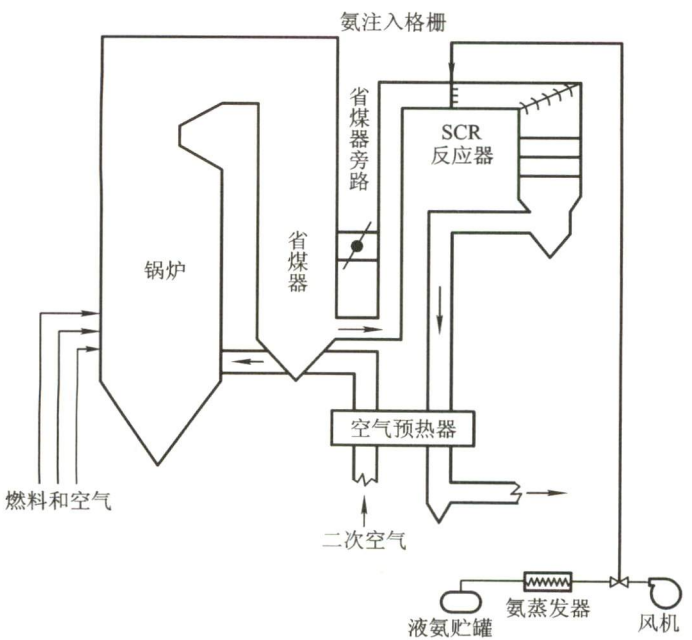


图 9－14 高粉尘 SCR 布置图

催化剂通常为陶瓷蜂窝状或板式，活性材料通常由贵金属、碱性金属氧化物和/或沸石等组成，如下所示，NO_x被选择性地还原：

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (9-17)$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \longrightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad (9-18)$$

与氨有关的潜在氧化反应包括：

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O \quad (9-19)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (9-20)$$

温度对还原效率有显著影响，提高温度能改进NO_x的还原，但当温度进一步提高，氧化反应变得越来越快，导致NO_x的产生。图 9－15 给出了对于典型的 SCR 催化剂NO_x转化率随温度的变化。铂、钯等贵金属催化剂的最佳操作温度为 175～290℃；金属氧化物催化剂，例如以二氧化钛为载体的五氧化二钒催化剂，在 260～450℃下操作效果最好；对于沸石催化剂，通常可在更高温度下操作。

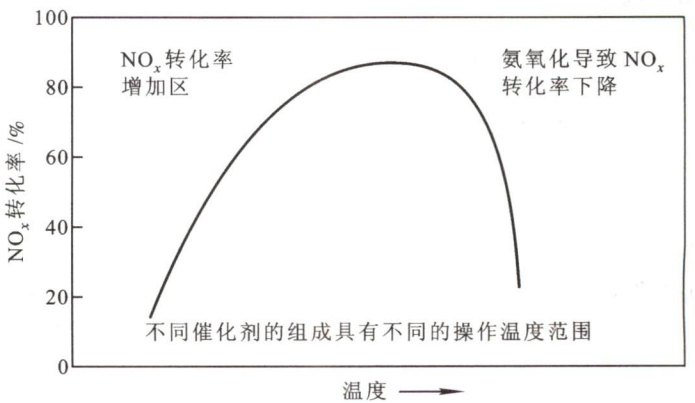


图 9－15　典型 SCR 催化剂NO_x转化率随温度的变化

除了温度条件，SCR 还需要氨和烟气良好的混合、NH_3与NO_x含量的比例约等于或略小于 1、氧气浓度大于 2%，催化剂具有良好的活性等条件。SCR 的效果还受到烟气速度、还原剂喷射等因素的影响。

工业实践表明，SCR 系统对NO_x的转化率为 60%～90%。压力损失和在催化转化器的空间速度的选择是 SCR 系统设计的关键。据报道，催化转化器的压力损失介于 5～7 mbar，取决于所用催化剂的几何形状，例如平板式（具有较低的压力损失）或蜂窝式。当NO_x的转化率为 60%～90%时，空间速度可选为 2 200 h^{-1}～7 000 h^{-1}。由于催化剂的费用在 SCR 系统的总费用中占较大比例，从经济的角度出发，总希望有较大的空间速度。

催化剂失活和烟气中残留的氨是与 SCR 工艺操作相关的两个关键因素。长期操作过程中催化剂“毒物”的积累是失活的主因，降低烟气的含尘量可有效地延长催化剂的寿命。通常 SCR 系统在飞灰浓度较高条件下操作，飞灰的化学特性也会影响催化剂的失活。研究已经表明，高砷、高钙的飞灰可使催化剂的失活加速。目前多数厂商承诺催化剂寿命可达 2×10^4 h。由于三氧化硫的存在，所有未反应的 NH_3 都将转化为硫酸盐，下式是一种可能的反应路径：

$$2NH_3(g) + SO_3(g) + H_2O(g) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(s)$$

生成的硫酸铵为亚微米级的微粒，易于附着在催化转化器内或者下游的空气预热器以及引风机内。随着 SCR 系统运行时间的增加，催化剂活性逐渐丧失，烟气中残留的氨或者“氨泄漏”也将增加。根据日本和欧洲国家 SCR 系统运行的经验，最大允许的氨泄漏约为 5×10^{-6}。

最近美国国家环境保护局评估了安装 SCR 可以达到的 NO_x 控制水平。根据 20 座装有低 NO_x 燃烧器的燃煤电厂数据，系统的 NO_x 排放水平介于 0.02 ~ 0.03 kg/(10^6BTU)，SCR 的脱硝率达到 85%。

二、选择性非催化还原法(SNCR)脱硝

在选择性非催化还原法(SNCR)脱硝工艺中，尿素或氨基化合物注入烟气作为还原剂将 NO_x 还原为 N_2。因为需要较高的反应温度(930 ~ 1 090℃)，还原剂通常注进炉膛或者紧靠炉膛出口的烟道。主要的化学反应为：

$$4NH_3 + 6NO \longrightarrow 5N_2 + 6H_2O \qquad (9-21)$$

可能的竞争反应包括反应(9 - 19)和反应(9 - 20)。还原剂必须注入最佳温度区，以确保反应(9 - 21)占主导；如果温度超过 1 100℃，反应(9 - 19)和反应(9 - 20)将变得重要；如果温度低于所希望的区间，残留氨量将会增加，导致前面讨论的问题发生。

基于尿素为还原剂的 SNCR 系统，尿素的水溶液在炉膛的上部注入，总反应可表示为：

$$CO(NH_2)_2 + 2NO + 0.5O_2 \longrightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O \qquad (9-22)$$

上述方程式表明，1 mol 的尿素可以还原 2 mol 的 NO，但实际运行时尿素的注入量控制其与 NO 的摩尔比在 1.0 以上，多余的尿素假定降解为氮、氨和二氧化碳。

商业化的 SNCR 系统的还原剂应用率一般只有 20% ~60%。这导致 SNCR 的还原剂使用量比 SCR 多得多(一般为 SCR 的 3 ~4 倍)。

工业运行的数据表明，SNCR 工艺的 NO 还原率较低，通常在 30% ~60% 的范围。美国国家环境保护局的数据库资料也给出类似结果，SNCR 的效率介于 15% 至 66% 之间，在较小容量的锅炉(例如 78 MW 或 76 MW)上，脱硝率可达

60%以上，对于容量较大的锅炉（例如500 MW的锅炉），SNCR的脱硝率仅有30%。较大的锅炉使用SNCR时脱硝率往往较低，原因可能是炉中的反应物难以达到均匀。锅炉的运行负荷也对SNCR的脱硝率产生影响，这主要是锅炉负荷影响了烟气温度及烟气在炉膛的停留时间。

SNCR的一个优势是易于安装。一个典型的电厂SNCR系统可以在八周内完成安装。

三、吸收法净化烟气中的NO_x

氮氧化物能够被水、氢氧化物和碳酸盐溶液、硫酸、有机溶液等吸收。当用碱溶液，例如NaOH或$Mg(OH)_2$吸收NO_x时，欲完全去除NO_x，必须首先将一半以上的NO氧化为NO_2，或者向气流中添加NO_2。当NO与NO_2体积比等于1时，吸收效果最佳。电厂用碱溶液脱硫的过程已经证明，NO_x可以被碱溶液吸收。在烟气进入洗涤器之前，烟气中的NO约有10%被氧化为NO_2，洗涤器大约可以去除总氮氧化物的20%，即等物质的量的NO和NO_2。碱溶液吸收NO_x的反应过程可以简单地表示为：

$$2NO_2 + 2MOH \longrightarrow MNO_3 + MNO_2 + H_2O$$

$$NO + NO_2 + 2MOH \longrightarrow 2MNO_2 + H_2O$$

$$2NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2$$

$$NO + NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

式中的M可为K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+等阳离子。

用强硫酸吸收氮氧化物已广为人知，其生成物为对紫光谱敏感的H_2SO_4、NO和亚硝基硫酸$NOHSO_4$，$NOHSO_4$在浓酸中是非常稳定的。反应式为：

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NOHSO_4 + H_2O$$

烟气中的所有水分都会被酸吸收，吸收后的水将会使上述反应向左移动。为减少水的不良影响，系统可在较高温度下（>115℃）操作，以使溶液中水的蒸气压等于烟气中水的分压。

此外，熔融碱类或碱性盐也可作吸收剂净化含NO_x的尾气。

四、吸附法净化烟气中的NO_x

吸附法既能比较彻底地消除NO_x的污染，又能将NO_x回收利用。常用的吸附剂为活性炭、分子筛、硅胶、含氨泥煤等。

过去已经广泛研究了利用活性炭吸附氮氧化物的可能性。与其他材料相比，活性炭具有吸附速率快和吸附容量大等优点，但是，再生是个大问题。由于大多数烟气中有氧存在，防止活性炭材料着火或爆炸是另一个困难。

氧化锰和碱化的氧化亚铁表现出了技术上的潜力，但吸附剂的磨损是主要的技术障碍，离实际应用尚有较大距离。

最近，正在开发氮氧化物和二氧化硫联合控制技术。例如，美国匹兹堡(Pittsburgh)能源技术中心采用浸渍了碳酸钠的 $\gamma-Al_2O_3$ 圆球作为吸附剂同时去除烟气中的氮氧化物和二氧化硫，处理过程包括吸附、再生等步骤，主要反应过程可表示为：

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 \longrightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$$

$$2NaAlO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + Al_2O_3$$

$$2NaOH + SO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

$$2NaOH + 2NO + 1.5O_2 \longrightarrow 2NaNO_3 + H_2O$$

$$2NaOH + 2NO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow 2NaNO_3 + H_2O$$

采用天然气，一氧化碳可以对吸附剂进行再生，再生反应如下：

$$4Na_2SO_4 + CH_4 \longrightarrow 4Na_2SO_3 + CO_2 + 2H_2O$$

$$4Na_2SO_3 + 3CH_4 \longrightarrow 4Na_2S + 3CO_2 + 6H_2O$$

$$Al_2O_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow 2NaAlO_2 + SO_2$$

$$Al_2O_3 + Na_2S + H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2S$$

该技术对烟气中二氧化硫的去除率达 90%，氮氧化物的去除率达 70% ~ 90%，但需要大量吸附剂、设备庞大、投资大、运行动力消耗也大。

第五节 烟气同时脱硫脱硝技术

烟气同时脱硫脱硝技术目前大多处于研究和工业示范阶段，但由于其在一套系统中能同时实现脱硫和脱硝，特别是随着对 NO_x 控制标准的不断严格化，同时脱硫脱硝技术正受到各国的日益重视。烟气同时脱硫脱硝技术主要有三类，第一类是烟气脱硫和烟气脱硝的组合技术；第二类是利用吸附剂同时脱除 SO_x 和 NO_x；第三类是对现有的烟气脱硫(FGD)系统进行改造(如在脱硫液中投加脱硝剂等)，增加脱硝功能。本节介绍几种主要的脱硫脱硝技术的原理和工艺。

一、电子束辐射法

电子束辐射法脱硫是一种脱硫新工艺，经过 20 多年的研究开发，已从小试、中试和工业示范逐步走向工业化。其主要特点是：过程为干法，不产生废水废渣；能同时脱硫脱硝，可达到 90% 以上的脱硫率和 80% 以上的脱硝率；系统简单，操作方便，过程易于控制；对于不同含硫量的烟气和烟气量的变化有较好的

适应性和负荷跟踪性；副产品为硫酸铵和硝酸铵混合物，可用作化肥。

图 9－16 为电子束法烟气脱硫的工艺流程。锅炉烟气经除尘后，进入冷却塔，在塔中由喷雾水冷却到 65～70℃。在烟气进入反应器之前，按化学计量数注入相应的氨气。在反应器内，烟气经受高能电子束照射，烟气中的 N_2、O_2和水蒸气等发生辐射反应，生成大量的离子、自由基、原子、电子和各种激发态的原子、分子等活性物质，它们将烟气中的 SO_2和 NO_x氧化为 SO_3和 NO_2。这些高价的硫氧化物和氮氧化物与水蒸气反应生成雾状的硫酸和硝酸，这些酸再与事先注入反应器的氨反应，生成硫酸铵和硝酸铵。最后用静电除尘器收集气溶胶状的硫酸铵和硝酸铵，净化后的烟气经烟囱排放。副产品经造粒处理后可作化肥销售。

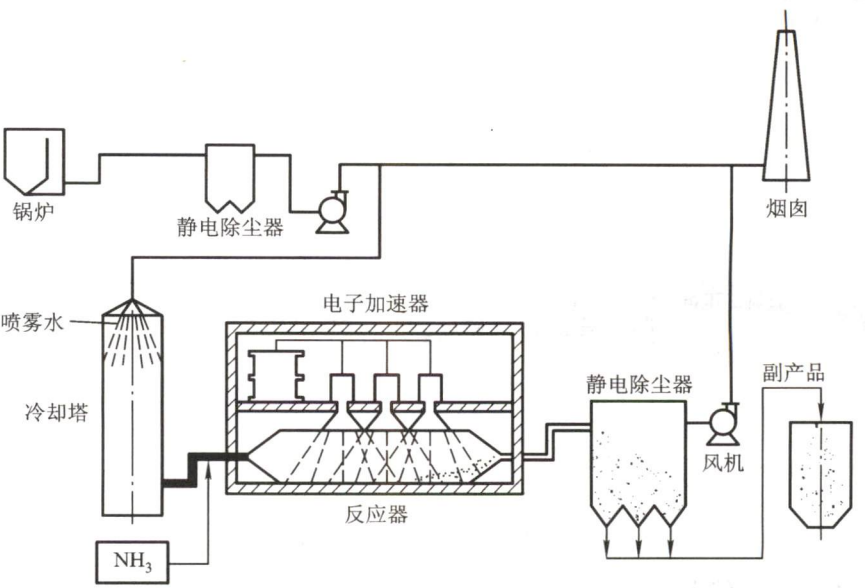


图 9－16　电子束烟气处理工艺流程示意图

反应器中的主要反应过程如下：

（1）自由基生成：

$$N_2, O_2, H_2O + e^- \longrightarrow OH^*, O^*, HO_2^*, N^*$$

（2）SO_2氧化并生成 H_2SO_4：

$$SO_2 \xrightarrow{O^*} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

$$SO_2 \xrightarrow{OH^*} HSO_3^* \xrightarrow{OH^*} H_2SO_4$$

（3）NO_x氧化并生成硝酸：

$$NO \xrightarrow{O^*} NO_2 \xrightarrow{OH^*} HNO_3$$

$$NO \xrightarrow{HO_2^*} NO_2 + OH^* \longrightarrow HNO_3$$

（4）酸与氨反应生成硫酸铵和硝酸铵：

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

脱硫系统的关键设备是电子束发生装置。图 9－17 为电子束发生装置示意图。电子束发生装置由发生电子束的直流高压电源、电子加速器及窗箔冷却装置组成。电子在高真空的加速管里通过高电压加速。加速后的电子通过保持高真空的扫描管透射过一次窗箔及二次窗箔（均为 30～50 μm 的金属箔）照射烟气。窗箔冷却装置由窗箔间喷射空气进行冷却，控制因电子束透过的能量损失引起的窗箔温度的上升。

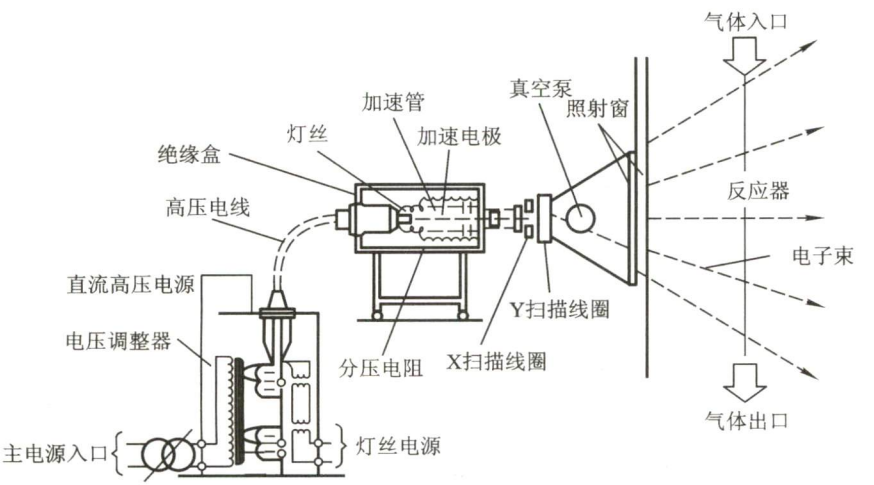


图 9－17　电子束发生装置示意图

在已建成的中试厂中，最大的单台加速功率为 90 kW（原联邦德国），2 台串联使用。波兰工业示范厂设计单台功率为 300 kW。美国已生产出单台功率 500 kW（束流（约 600 mA）的高频高压型加速器，功率 1.5 MW 的加速器正在研制中。一般来说，能量转化效率可达到 90% 以上，束流利用率 80% ～90%。加速器最薄弱的环节是窗箔和阴极灯丝，未来这些消耗部件的更换可望做到与电厂年度维修同步进行。

影响硫硝脱除率的主要因素是电子辐照剂量和温度。剂量由 0 升到 9 kGy，脱硫率显著增加。当反应器出口温度 74～77℃时，6 kGy 时，脱硫率接近 90%；剂量更高时，脱硫率趋于稳定（图 9－18）。温度也是一个极敏感的参数，温度每升高 5℃，脱硫率约下降 10%。NO_x 的去除主要决定于剂量。随着剂量增加，NO_x 脱除率逐渐增加，在 18 kGy 时，脱硝率接近 90%（图 9－19）。

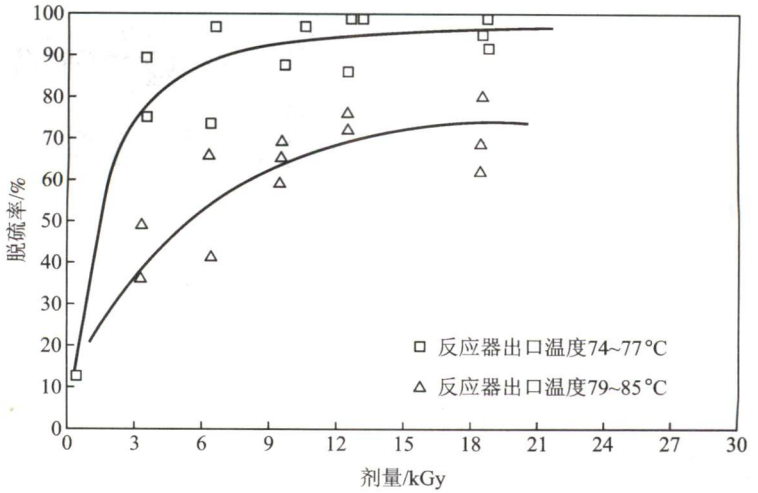


图 9－18　脱硫率与辐射剂量的关系

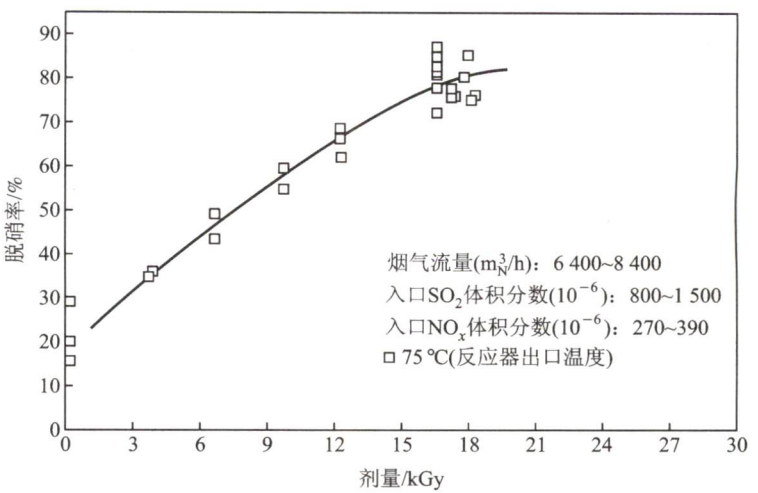


图 9－19　脱硝率与辐射剂量的关系

二、湿法同时脱硫脱硝技术

1. 氯酸氧化法

氯酸氧化法又称 Tri－NO_x－NO_xSorb 法。脱硫脱硝采用氧化吸收塔和碱式吸收塔两段工艺，见图 9－20。氧化吸收塔是采用氧化剂 $HClO_3$ 来氧化 NO 和 SO_2 及有毒金属，碱式吸收塔则作为后续工艺采用 Na_2S 及 NaOH 作为吸收剂，吸收残余的碱性气体。该工艺去除率达 95% 以上。

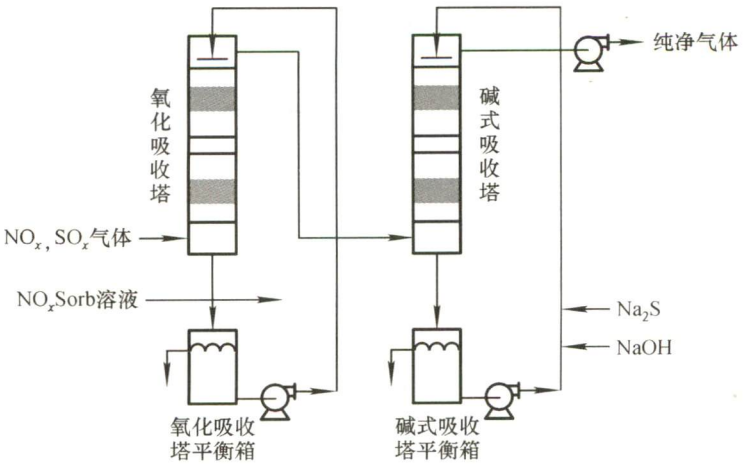


图 9－20　氯酸氧化脱硫脱硝流程图

氯酸是一种强酸，比硫酸酸性强，浓度为 35% 的氯酸溶液 99% 可发生解离。氯酸是一种强氧化剂，氧化电位受液相 pH 控制。在酸性介质条件下，氯酸的氧化性比高氯酸（$HClO_4$）还要强。

NO 与氯酸在反应理论上先产生 ClO_2 和 NO_2，反应如下：

$$NO + 2HClO_3 \longrightarrow NO_2 + 2ClO_2 + H_2O$$

ClO_2 进一步与气液两相中的 NO 与 NO_2 反应：

$$5NO + 2ClO_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + 5NO_2$$

$$5NO_2 + ClO_2 + 3H_2O \longrightarrow HCl + 5HNO_3$$

脱硝总反应为：$13NO + 6HClO_3 + 5H_2O \longrightarrow 6HCl + 10HNO_3 + 3NO_2$

氯酸氧化 SO_2 的反应过程为：

$$SO_2 + 2HClO_3 \longrightarrow SO_3 + 2ClO_2 + H_2O$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

以上净反应为：

$$SO_2 + 2HClO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2ClO_2$$

产生的副产品 ClO_2 与多余的 SO_2 在气相中反应：

$$4SO_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 4SO_3 + Cl_2$$

产生的 Cl_2 进一步与 H_2O 和 SO_2 在气相、液相中反应生成 HCl 和 SO_3：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HOCl$$

$$SO_2 + HOCl \longrightarrow SO_3 + HCl$$

脱硫的总反应为：

$$6SO_2 + 2HClO_3 + 6H_2O \longrightarrow 6H_2SO_4 + 2HCl$$

与 SCR、SNCR 相比较，氯酸氧化法脱除 NO_x 可以在 NO_x 入口浓度更大的范围内脱除 NO_x；同时，该工艺的操作温度低，可在常温下进行。但工艺产生酸性废液，存在运输及贮存等问题；由于氯酸对设备的腐蚀性较强，设备须加防腐内衬，增加了投资。

2. WSA－SNO_x 法

WSA－SNO_x 法的原理是烟气先经过 SCR 反应器，在催化剂作用下 NO_x 被氨气还原成 N_2，随后烟气进入改质器，SO_2 催化氧化为 SO_3，在降膜冷凝中凝结水合为硫酸，进一步浓缩为可销售的浓硫酸（>90%）。该技术除消耗氨气外，不消耗其他化学药品，不产生废水、固体废物等二次污染，不产生采用石灰石脱硫所产生的 CO_2。

SNO_x 工艺列为美国能源部洁净煤示范项目，已在俄亥俄州的 Edison Niles 电站 2 号 108 MW 锅炉进行示范改造，处理相当于 35 MW 的烟气量。装置从 1992 年开始运行，脱硝率 94%，脱硫率 95%，生产硫酸 23.40×10^4 t，纯度为 93%。

3. 湿法 FGD 添加金属螯合剂

湿法脱硫可脱除 90% 以上的 SO_2，但由于 NO 在水中溶解度很低，对 NO 几乎无脱除作用。一些金属螯合物，如 Fe(Ⅱ)－EDTA 等可与溶解的 NO_x 迅速发生反应，具有促进 NO_x 吸收的作用。美国 Dravo 石灰公司采用 6% 氧化镁增强石灰作脱硫剂，并在脱硫液中添加 Fe(Ⅱ)－EDTA，进行了同时脱硫脱硝的中试研究，实现了 60% 以上的脱硝率和约 99% 的脱硫率。湿式 FGD 加金属螯合物工艺的缺点主要是在反应中螯合物有损失，其循环利用困难，造成运行费用很高。

三、干法同时脱硫脱硝工艺

1. NOXSO 法

NOXSO 法的工艺流程如图 9－21 所示。系统中，烟气通过一个置于除尘器下游的流化床，在流化床内 SO_2 和 NO_x 为吸附剂所吸附，吸附剂是用碳酸钠泡制过的具有大表面积的球形粒状氧化铝，净化过的烟气再排入烟囱。

吸附剂饱和后用高温空气加热放出 NO_x，含有 NO_x 的高温空气再送入锅炉进行含氮烟气再循环。被吸附的硫在再生器内回收，硫化物在高温下与甲烷反应生成含有高浓度的 SO_2 和 H_2S 气体，所排出的气体在专门的装置中变成副产品——单质硫。该技术可脱除 97% 的 SO_2 和 70% 的 NO_x，目前尚在试验阶段。

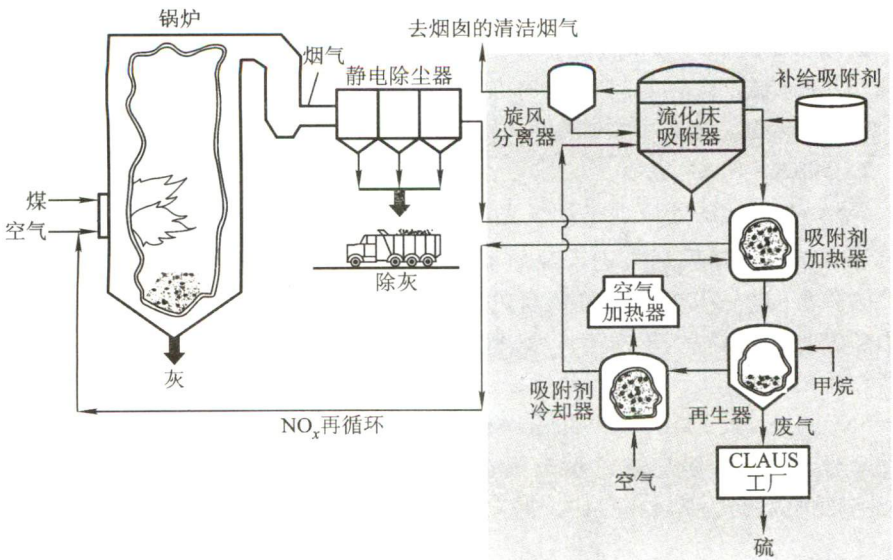


图 9－21　NOXSO 系统图

2. SNRB 法

SNRB(SOX－NOX－ROXBOX)法把所有的 SO_2、NO_x 和颗粒处理都集中在一个设备内,即一个高温的集尘室中。其原理是在省煤器后喷入钙基吸着剂脱除 SO_2,在气体进布袋除尘器前喷入 NH_3,在布袋除尘器的滤袋中悬浮 SCR 催化剂以去除 NO_x,布袋除尘器位于省煤器和换热器之间以保证反应温度在 300～500℃。

该技术已在美国 R. E. Burger 电厂进行了 5 MW 规模的示范,对三种污染物的排放控制效果为:在 NH_3/NO_x 摩尔比为 0.85、氨的泄漏量小于 4 mg/m_N^3 时,脱硝率达 90%;在以熟石灰为脱硫剂、钙硫比为 2.0 时,可达到 80%～90% 的脱硫率;除尘效率达到 99.89%。

SNRB 工艺由于将三种污染物的清除集中在一个设备上,从而减少了占地面积。由于该工艺是在脱硝之前已除去 SO_2 和颗粒物,因而减少了催化剂层的堵塞、磨损和中毒。其缺点是,需要采用特殊的耐高温陶瓷纤维编织的过滤袋,因而增加了成本。

3. CuO 同时脱硫脱硝工艺

CuO 作为活性组分用于同时脱除烟气中 SO_x 和 NO_x 已得到较深入的研究,其中以 CuO/Al_2O_3 和 CuO/SiO_2 为主。CuO 含量通常占 4%～6%,在 300～450℃ 的温度范围内,与烟气中的 SO_2 发生反应,形成的 $CuSO_4$ 及 CuO 对选择性催化还原 NO_x 有很高的活性。吸附饱和的 $CuSO_4$ 被送去再生。再生过程一般用 H_2 或 CH_4 气体对 $CuSO_4$ 进行还原,释放的 SO_2 可制酸,还原得到的金属铜或 Cu_2S 再用

烟气或空气氧化，生成的 CuO 又重新用于吸附－还原过程。

吸附－还原过程最初采用固定床反应器，20 世纪 80 年代匹兹堡能源技术中心改用流化床以保证吸附和再生连续进行，后来又设计了气－固旋流床、径向移动床等反应器。CuO 法至今仍没有工业化的报道，主要原因在于 CuO 在不断地吸附、还原和氧化过程中，活性逐步下降，经过多次循环之后就失去了作用。载体 Al_2O_3 长期处在含 SO_2 的气氛中也会逐渐失活。此外，虽然脱硫脱硝是在一个反应器中完成的，但后处理过程比较复杂。

第六节　氮氧化物控制的经济评价

固定源氮氧化物控制技术经济分析综合性强，复杂性高。发达国家技术发展较早，现在已有一套完善的评价体系。

我国固定源排放的 NO_x 不断增加，其中以火电行业为主，2007 年全国 6 000 kW 及以上火电厂装机容量达 5.56×10^8 kW。现在具有脱硝装置的比例还较小。如何客观评价氮氧化物控制技术的经济性，还缺乏实际数据。

NO_x 控制技术受整个电厂的设计、煤质和排放标准等因素的影响。表 9－9、表 9－10 是 EPA 和 IEA 发布的费用估算，费用已折算成 2007 年的美元价格。

表 9－9　基于燃烧过程的控制技术性能和费用

技术	锅炉类型	造价 /(美元·MW^{-1})	固定运行费用 /[美元·(MW·年)$^{-1}$]	可变运行费用 /[美元·(MW·h)$^{-1}$]
LNB	干底墙式	21 120	318	0.065
LNB&OFA	干底墙式	28 670	439	0.088
LNB&CCOFA	切线式	11 130	176	0.00
LNB&SOFA	切线式	15 550	231	0.03
LNB&CCOFA/SOFA	切线式	17 770	274	0.03

表 9－10　烟气脱硝技术的性能和费用

技术	去除率	造价 /(美元·MW^{-1})	固定运行费用 /[美元·(MW·年)$^{-1}$]	可变运行费用 /[美元·(MW·h)$^{-1}$]
SNCR－煤粉	35%	20 922	307	1.08
SNCR－CFB	50%	20 966	318	0.93
SCR	90%	122 371	812	0.74

可以看出,各种技术造价差异较大,大约在 10 ~ 120 美元/kW 的范围内变化。燃烧中控制技术普遍低于 30 美元/kW。总投资主要包括设备费、建筑工程费、安装工程费、工程技术服务费等,根据规模的不同,总费用存在一定的差异。安装 SCR 脱硝系统的国内第一家火电厂是福建漳州后石电厂,1999 年该电厂 600 MW 机组采用日立公司的 SCR 烟气脱硝系统,总投资约为 1.5 亿元。近些年来,SCR 系统总投资有所下降,2009 年建成运行的国电北仑电厂投入商业运行,总计 1 000 MW,脱硝投资 9 500 万元。

技术的运行费用和入口 NO_x 浓度、去除率以及机组容量关系很大。对于 SCR 等方法尤其明显,因为这决定了催化剂的用量、脱硝剂消耗量、烟气阻力等。

习 题

9 - 1 某座 1 000 MW 的火电站热效率为 38%,基于排放因子,计算下述三种情况 NO_x 的排放量(t/天)。

(1) 以热值为 25 662 kJ/kg 的煤为燃料。

(2) 以热值为 42 000 kJ/kg 的重油为燃料。

(3) 以热值为 37 380 kJ/m^3 的天然气为燃料。

9 - 2 大型燃煤工业锅炉的 NO_x 排放因子可取为 8 kg(NO_x)/t(煤),试计算排烟中 NO_x 的浓度。假定烟气中 O_2 的浓度为 6%,煤的化学组成见例 2 - 2。

9 - 3 气体的初始组成(体积分数)为 CO_2:8.0%,H_2O:12%,N_2:75%,其余的 5% 为 O_2。假如仅考虑 N_2 与 O_2 生成 NO 的反应,分别计算下列温度条件下 NO 的平衡浓度。

(1) 1 200 K。

(2) 1 500 K。

(3) 2 000 K。

9 - 4 假定煤的元素组成以质量分数计为:氢:3.7%,碳:75.9%,硫:0.9%,氮:0.9%,氧:4.7%,其余为灰分。当在空气过剩 20% 条件下燃烧时,假定燃烧为完全燃烧。如果不考虑热力型 NO_x 的生成,若燃料中氮:

(1) 20% 转化为 NO。

(2) 50% 转化为 NO。

试求烟气中 NO 的浓度。

9 - 5 基于本章第二节给出的动力学方程,对于 $t = 0.01$ s、0.04 s 和 0.1 s,估算 $[NO]/[NO]_e$ 的比值,假定 $M = 70$,$C = 0.5$。试问 $M = 70$ 所对应的温度是多少?以 K 表示。

9 - 6 对于 $M = 50$ 和 $M = 30$,重复习题 9 - 5 的计算。

9 - 7 对于反应:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

平衡常数可表示为：

$$K = [NO]^2/[N_2][O_2] = k_f/k_b$$

根据现有的数据，可以得到 $k_f = 9 \times 10^{14} \exp[-135\ 000/(RT)]$ 和 $k_r = 4.1 \times 10^{13}\exp[-91\ 600/(RT)]$。对于表 9-3 中的温度，试计算平衡常数 K 并与表中的数据比较。

9-8　对于组成为 95% N_2 和 5% O_2 的烟气，计算达到平衡时原子态 O 的浓度。可假定平衡时的温度为：

(1) 2 000 K。

(2) 2 200 K。

(3) 2 400 K。

9-9　典型的大型燃煤工业锅炉氮氧化物排放因子为 8 kg/t(煤)。假定煤的组成与习题 9-4 相同，烟气中氧浓度为 6%，试计算烟气中 NO_x 的浓度。

9-10　燃油锅炉的 NO_x 排放标准为 230×10^{-6}(体积分数)，假定油的化学组成为 $C_{10}H_{20}N_x$，当空气过剩 50% 时发生完全燃烧。当燃料中 50% 的氮转化为 NO_x，忽略热力型 NO_x 时，为满足排放标准，氮在油中的最大含量为多少？

9-11　欲从燃烧烟气中用氨去除 NO_x，假定实际的反应为反应(9-17)和反应(9-18)，烟气中 NO 占 NO_x 总量的 90%，其余为 NO_2。对于习题 9-1 的三种情况，若去除 90% 以上的 NO_x，每天各需要多少吨氨？假定氨的残留量为 5×10^{-6}(体积分数)。

9-12　烟气中 NO_x 的浓度经常以体积分数(10^{-6})表示，为了计算 NO_x 排放总量，通常将其转化为以单位 kg(NO_2)/GJ 表示。试导出一个通用的转化公式，需引进的变量应尽可能少。若已知甲烷在 10% 过剩空气下燃烧时，NO_x 的浓度为 300×10^{-6}，利用你导出的公式，将 NO_x 的浓度转化为以单位 kg(NO_2)/GJ 表示。

9-13　燃料组成、燃烧条件等都影响 SO_2 和 NO_x 的排放，先进的燃烧过程对减少 SO_2 和 NO_x 的排放都有显著效果，燃烧后烟气净化广泛用来减少两者的排放。试从多方面对比控制 SO_2 和 NO_x 排放的技术和策略。

第十章
挥发性有机物污染控制

挥发性有机物(volatile organic compounds,VOCs)是一类有机化合物的统称,在常温下它们的蒸发速率大,易挥发。有些 VOCs 是无毒无害的,有些则是有毒有害的。其危害正被人们逐渐认识,许多污染现象与危害都与其有关。VOCs 的人为排放大量来自交通运输、石化行业以及有机溶剂使用过程。人们相信,VOCs 的天然源更是可观的。对这类污染物的控制尚缺少经济有效的技术手段,法规、标准也有待完善。本章仅在分析 VOCs 特性的基础上,简要介绍控制其污染的途径。

第一节　定义与排放源

对 VOCs,在国际范围内并没有统一的定义。世界卫生组织(WHO,1989)对总挥发性有机化合物(TVOCs)的定义为:熔点低于室温而沸点在 50 ~ 260℃之间的挥发性有机化合物的总称。美国国家环境保护局(EPA)将其定义为除 CO、CO_2、碳酸、金属碳化物或碳酸盐之外的,任何能参加大气光化学反应的含碳化合物。欧盟国别排放上限指令 2001/81/EC 将其定义为除甲烷外的,能和氮氧化物在阳光照射作用下发生反应的任何人为源和自然源排放的有机化合物。在我国,不同的领域对此也有不同的概念。如《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB11/ 447—2007)定义 VOCs 为在 20℃条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa,或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称。《环境标志产品技术要求:杀虫气雾剂》(HJ/T 423—2008)中规定 VOCs 是在 101.3 kPa下,除丙酮、乙酸乙酯、1,1,1,2 - 四氟乙烷、1,1 - 二氟乙烷以外的,沸点低于 216℃的有机化合物。《环境标志产品技术要求:水性涂料》(HJ/T 201—2005)将在 101.3 kPa 压力下,任何初沸点低于或等于 250℃的有机化合物定义为 VOCs。在本教材中,我们采用物理层面定义,即包括那些不活泼的,不参与大气光化学氧化反应的,可挥发的有机化合物。

大气环境中 VOCs 的浓度虽低(一般为 μg/m³ 级),却在大气化学过程中扮演着极为重要的角色,影响着大气的氧化性、二次气溶胶的形成和大气辐射平衡等,对一些区域或全球气候环境问题有着重要影响。此外,一些 VOCs 物质还具有毒性、致畸致癌性,严重危害人体健康,如乙醛、苯、甲苯等。因此,对 VOCs 的排放及控制研究成为大气污染控制的一个重要方向;也被纳入了世界各国的限制法规中,如 1990 年美国颁布的《清洁空气法修正案》、欧盟 94/63/EC 指令、欧盟 99/13/EC 指令(酸沉降、富营养和对流层臭氧的削减案,1999,瑞典)等。中国的《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)也对 14 类 VOCs 规定了最高允许排放浓度、最高允许排放速率和无组织排放限值。

VOCs 的排放有天然源和人为源两种,前者全球排放量约 1 200 Mt(C),主要代表物为异戊二烯、α－蒎烯、β－蒎烯、甲基丁烯醇等;属植物生态功能性排放,基本为不可控源。后者则主要源于人类生产生活中的不完全燃烧过程和涉及有机产品的挥发散逸过程,其化学组分极为丰富,表 10－1 给出了 2005 年中国、美国和欧盟 27 国 VOCs 的主要人为排放源及其排放估量。从表可知,交通运输和溶剂使用是共同重点源,约占排放总量的一半以上;其中道路机动车排放约占交通移动源总排放量的 80% 以上;而涂料喷涂和油墨印刷等过程也是重要排放源,约占溶剂使用过程总排放量的 50%。另外,我国固定燃烧源和废物处理处置源的相对高排放则主要源于农村地区生物质家庭炉灶燃烧和农业秸秆废物野外焚烧两大活动行为。较天然源而言,VOCs 人为源排放量较低,仅为其百分之几;但是由于道路机动车和各种工业活动在城市区域的高度集中,使得人为排放的 VOCs 成为影响区域空气质量的重要污染物。人为排放的 VOCs 含有一定比例的苯、甲苯、二甲苯、正己烷、甲醛等毒性化学组分,威胁到人体的健康安全。因此,人为源 VOCs 的控制技术受到研究领域和市场领域的广泛关注。机动车尾气 VOCs 的控制将在第十一章详述,本章仅针对溶剂使用、石化企业等重要点源,简要介绍 VOCs 的相关控制技术和措施。

表 10－1　2005 年中国、美国、欧盟 27 国 VOCs 排放量

分部门	中国[①]		美国[②]		欧盟 27 国[③]	
	排放量	所占比例/%	排放量	所占比例/%	排放量	所占比例/%
固定燃烧源	5 500	28.3	1 545	10.7	1 285	13.7
化学及相关工业	1 150	5.9	217	1.5	181	1.9
石油及相关产业	1 100	5.7	1 773	12.3	663	7.1
其他工业过程	1 324	6.8	429	3.0	698	7.4
溶剂使用	3 419	17.6	3 846	26.6	3 599	38.3

续表

分部门	中国①		美国②		欧盟 27 国③	
	排放量	所占比例/%	排放量	所占比例/%	排放量	所占比例/%
涂料	1 883	9.7	1 576	10.9	1 459	15.5
废物处理处置	1 251	6.4	346	2.4	155	1.7
交通移动源	5 600	28.9	6 289	43.5	1 890	20.1
道路机动车	4 694	24.2			1 677	17.9
其他	61	0.3	0	0.0	917	9.8
总计	19 405	100.0	14 445	100.0	9 388	100.0

① 来源于清华大学环境科学与工程系研究结果。

② 来源于美国国家环境保护局(EPA)网络公告数据。

③ 来源于欧盟环境署(EEA)网络公告数据。

第二节　蒸气压及蒸发

一、蒸气压

判断有机物是否属于挥发性有机物,主要依据该有机物的蒸气压。液态或固态物质蒸气压的大小与温度有关,温度越高,蒸气压越大。图 10 - 1 给出了部分有机物的蒸气压随温度的变化曲线,表 10 - 2 给出了几种液体的平衡蒸气压数据。

由于空气中 VOCs 的含量相对较低,气态混合物可视为理想气体,并且可用拉乌尔定律来估算混合物中 VOCs 的含量。

$$y_i = x_i \frac{p_i}{p} \tag{10-1}$$

式中:y_i——气相中 i 组分的摩尔分数(对理想气体,摩尔分数 = 体积分数);

x_i——液体中 i 组分的摩尔分数;

p_i——纯组分 i 的蒸气压;

p——总压。

[例 10 - 1]　估算在室温(20℃)时,苯和甲苯的混合液体在密闭容器中同空气达到平衡时,气相中苯和甲苯的摩尔分数。已知混合液中苯和甲苯的摩尔分数均为 50%。

解:由图 10 - 1 得苯和甲苯在 20℃(68℉)的蒸气压分别约为 $0.098p$ 和 $0.028p$,分别代入式(10 - 1):

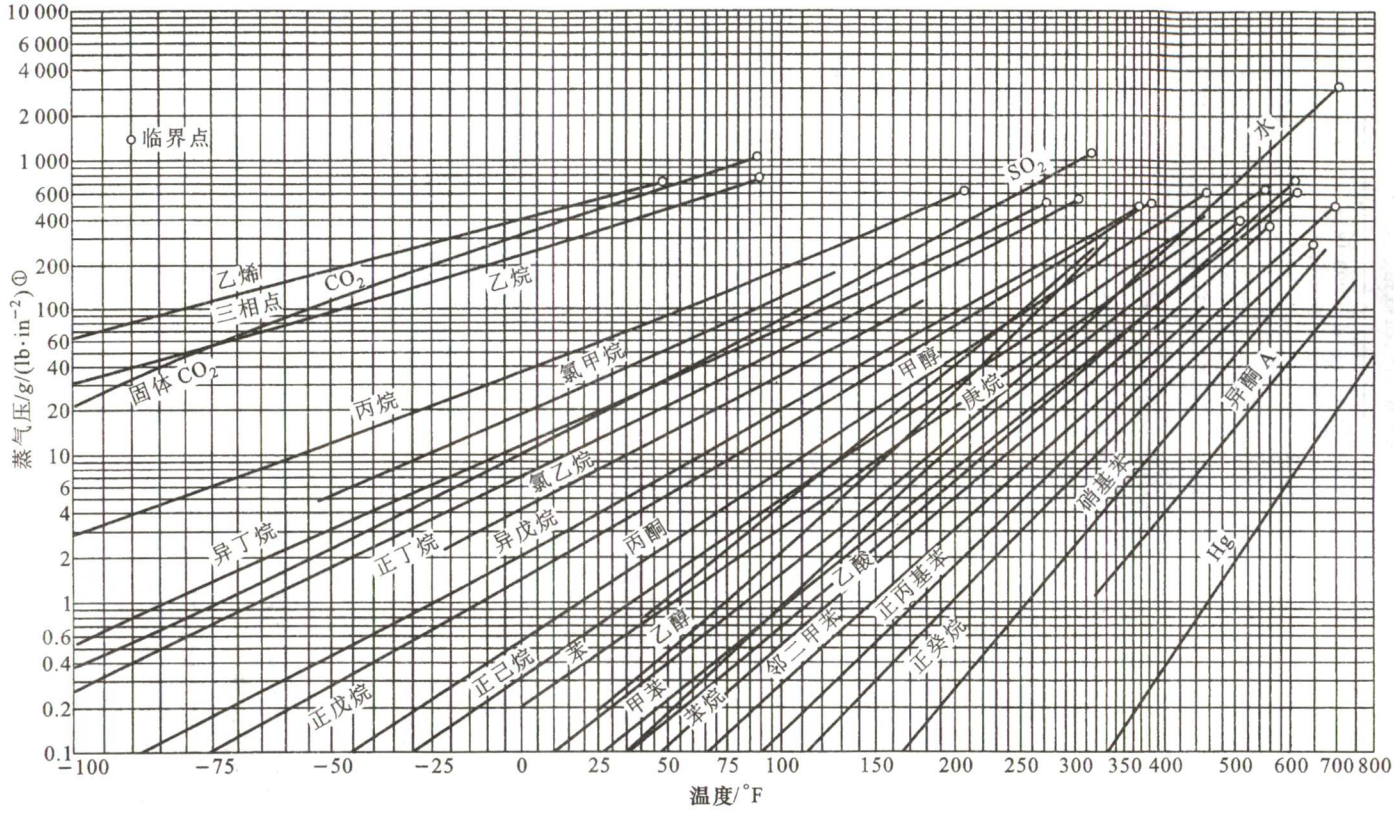


图 10－1 部分有机物蒸气压随温度的变化曲线

注：① 1 lb/in²（磅/英寸²）= 0.07 kg/cm²。

表 10 - 2 几种液体的平衡蒸气压数据

温度/℃	$p_{水}$/mmHg①	$p_{乙醇}$/mmHg	$p_{苯}$/mmHg	$p_{甲苯}$/mmHg
0	4.58	12.2		6.9
10	9.21	23.6	44.75	13.0
20	17.54	43.9	74.8	22.3
30	31.82	78.8	118.4	36.7
40	55.32	135.3	181.5	59.1
50	92.51	222.2	268.7	92.6
60	149.4	352.7	388.0	139.5
70	233.7	542.5	542.0	202.4
80	355.1	812.6	748.0	289.7
90	525.8	1 187.0	1 013.0	404.6
100	760	1 690.0	1 335.0	557.2

① 1 mmHg = 133.322 4 Pa。

$$y_{苯} = x_{苯}p_{苯}/p = 0.50 \times 0.098/1 = 0.049$$

$$y_{甲苯} = x_{甲苯}p_{甲苯}/p = 0.50 \times 0.028/1 = 0.014$$

$$y_{空气} = 1 - 0.049 - 0.014 = 0.937$$

这里,我们假定苯和甲苯形成理想溶液,这对于该类混合体系和空气污染中的大多数 VOCs 混合体系而言是可行的。对更复杂的非理想混合体系,可参考化学工程热力学的有关书籍。

为了计算气液平衡体系的有关参数,在热力学中,通常选用克劳修斯 - 克拉佩龙(Clausius - Clapyron)方程:

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \tag{10-2}$$

式中:p——与液相平衡的气体蒸气压,mmHg;

T——系统温度,K;

A 和 B——由实验确定的经验常数。通常情形下,实验数据可以用安托万(Antoine)方程更好地表示:

$$\lg p = A - \frac{B}{(T + C)} \tag{10-3}$$

式中:A、B 和 C——经验常数,由实验确定;T 的单位为℃。表 10 - 3 给出了 23 种物质的经验常数值。

表 10－3　安托万方程参数

名称	分子式	温度范围/℃	A	B	C
乙醛	C_2H_4O	－40～70	6.810 89	992.0	230
乙酸	$C_2H_4O_2$	0～36	7.803 07	1 651.1	225
		36～170	7.188 07	1 416.7	211
丙酮	C_3H_6O	—	7.024 47	1 161.0	224
氨	NH_3	－83～60	7.554 66	1 002.7	247.9
苯	C_6H_6	—	6.905 65	1 211.0	220.8
四氯化碳	CCl_4	—	6.933 90	1 242.4	230.0
氯苯	C_6H_5Cl	0～42	7.106 90	1 500.0	224.0
		42～230	6.945 04	1 413.1	216.0
氯仿	$CHCl_3$	－30～150	6.903 28	1 163.0	227.4
环己烷	C_6H_{12}	－50～200	6.844 98	1 203.5	222.9
醋酸乙酯	$C_4H_8O_2$	－20～150	7.098 08	1 238.7	217.0
乙醇	C_2H_6O	—	8.044 94	1 554.3	222.7
乙苯	C_8H_{10}	—	6.957 19	1 424.3	213.2
n－庚烷	C_7H_{16}	—	6.902 40	1 268.1	216.9
n－乙烷	C_6H_{14}	—	6.877 76	1 171.5	224.4
铅	Pb	525～1 325	7.827	9 845.4	273.2
汞	Hg	—	7.975 76	3 255.6	282.0
甲醇	CH_4O	－20～140	7.878 63	1 471.1	230.0
丁酮	C_4H_8O	—	6.974 21	1 209.6	216
n－戊烷	C_5H_{12}	—	6.852 21	1 064.6	232.0
异戊烷	C_5H_{12}	—	6.789 67	1 020.0	233.2
苯乙烯	C_8H_8	—	6.924 09	1 420.0	206
甲苯	C_7H_8	—	6.953 34	1 343.9	219.4
水	H_2O	0～60	8.107 65	1 750.3	235.0
		60～150	7.966 81	1 668.2	228.0

[例 10－2]　已知 30℉ 和 220℉ 时苯的蒸气压分别为 $0.034p_0$ 和 $2.04p_0$（$p_0=101\ 325$ Pa），分别利用图 10－1、克劳修斯－克拉佩龙方程及安托万方程计算 20℃ 时苯的蒸气压。

解：① 由图 10－1 可得，20℃ 时苯的蒸气压 $p=9\ 929.8$ Pa

② 利用克劳修斯－克拉佩龙方程计算：

将 $p_{30}=0.034p_0$ 和 $p_{220}=2.04p_0$ 分别代入式(10-2),有:

$$\lg(0.034\times760)=A-\frac{B}{272}\text{ 和 }\lg(2.04\times760)=A-\frac{B}{378}$$

解上述方程组,得 $A=7.776\ 20$ 和 $B=1\ 732.4$ K。将 A 和 B 的值再代入式(10-2)求得20℃时苯的蒸气压 p:

$$\lg p=7.776\ 20-\frac{1\ 732.4}{293}=1.863\ 57$$

$$p=74.042\ \text{mmHg}=9\ 738.1\ \text{Pa}$$

③ 利用安托万方程计算:

查表得 $A=6.905\ 65$, $B=1\ 211.0$, $C=220.8$,并代入式(10-3)得:

$$\lg p=6.905\ 65-\frac{1\ 211.0}{(20+220.8)}=1.876\ 58$$

$$p=75.263\ \text{mmHg}=10\ 034.2\ \text{Pa}$$

例10-2表明,三种方法都可用来计算蒸气压,可视具体情况选择计算方法。

二、挥发与溶解

实际应用中,大部分有机物均置于与大气相通的容器内,因此,容易发生汽化,进入大气环境,引起污染。部分有机物(如乙烷、丙烷、丁烷)在室温时的蒸气压大于大气压,而会剧烈沸腾,因此,此类物质必须加压密闭保存。作为燃料用的有机物如汽油、液化气等,在装卸、运输过程中都会因挥发排出大量的VOCs,导致大气环境的污染。表10-4给出了不同蒸气压VOCs在标准大气压下的行为。

表10-4　蒸气压和标准大气压下VOCs的行为

蒸气压 p	与大气相通的容器内	密闭且无通风口的容器内	密闭而有通风口的容器内
$p>p_0$	剧烈沸腾,并冷却直到 $p=p_0$	容器内部压力 $=p_0$	剧烈沸腾,通过通风口排出气体
$p=p_0$	沸腾,沸腾速率依赖于输入容器的热量	容器内部压力 $=p_0$	沸腾,沸腾速率依赖于输入容器的热量,通过通风口排出气体
$p<p_0$	液体缓慢汽化	容器内部压力 $<p_0$	容器顶空大部分被蒸气饱和

另外，VOCs 在水中的溶解度也与其排放和控制有密切关系。表 10－5 给出了部分 VOCs 25℃时在水中的溶解度。由表可知，大部分 VOCs 微溶于水，可以通过简单的相分离和滗析法去除部分 VOCs。但是，由于去除 VOCs 的水中仍然含有少量溶解性碳氢化合物，因此，必须经进一步处理方可排入市政排水管网或受纳水体。由于极性的 VOCs 除了含有 C、H 元素外，还含有 N、O 元素（醇、醚、醛、酮、羟基酸、酯、胺等），比只含 C、H 元素的非极性 VOCs 更易溶于水。溶解性能的差异，使气体中的极性 VOCs 更易通过洗涤而被去除，但是，溶解于水中的 VOCs 则更难除去。相对分子质量相同时，极性有机物的溶解度是非极性有机物的 100 多倍。属同族的有机物，溶解度随相对分子质量的增加而减少。

表 10－5　部分 VOCs 在水中的溶解度（25℃）

族	化合物	相对分子质量	溶解度（质量分数）/%
直链烃	正戊烷	72	0.003 8
	异乙烷	86	0.000 95
环烃	环己烷	84	0.005 5
芳烃	苯	78	0.18
	甲苯	92	0.052
	乙苯	106	0.020
醇	甲醇、乙醇	32、46	互溶
	正丙醇、异丙醇	60、60	互溶
	乙二醇	62	互溶
	丁醇	74	7.3
	环己醇	100	4.3
酮	丙酮	58	互溶
	丁酮	72	26
	甲基异丁基酮	100	1.7
醚	二乙醚	74	6.9
	二异丁醚	102	1.2
酸	甲酸	74	24.5
	乙酸	88	7.7
	正丁酸	116	0.7

第三节　VOCs 污染预防

VOCs 污染控制技术基本上可分为两大类：第一类是以替代产品、改进工艺、更换设备和防止泄漏为主的预防性措施；第二类是以末端治理为主的控制性措施（见图 10－2）。本节主要讨论如何预防 VOCs 的排放。

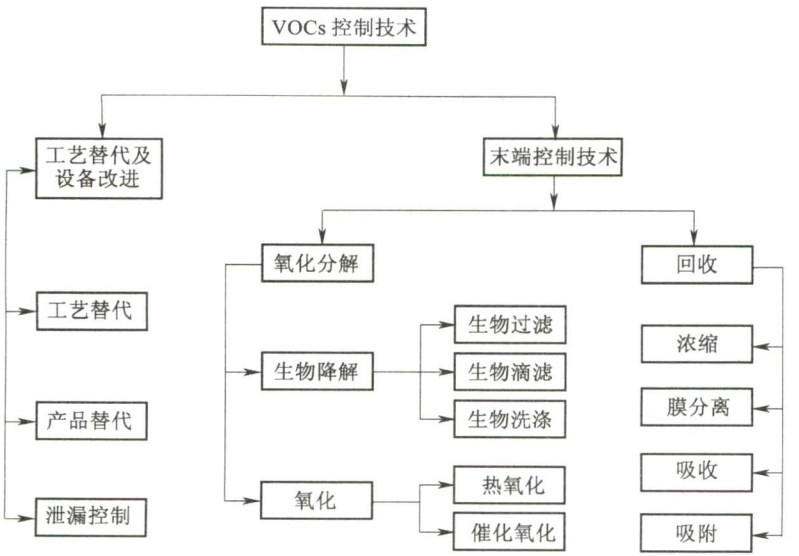


图 10－2　VOCs 控制技术分类

为了采取有效的预防性措施，必须编制 VOCs 控制计划（见图 10－3），明确生产部门、使用部门和管理部门的职责，调查 VOCs 排放清单，包括 VOCs 种类、强度、设备的工作条件和运行状态以及管理状况，为进一步决策提供依据。

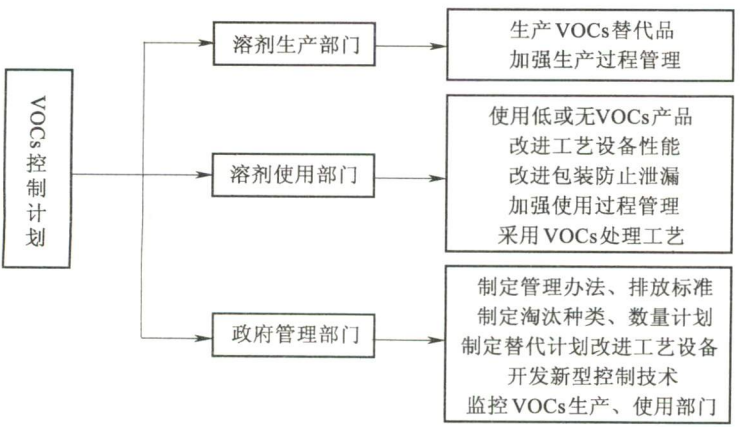


图 10－3　VOCs 控制计划

工艺技术的改进和设备的更新通常是减少 VOCs 排放的最佳选择。其主要包括替换原材料以减少引入到生产过程中的 VOCs 总量，改变运行条件减少 VOCs 的形成和挥发，更换设备以减少 VOCs 泄漏等手段。

一、高性能环保产品的替代

涂料施工、喷漆、电缆、印刷、粘接、金属清洗等行业都需利用有机溶剂作为原材料的稀释剂或清洗剂，在使用过程中，这些有机溶剂绝大部分经挥发进入大气环境中，造成严重的局部污染。因此，采用无毒或低毒原材料代替或部分代替有机溶剂，做到不排或少排有害的 VOCs 是减少这类污染的有效途径。习惯上，将产品中不可挥发的部分称为固体分，可挥发的部分称为挥发分。这些产品按分散介质可分为溶剂型产品、水基型产品和固态型产品三种。又可根据固体分含量分为低固体分产品[15% ~ 50%（质量分数）]和高固体分产品（65% ~ 85%）。其中，溶剂型产品以溶剂作为稀释剂，其使用过程中 VOCs 的释放涉及产品本身的挥发分和另外配加的稀释剂两部分。水基型产品则以水为稀释剂，其使用过程中仅会释放产品本身的挥发分。而固态型产品不含溶剂亦可实现同等功能，因此又被称为零 VOCs 产品，如粉末涂料、UV 固化涂料、热熔型胶粘剂、反应型胶粘剂、及 UV 固化油墨等产品。高固体分产品、水基型产品和固态型产品因不释放或释放很少量的 VOCs 而被定义为环保型产品。表 10 - 6 给出了相关行业环保型产品的可替代性。

表 10 - 6　相关行业环保型产品的可替代性

行业	环保型产品	产品结构现状
涂料	高固体涂料 水性涂料 粉体涂料 UV 固化涂料	溶剂型涂料比例约为 65%，以低固体分为主；水性涂料比例约 22%，粉末涂料比例约 13%
印刷	水溶性油墨 UV 固化油墨 醇溶性油墨	水溶性油墨和 UV 固化油墨比例很少，基本均为溶剂型油墨
粘接	水基型粘接剂 热熔型胶粘剂 反应型胶粘剂	溶剂型胶粘剂比例约为 7%，甲醛含量高的水基型“三醛胶”比例仍为 40%
金属清洗	碱液、乳液等	不使用有机溶剂

在中国，一些溶剂产品的 VOCs 含量受到了法规限制，如室内装饰装修用溶剂型木器漆、室内装饰装修用内墙涂料、室内装饰装修用胶粘剂等。同时，一些环境标志产品的 VOCs 含量也被相关法规明确限定。法规的约束和环保理念的深入，使得环保型产品在某些应用领域得到了广泛推广，如建筑内墙涂装已完全采用水基型涂料；20 多年来粉末涂料经历了从无到有、从小到大的过程，2000—2005 年平均增长率维持在 20%；环保胶粘剂发展迅速，溶剂型胶粘剂的市场仅为 7% 左右，且主要集中在制鞋和箱包行业。但与发达国家相比，我国针对溶剂产品 VOCs 含量的立法工作仍然落后，在涵盖产品种类和 VOCs 含量限值两方面均存在着差距，有待进一步完善提高。表 10 - 7 比较了目前中国、欧盟和美国关于主要涂料产品 VOCs 含量限值要求。其中，水溶性涂料限值为加水稀释后可直接喷涂状态下的 VOCs 含量，溶剂型涂料限值为以最大稀释比稀释后的 VOCs 含量。

表 10 - 7 中国、欧盟和美国关于主要涂料产品 VOCs 含量限值要求的比较 单位：g/L

中国[①]		欧盟[②]	美国 SCAQMD[③]
内墙涂料：水溶性	200	75/150（亚光/亮光，2007—2010） 30/100（亚光/亮光，2010 后）	100（2003—2008） 50（2008 后）
内墙涂料：溶剂型	NA[④]	400/30（亚光/亮光，2007—2010） 400/100（亚光/亮光，2010 后）	100（2003—2008） 50（2008 后）
外墙涂料：水溶性	NA	75（2007—2010） 40（2010 后）	100（2003—2008） 50（2008 后）
外墙涂料：溶剂型	NA	450（2007—2010） 430（2010 后）	100（2003—2008） 50（2008 后）
木器涂料：水溶性	NA	150（2007—2010） 130（2010 后）	275
木器涂料：溶剂型	750	500（2007—2010） 400（2010 后）	275
装饰涂料：水溶性	NA	300（2007—2010） 200（2010 后）	420（2003—2004） 250（2004 后）
装饰涂料：溶剂型	NA	500（2007—2010） 200（2010 后）	420（2003—2004） 250（2004 后）

① 引自：中国国家标准 GB 18581—2009 和 GB 18582—2008。

② 欧盟 2004/42/EC 指令。该指令还对单组分特性涂料、双组分反应特性涂料、多彩涂料、金属涂料等进行了 VOCs 含量限制，在此未详细列出。

③ 美国南海岸空气质量管理局（South Coast Air Quality Management District，SCAQMD）颁布了清洁空气法规限值。此外该法规还对平面涂料、非平面涂料、防火涂料、防腐涂料、多彩涂料等进行了 VOCs 含量限制，在此未详细列出。

④ NA 代表缺乏此类数据。

二、工艺改革

通过工艺改革减少涉及 VOCs 产品的使用，从而降低相关 VOCs 排放量，是另一个有效预防途径。以涂装工艺为例，有浸涂、流涂、滚涂、电着涂装、喷涂等方式。一般而言，浸涂和流涂多用于金属家具与涂装面积比较大的作业线，涂布效率可达 85% 以上；滚涂则多应用于制罐和漆包线，涂布效率视操作条件而定，但一般可达 90% 以上；电着涂装则主要应用于导电性物质，涂布效率可达 90% ~95%。喷涂则有三种形式：① 气雾式，利用空气与涂料混合雾化喷出，虽涂布效率仅有 30% ~40%，但因操作方便而被广泛应用于中小型企业；② 无气式，利用机械加压将涂料压喷而出，涂布效率略高于气雾式，约 60% ~70%；③ 静电式，以喷涂方式进行电着涂装，分气雾静电技术和气压静电技术两种，涂布效率分别为 65% ~75% 和 70% ~80%。高效率的涂装技术节省了涂料的使用量，可同时解决生产成本和空气污染两大问题，值得有效推广。

再如聚氨酯（PU）皮革传统干法工艺用溶剂稀释 PU 树脂，添加必要的助剂配制成浆料，用涂布器将其均匀涂布于基布上，经加热使溶剂汽化，90% ~95% 的溶剂无法回收而被释放到空气中。而先进的湿法工艺技术利用强极性溶剂二甲基甲酰胺（DMF）与 PU 树脂无限混溶的特点，将聚氨酯溶解于二甲基甲酰胺中制成涂布浆，采用 DMF 水抽提方法，使得 DMF 回收率能达到 85% ~90%，即只有 10% ~15% DMF 溶剂挥发到大气中，从而减少了 VOCs 的排放。

此外，许多依赖挥发性溶剂的涂料和装潢工艺已逐步被其他依赖于非挥发性溶剂的工艺所取代，例如用流化床粉剂涂装线和紫外平版印刷术等。

由于受经济、技术等因素的制约，寻找 VOCs 代用品和革新工艺的措施并不能完全控制 VOCs 的排放，为此，必须采取必要的末端治理措施，减少 VOCs 对大气环境的污染。

三、蒸发散逸控制

石油行业和化工行业普遍存在着大量油品和有机溶剂的贮存、输送、配给等生产环节，容易发生油品或溶剂的蒸发散逸损耗，是 VOCs 的重要排放源。这种损耗行为发生在油品或溶剂蒸气的传质过程中，包括气、液接触面的相际传质，即蒸发行为，以及发生在容器气体空间中 VOCs 分子的扩散行为。通过上述传质过程，容器气体空间原有的空气逐渐变为趋于均匀分布的 VOCs 蒸气和空气的混合气体，当外界条件变化引起混合气体状态参数改变时，混合气体从容器排入大气，就造成了蒸发损耗。引起蒸发的内因是油品或溶剂的馏分组成，馏分组成愈轻，沸点愈低，蒸气压愈大，蒸发愈严重，蒸发损失愈大，造成的污染越严重。

1. 充入和排空损耗

当 VOCs 溶液在充入容器或从容器中导出时，由于温度和气压的变化，VOCs 气体逸出，此类排放称为操作损耗。图 10－4 是 VOCs 充入、呼吸和排空损耗的示意图。当液体进入容器时，液面上升，容器上的蒸气空间（顶空）减少，蒸气通过顶部排气筒排出；当从容器中抽取液体时，液面下降，空气通过排气筒进入容器顶空。容器无开口时，改变液面会在充入时引起加压或在排空时引起真空。

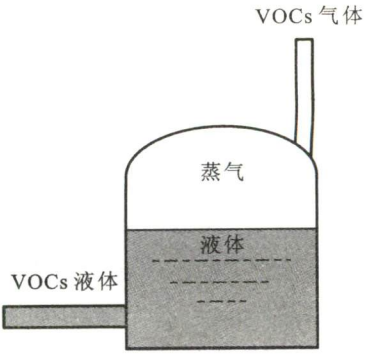


图 10－4　充入和排空损耗示意图

充入导致的 VOCs 排放可按下式计算：

VOCs 排放量 =（容器排出的空气体积 － VOCs 混合物体积）（混合物中 VOCs 浓度）

$$m_i = \Delta V \rho_i \tag{10-4}$$

式中：m_i——组分 i 的排放量，kg；

ρ_i——容器中排出的空气与 VOCs 气体混合物中组分 i 的浓度，kg/m^3。

浓度 ρ_i 可表示为：

$$\rho_i = y_i M_i / V_{m,g} \tag{10-5}$$

式中：M_i——组分 i 的摩尔质量；

y_i——顶空空气中 VOCs 的摩尔分数；

$V_{m,g}$——混合气体的摩尔体积。

用式（10－1）表示组分 i 的摩尔分数，用理想气体定律公式表示混合气体摩尔体积，分别代入式（10－4），得：

$$\frac{m_i}{\Delta V} = \frac{x_i p_i M_i}{p} \cdot \frac{p}{RT} = \frac{x_i p_i M_i}{RT} \tag{10-6}$$

［例 10－3］ 如图 10－4 所示的容器中含有液态苯，在 20℃下与容器上部的空气－蒸气相平衡。问每注入 1 m^3 的液态苯会有多少千克的苯被排出？占注入液体的比例是多少？

解：应用例 10－2 中的苯蒸气压数据，代入式（10－6）得：

$$\frac{m_i}{\Delta V} = \frac{x_i p_i M_i}{RT} = \frac{1.00 \times 0.098 \times 78}{0.0814 \times 293}\ kg/m^3 = 0.32\ \frac{kg(苯)}{m^3(蒸气)}$$

20℃时液苯的密度约为 878.7 kg/m^3，因此：

$$\frac{排出蒸气中苯的量}{注入的液态苯的量} = \frac{0.32}{878.7} \times 100\% = 0.036\%$$

2. 汽油的转移和呼吸损耗

汽油作为主要能源形式之一，在使用过程中，也排出大量的 VOCs 气体，污染

大气环境。汽油是复杂的化合物，含有大约 50 余种碳氢化合物和其他痕量物质。最小的分子有 3 个碳原子，最大的有 12 个或 13 个碳原子。汽油的分子式通常表示为 C_8H_{17}，平均摩尔质量大约为 113 g/mol，它的组成因季节和炼油厂不同而异。

在前面例子中，VOCs 的挥发主要取决于有机物质的蒸气压和摩尔质量。对于纯组分（如对苯）而言，摩尔质量是常数，蒸气压是温度的简单函数。而对 VOCs 混合物（如汽油）而言，液态有机物汽化时蒸气的蒸气压和摩尔质量都变化，挥发量是温度、摩尔质量和蒸气压的函数。汽油的蒸气压、摩尔质量随蒸发量的变化见图 10－5。

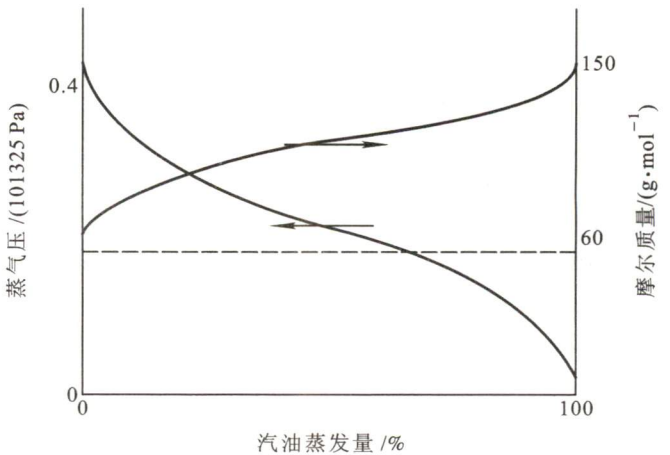


图 10－5　汽油的蒸气压、相对分子质量随蒸发量的变化曲线

要计算混合物的转移和呼吸损耗，先观察一小部分汽油汽化到容器的液面上空间，这样汽油的蒸气压和摩尔质量近似于无汽化时相应的值，由图 10－5，20℃时汽油的蒸气压约为 0.4 个标准大气压，摩尔质量约为 60 g/mol 。

［例 10－4］　计算 20℃时，汽油置换时损失的比例。

解：已知 20℃时汽油的平均密度为 753 kg/m³，根据图 10－5，可以计算置换的混合气中汽油的浓度，得：

$$\frac{m_i}{\Delta V}=\frac{x_i p_i M_i}{RT}=\frac{1.00\times 0.4\times 60}{0.0814\times 293}\ \mathrm{kg/m^3}=1.0\ \frac{\mathrm{kg(汽油)}}{\mathrm{m^3(蒸气)}}$$

汽油置换时损失的比例为：

$$\frac{\text{单位体积蒸气中汽油含量}}{\text{单位体积汽油的平均密度}}=\frac{1\ \mathrm{kg/m^3}}{753\ \mathrm{kg/m^3}}\times 100\%=0.13\%$$

3. 静态呼吸损耗

容器内油品或溶剂在没有装卸作业静止贮存的情况下，随着外界气温、气压的昼夜升降周期变化，容器内气体空间温度、油品或溶剂的蒸发速率、浓度和蒸

气压也随之变化，这种排出蒸气和吸入空气过程也造成蒸发损失。由于温度的变化使容器产生“吸进和呼出”而导致的有机物损耗称为呼吸损耗。通常白天呼出，晚上吸进。对固定容器而言，蒸气活塞式流动的假设是可行的，但对移动车辆上的油箱而言，液体的摇动使容器上部的蒸气随时保持饱和状态，在这种情况下，可假设在变化温度范围内，蒸气处于平衡状态，有机物的排出量可通过积分求得。计算的排放量略大于实际排放量。大气压变化所引起的呼吸损耗通常小于由于温度变化而引起的损耗。

固定贮罐呼吸损耗的经验计算公式如下：

$$L_B = 0.191 \times M \times [p/(100\,910 - p)]^{0.68} \times D^{1.73} \times H^{0.51} \times \Delta T^{0.45} \times C \times KC \tag{10-7}$$

式中：L_B——固定贮罐的呼吸排放量，kg/年；

M——贮罐内蒸气的相对分子质量；

p——在大量液体状态下，真实的蒸气压，Pa；

D——贮罐直径，m；

H——平均蒸气空间高度，m；

ΔT——一天之内的平均温度差，℃；

C——用于小直径贮罐的调节因子，直径在 0～9 m 之间的罐体，$C = 1 - 0.012\,3(D-9)^2$，罐径大于 9 m 时，$C = 1$；

KC——产品因子，原油取 KC = 0.65，其他有机液体取 1.0。

据此估算，10 000 m^3 原油贮罐，在温差 10℃，罐体利用率 95% 的情况下，静止贮存的呼吸损失量约为 5.0 t/年。

4. 相应控制技术和措施

（1）固定顶罐：对呼吸损耗，可通过在容器出口安装真空压力阀控制，即将容器制作为压力容器，即固定顶罐。当压力变化差异较小时，阀门是关闭的；只有当充入、倒空、外界温度气压引起容器内较大压力变化时，才会发生明显的蒸气流出损失现象。该措施目前在我国石化行业得到普遍应用。

（2）浮顶罐技术：浮顶罐的浮顶是一个漂浮在贮液表面上的浮动顶盖，随着贮液的输入或输出而上下浮动，浮顶与罐壁之间的环形空间内布置一个密封装置，使罐内液体在顶盖上下浮动时与大气隔绝，从而大大减少了贮液的呼吸蒸发损失。采用浮顶罐贮存油品时，可比固定顶罐减少油品损失 80% 左右；目前该技术在我国石化行业的原油和汽油贮存上已得到普及。

（3）蒸气回收系统（vapor recovery unit，VRU）：为回收积累在原油、汽油贮罐中的有机蒸气，可将蒸气在低压条件下从贮罐中抽出，经管路输入到一个分离器（如吸入洗涤器）中以收集凝析出来的液体。在这个分离器中，蒸气流经一个为 VRU 系统提供低压吸入的压缩机，为防止当排出贮液或贮液液面下降时在贮

罐顶部产生真空，VRU 系统还配置一个控制导阀以关闭压缩机并允许蒸气回流到贮罐中；收集的凝析液通常反向循环回到贮罐中，而烃蒸气则从 VRU 系统排入销售管线或作燃料使用。该系统可有效回收 95% 的有机蒸气。

（4）加油站油气回收：可将加油站在卸油、贮油和加油过程中产生的油气，通过密闭收集、贮存和送入油品输运罐内，再运送到贮油库集中回收并制成汽油，回收率可达 95%。包括了卸油油气回收系统、汽油密闭贮存、加油油气回收系统、在线监测系统和油气排放处理装置系统。《加油站大气污染物排放标准》（GB 20952—2007）要求该措施于 2012 年在我国各城市加油站全面安装。

第四节　燃烧法控制 VOCs 污染

用燃烧方法将有害气体、蒸气、液体或烟尘转化为无害物质的过程称为燃烧法净化，亦称焚烧法。燃烧法净化所发生的化学反应主要是燃烧氧化作用及高温下的热分解。因此这种方法只适用于净化那些可燃的或在高温情况下可以分解的有害物质。对化工、喷漆、绝缘材料等行业的生产装置中所排出的有机废气，广泛采用燃烧净化的手段。燃烧法还可以用来消除恶臭。有机气态污染物燃烧氧化的结果，生成了 CO_2 和 H_2O，因而使用这种方法不能回收到有用的物质，但由于燃烧时放出大量的热，使排气的温度很高，所以可以回收能量。

一、VOCs 燃烧转化原理及燃烧动力学

1. 燃烧反应

燃烧反应是放热的化学反应，可用普通的热化学反应方程式来表示，例如

$$C_8H_{17} + 12.25\ O_2 \longrightarrow 8\ CO_2 + 8.5\ H_2O + Q$$

$$C_6H_6 + 7.5\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 3H_2O + Q$$

$$H_2S + 1.5\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O + Q$$

式中：Q——反应时放出的热量，J。

每摩尔燃料燃烧时所放出的热量称为燃烧热，单位为 kJ/mol。部分有机物的燃烧热见表 10－8。热化学反应方程式是进行物料衡算、热量衡算及设计燃烧装置的依据。

表 10－8　部分有机物的燃烧热（101 325 Pa，298 K）

物质	$-\Delta H$/(kJ·mol^{-1})	物质	$-\Delta H$/(kJ·mol^{-1})
甲烷	890.31	正戊烷	3 536.1
乙烷	1 559.8	正己烷	4 163.1
丙烷	2 219.9	乙烯	1 411.0

续表

物质	$-\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	物质	$-\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$
乙炔	1 299.6	丙酮	1 790.4
环丙烷	2 091.5	甲酸	254.6
环丁烷	2 720.5	乙酸	874.5
环戊烷	3 290.9	丙酸	1 527.3
环己烷	3 919.9	丙烯酸	1 368
苯	3 267.5	正丁酸	2 183.5
萘	5 153.9	乙酸酐	1 806.2
甲醇	726.51	甲酸甲酯	979.5
乙醇	1 366.8	苯酚	3 053.5
正丙醇	2 019.8	苯甲醛	3 528
正丁醇	2 675.8	苯乙酮	4 148.9
二乙醚	2 751.1	苯甲酸	3 226.9
甲醛	570.78	邻苯二甲酸	3 223.5
己醛	1 166.4	邻苯二甲酯	3 958
丙醛	1 816		

2. 燃烧动力学

VOCs 燃烧反应速率，即单位时间浓度减少量，可以表示为：

$$-\frac{d\rho_{VOCs}}{dt} = r = k'\rho_{VOCs}^{n}\rho_{O_2}^{m} \tag{10-8}$$

多数情况下，氧气的浓度远远高于 VOCs 浓度，式(10-8)可表示为：

$$r = -\frac{d\rho_{VOCs}}{dt} = k\rho_{VOCs}^{n} \tag{10-9}$$

式中：r——燃烧速率；

k——燃烧动力学速率常数；

ρ_{VOCs}——VOCs 的浓度；

n——反应级数。

对多数化学反应，动力学速率常数 k 和温度 T 之间的关系由阿伦尼乌斯方程表示：

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

式中：A——频率分数，实验常数，与反应分子的碰撞频率有关；

E——活化能，实验常数，与分子的键能有关；

R——摩尔气体常数；

T——反应温度，K。

表 10－9 给出部分有机物的热氧化参数。

表 10－9　部分有机物的热氧化参数(基于一级反应)

VOCs	A/s^{-1}	$E/(kcal^{①} \cdot mol^{-1})$	k/s^{-1}		
			538℃	649℃	760℃
丙烯醛	3.30×10^{10}	35.9	6.992 58	102.37	841.47
丙烯腈	2.13×10^{12}	52.1	0.019 46	0.96	20.34
丙醇	1.75×10^{6}	21.4	2.995 28	14.83	52.07
氯丙烷	3.89×10^{7}	29.1	0.560 34	4.93	27.21
苯	7.43×10^{21}	95.9	0.000 11	0.14	38.59
1－丁烯	3.74×10^{14}	58.2	0.077 60	6.02	183.05
氯苯	1.34×10^{17}	76.6	0.000 31	0.09	8.41
环己胺	5.13×10^{12}	47.6	0.764 67	26.84	438.42
1,2－二氯乙烷	4.82×10^{11}	45.6	0.248 51	7.51	109.11
乙烷	5.65×10^{14}	63.6	0.004 11	0.48	19.93
乙醇	5.37×10^{11}	48.1	0.058 69	2.14	35.97
乙基丙烯酸酯	2.19×10^{12}	46.0	0.880 94	27.44	407.99
乙烯	1.37×10^{12}	50.8	0.028 04	1.25	24.64
甲酸甲酯	4.39×10^{11}	44.7	0.395 62	11.18	154.04
乙硫醇	5.20×10^{5}	14.7	58.863 53	170.64	404.29
正己烷	6.02×10^{8}	34.2	0.366 28	4.72	35.13
甲烷	1.68×10^{11}	52.1	0.001 53	0.08	1.60
氯甲烷	7.43×10^{8}	40.9	0.007 08	0.15	1.66
丙酮	1.45×10^{14}	58.4	0.026 58	2.09	64.38
天然气	1.65×10^{12}	49.3	0.085 65	3.41	61.61
丙烷	5.25×10^{19}	85.2	0.000 58	0.34	49.99
丙烯	4.63×10^{8}	34.2	0.281 71	3.63	27.02
甲苯	2.28×10^{13}	56.5	0.013 58	0.93	25.54
三乙胺	8.10×10^{11}	43.2	1.851 39	46.78	590.11
乙酸乙酯	2.54×10^{9}	35.9	0.538 22	7.88	64.77
氯乙烯	3.57×10^{14}	63.3	0.003 13	0.36	14.58

① 1 kcal = 4.2kJ。

[例 10 - 5] 试计算燃烧温度分别为 538℃、649℃和 760℃时，去除废气中 99.9% 的苯所需的时间。

解：假设燃烧反应为一级，即 $n=1$，一级反应，对式(10 - 9)积分，得：

$$\frac{\rho}{\rho_0}=\exp[-k(t-t_0)] \tag{10-10}$$

当 $T=538$℃时，由表 10 - 9 得 $k=0.00\ 011\ s^{-1}$，代入式(10 - 10)，得：

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{\rho_0}{\rho}=\frac{1}{0.000\ 11}\ln\frac{1}{0.001}\ s=62\ 798\ s=17.4\ h$$

同理可求得 $T=649$℃、760℃时所需的燃烧时间分别为 49.3 s、0.2 s。

该例表明，当燃烧温度低于 538℃时，所需燃烧时间太长，实际上是不可行的；随着燃烧温度的提高，完全燃烧所需的停留时间迅速减少，当燃烧温度达到 760℃时，所需燃烧时间从 17.4 h 减小为 0.2 s，燃烧方法变得可行。从表 10 - 9 可知，苯的 k 值很低，说明苯是最难燃烧的物质之一；同时，也看到它有最高的 E 值，进而说明随着 T 的增加，k 以最快的速率增加。例 10 - 5 也说明，对一级动力学反应而言，燃烧时间与起始 VOCs 浓度无关，对非一级反应($n\neq1$)而言，去除给定百分比的污染物质所需时间与 VOCs 起始浓度相关，可通过实验来测定 k 值。

3. 燃烧与爆炸

当混合气体中含有的氧和可燃组分在一定的浓度范围内，某一点被燃着时产生的热量，可以继续引燃周围的混合气体，此浓度范围就是燃烧极限浓度范围。当燃烧在一有限空间内迅速蔓延，则形成爆炸。因此，对于混合气体的组成浓度而言，可燃的混合气体就是爆炸性混合气体，燃烧极限浓度范围，也就是爆炸极限浓度范围。

对于空气而言，氧的体积分数为 21%，因此只要确定空气中可燃组分的含量即可，该极限范围有上限和下限两个值。空气中可燃组分含量低于下限时，燃烧产生的热量不足以引燃周围混合气体，因而，不能继续燃烧，也不会引起爆炸；空气中可燃组分的含量高于爆炸上限时，由于氧气不足也不能引起爆炸。

多种可燃物与空气混合时，其爆炸极限范围近似由下式求得：

$$C_m=\frac{1}{\frac{a}{C_1}+\frac{b}{C_2}+\cdots+\frac{m}{C_i}} \tag{10-11}$$

式中：C_m——混合气体的爆炸极限；

C_i——i 组分的爆炸极限；

a、b、m——各组分的含量，%。

表 10 - 10 给出了部分有机蒸气的爆炸极限含量范围。

表 10－10　部分有机蒸气的爆炸极限含量范围(101 325 Pa,293 K)

有机蒸气	爆炸极限含量范围				有机蒸气	爆炸极限含量范围			
	体积分数/%		质量浓度/($g \cdot m^{-3}$)			体积分数/%		质量浓度/($g \cdot m^{-3}$)	
	下限	上限	下限	上限		下限	上限	下限	上限
醋酸异戊酯	2.2	10	119	541	乙醚	1.85	40	57	1 232
丙酮	2	13	48.3	314	甲乙酮	1.8	11.5	54	345
汽油	1.2	7			环己酮	3.2	9	131	368
苯	1.4	9.5	45.5	308	甲醛	7	73	87.5	913
正丁醇	3.7	10.2	114	314	乙醛	4	57	73.3	1 045
二氯乙烷	6.2	15.9	256	656	氯乙烯	4	22	104	573
二氯乙烯	9.7	12.8	392	517	丙烯腈	3	17	66.2	375
二甲苯	1.1	6.4	48.6	283	环氧乙烷	3.6	78	66	1 430
醋酸甲酯	3.1	15.6	97.1	481	环氧丙烷	2.5	38.5	60.4	931
甲醇	5.5	37	73.4	493	吡啶	1.8	12.4	59.2	408
二硫化碳	1	50	31.6	1 580	氰化氢	6	40	67.5	450
甲苯	1.3	7	49.8	268	乙醇	3.3	19	63.2	364
醋酸己酯	2.2	11.4	80.6	418					

二、燃烧工艺

目前在实际中使用的燃烧净化方法有直接燃烧、热力燃烧和催化燃烧。

1. 直接燃烧

直接燃烧亦称为直接火焰燃烧,它是把废气中可燃有害组分当作燃料直接燃烧,因此该方法只适用于净化含可燃有害组分浓度较高的废气,或者用于净化有害组分燃烧时热值较高的废气,因为只有燃烧时放出的热量能够补偿散向环境中的热量时,才能保持燃烧区的温度,维持燃烧的持续。多种可燃气体或多种溶剂蒸气混合存在于废气中时,只要浓度值适宜,也可以直接燃烧。如果可燃组分的浓度高于燃烧上限,可以混入空气后燃烧;如果可燃组分的浓度低于燃烧下限,则可以加入一定数量的辅助燃料,如天然气等,维持燃烧。

直接燃烧设备包括一般的燃烧炉、窑,或通过某种装置将废气导入锅炉作为

燃料气进行燃烧。直接燃烧的温度一般需在 1 100℃左右，燃烧的最终产物为 CO_2、H_2O 和 N_2。直接燃烧法不适于处理低浓度废气。

在石油炼制厂及石油化工厂，火炬常常作为产气装置及反应尾气装置在开、停工及事故处理时的安全措施，但由于物料平衡、生产管理和回收设备不完善等原因，有时也将加工油气和燃料气体排放至火炬进行燃烧。火炬燃烧不仅产生了大量有害气体、烟尘及热辐射而危害环境，而且造成有用燃料气的大量损失，因此应尽量减少和预防火炬燃烧，具体方法包括：设置低压石油气回收设施，对系统及装置放空的低压气尽量加以回收利用；在工程设计上以及实际生产中搞好液化石油气和高压石油气管网的产需平衡；提高装置及系统的平稳操作水平和健全管理制度；采用燃烧效率高、能耗低的火炬燃烧器（火炬头）。

2. 热力燃烧

热力燃烧用于可燃有机物质含量较低的废气的净化处理，工艺流程如图 10－6所示。这类废气中可燃有机组分的含量往往很低，本身不能维持燃烧。因此在热力燃烧中，被净化的废气不是作为燃烧所用的燃料，而是在含氧量足够时作为助燃气体，不含氧时则作为燃烧的对象。在进行热力燃烧时一般是须燃烧其他燃料（如煤气、天然气、油等），把废气温度提高到热力燃烧所需的温度，使其中的气态污染物进行氧化，分解成为 CO_2、H_2O、N_2 等。热力燃烧所需温度较直接燃烧低，在 540～820℃即可进行。

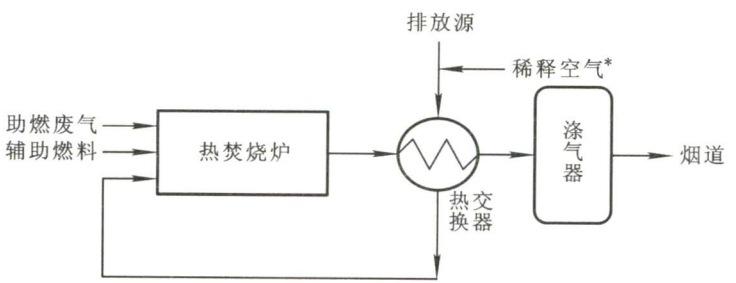


图 10－6　热力燃烧工艺示意图

* 表示视情况加入。

对于热力燃烧过程，为使废气温度提高到有害组分分解温度，需用辅助燃料燃烧来供热。但辅助燃料不能直接与全部要净化处理的废气混合，那样会使混合气中可燃物的浓度低于燃烧下限，以致不能维持燃烧。如果废气以空气为主，即含有足够的氧，就可以用部分废气使辅助燃料燃烧，使燃气温度达到 1 370℃左右，用高温燃气与其余废气混合达到热力燃烧的温度。这部分用来助燃辅助燃料的废气叫助燃废气，其余部分废气叫旁通废气。若废气以惰性气体为主，即废气缺氧，不能起助燃作用，则需要用空气助燃，全部废气均作为旁通废气。热

力燃烧的过程可分为三个步骤:辅助燃料燃烧——提供热量;废气与高温燃气混合——达到反应温度;在反应温度下,保持废气有足够的停留时间,使废气中可燃的有害组分氧化分解——达到净化排气的目的。

在热力燃烧中,废气中有害的可燃组分经氧化生成 CO_2 和 H_2O,但不同组分燃烧氧化的条件不完全相同。对大部分物质来说,温度在 740 ~ 820℃,0.1 ~ 0.3 s停留时间内即可反应完全;大多数碳氢化合物在 590 ~ 820℃ 即可完全氧化,而 CO 和浓的炭烟粒子则需较高的温度和较长的停留时间。因此,温度和停留时间是影响热力燃烧的重要因素。此外高温燃气与废气的混合也是一个关键问题,在一定的停留时间内如果不能混合完全,就会导致有些废气没有升温到反应温度就已逸出反应区外,因而不能得到理想的净化效果。

由上可知,在供氧充分的情况下,反应温度、停留时间、湍流混合构成了热力燃烧的必要条件。不同的气态污染物,在燃烧炉中完全燃烧所需的反应温度和停留时间不完全相同,某些含有机物的废气在燃烧净化时所需的反应温度和停留时间列于表 10 - 11 中。

表 10 - 11　废气燃烧净化所需的温度、停留时间条件

废气净化范围	燃烧炉停留时间/s	反应温度/℃
碳氢化合物 (HC 销毁 90% 以上)	0.3 ~ 0.5	680 ~ 820①
碳氢化合物 + CO (CH + CO 销毁 90% 以上)	0.3 ~ 0.5	680 ~ 820
臭味气体		
(销毁 50% ~ 90%)	0.3 ~ 0.5	540 ~ 650
(销毁 90% ~ 99%)	0.3 ~ 0.5	590 ~ 700
(销毁 99% 以上)	0.3 ~ 0.5	650 ~ 820
烟和缕烟		
白烟(雾滴缕烟消除)	0.3 ~ 0.5	430 ~ 540②
CH + CO 销毁 90% 以上	0.3 ~ 0.5	680 ~ 820
黑烟(可燃粒)	0.7 ~ 1.0	760 ~ 1 100

① 如甲烷、溶纤剂[$C_2H_5O(CH_3)_2OH$]及置换的甲苯等存在,则需 760 ~ 820℃。

② 缕烟消除一般是不实用的,因为往往因为氧化不完全又产生臭味。

热力燃烧可以在专用的燃烧装置中进行,也可以在普通的燃烧炉中进行。进行热力燃烧的专用装置称为热力燃烧炉,其结构应满足热力燃烧时的条件要求,即应保证获得760℃以上的温度和0.5s左右的接触时间,这样才能保证对大

多数碳氢化合物及有机蒸气的燃烧净化。热力燃烧炉的主体结构包括两部分：燃烧器，其作用为使辅助燃料燃烧生成高温燃气；燃烧室，其作用为使高温燃气与旁通废气湍流混合达到反应温度，并使废气在其中的停留时间达到要求。按所使用的燃烧器的不同，热力燃烧炉分为配焰燃烧系统与离焰燃烧系统两大类。

配焰燃烧系统的热力燃烧炉使用配焰燃烧器。配焰炉中的火焰间距一般为30 cm，燃烧室的直径为60～300 cm。配焰燃烧器是将燃烧的火焰配布成许多小火焰，布点成线。废气被分成许多小股，分别围绕着许多小火焰流过去，使废气与火焰充分接触，这样可以使废气与高温燃气在短距离内迅速达到完全的湍流混合，配焰方式的最大缺点是容易造成熄火。配焰燃烧器主要有火焰成线燃烧器、多烧嘴燃烧器、格栅燃烧器等多种类型。

离焰燃烧器系统的热力燃烧炉使用离焰燃烧器。在离焰炉中，辅助燃料在燃烧器中燃烧成火焰产生高温燃气，然后再在炉内与废气混合达到反应温度。燃烧与混合两个过程是分开进行的。虽然在大型离焰炉中可以设置4个以上的燃烧器，但对大部分废气而言，它们并不与火焰“接触”，仍是依靠高温燃气与废气的混合，这是离焰燃烧炉不易熄火的主要原因。离焰炉的长径比一般为2～6，为促进废气与高温燃气的混合，一般应在炉内设置挡板。离焰炉的优点是可用废气助燃，也可用外来空气助燃，因此对于含氧量低于16%的废气也适用；对燃料种类的适应性强，可用气体燃料，也可用油作燃料；可以根据需要调节火焰的大小。

普通锅炉、生活用锅炉以及一般加热炉，由于炉内条件可以满足热力燃烧的要求，因此可以用作热力燃烧炉，这样做不仅可以节省设备投资，而且可以节省辅助燃料。但在使用普通锅炉等进行热力燃烧时应注意：① 废气中所要净化的组分应当几乎全部是可燃的，不燃组分如无机烟尘等在传热面上的沉积将会导致锅炉效率的降低；② 所要净化的废气流量不能太大，过量低温废气的引入会降低热效率并增加动力消耗；③ 废气中的含氧量应与锅炉燃烧的需氧量相适应，以保证充分燃烧，否则燃烧不完全所形成的焦油等将污染炉内传热面。

3. 催化燃烧

催化燃烧实际上是完全的催化氧化，即在催化剂作用下，使废气中的有害可燃组分完全氧化为CO_2和H_2O。由于绝大部分有机物均具有可燃烧性，因此催化燃烧法已成为净化含碳氢化合物废气的有效手段之一。又由于很大一部分有机化合物具有不同程度的臭味，因此催化燃烧法也是消除恶臭气体的有效手段。

催化燃烧法已成功应用于金属印刷、绝缘材料、漆包线、炼焦、油漆、化工等多种行业中净化有机废气。特别是在漆包线、绝缘材料、印刷等生产过程中排出的烘干废气，因废气温度和有机物浓度较高，对燃烧反应及热量回收有利，具有较好的经济效益，因此应用广泛。过程的能耗大小以及热量回收的程度将决定催化燃烧法的可应用性。

与其他种类的燃烧法相比，催化燃烧法具有如下特点：催化燃烧为无火焰燃烧，安全性好；要求的燃烧温度低（大部分烃类和 CO 在 300～450℃之间即可完成反应），故辅助燃料消耗少；对可燃组分浓度和热值限制较小；为使催化剂延长使用寿命，不允许废气中含有尘粒和雾滴。

用于催化燃烧的催化剂多为贵金属 Pt、Pd 催化剂，这些催化剂活性好，寿命长，使用稳定。目前稀土催化剂的研究已取得一定成效。国内已研制使用的催化剂有：以 Al_2O_3 为载体的催化剂，此载体可做成蜂窝状或粒状等，然后将活性组分负载其上，现已使用的有蜂窝陶瓷钯催化剂、蜂窝陶瓷铂催化剂、蜂窝陶瓷非贵金属催化剂、$\gamma-Al_2O_3$ 粒状铂催化剂、$\gamma-Al_2O_3$ 稀土催化剂等；以金属作为载体的催化剂，可用镍铬合金、镍铝合金、不锈钢等金属作为载体，已经应用的有镍铬丝蓬体球钯催化剂、铂钯/镍 60 铬 15 带状催化剂、不锈钢丝网钯催化剂以及金属蜂窝体的催化剂等。

用于催化燃烧的各种催化剂及其性能见表 10－12。

表 10－12　用于催化燃烧的各种催化剂及其性能

催化剂品种	活性组分 质量分数/%	2000 m^3/h 下 90% 转化温度/℃	最高使用温度/℃
$Pt-Al_2O_3$	0.1～0.5	250～300	650
$Pd-Al_2O_3$	0.1～0.5	250～300	650
Pd－Ni、Cr 丝或网	0.1～0.5	250～300	650
Pd－蜂窝陶瓷	0.1～0.5	250～300	650
$Mn、Cu-Al_2O_3$	5～10	350～400	650
$Mn、Cu、Cr-Al_2O_3$	5～10	350～400	650
$Mn-Cu、Co-Al_2O_3$	5～10	350～400	650
$Mn、Fe-Al_2O_3$	5～10	350～400	650
稀土催化剂	5～10	350～400	700
锰矿石颗粒	25～35	300～350	500

催化燃烧法的工艺流程见图 10－7。针对不同的废气，可以采用的催化燃烧工艺有分建式与组合式两种。在分建式流程中，预热器、换热器、反应器均作为独立设备分别设立，其间用相应的管路连接，一般应用于处理气量较大的场合；组合式流程将预热、换热及反应等部分组合安装在同一设备中，即所谓催化燃烧炉，流程紧凑，占地小，一般用于处理气量较小的场合。不论采用何种工艺形式，其流程的组成具有如下共同的特点：

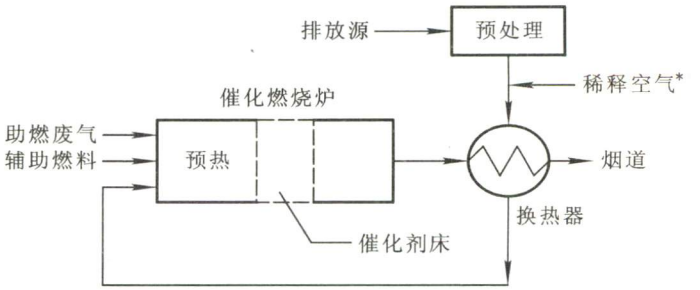


图 10－7　催化燃烧法的工艺流程图

* 表示视情况加入。

（1）进入催化燃烧装置的气体首先要经过预处理，除去粉尘、液滴及有害组分，避免催化床层的堵塞和催化剂的中毒。

（2）进入催化床层的气体温度必须要达到所用催化剂的起燃温度，催化反应才能进行，因此对于低于起燃温度的进气，必须进行预热使其达到起燃温度。特别是开车时，对冷进气必须进行预热，操作稳定后，即可利用燃烧尾气的热量预热进口气体。因此催化燃烧法最适于连续排气的净化。若废气为间歇排放，每次开车均须对进口冷气体进行预热，预热器的频繁启动，使能耗大大增加。气体的预热方式可以采用电加热也可以采用烟道气加热，目前应用较多的为电加热。

（3）催化燃烧反应放出大量的反应热，因此燃烧尾气温度较高，对这部分热量必须回收。

4. 燃烧工艺性能

燃烧工艺性能见表 10－13。从表 10－13 可知，燃烧法适合于处理浓度较高的 VOCs 废气，一般情况下去除率均在 95% 以上。直接燃烧法虽然运行费用较低，但由于燃烧温度高，容易在燃烧过程中发生爆炸，并且浪费热能，产生二次污染，因此目前较少采用；热力燃烧法通过热交换器回收了热能，降低了燃烧温度，但当 VOCs 浓度较低时，需加入辅助燃料，以维持正常的燃烧温度，从而增大了运行费用；催化燃烧法由于采用热交换、预热器、催化剂等措施使燃烧温度显著降低，从而降低了燃烧费用，但由于催化剂容易中毒，因此对进气成分要求极为严格，不得含有重金属、尘粒等易引起催化剂中毒的物质，同时催化剂成本高，使得该方法处理费用较高。

表 10－13　燃烧法处理 VOCs 的运行性能

燃烧工艺	直接燃烧法	热力燃烧法	催化燃烧法
浓度范围/($mg \cdot m_N^{-3}$)	>5000	>5000	>5000
处理效率/%	>95	>95	>95
最终产物	CO_2、H_2O、N_2	CO_2、H_2O、N_2	CO_2、H_2O

续表

燃烧工艺	直接燃烧法	热力燃烧法	催化燃烧法
投资	较低	低	高
运行费用	低	高	较低
燃烧温度/℃	1 100	700～870	300～450
其他	易爆炸、热能浪费且易产生二次污染	回收热能	VOCs 中如含重金属、尘粒等物质,则会引起催化剂中毒,预处理要求较严格

在燃烧和焚化过程中,不完全燃烧是一个长期的难题。燃烧过程形成的许多中间产物本身是有害的,例如,乙醛、二噁英、呋喃等。废气中 VOCs 的不完全燃烧能产生比初始气体更有害的污染物。

第五节　吸收(洗涤)法控制 VOCs 污染

溶剂吸收法采用低挥发或不挥发性溶剂对 VOCs 进行吸收,再利用 VOCs 分子和吸收剂物理性质的差异进行分离。吸收效果主要取决于吸收剂的吸收性能和吸收设备的结构特征。

一、吸收工艺及吸收剂

1. 吸收工艺

吸收(洗涤)法控制 VOCs 污染的典型工艺如图 10－8 所示。

含 VOCs 的气体由底部进入吸收塔,在上升的过程中与来自塔顶的吸收剂逆流接触而被吸收,被净化后的气体由塔顶排出。吸收了 VOCs 的吸收剂通过热交换器后,进入汽提塔顶部,在温度高于吸收温度或/和压力低于吸收压力时得以解吸,吸收剂再经过溶剂冷凝器冷凝后进入吸收塔循环使用。解吸出的 VOCs 气体经过冷凝器、气液分离器后以纯 VOCs 气体的形式离开汽提塔,被进一步回收利用。该工艺适用于 VOCs 浓度较高、温度较低和压力较高的场合。

2. 吸收剂

吸收剂必须对被去除的 VOCs 有较大的溶解性,同时,如果需回收有用的 VOCs 组分,则回收组分不得和其他组分互溶;吸收剂的蒸气压必须足够低,如果净化过的气体被排放到大气环境,吸收剂的排放量必须降到最低;洗涤塔在较高的温度或较低的压力下,被吸收的 VOCs 必须容易从吸收剂中分离出来,并且吸收剂的蒸气压必须低于不污染被回收的 VOCs 所需的蒸气压;吸收剂在吸收

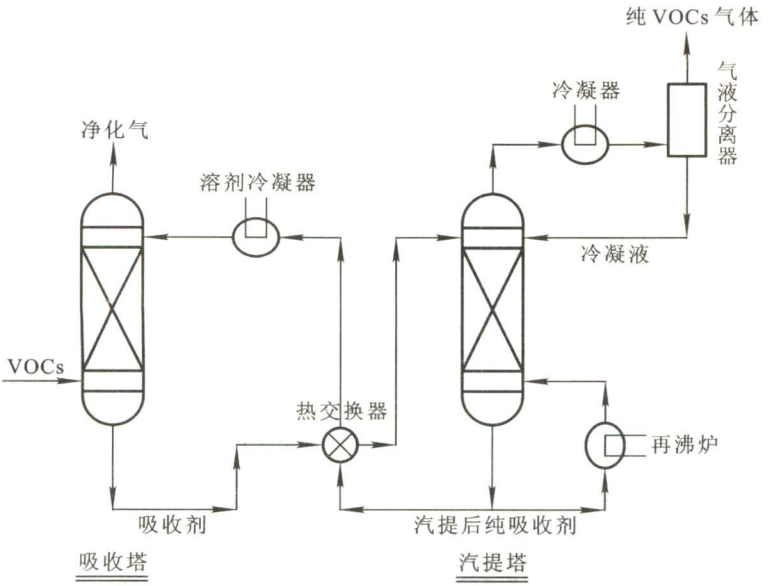


图 10－8　VOCs 吸收工艺

塔和汽提塔的运行条件下必须具有较好的化学稳定性及无毒无害;吸收剂摩尔质量要尽可能低(同时需考虑低吸收剂蒸气压的要求),以使它的吸收能力最大化。

二、吸收设备

用于 VOCs 净化的吸收装置,多数为气液相反应器,一般要求气液有效接触面积大,气液湍流程度高,设备的压力损失小,易于操作和维修。目前工业上常用的气液吸收设备有喷洒塔、填料塔、板式塔、鼓泡塔等。其中喷洒塔、填料塔中,气相是连续相,而液相是分散相,其特点是相界面积大,所需液气比亦较大。在板式塔、鼓泡塔中,液相是连续相而气相为分散相。VOCs 吸收净化过程,通常污染物浓度相对较低、气体量大,因而选用气相为连续相、湍流程度较高、相界面大的如填料塔、湍球塔型较为合适。填料塔的气液接触时间、液气比均可在较大范围内调节,且结构简单,因而在 VOCs 吸收净化中应用较广。下面简要讨论填料塔的设计指标。

1. 液气比

液气比既是重要的操作参数,也是重要的设计参数。它影响操作条件下的气液平衡(即操作线的斜率),也影响吸收过程的经济性。下面结合含甲苯尾气的净化说明确定液气比的方法。

欲用吸收法净化尾气中的甲苯,已知甲苯的初始含量为 5×10^{-3},尾气流量为 1 000 m_N^3/min,假设尾气的状态为 20℃ 和 101 325 Pa。要求去除 99% 的甲苯。

由表 10－5 可知,甲苯在水中的溶解度是相当低的,我们可以选择水作吸收剂。对于逆流吸收塔,塔底的气相组成为甲苯 5×10^{-3};根据净化要求,塔顶的气体中甲苯的含量不能高于 5×10^{-5}。对于液相,假设进入塔顶的吸收剂为清水,甲苯含量为0;在塔底,假设气液相达到平衡,根据式(10－1)～式(10－3)可以算出液相中甲苯的最大浓度及吸收剂的最小用量,吸收剂的实际用量一般取最小用量的 1.1～1.5 倍。考虑到应使填料获得较充分的湿润及平衡数据,可能与实际有出入,往往宁可选得稍大些。

2. 塔径

填料塔直径决定于气体的体积流量与空塔速度,前者由生产条件决定,后者则在设计时选定。在气体处理量一定的条件下,气速大则塔径小,又由于传质系数提高,可使填料层的总体积减小,因而设备费可降低;但气速大则阻力大,使操作费提高。气速又不能过于靠近液泛点,否则生产条件稍有波动,操作就不稳定。因此,在设计时应充分考虑填料层的压力降、液泛速度、载液气速及其他一些水力性能。正常运行时,气体流速一般控制在液泛速度的 75% 以内。液泛速度可由半经验方程计算或用关联图(如图 10－9 所示)估算。

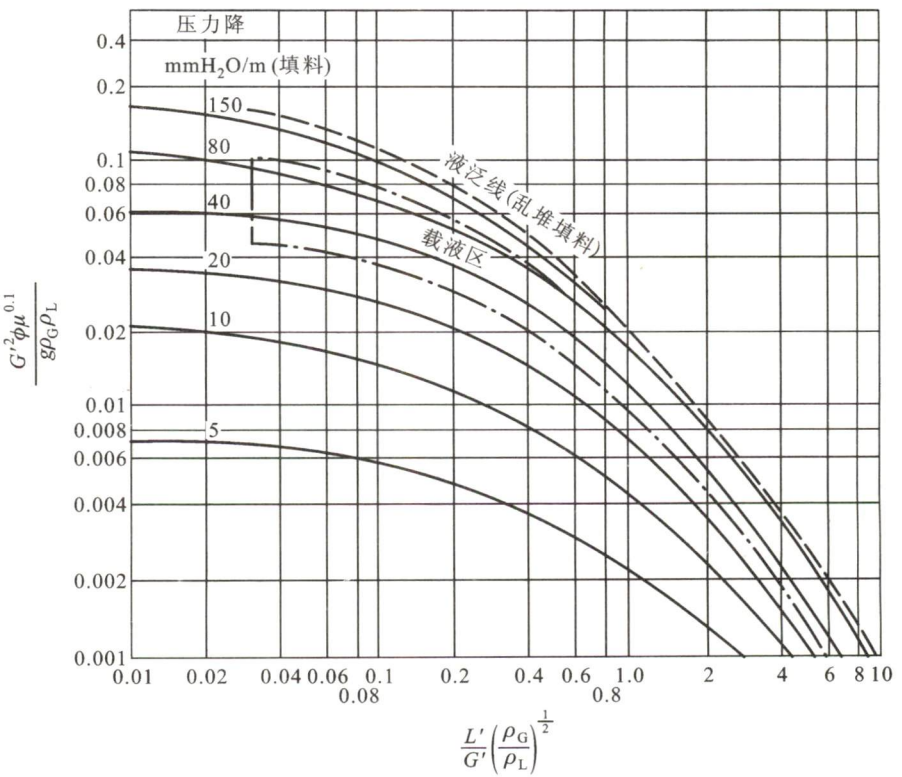


图 10－9　填料塔液泛、压力降通用关联图

图中：

横坐标：$\frac{L'}{G'}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{\frac{1}{2}}$

纵坐标：$\frac{G'^2\phi\mu^{0.1}}{g\rho_G\rho_L}$

式中：G'、L'——气体与液体的质量速度，kg/(m^2 · s)；

ρ_G、ρ_L——气体与液体的密度，kg/m^3；

ϕ——填料因子，m^{-1}；

μ——液体黏度，mPa · s；

g——重力加速度，m/s^2。

也可以根据生产条件，选定可容许的压力降，由此压力降反算出可采用的气速。

3. 填料层高度

填料层高度由传质单元数和传质单元高度推算（见第七章）。根据经验，对工业用吸收塔，传质单元高度可取为 1.5 ~ 1.8 m。如果算出的高度太大则要分成若干段，每段高度一般不宜超过 6 m。填料尺寸也影响填料层高度的分段。对拉西环，每段填料层高度可为塔径的 3 倍，对鲍尔环及鞍形填料为 5 ~ 6 倍。

第六节　冷凝法控制 VOCs 污染

冷凝法利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸气压的这一性质，采用降低温度、提高系统的压力或者既降低温度又提高压力的方法，使处于蒸气状态的污染物（如 VOCs）冷凝并与废气分离。该法特别适用于处理废气体积分数在 10^{-2} 以上的有机蒸气。冷凝法在理论上可达到很高的净化程度，但是当体积分数低于 10^{-6} 时，须采取进一步的冷冻措施，使运行成本大大提高。所以冷凝法不适宜处理低浓度的有机气体，而常作为其他方法净化高浓度废气的前处理，以降低有机负荷，回收有机物。如焦化厂用冷凝法回收沥青烟以消除污染；炼油厂、油毡厂氧化沥青尾气亦先用冷凝法回收油，然后再送去燃烧净化。此外，高湿度废气也可用冷凝法使水蒸气冷凝，以减少气体量。典型的带制冷的冷凝系统工艺流程见图 10 - 10。

一、冷凝原理

物质在不同的温度和压力下，具有不同的饱和蒸气压。对应于废气中有害物质的饱和蒸气压下的温度，称为该混合气体的露点温度。也就是说，在一定压

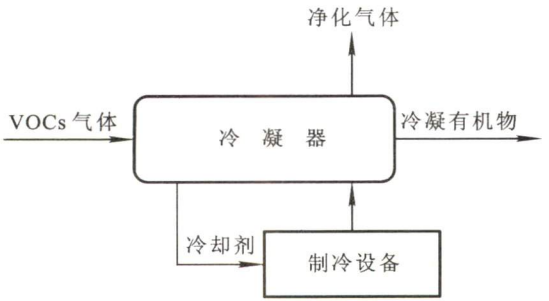


图 10－10　冷凝系统工艺流程图

力下，某气体物质开始冷凝出现第一个液滴时的温度，即为露点温度，简称为露点。因此，混合气体中有害物质的温度必须低于露点，才能冷凝下来。在衡压下加热液体，液体开始出现第一个气泡时的温度，简称泡点。冷凝温度一般在露点和泡点之间，冷凝温度越接近泡点，则净化程度越高。通常也可用压缩法使气态有害物质在临界温度和临界压力下变成液态，从而除去或回收有害物质，但由于费用较高，目前使用较少。

二、气态污染物的冷凝分离

1. 相平衡常数（*m*）

相平衡常数是指在一定温度和压力下，气液两相达到平衡时，任意组分 i 在气相中的摩尔分数 y_i 与在液相中的摩尔分数 x_i 之比，即：

$$m = y_i / x_i$$

当气液达到平衡态时：

$$\phi_i p y_i = f_{iG}^0 \gamma_{iG} y_i = f_{iL}^0 \gamma_{iL} x_i$$

则有：

$$m = \frac{f_{iL}^0 \gamma_{iL}}{f_{iG}^0 \gamma_{iG}} \quad 或 \quad m = \frac{f_{iL}^0 \gamma_{iL}}{p \phi_i} \tag{10-12}$$

式中：f_{iL}^0、f_{iG}^0——纯组分 i 在液相中的逸度和在指定温度和压力下的气相逸度；

γ_{iL}、γ_{iG}——纯组分 i 在液相和气相的活度因子；

ϕ_i——纯组分 i 的逸度系数；

m——平衡物系的温度、压力及组成的函数，由实验测定。

就 VOCs 控制而言，可作如下简化计算：

常压下，如由轻质烃组成的混合物系，因组分的物理化学性质比较接近，可视为完全理想系统。

此时 $\phi_i = 1$，$f_{iL}^0 = p_i^0$　$\gamma_{iL} = 1$，所以：

$$m = \frac{p_i^0}{p} \tag{10-13}$$

完全理想系统的相平衡常数仅与温度、压力有关，而与溶液的组成无关。通过指定温度下的饱和蒸气压 p_i^* 和总压 p 即可算出平衡常数 K_i。

常压下，物系中组分的分子结构差异较大，如水和烷烃、醇、醛、酮、酸等组成的物系，此时气相可视为理想气体混合物，$\phi_i = 1$，$f_{iL}^0 = p_i^0$，而液体则为非理想溶液，$\gamma_{iL} \neq 1$，所以有：$m = \frac{p_i^0 \gamma_{iL}}{p}$。

该类物系的 m 值不仅与温度、压力有关，还与溶液组成有关（γ_i 与物系的组成有关）。当 $\gamma_{iL} > 1$，溶液产生正偏差；$\gamma_{iL} < 1$，溶液产生负偏差。这类物系的相平衡常数 K_i 比完全理想系统的情况复杂。

中压下，气相为真实气体，当物系分子结构相近时，液相可视为理想溶液，气相可视为真实气体的理想混合物。此时，$\phi_i = 1$，γ_{iL}、γ_{iG} 取为 1，所以有 $m = \frac{f_{iL}^0}{f_{iG}^0}$。

2. 露点和泡点温度的计算

（1）露点温度的计算：设气体混合物中含有多种组分。其组成为 $y_1, y_2, \cdots, y_i, \cdots, y_n$，则有 $\sum_{i=1}^{n} y_i = 1$。

假设系统压力为 p 时的露点温度为 t，查表得各组分的平衡常数 $K_1, K_2, \cdots, K_i, \cdots, K_n$，与此气体混合物相平衡的液滴组成 x_i 为：

$$x_1 = y_1/K_1, x_2 = y_2/K_2, \cdots, x_i = y_i/K_i, \cdots, x_n = y_n/K_n \tag{10-14}$$

且液滴中各组分之和应等于 1，即 $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$，如 $\sum_{i=1}^{n} x_i \neq 1$，则重新假设露点温度为 t，并进行计算，直至 $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$，此时所对应的温度即为露点。

（2）泡点温度的计算：假设系统压力为 p 时的泡点温度为 t，查表得各组分的平衡常数 $K_1, K_2, \cdots, K_i, \cdots, K_n$，与此液体混合物相平衡的气相组成 y_i 为：

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = k_1 x_1 + k_2 x_2 + \cdots + k_i x_i + \cdots + k_n x_n = 1 \tag{10-15}$$

与露点温度的计算过程相同，以 $\sum_{i=1}^{n} y_i$ 是否等于 1 来判断假设温度是否正确。

三、VOCs 的冷凝

在压力为 p，温度为 t 时，VOCs 在图 10-10 所示的系统中进行部分冷凝，已知进料中 i 组分的摩尔分数为 z_i，计算液化率 f 以及冷凝后冷凝液的组成 x_i 和未凝气体的组成 y_i。

液化率 f 指冷凝后冷凝液的量占进料 VOCs 量的摩尔分数，则有：

$$f = \frac{B}{F} \tag{10-16}$$

冷凝器中物料衡算（图 10-11）方程：

$$F = B + D \tag{10-17}$$

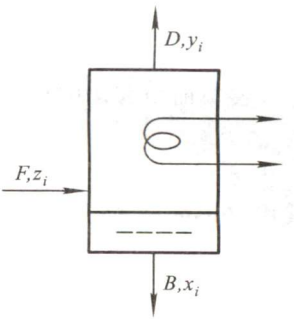


图 10-11　物料衡算

式中：B——冷凝液排出的摩尔流量，kmol/h；

F——进料 VOCs 的摩尔流量，kmol/h；

D——未凝气中 VOCs 排出流量，kmol/h。

将式（10-16）代入式（10-17）得：

$$F = (1-f)F + fF \tag{10-18}$$

对 i 组分作物料平衡：

$$F \cdot z_i = (1-f)F \cdot y_i + f \cdot F \cdot x_i$$

整理得：

$$z_i = (1-f) \cdot y_i + f \cdot x_i \tag{10-19}$$

根据气液平衡关系：$y_i = m_i \cdot x_i$，并将该式代入式（10-19）得：

$$x_i = \frac{z_i}{[(1-f)m_i + f]} = \frac{z_i}{m_i + (1-m_i)f} \tag{10-20}$$

$$y_i = \frac{z_i}{(1-f) + \dfrac{f}{m_i}} = \frac{z_i \cdot m_i}{m_i(1-f) + f} \tag{10-21}$$

根据式（10-20）、式（10-21）和 $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$、$\sum_{i=1}^{n} y_i = 1$，可求得 f、x_i、y_i。

从式（10-20）、式（10-21）可以看出：式中只有 z_i 为已知数，要求 x_i、y_i、f，还要知道 m_i，式（10-20）、式（10-21）的求解可分为以下两种情况：

（1）指定工艺条件（温度 t、压力 p），求 f 及 x_i、y_i。根据已知 p、t，计算出相应条件下的 m_i，再假设一个 f，利用式（10-20）求出 x_i，如 $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$，那么假设 f 有效。否则，需重新试差计算，或用式（10-21）求 y_i，并用 $\sum_{i=1}^{n} y_i$ 是否等于 1 进行检验。

（2）指定 f，求操作条件及相应条件下的组成。由泡点和露点的定义可知，$f=1$ 时的温度为泡点温度，$f=0$ 时的温度为露点温度。冷凝温度处于泡点温度和露点温度之间。计算时，先求出泡点温度和露点温度，再假设冷凝温度为 t，并求出 m_i，将 m_i 代入式（10-20），求出 x_i，以 $\sum_{i=1}^{n} x_i$ 是否等于 1 检验假设温度正确

与否，或将 m_i 代入式(10－21)求出 y_i，以 $\sum_{i=1}^{n} y_i$ 是否等于 1 来检验。

冷凝时所移出的热量 q_c 可由热量衡算得到：

$$q_c = F\sum_{i=1}^{n} H_i z_i - D\sum_{i=1}^{n} H_i y_i - B\sum_{i=1}^{n} h_i x_i \qquad (10-22)$$

式中：H_i——组分 i 的气相焓；

h_i——组分 i 的液相焓。

有了 q_c，就可利用热交换方程求得冷凝器的换热面积，利用热平衡方程求得所需冷却或冷冻介质的流量。

四、冷凝类型和设备

两种最通用的冷凝方法是表面冷凝和接触冷凝。表面冷凝的常用设备是壳管式热交换器。典型情况下，冷凝剂通过管子流动，而蒸气在管子外壳冷凝，被冷凝的蒸气在冷却管上形成液层后被排到收集槽进行贮存或处理。在表面冷凝器中，冷凝剂既不与蒸气接触，也不与冷凝物接触。与表面冷凝相反，在接触冷凝中，则是通过直接向气体中喷射冷却液的方法使 VOCs 气体进行冷凝。

1. 接触冷凝

接触冷凝是指在接触冷凝器中，被冷凝气体与冷却介质(通常采用冷水)直接接触而使气体中的 VOCs 组分得以冷凝，冷凝液与冷却介质以废液的形式排出冷凝器。接触冷凝有利于强化传热，但冷凝液须进一步处理。常用的接触冷凝设备有喷射器、喷淋塔、填料塔和筛板塔。

接触冷凝器所需移出的热量 q_c 见式(10－22)。冷却介质(以水为例)用量为：

$$q_{m,w} = \frac{q\Delta H + q_m c_p (t_2 - t_1) + q_{m,g} c'_p (t_2 - t_1)}{c_w (t_2 - t_1)} \qquad (10-23)$$

式中：$q_{m,w}$、q_m、$q_{m,g}$——冷却水用量、气体有害物质冷凝量和废气量，kg/h；

c_p、c'_p、c_w——冷凝液、废气和水的比热容，kJ/(kg·℃)；

t_1、t_2——冷却水进出口温度，℃；

ΔH——气体有害物质的冷凝潜热，kJ/kg。

2. 表面冷凝

表面冷凝也称间接冷却，冷却壁把冷凝气与冷凝液分开，因而冷凝液组分较为单一，可以直接回收利用。常用的间接冷凝设备有列管冷凝器、翅管空冷冷凝器、淋洒式冷凝器以及螺旋板冷凝器等。

表面冷凝器的热计算和一般换热器相同，根据传热理论对换热器进行计算，传热方程为：

$$q = KA\Delta t_m \tag{10-24}$$

式中：q——总的交换热量，包括气态有害物质冷凝的潜热及废气冷却和冷凝液进一步冷却的显热，kJ/h；

K——传热系数，kJ/(m² · h · ℃)；

A——传热面积，m²；

Δt_m——对数平均温差，℃。

求得 q 后，可用式(10-24)求出传热面积 A，进而可选择和设计冷凝器的结构和尺寸。

3. 冷凝系统的设计计算

冷凝系统设计计算的复杂程度，依赖于排放流中组分的数量和各组分的性质。这里只介绍单组分 VOCs 气体的冷凝。对多组分 VOCs 气体的冷凝可参考有关文献。

(1) 冷凝系统设计变量：在去除率和出口浓度给定的情况下，冷凝系统设计中所需的关键设计变量是冷凝温度。冷凝器的去除率依赖于排放流中各组分的性质和浓度。例如，高沸点(即低挥发性)的 VOCs 比低沸点的 VOCs 更易冷凝。

为达到给定的去除率(或出口浓度)，所需要的温度取决于气液平衡条件下 VOCs 的蒸气压。对于给定的 VOCs，只要给定了去除率，冷凝所需要的温度就可以根据它的蒸气压－温度来确定。对于一些典型 VOCs，其蒸气压－温度关系可用柯克斯气压图表示(见图 10－12)。冷凝剂则可根据所需要的冷凝温度选择。

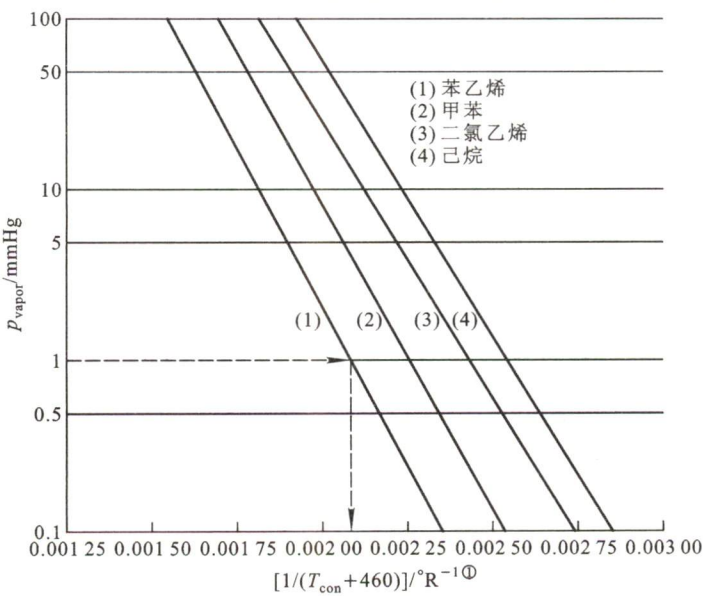


图 10－12　柯克斯气压图

① 1°R = (5/9)K。

(2) 冷凝系统设计变量的确定:介绍管壳式冷凝器的设计计算。该交换器在壳体内是热流体(VOCs 气体),而在管内是冷流体(冷凝剂)。假设 VOCs 气体由两种组分组成:一种是可冷凝成分(VOCs),另一种是不可冷凝成分(空气)。

冷凝温度估算:以下计算中,假设进入冷凝器的 VOCs 气流是由所关心的 VOCs 达到饱和的空气组成。

对于一给定的去除率,出口 VOCs 的分压可由式(10-25)计算:

$$p_{out} = 760 \times \varphi_{in,v} \times 10^{-6} \times \{(1 - 0.01\eta)/[1 - (\eta \times 10^{-8} \times \varphi_{in,v})]\} \tag{10-25}$$

式中:p_{out}——冷凝器压力恒定且处于大气压情况下出口气流中 VOCs 的分压,mmHg;

η——去除率,%;

$\varphi_{in,v}$——进口气流中 VOCs 的体积分数,10^{-6}。

在气液平衡条件下,VOCs 的分压等于它在平衡温度下的蒸气压。因此,通过确定达到气液相平衡的温度,便可得出冷凝温度 T_{con}。

根据所需冷凝温度,可选定冷凝剂的类型。

冷凝器的热负荷:冷凝器的热负荷的定义是:为达到某一脱除水平而必须从 VOCs 气体中取出的热量。通过 VOCs 的冷凝热、VOCs 及气体的显热变化计算冷凝器的热负荷。

被冷凝的 VOCs 的物质的量(Δn)计算如下(基于 1 min):

被冷凝的 VOCs 的物质的量 Δn = 入口气流中 VOCs 的物质的量 n_{in} - 出口气流中 VOCs 的物质的量 n_{out}:

$$n_{in} = (q_V/22.4) \times 1 \times \varphi_{in} \times 10^3$$

$$n_{out} = (q_V/22.4) \times 10^3 \times 1 \times [1 - (\varphi_{in,v} \times 10^{-6})][p_{vapor}/(p - p_{vapor})] \tag{10-26}$$

式中:q_V——VOCs 气体流量,m^3/min;

p——气体的压力,mmHg;

p_{vapor}——气流中 VOCs 蒸气压,$p_{vapor} = p_{out}$,mmHg。

确定 VOCs 的蒸发热(ΔH):典型情况下,蒸发量是随温度而改变的。利用柯克斯气压图所示的蒸气压-温度的数据,对蒸气压和温度进行回归则可确定 ΔH。

计算被冷凝的 VOCs 的焓(H_{con})的变化(基于 1 min):

$$H_{con} = N_m \times 1 \times [\Delta H + c_p(T_e - T_{con})]$$

计算未被冷凝的 VOCs 的焓(H_{uncon})变化(基于 1 min):

$$H_{uncon} = N_{o,m} \times 1 \times c_p (T_e - T_{con})$$

计算不能冷凝的蒸气(空气)的焓(H_{nocon})变化(基于 1 min):

$$H_{nocon} = [(q_V/22.4) - N_{i,m}] c_{pair} (T_e - T_{con})$$

式中:N_m——冷凝的 VOCs 的摩尔流量;

$N_{i,m}$——进口气流中所含 VOCs 的摩尔流量;

$N_{o,m}$——出口气流中所含 VOCs 的摩尔流量;

T_e——出口气流温度;

T_{con}——冷却温度;

c_p——在 $T_e - T_{con}$ 温度范围内 VOCs 的平均比热容;

c_{pair}——在 $T_e - T_{con}$ 温度范围内空气的平均比热容。

冷凝器的热负荷 H_{load}:

$$H_{load} = 1.1 \times 60 \times (H_{con} + H_{uncon} + H_{nocon}) \tag{10-27}$$

式中:1.1——安全因子。

冷凝器尺寸:典型情况下,根据冷凝器系统总的热负荷和总的热传递系数来估计它的尺寸大小,而总的热传递系数是根据气体流和冷凝剂各自的热传递系数来估算的。对于气体流、冷却剂和拟采用的具体的管壳系统,可根据它们各自的物理化学性质数据精确估算其各个系数。因为在这里不可能作如此详细的介绍,所以用于总的热传递系数估算的值都是一种偏保守的估算值。可用下式估算冷凝器所要求的热传递面积:

$$A_{con} = H_{load}/(U\Delta T_{LM})$$

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_e - T_{cool,o}) - (T_{con} - T_{cool,i})}{\ln[(T_e - T_{cool,o}) - (T_{con} - T_{cool,i})]} \tag{10-28}$$

式中:A_{con}——冷凝器(热交换器)表面积;

U——总的传热系数;

ΔT_{LM}——对数平均温度差;

$T_{cool,i}$——冷凝剂入口温度;

$T_{cool,o}$——冷凝剂出口温度。

冷凝剂流量:从气体中提取的热量被传递到冷凝剂,可根据能量守恒定律,计算冷凝剂的流量:

$$q_{coolant} = H_{load}/[c_{p,coolant}(T_{cool,o} - T_{cool,i})] \tag{10-29}$$

式中:$q_{coolant}$——冷凝剂的流量;

$c_{p,coolant}$——在 $T_{cool,o}$ 至 $T_{cool,i}$ 温度范围内冷凝剂的平均比热容。

第七节　吸附法控制 VOCs 污染

含 VOCs 的气态混合物与多孔性固体接触时，利用固体表面存在的未平衡的分子吸引力或化学键作用力，把混合气体中 VOCs 组分吸附在固体表面，这种分离过程称为吸附法控制 VOCs 污染。吸附操作已广泛应用于石油化工、有机化工的生产部门，成为一种重要的操作单元。在大气污染控制领域，因为吸附剂的选择性强、能有效分离其他过程难以分开的混合物，以及能有效去除低浓度有毒有害物质而得以广泛应用。

一、吸附工艺

VOCs 污染控制的吸附工艺流程见图 10－13。

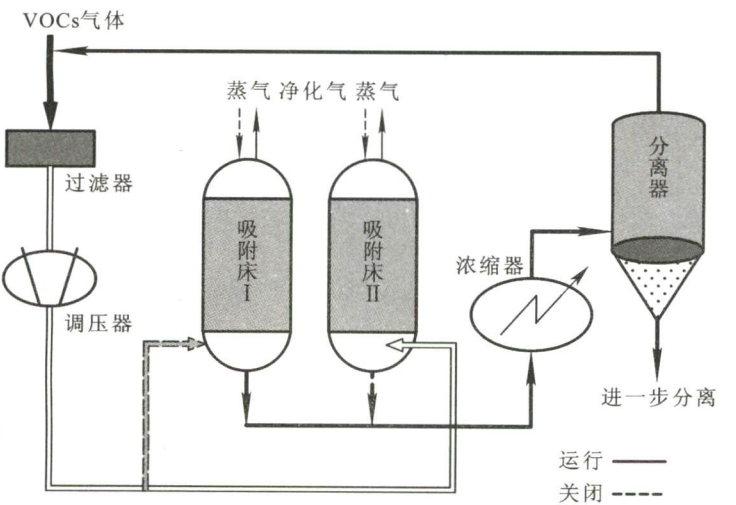


图 10－13　活性炭吸附 VOCs 工艺流程

含 VOCs 的混合气体先去除颗粒状污染物后，再经过调压器调整压力，然后进入吸附床进行吸附净化，净化后的气体排入大气环境。当吸附床Ⅰ内的活性炭饱和后，通过阀门转换至吸附床Ⅱ进行吸附。向吸附床Ⅰ通入蒸气进行脱附，解吸出来的蒸气（空气）混合物冷凝后由浓缩器、分离器进行分离，脱附后的活性炭用热空气干燥后循环使用，一般可重复使用五年。该法适用于处理中低浓度 VOCs 尾气，吸附效果取决于吸附剂性质，VOCs 种类、浓度、性质，以及吸附系统的操作温度、湿度、压力等因素。在一般情况下，不饱和化合物比饱和化合物吸附更完全，环状化合物比直链结构的物质更易被吸附。

研究表明，活性炭吸附 VOCs 性能最佳，原因在于其他吸附剂（如硅胶、金属

氧化物等)具有极性,在水蒸气共存条件下,水分子和吸附剂极性分子进行结合,从而降低了吸附剂吸附性能,而活性炭分子不易与极性分子相结合,从而提高了吸附 VOCs 的能力。但是,也有部分 VOCs 被活性炭吸附后难以再从活性炭中除去(见表 10 - 14),对于此类 VOCs,不宜采用活性炭作为吸附剂,而应选用其他吸附材料。

表 10 - 14　难以从活性炭中除去的 VOCs

丙烯酸	丙烯酸乙酯	谷朊醛	皮考啉
丙烯酸丁酯	2 - 乙基己醇	异佛尔酮	丙酸
丁酸	丙烯酸二乙基酯	甲基乙基吡啶	二异氰酸甲苯酯
丁二胺	丙烯酸异丁酯	甲基丙烯酸甲酯	三亚乙基四胺
二乙酸三胺	丙烯酸异癸酯	苯酚	戊酸

二、吸附容量

对工程应用而言,吸附容量直接决定了吸附质在吸附床中的停留时间和吸附设备的规模。通过吸附实验可得到吸附质在指定吸附剂中的吸附容量曲线。这里,简单介绍利用波拉尼(Polanyi)曲线估算吸附容量的方法。波拉尼曲线见图 10 - 14。

图 10 - 14 中,曲线 A、B、C 是以硅胶为吸附剂,曲线 D ~ I 是以不同种类活性炭为吸附剂,吸附质是 $C_1 \sim C_6$ 的链烷烃、石蜡和烯烃。

w^*——单位吸附剂吸附吸附质的量,g/g;

ρ_L'——温度达沸点时液相吸附质的密度,g/cm^3;

T——温度,°R;

M——吸附质的摩尔质量,g/mol;

f——气相中吸附质的逸度;

f_s——气液平衡时吸附质的逸度,低压时,$f_s/f \approx p/(yp_0)$。

[例 10 - 6]　利用图 10 - 14,估算 101 325 Pa 下,311 K 和 422 K 时,活性炭吸附甲苯的吸附容量曲线。

解:图 10 - 14 从曲线 D 到曲线 I 都是以活性炭为吸附剂,其中曲线 F 位于中间。这里选择 F 曲线进行计算。

根据图 10 - 14,计算气相组分中任一甲苯摩尔分数 x 下,活性炭平衡吸附量 w^*,绘制 $w^* - x$,即得吸附平衡曲线。当 $p_0 = 101\ 325$ Pa,$T = 311$ K $= 560$°R 时,甲苯的摩尔质量 $M = 92$ g/mol,沸点 110.6℃ 时的甲苯溶液密度 $\rho_L' = 0.782$ g/cm^3(20℃时为 0.867 g/cm^3),有机溶液的热扩散系数为 0.67×10^{-3}/°F。

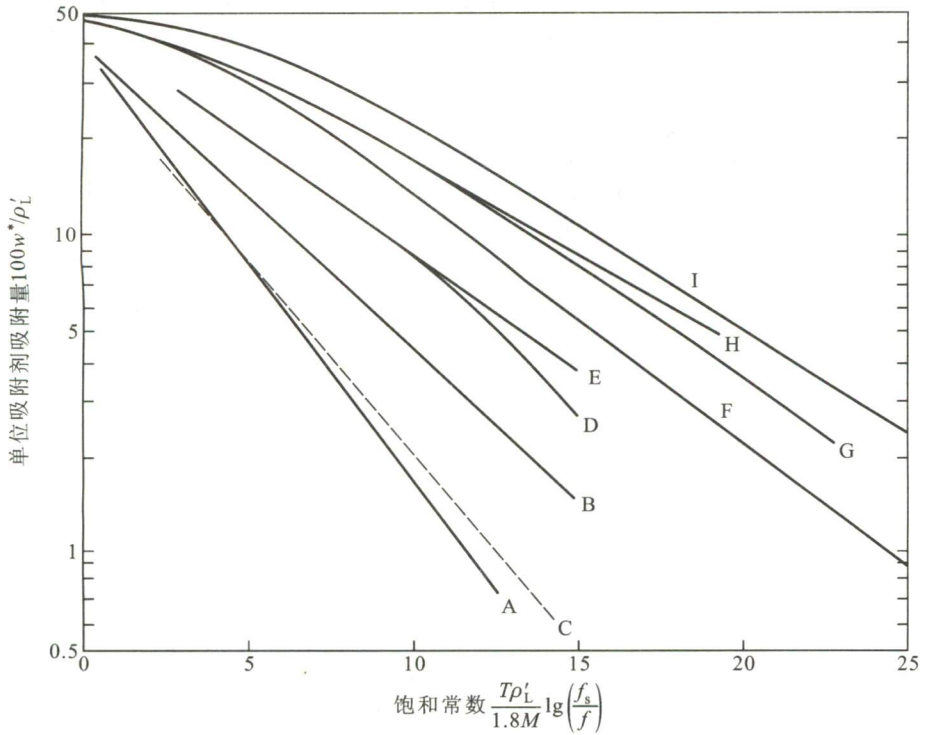


图 10－14　吸附量随吸附饱和常数变化曲线

常压下逸度 f 和饱和逸度 f_s 可分别用分压 p 和饱和蒸气压 p_s 代替，当 $x=1\%$ 时，$f=p=0.01p_0$，$f_s=0.070\ p_0$。由此得：

$$\frac{T\rho'_L}{1.8M}\lg\left(\frac{f_s}{f}\right)=\frac{560\times0.782}{1.8\times92}\lg\left(\frac{0.070}{0.010}\right)=2.2$$

查图：$100w^*/\rho'_L=41$，进而求得 $w^*=41\ \rho'_L/100=0.41\times0.782=0.32$ g(甲苯)/g(活性炭)。同理，可计算不同 x 时以及 $T=422$ K 时的 w^*，计算结果见图 10－15。

从图 10－15 可知，两条吸附曲线贴近 y 轴，说明该活性炭能很好地去除甲苯；422 K 时吸附剂的吸附能力远远低于 311 K 时的吸附能力，因此可在 311 K 时进行吸附，而在 422 K 时再生。

三、多组分吸附

假如被吸附的气体或蒸气由几种化合物组成，吸附现象变得复杂了。虽然

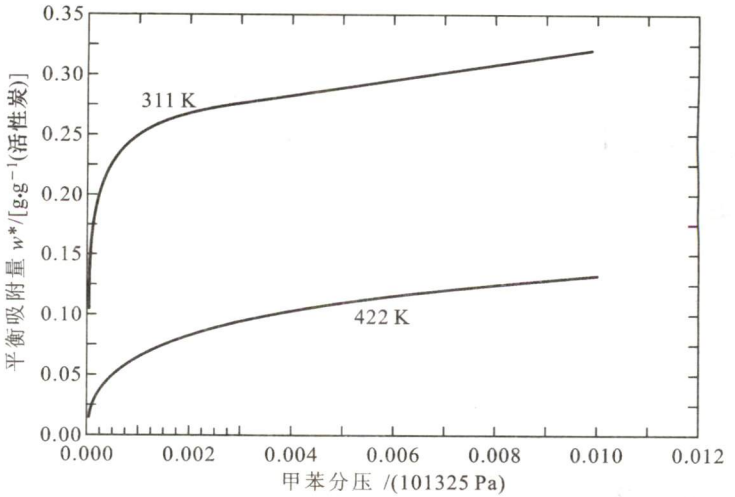


图 10－15　活性炭吸附甲苯曲线

实践中常常遇到多组分气体或蒸气的吸附，但至今这方面研究较少。活性炭对混合蒸气中各个组分的吸附是有差别的。一般来讲，化合物的被吸附性与其相对挥发性近似呈负相关，一些有机液体的相对挥发度见表 10－15。因此，含有多组分有机蒸气的气流通过活性炭层时，在开始阶段各组分均等地吸附于活性炭上。但是随着沸点较高组分在床内保留量的增加，相对挥发性大的蒸气开始重新汽化。达到穿透点后，排出的蒸气大部分由挥发性较强的物质组成，在此阶段，沸点较高的组分开始置换较低沸点的组分，并且每种其他组分都重复这种置换过程。气流中存在两种或两种以上的挥发性有机化合物时：① 相对分子质量较大的有机化合物的吸附有取代相对分子质量较低的有机化合物的趋势，即轻组分以较快的速率通过吸附床，因此，可实现轻组分与重组分的分离。另外，多组分蒸气同时吸附加大了传质区高度，有可能需要增加吸附床长度。② 炭的保持力可能会减弱。③ 多组分有机物吸附时，给定系统的效率将会降低。④ 混合物的爆炸下限将直接随各种单一组分爆炸下限变化。必须十分注意操作安全问题。

在第七章中述及的保护作用时间的近似计算也可以用于混合蒸气吸附的情况。

设沸点较低的物质为 A，沸点较高的物质为 B，且 ρ_A 和 ρ_B 分别表示空气中吸附质 A 和吸附质 B 的含量，含 A、B 两种吸附质的气流通过吸附层。图 10－16表示当吸附质透过吸附层时，吸附质沿吸附层长度的分布状况。根据图

表 10－15　一些有机液体的相对挥发度

物质名称	相对挥发度	物质名称	相对挥发度
乙醚	1.0	乙醇(94%)	8.3
二硫化碳	1.8	正丙醇	11.1
丙酮	2.1	醋酸异戊酯	13.0
乙酸甲酯	2.2	乙苯	13.5
氯仿	2.5	异丙醇	21.0
乙酸乙酯	2.9	异丁醇	24.0
四氯化碳	3.0	正丁醇	33.0
苯	3.0	二乙醇－甲醚	34.5
汽油	3.5	二乙醇－乙醚	43.0
三氯乙烯	3.8	戊醇	62.0
二氯乙烷	4.1	十氢化萘	94.0
甲苯	6.1	乙二醇－正丁醚	163.0
醋酸正丙酯	6.1	1,2,3,4－四氢化萘	190.0
甲醇	6.3	乙二醇	2 625

10－16,吸附层全长 L 为各层长度 L_1、L_2、L_3、L_4的总和。其中 L_1为两种物质完全饱和的吸附层长度。物质 A 的吸附容量等于 a_{AB},a_{AB}是与物质 A 的浓度为 ρ_A 而物质 B 的浓度为 ρ_B的气流呈平衡时,物质 A 的吸附容量。L_1层中物质 B 的吸附容量为 a_{BA};L_2为被物质 A 所饱和,尚能吸附物质 B 的吸附层长度。L_3为被物质 A 饱和的吸附层长度,其中物质 A 的吸附容量为 a_A,L_4是能吸附物质 A 的工作层。

由于物质 B 的存在,物质 A 的吸附量减少,所以 a_A大于 a_{AB}。当吸附物质 B 的工作层向前推进时,那里原来吸附的物质 A 有一部分被取代下来。因此在 L_3这一段中,物质 A 在气流中的含量较原来的 ρ_A高,以 ρ'_A表示,根据经验公式:

$$\rho'_A = \rho_A + \rho_B \cdot \alpha$$

式中:α——取代系数,可按下式求得:

$$\alpha = (a_A - a_{AB})/a_{BA}$$

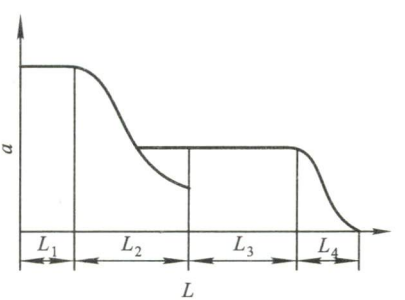


图 10－16　吸附容量沿吸附剂层长度的分布简图

由于缺乏 a_{AB} 和 a_{BA} 的数据，因而常常无法计算取代系数，作为近似计算可以假定取代系数为 1，因此，

$$\rho'_A = \rho_A + \rho_B \tag{10-30}$$

据此假定，在缺乏混合蒸气吸附等温线的情况下可作近似计算。从组分 A 的吸附等温线求出与气相浓度 ρ'_A 呈平衡的吸附容量，即对应 ρ'_A 的静平衡活度值。然后按吸附质 A 计算保护作用时间。

[例 10-7]　含有乙醚和乙醇混合蒸气的尾气用吸附法净化，进入吸附器的混合气初浓度 $\rho_0 = 30\ g/m^3$，$v = 10\ m/min$，炭层厚度 $= 0.6\ m$，活性炭的堆积密度 $\rho_b = 500\ kg/m^3$，对乙醚的静活性 $a_A = 0.24$，对乙醇的静活性 $a_B = 0.4$。设保护作用时间损失相当于 0.2 m，求保护作用系数及保护作用时间。

解：乙醚较乙醇沸点低，静活性亦低。所以乙醚较乙醇难吸附，按式(10-30)以乙醚计算：

$$\rho'_A = \rho_A + \rho_B = \rho_0 = 30\ g/m^3$$

那么保护作用系数：

$$K = a_A\rho_b/(v\rho_0) = 0.24 \times 500/(10 \times 30/1\ 000)\ min/m = 400\ min/m$$

据式(7-102)，保护作用时间：

$$\tau = K(L-h) = 400 \times (0.6-0.2)\ min = 160\ min$$

系统中存在多组分有机物也会影响倾析器的操作以及回收溶剂的利用和处理。

四、活性炭的吸附热

用活性炭吸附蒸气或气体时，通常放出相当数量的热量，导致活性炭及气流温度升高，使活性炭吸附能力下降。

工业上计算时，对于物理吸附，常常取吸附热等于其凝缩热。但这种假定会引起较大的误差，因为物理吸附的吸附热等于凝缩热($q_{凝}$)与润湿热($q_{润}$)之和。只有当前者相对于后者很大时，才可忽略不计润湿热，而且这里的 $q_{润}$ 是某阶段的所谓微分润湿热，不是全部的所谓积分润湿热。即这里的 $q_{润}$ 是活性炭固体颗粒的局部表面为液体润湿时所放出的热，不是相关手册中通常给出的将固体完全浸入所放出的热。因此应当从相关手册中直接查取吸附热，而不要采用查取凝缩热和润湿热然后相加的方法。表 10-16 列出了若干有机物质不同温度时在活性炭上的吸附热，条件是用 500 kg 活性炭吸附 1 kmol 蒸气。

实际计算有机蒸气的吸附热时可以忽略温度的影响。对一些有机化合物，吸附热与吸附蒸气量的关系可利用下述公式估算：

$$q = ma^n \tag{10-31}$$

式中：q——吸附热，kJ/kg(活性炭)；

a——已吸附蒸气量，m^3/kg(活性炭)；

m、n——常数，其值如表 10－17 所示。

表 10－16 若干有机物质不同温度时在活性炭上的吸附热

有机物质	分子式	吸附热/(kJ·mol^{-1})	
		273 K	298 K
氯乙烷	C_2H_5Cl	50.16	64.37
二硫化碳	CS_2	52.25	64.37
甲醇	CH_3OH	54.76	58.16
溴乙烷	C_2H_5Br	58.10	—
碘乙烷	C_2H_5I	58.52	—
氯甲烷	CH_3Cl	38.46	38.46
氯仿	$CHCl_3$	60.61	60.61
四氯化碳	CCl_4	63.95	64.37
二氯甲烷	CH_2Cl_2	51.83	53.50
甲酸乙酯	$HCOOC_2H_5$	60.61	—
苯	C_6H_6	61.45	57.27
乙醇	C_2H_5OH	62.70	65.21
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	64.79	60.61
氯代异丙烷	iso－C_3H_7Cl	54.76	66.04
氯代正丁烷	n－C_4H_9Cl	—	48.49
氯代正丙烷	n－C_3H_7Cl	61.03	65.21
2－氯丁烷	sel－C_4H_9Cl	—	62.70

表 10－17 式(10－31)的常数 m 和 n

物质名称	分子式	m	n
氯乙烷	C_2H_5Cl	1 716	0.915
二硫化碳	CS_2	1 816	0.920 5
甲醇	CH_3OH	2 021	0.938
溴乙烷	C_2H_5Br	1 885	0.900

续表

物质名称	分子式	m	n
碘乙烷	C_2H_5I	2 273	0.956
氯仿	$CHCl_3$	2 210	0.935
甲酸乙酯	$HCOOC_2H_5$	2 083	0.907 5
苯	C_6H_6	2 342	0.959
乙醇	C_2H_5OH	2 214	0.928
四氯化碳	CCl_4	2 301	0.930
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	2 229	0.921 5

[例 10-8]　用直径 3 m，炭层厚度 0.7 m 的吸附床吸附含乙醇蒸气的空气。空气中乙醇蒸气的初始浓度 $\rho_0 = 10\ g/m^3$，吸附床出口气流中残留乙醇的浓度为 $0.1\ g/m^3$，吸附床整个截面的混气速度 $v = 12\ m/min$，每次间歇操作的持续时间为 585 min。活性炭的堆积密度为 $500\ kg/m^3$，活性炭及混合气体的初温为 294 K，求因吸附热而导致的升温。

解：每次间歇操作通过吸附器的混合气体量为：

$$v \cdot S \cdot \tau = 12 \times \frac{3.14}{4} \times 3^2 \times 585\ m^3 = 49\ 596\ m^3$$

每批被吸附的乙醇量：

$$49\ 596 \times (10 - 0.1)/1\ 000\ kg = 491\ kg$$

或 491/46 kmol = 10.7 kmol

吸附床中装炭量为：

$$\pi/4 \cdot D^2 \cdot L \cdot \rho_b = \frac{3.14}{4} \times 3^2 \times 0.7 \times 500\ kg = 2\ 473\ kg$$

在表 10-16 中所列为 500 kg 炭吸附 1 kmol 蒸气时放出的热量，现在是求 231 kg 炭吸附 1 kmol 蒸气放出的热量，不能用表 10-16，可用公式(10-31)，即 $q = ma^n$，查表 10-17，得 $m = 2\ 214$，$n = 0.928$。

$$q = 2\ 214 \times (0.097)^{0.928}\ kJ/kg(\text{活性炭}) = 254.04\ kJ/kg(\text{活性炭})$$

吸附乙醇蒸气放出的总热量为：

$$2\ 473 \times 254.04\ kJ = 6.28 \times 10^5\ kJ$$

吸附时放出的总热量消耗于加热混合气、活性炭、砾石、吸附器及绝热材料，而一部分热则散失于周围介质。假定吸附时放出的热量全部为混合气所吸收，同时假定混合气的比热容等于空气的比热容，则可求得混合气温度升高的值：

$$\Delta T = 6.28 \times 10^5/(49\ 596 \times r_{\text{气}} \times c_p)$$

$$=6.28\times10^{5}/(49\ 596\times1.2\times1.003)\ \mathrm{K}=10.52\ \mathrm{K}$$

实际上受热的不仅只有混合气，因此，整个系统升温约 10 K，吸附作用实际上不是在初温 293 K 下进行，而是在由 293 K 升温至 303 K 的过程中进行。由于升温对吸附过程的不良影响，炭层平均活性将随温度升高而下降。

五、沸石转轮吸附浓缩技术

沸石是一种含水碱金属或碱土金属的铝硅酸矿物总称，独特的内部结构和结晶化学性质使其具有较强的吸附性，而被广泛用作工业吸附剂，可有效去除烃类、脂肪酸类、硫醇类、酚类、有机氯化物、丙酮、醇类、醛类等有机废气。该技术的吸附设备系以陶瓷纤维为基材做成蜂窝状的大圆盘轮状系统，见图 10－17，轮子表面涂覆疏水性沸石作吸附剂。整个轮面分为吸附区、再生区和吹冷区三个区域，以齿轮带动。有机废气以风机送入转轮吸附区，废气中的 VOCs 大部分被转轮上的沸石吸附，而使废气变为较洁净的空气排放至大气中；当轮子吸附饱和后转入再生区，以高温加热使被吸附的 VOCs 脱附出来；经再生后的轮子，再转入吹冷区，降温后继续进行吸附。而被脱附出来的浓缩有机废气，浓缩比例可达到 6～20 倍，可通过调整转轮速度、再生温度和风量等参数调节。浓缩废气后续一般利用焚烧技术无害化处理或冷凝技术回收利用。

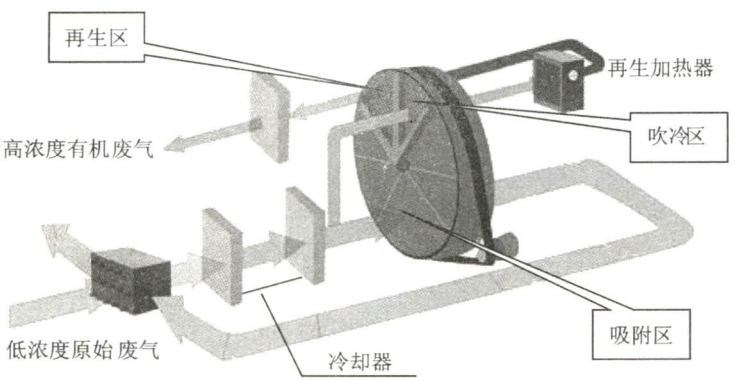


图 10－17　沸石浓缩转轮示意图

沸石吸附浓缩转轮对 VOCs 废气的处理效率受原始废气物理性能和转轮操作参数设定等多方面的影响。因吸附过程属于放热反应，理论上讲原始废气的温度越低越有助于吸附程序的进行；但是同时气流的湿度会随温度的降低而升高，使得水分凝结在转轮上，占据蜂窝内的孔径及吸附孔穴，从而不利于吸附效率。

转轮转速较快，会使得转轮没有充裕的时间于再生区内进行脱附程序，沸石上仍有相当多的 VOCs 未完全脱附，占据了吸附孔穴；从而后续处理无法完全进

行，导致转轮吸附效率的下降。但是，转速过慢则可能使得转轮于吸附区内停留时间延长，让转轮内饱和吸附区域增加，造成了处理效率的略微下降。其一般操作设定为 2～5 转/h。

脱附温度的高低对 VOCs 处理率也有着重要影响。脱附温度增加，可使转轮于再生区内获得充足热能，将吸附在转轮上的 VOCs 全部脱附而出，此后进入吸附区的转轮吸附效率也随之增加。但脱附温度不可过高，否则会使转体深层余热过多，而不利于吸附程序进行。脱附温度一般设定于 170～250℃。因此，该技术不适合对高沸点 VOCs 的处理。

与活性炭吸附相比，沸石转轮技术为动态吸附和解析，不存在吸附剂饱和问题。适合处理高流量、低污染物浓度及多物种的 VOCs 废气；目前应用领域有影印、涂装制程、半导体工厂等。

第八节　生物法控制 VOCs 污染

生物法控制 VOCs 污染是近年发展起来的空气污染控制技术，该技术已在德国、荷兰得到规模化应用，有机物去除率大都在 90% 以上。与常规处理法相比，生物法具有设备简单、运行费用低、较少形成二次污染等优点，尤其在处理低浓度、生物可降解性好的气态污染物时更显其经济性。

一、生物法控制 VOCs 污染的原理

VOCs 生物净化过程的实质是附着在滤料介质中的微生物在适宜的环境条件下，利用废气中的有机成分作为碳源和能源，维持其生命活动，并将有机物同化为 CO_2、H_2O 和细胞质的过程。其主要包括如下五个过程，即 VOCs 从气相传递到液相，VOCs 从液相扩散到生物膜表面，VOCs 在生物膜内部的扩散，生物膜内的降解反应，代谢产物排出生物膜。简言之，是吸收传质过程和生物氧化过程的结合。前者取决于气液间的传递速率，后者则取决于生物的降解能力，即该方法针对水溶性好、生物降解能力强的 VOCs 具有较好的处理效果。表 10－18 给出了一些有机化合物被生物降解的难易程度。

表 10－18　部分有机化合物的生物降解难易程度

被生物降解的难易程度	化　合　物
极易	芳香族化合物：甲苯、二甲苯 含氧化合物：醇类、醋酸类、酮类 含氮化合物：胺类、铵盐类

续表

被生物降解的难易程度	化 合 物
容易	脂肪族化合物:正己烷 芳香族化合物:苯、苯乙烯 含氧化合物:酚类 含硫化合物:硫醇、二硫化碳、硫氰酸盐
中	脂肪族化合物:甲烷、正戊烷、环己烷 含氧化合物:醚类 含氯化合物:氯酚、二氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烯、三氯苯
较难	含氯化合物:二氯乙烯、三氯乙烯;醛类

用来降解污染物的微生物种类繁多,在生物滤塔运行初期,微生物对有机物有一个适应过程,其种群及数量分布逐步向处理目标有机物的微生物转化。对易降解有机物,大约需驯化 10 天;而对难生物降解或对微生物有毒的物质,需要采用专门驯化培养的菌种来净化,而且要比较严格的控制负荷。

微生物对有机物不仅有独立氧化作用,而且还有协同氧化作用(共同代谢),当微生物有可利用的碳源存在时,对它原来不能利用的物质也能分解代谢。在有些情况下,多种微生物在相同条件下均可正常繁殖,因此在一套滤塔中可同时处理多种成分的气体。研究表明,微生物对几种高氯代脂肪族的共代谢降解大于对单一组分的降解,以甲苯作为唯一碳源的微生物,当有其他碳源存在时,对甲苯的降解速率比单一甲苯存在时的速率要快。当然,多类有机物的共存对微生物抑制作用的研究也有报道。例如当有丁醇存在时,微生物对甲烷的同化能力有所下降。

对某些行业,由于其工艺是间歇过程,废气的排放是周期性的。因此,设备的停运、有机营养分的不足是否会影响微生物的生存和处理设施的再运转,已成为生物处理系统运行的关键所在。奥特格拉夫(Ottengraf)研究表明,设备停运两周之内,生物降解性能不会明显下降,如果在滤塔中加入充分的营养物质,那么停运时间可达两个月以上,为避免生物缺氧和缺水,停运期间必须定期供氧、增湿。

二、生物法处理 VOCs 工艺

在废气生物处理过程中,根据系统的运转情况和微生物的存在形式,可将生物处理工艺分成悬浮生长系统和附着生长系统。悬浮生长系统即微生物及其营养物存在于液体中,气相中的有机物通过与悬浮液接触后转移到液相,从而被微生物降解,其典型的形式有鼓泡塔、喷淋塔及穿孔塔等生物洗涤塔。而附着生长

系统中微生物附着生长于固体介质表面，废气通过由滤料介质构成的固定床层时，被吸附、吸收，最终被微生物降解。其典型的形式有土壤、堆肥、填料等材料构成的生物过滤塔。生物滴滤塔则同时具有悬浮生长系统和附着生长系统的特性，系统分类见表 10－19。

表 10－19　生物法处理工艺系统分类

微生物存在体系	液相分布	
	连续相	非连续相
悬浮生长	生物洗涤塔	
附着生长	生物滴滤塔	生物过滤塔

1. 生物洗涤塔（悬浮生长系统）

工艺流程如图 10－18 所示，从图中可知，洗涤塔由吸收和生物降解两部分组成。经有机物驯化的循环液由洗涤塔顶部布液装置喷淋而下，与沿塔而上的气相主体逆流接触，使气相中的有机物和氧气转入液相，进入再生器（活性污泥池），被微生物氧化分解，得以降解。该法适用于气相传质速率大于生化反应速率的有机物降解。

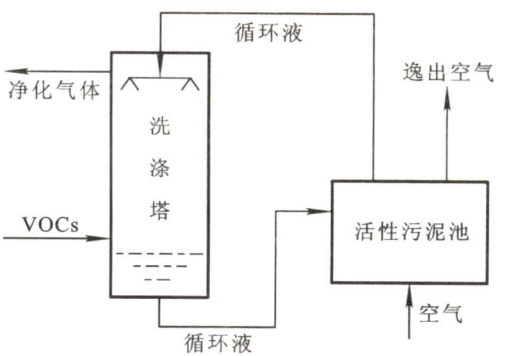


图 10－18　生物洗涤塔工艺流程

洗涤塔的主要作用是为气液两相提供充分接触的机会，使两相间的作用能够有效进行。目前常用的洗涤塔有多孔板式塔和鼓泡塔。板式塔是由圆柱形外壳及其中按一定间距设置的若干层塔板构成，塔内液体依靠重力作用自上而下流经各塔层后自塔底排出，在各层塔板上保持一定深度的流动液层，气体则在压力差推动下，自塔底穿过各层塔板上的孔眼分散成小股气流鼓泡进入各板液层中，使两相密切接触进行质量传递。该法与鼓泡塔相比具有处理能力大［可达 60 $m^3/(m^2 \cdot min)$］、分离效率高、操作弹性大、气相阻力小、结构简单、制造成本低等优点，较为广泛地应用于生物洗涤系统中。经过液相吸收的有机物进入再

生系统，在适当的环境中被微生物降解，从而使液相得以再生，继续循环使用。日本一家污水处理厂利用该系统脱除臭气，去除率高达 99%。在实际应用中，经常通过增大气液接触面积、在吸收液中加入某些不影响生命代谢活动的溶剂，以利于有机物吸收等手段来提高有机物降解能力。

2. 生物滴滤塔

（1）生物滴滤塔工艺流程：工艺流程如图 10－19 所示。VOCs 气体由塔底进入，在流动过程中与已接种挂膜的生物滤料接触而被净化，净化后的气体由塔顶排出。滴滤塔集废气的吸收与液相再生于一体，塔内增设了附着微生物的填料，为微生物的生长、有机物的降解提供了条件。启动初期，在循环液中接种了经被试有机物驯化的微生物菌种，从塔顶喷淋而下，与进入滤塔的 VOCs 异向流动，微生物利用溶解于液相中的有机物质，进行代谢繁殖，并附着于填料表面，形成微生物膜，完成生物挂膜过程。气相主体的有机物和氧气经过传输进入微生物膜，被微生物利用，代谢产物再经过扩散作用进入气相主体后外排。

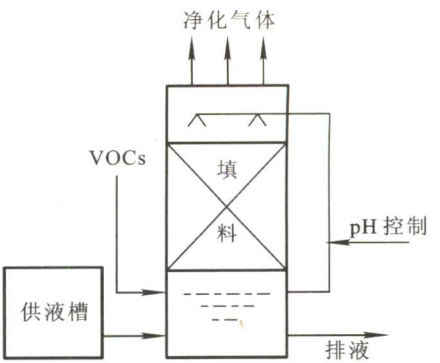


图 10－19　生物滴滤塔工艺流程

微生物膜是包含细菌及其他生物群落的黏质膜，由好氧区、厌氧区两部分组成，其厚度、生物量是由有机物负荷决定的，一般为 0.5～2.0 mm，增加有机物的负荷，膜的厚度能增长到一个较大的有效厚度，该厚度又与液气比、填料类型、有机物类型、空塔气速、温度及微生物的性质等因素有关。此外，当生物膜较厚时，有机物在未达到整个膜厚时就已消耗掉，导致厌氧区的细菌往往处于内源呼吸状态，内源呼吸的细菌在滤料表面的附着能力较差，使生物膜在滤料上脱离，而在脱离处又生长出新的生物膜，完成了膜的代谢，使微生物对有机物的代谢能连续稳定地进行。

影响生物滴滤塔处理效率的技术因素如下：① 进气流量、反应器体积及容积负荷。这些参数影响着有机废气的停留时间，从而间接影响着填料系统内的传质过程和降解过程。② 循环液喷淋量及湿度。生物膜附着介质的含水率过高，会使得填料压差升高，过滤孔隙开始积水而影响通过气流的稳定性；不利于氧的传输，导致厌氧层增高和分解率的降低。但含水率过低，又会降低微生物活性，填料介质紧缩而使得材质裂化，缩小了气体的停留时间。因此，需根据实际情况调节。③ 营养液配比。有机废气生物处理法在常温常压下进行生物降解，除了微量元素供给外，碳∶氮∶磷的比值至少需要 100∶5∶1。④ 系统 pH。大多数好氧微生物，最佳生物滤床操作 pH 在 7～8 之间；因为滤塔无循环水洗系统，对

填充介质本身所产生酸性物质和微生物分解的污染物时，所产生的酸性中间代谢产物无法有效排出，因此通常设计为弱碱性。

（2）滴滤塔生物降解模型：生物滴滤涉及气、固、液三相，包括污染物、营养物和氧气的传递、生物降解和流体动力学等复杂过程。为分析模拟这个复杂过程而建立的理论模型众多，可归纳为三类：即“吸收－生物膜”理论、“吸附－生物膜”理论和“降解－传递”理论。

其中，“吸收－生物膜”理论（三膜理论）认为 VOCs 是通过扩散效应、平流效应，以及气相、液/固相的传递而被吸收到液/固相中的，进而再通过微生物降解生成 CO_2、H_2O 和生物机体，典型代表模型有奥特格拉夫模型。

“吸附－生物膜理论”（双膜理论）则假设废气中的 VOCs 扩散通过气膜并被吸附在润湿的生物膜表面，吸附成分被其中的微生物捕获并吸收，并在微生物体内的代谢过程中发生化学反应而被分解，转化产物 CO_2 从生物膜表面脱附并反扩散进入气相主体，而转换产物 H_2O 则被保留在生物膜内。用“吸附－生物膜”理论描述生物法处理 VOCs 不涉及液膜和过渡区等复杂问题，简化了计算。

“降解－传递”理论是基于 VOCs 降解机理和生物降解与传递机理建立的，见图 10－20。水膜沿填料表面的生物膜向下流动。水膜厚 δ，生物膜厚 L。水膜在 $z=0$ 处的底物浓度为 ρ_i，它是与气相浓度 ρ_G 相平衡的液相浓度，$\rho_i = K_h\rho_G$，其中 K_h 为气相与液/固相的浓度平衡常数。在流动过程中，向生物膜传递的底物通量为 N。因此，在水膜和生物膜中都存在底物浓度 ρ 的梯度，由底物浓度分布曲线可以看出，底物浓度随高度 z 的增加而减少，在水膜与生物膜交界面处的底物浓度 ρ^* 也是随高度变化的，它所对应的通量为 N^*。出口处（$z=H$），底物浓度为 ρ_e。

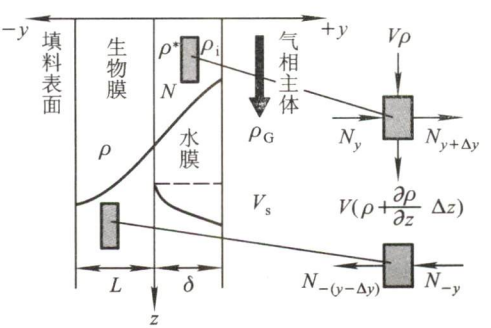


图 10－20　生物滴滤塔降解模型

生物膜内的微生物是以微生物集团形式存在的，微生物间为胞间凝胶，如果它在膜内是均匀分布的，那么就可把微生物集团看作类似于一个随机填料塔的构造。为推导微生物降解集团模型，作出如下假定：微生物集团的成分是稳定的，即不随时间而变化；微生物细胞的功能也是稳定的；在集团整体中，菌龄分布

及其生物特征也是稳定的。在此基础上可计算建立 VOCs 降解动力学模型和 CO_2生成动力学模型，即可得出滤塔内各处的 VOCs 浓度和 CO_2浓度。

3. 生物过滤塔(附着生长系统)

(1) 过滤塔净化挥发性有机废气工作原理：生物过滤塔降解 VOCs 工艺流程及生物降解模型分别见图 10－21 和图 10－22。

VOCs 气体由塔顶进入过滤塔，在流动过程中与已接种挂膜的生物滤料接触而被净化，净化后的气体由塔底排出。定期在塔顶喷淋营养液，为滤料微生物提供养分、水分并调整 pH，营养液呈非连续相，其流向与气体流向相同。奥特格拉夫、范登奥维尔(van den Oever)及霍奇(Hodge)等人基于双膜理论分别于 1983 年、1991 年、1993 年提出了生物过滤塔降解 VOCs 的数学模型。他们认为，在过滤塔内，水只是滞留在生物膜表面和内层中，用于生物生长和自身代谢，而非 VOCs 溶剂，没有形成贯穿于整个滤料塔层的连续流动相，滤料中的水、含水微生物膜及含生物膜的滤料介质可视为单一相，称之为液/固相。因此在建立模型过程中，滤塔的相构成视为两相，即含有 VOCs 的气相主体，和由水、含水微生物膜及含生物膜的滤料介质组成的液/固相。VOCs 通过扩散效应、平流效应以及气相、液/固相的传递而被吸附到液/固相中，传递到液/固相中的 VOCs 通过微生物降解生成 CO_2、H_2O 和生物机体，生成的 CO_2再通过液/固相与气相主体之间的传递，进入气相主体，并通过气相主体外排，从而完成了 VOCs 降解过程。

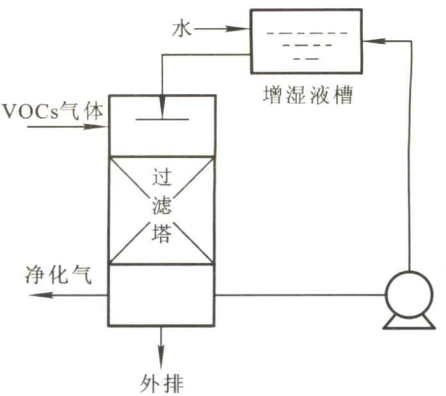


图 10－21 生物过滤塔工艺流程

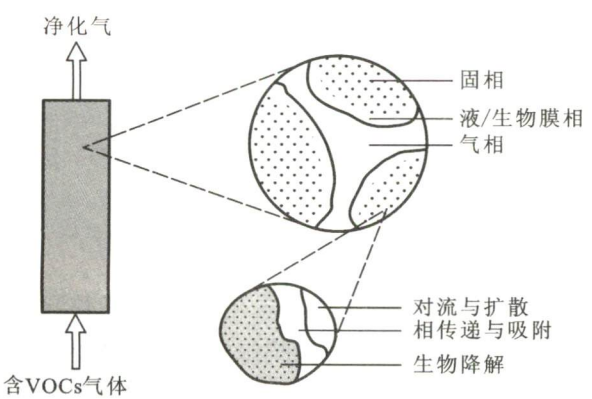


图 10－22 生物过滤塔生物降解模型

(2) 生物过滤塔降解 VOCs 模型：根据前节分析，VOCs 在生物过滤塔中的降解可视为传质和生化反应的联合过程，因此只要建立起气相主体在滤料介质中的传质模型和生物降解模型，即可建立其降解的整体模型。本模型将生物过滤塔的传质和生物降解过程作为两相处理，即气相主体和液/固相，有效地分离了 VOCs 在过滤塔中的吸附效应和生物降解效应。在滤塔启动阶段（干态），滤料的吸附效应起主要作用，吸附饱和并接种微生物后，生物降解则起主导作用。

当气相主体通过过滤塔时，VOCs 受到扩散、对流、吸附、降解等多种因素的影响，因此在模型推导中一般作以下简化：无大规模湍流、短路流现象发生；滤料组成是均一的（如孔隙率、含水率以及水/生物膜层厚度）；生物量的分布及密度是均一的；吸附过程是可逆的；吸附质在液/固相中的对流扩散可忽略；气相中生物量为 0；VOCs 降解过程中 O_2 是过量的，降解最终产物为 CO_2、H_2O。

反应式如下：

$$VOCs + O_2 \xrightarrow{\text{微生物}} CO_2 + H_2O$$

生物降解模型：在生化反应过程中，VOCs 的量总是不断减小的，而产物 CO_2、H_2O 的量却是不断增加的，反应中 VOCs 的减少、CO_2 的增长可通过反应速率方程和反应级数来表征。VOCs 生物降解方程为：

$$r_{ads} = \frac{d\rho_{ads}}{dt} = -b'\rho_{ads}^{n}[O_2]^{m} \tag{10-32}$$

式中：r_{ads}——VOCs 降解速率；

ρ_{ads}——液/固相中污染物浓度，mg/m_N^3；

b'——生物降解速率常数；

n、m——反应级数；

$[O_2]$——O_2 浓度，mg/m^3；

气相主体中 O_2 的浓度视为恒定，因此可将式(10-32)改写为：

$$r_{ads} = \frac{d\rho_{ads}}{dt} = -b\rho_{ads}^{n}$$

式中：b——生物降解速率常数。

过滤塔液/固相中 VOCs、CO_2 物料衡算方程如下：

平衡时液/固相（VOCs、CO_2）传递量 = 累积量 + 反应生成量

$$\frac{\partial\rho_{ads}}{\partial t} = K(\rho_{ads}^{*} - \rho_{ads}) - b\rho_{ads}^{n} \tag{10-33}$$

式中：ρ_{ads}^{*}——与气相主体污染物浓度相平衡的液/固相污染物浓度，mg/m_N^3；

K——传递系数，h^{-1}。

传递模型：VOCs、CO_2传递模型见图10－23。VOCs、CO_2传递的基本过程是主体流入、扩散流入以及相际传递，相际传递量最终被微生物利用，模型选取主体流动方向上一微元，其高度为 Δz，面积 S，孔隙率 θ，间隙速度 v，滤塔有效高度 L，进出口 VOCs 浓度分别为 ρ_i、ρ_o，对微元作物料衡算：

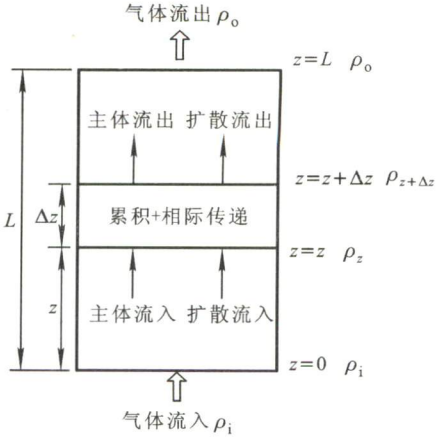


图 10－23　VOCs、CO_2 传递微元分析

流入量－流出量＝累积量＋相际传递量

流入量：主体流入量 $=\rho_z S\theta v$

扩散流入量 $= -\left(DS\theta\dfrac{\partial\rho}{\partial z}\right)_z$

流出量：主体流出量 $=\rho_{z+\Delta z}S\theta v$

扩散流出量 $= -\left(DS\theta\dfrac{\partial\rho}{\partial z}\right)_{z+\Delta z}$

累积量：$S\Delta z\theta\dfrac{\partial\rho}{\partial t}$

相际传递量：$K(\rho^*_{ads}-\rho_{ads})S\Delta z(1-\theta)$

由此得：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=D\frac{\left[\left(\dfrac{\partial\rho}{\partial z}\right)_{z+\Delta z}-\left(\dfrac{\partial\rho}{\partial z}\right)_z\right]}{\Delta z}-v\frac{(\rho_{z+\Delta z}-\rho_z)}{\Delta z}-\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)K(\rho^*_{ads}-\rho_{ads})$$

取极限，令 $\Delta z\to 0$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=D\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}-v\frac{\partial\rho}{\partial z}-\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)K(\rho^*_{ads}-\rho_{ads}) \qquad (10-34)$$

式中：ρ——气相主体中污染物浓度，mg/m^3_N；

t——时间，h；

z——气相主体在过滤塔中轴向贯穿距离，m；

v——轴向间隙气流速度，m/h；

D——气相主体中轴向扩散系数，m^2/h；

θ——孔隙率。

式(10－34)即为生物过滤塔中污染物降解和 CO_2 生成的传递模型，方程右边的前两项为扩散和对流项，第三项代表污染物在气相主体和液/固相之间的传递。联解式(10－34)和式(10－34)可得污染物降解模型：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=D\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}-v\frac{\partial\rho}{\partial z}-\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)\left(\frac{\partial\rho_{ads}}{\partial t}+b\rho^n_{ads}\right)$$

(3) 过滤塔类型：最初的生物过滤塔采用土壤为过滤介质，随后采用含微生

物量较高的堆肥等作为滤料。近年来,开发了诸如活性炭等新型介质作为滤料。生物过滤塔设计参数参见表 10 - 20。

表 10 - 20　生物过滤塔设计参数

参　数	参 考 值
表面气流速度	10 ~ 100 $m^3/(m^2 \cdot h)$
停留时间	15 ~ 60 s
填料高度	0.5 ~ 1.0 m
压力降	500 ~ 1 000 Pa
相对湿含量	30% ~ 60%
降解能力	6 ~ 16 $g/(m^3 \cdot h)$
酸碱度	7 ~ 8

生物过滤塔易于操作,而且滤料(特别是新型滤料)具有比表面积大、吸附性能高的特性,可大大减缓有机负荷变化而引起的降解效果的波动。同时,还可使微生物胞外酶、有机物在滤料和生物膜界面处浓缩,进而提高生化反应速率,使污染物得到最大程度的净化。目前较为常用的生物过滤工艺有土壤法和堆肥法。

土壤法:它是以土壤中的胶状颗粒作为滤料,利用其吸附性能和土壤中的细菌、霉菌等微生物的分解作用,将污染物去除的生物过滤工艺。研究表明,该法因其较好的通气性和适度的通水与持水能力,以及相对稳定的生物群落系统,能有效地去除丙烷、丁烷等烷烃类化合物,对酸及乙醇等生物易降解物质的净化效果更好。该法具有设备简单、运行费用低、管理方便等优点,但由于占地面积大,开放式的场地因大雨和低温而使其通气性降低,生物活性差,从而降低了处理效果等因素,制约了该法的大面积推广和应用。工艺条件:温度 5 ~ 30℃,相对湿含量 50% ~ 70%,pH:7 ~ 8,滤料配比:黏土 1.2%、富含有机质灰土 15.3%、细沙土 53.9%、粗沙 29.6%,厚度一般为 0.5 ~ 1 m,通风速度 0.1 ~ 1 m/min。

堆肥法:该法是继土壤法后,开发的另一种相对成熟的生物过滤工艺,与土壤法相似,它利用泥炭、堆肥、木屑等为滤料,经熟化后形成一种有利于气体通过的堆肥层,更适宜于微生物的生长繁殖。由于堆肥中的微生物含量、种类大大高于土壤法,因此在去除相同负荷有机污染物时,可大大缩短停留时间,减少占地面积,克服了土壤法占地面积大的缺点。研究表明,利用该法处理浓度为 1 500 mg/m^3 的乙醇或苯乙烯废气,在停留时间为 1 ~ 1.5 min 时,净化率可达 95%。但由于堆肥是由生物可降解物质所构成,因而寿命有限,运行 1 ~ 5 年后就必须更换滤料。开放式的堆肥处理系统也同样受气候等自然因素影响。

近年来为了克服土壤法和堆肥法的缺点,增强系统的过程控制能力,欧美国

家等相继开发了以活性炭等新型材料为滤料的封闭式生物过滤系统，大大减小了占地面积，延长了滤料的使用寿命，提高了有机物的转化能力，使过滤法得以广泛应用。

三、生物法工艺性能比较及其应用前景

1. 生物法工艺性能

工艺性能见表 10－21。从表中可知，不同成分、浓度及气量的 VOCs 各有其适宜的有效生物净化系统。净化气量较小、浓度较大且生物代谢速率较低的气体污染物时，可采用以多孔板式塔、鼓泡塔为吸收设备的生物洗涤系统，以增加气液接触时间和接触面积，但系统压力降较大；对易溶气体则可采用生物喷淋塔；对于大气量、低浓度的 VOCs 可采用过滤系统，该系统工艺简单、操作方便。而对于负荷较高，降解过程易产酸的 VOCs 则采用生物滴滤系统。目前，VOCs 往往具有气量大、浓度低、大多数较难溶于水的特点，因此较多采用生物过滤法加以治理。而对成分复杂的 VOCs，由于其理化性能、生物降解性能、毒性等有较大差异，适宜菌种亦不尽相同，因此建议采用多级生物系统进行处理。

表 10－21 生物法工艺性能比较

工艺	系统类别	适用条件	运行特性	备注
生物洗涤塔	悬浮生长系统	气量小、浓度高、易溶、生物代谢速率较低的 VOCs	系统压力降较大、菌种易随连续相流失	对较难溶气体可采用鼓泡塔、多孔板式塔等气液接触时间长的吸收设备
生物滴滤塔	附着生长系统	气量大、浓度低、有机负荷较高以及降解过程中产酸的 VOCs	处理能力大，工况易调节，不易堵塞，但操作要求较高，不适合处理入口浓度高和气量波动大的 VOCs	菌种易随流动相流失
生物过滤塔	附着生长系统	气量大、浓度低的 VOCs	处理能力大，操作方便，工艺简单，能耗少，运行费用低，对混合型 VOCs 的去除率较高，具有较强的缓冲能力，无二次污染	菌种繁殖代谢快，不会随流动相流失，从而大大提高去除率

2. 适用范围

生物法可处理的有机化合物种类包括：

烃类：苯、甲苯、二甲苯、乙烷、石脑油、环己烷等。

卤烃：三氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烷、二氯甲烷、三氯苯、三氯甲烷、四氯化碳等。

酮类：丙酮、环己酮等。

酯类：醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲基环乙烷等。

醇类：甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等。

聚合用单分子：氯乙烯、丙乙烯、丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等。

该技术适应的行业有汽车、造船、摩托车、自行车、家用电器、钢琴、集装箱生产厂的喷漆、涂装车间或生产线有机废气净化；印铁制罐、塑料、印刷油墨、电缆、漆包线等流水线产生的有机废气；制鞋粘胶、糅革制造过程中产生的有机废气；污水处理厂、垃圾处理厂、屠宰厂产生的臭气；化学品生产、贮藏过程中产生的有机废气；胶卷生产和制药过程中产生的有机废气。

目前，国外运行的生物过滤系统很多，并在此基础上，研究开发封闭式的成套生物法处理装置，以利于过程控制和监测。通过选择合适的支撑材料来改善气流条件，强化传质能力；通过选择比表面积大的滤料和细胞化固定技术，来增加单位滤塔体积的生物量，为高负荷处理提供条件；通过控制适当的微生物生长的环境参数，来提高污染物转化率。国内仅就滴滤塔运行工况进行了初探。人们对生物法净化废气这一经济有效的处理工艺的认识日益加深，对各类气态污染物净化要求不断提高，这必将推动该技术广泛应用，进而有效解决 VOCs 引起的污染。

习　题

10－1　查阅有关资料，绘制 CO_2 蒸气压随温度变化曲线，结合 CO_2 物理变化特征对曲线进行分析说明。

10－2　估算在 40℃ 时，苯和甲苯的混合液体在密闭容器中同空气达到平衡时，顶空气体中苯和甲苯的摩尔分数。已知混合液中苯和甲苯的摩尔分数分别为 30% 和 70%。

10－3　计算 20℃ 时，置于一金属平板上 1 mm 厚的润滑油蒸发完毕所需要的时间。已知润滑油的密度为 1 g/cm^3，摩尔质量 400 g/mol，蒸气压约为 10^{-4} Pa，蒸发速率为 $0.5p/p_0$[mol/(m^2 · s)]。

10－4　利用溶剂吸收法处理甲苯废气。已知甲苯浓度为 3×10^{-3}，气体在标准状况下的流量为 20 000 m^3/min，处理后甲苯浓度为 5×10^{-5}，试选择合适的吸收剂，计算吸收剂的用量、吸收塔的高度和塔径。

10－5　采用活性炭吸附法处理含苯废气。废气排放条件为298 K、101 325 Pa、废气量20 000 m^3/h，废气中苯含量为3×10^{-6}（体积分数），要求回收率为99.5%，已知活性炭的吸附容量为0.18 kg（苯）/kg（活性炭），活性炭的密度为580 kg/m^3，操作周期为吸附4 h，再生3 h，备用1 h。试计算活性炭的用量。

10－6　利用冷凝－生物过滤法处理含丁酮和甲苯的混合废气。废气排放条件为388 K、101 325 Pa、废气量20 000 m^3/h，废气中甲苯和丁酮含量分别为1×10^{-3}和3×10^{-3}（体积分数），要求丁酮回收率大于80%，甲苯和丁酮出口浓度分别小于3×10^{-5}和1×10^{-4}，出口气体的相对湿度为80%，出口温度低于40℃，冷凝介质为工业用水，入口温度为25℃，出口为32℃，滤料丁酮和甲苯降解速率分别为0.3 $kg/(m^3\cdot d)$和1.2 $kg/(m^3\cdot d)$，阻力为150 mmH_2O①/m。比选设计直接冷凝－生物过滤工艺和间接冷凝－生物过滤工艺，要求投资和运行费用最少。

10－7　丙烷充分燃烧时，要供入的空气量为理论量的125%，反应式为：

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

问燃烧每100 mol丙烷需要多少摩尔空气？

10－8　分析VOCs控制工艺，从技术、经济等方面比较各工艺的优劣，并给出各工艺的最佳使用条件和适用范围。

① 1 mm H_2O = 9.806 65 Pa。

第十一章
城市机动车污染控制

世界性的大规模城市化进程使得越来越多的城市严重依赖于机动车交通，然而，这些城市也为此付出了明显的代价。这些代价包括高昂的道路修建和维护费用，道路拥挤给经济生产带来的损害，大量的能源消耗和温室气体排放，以及严重的城市空气污染和噪声危害。城市交通造成的环境压力，推动了不断改善的车辆能耗效率和清洁程度。本章在简要介绍机动化交通发展对环境影响的基础上，详细讨论汽油机、柴油机车辆的污染形成与控制，以及新型动力车辆的发展趋势，最后讨论城市交通方式改善对污染控制的作用。

第一节　机动化交通的环境影响

一、机动车保有量的持续增长

全球机动车保有量的增长比人口增长快得多。1950 年，全世界只有 5 000 万辆汽车；到 1995 年，全球汽车总量已经超过 6.5 亿，平均每 100 人拥有 10 辆汽车。据估计，2010 年前全世界机动车数量将超过 8 亿辆（不包括两轮和三轮机动车）。目前世界上大部分汽车集中在富裕国家和地区，如 OECD（经济合作与发展组织）成员国拥有世界汽车的 70%，人均拥有汽车数量很高，而且这些国家的汽车保有量仍在缓慢上升。同时，发展中国家也呈现出快速机动化趋势，如亚洲很多国家的摩托车保有量年增长率均超过两位数。从 2000 年后，中国汽车工业也取得了突飞猛进的发展，机动化交通成为不可逆转的发展趋势。

二、交通源对城市空气污染的影响

1. 能源消耗与污染物排放

城市交通运输需要大量的能源。全世界所生产的全部能源中，20% 以上用

于交通运输。从 1971 年到 1992 年，全球交通部门的能源年平均增长率为 2.7%，比工业和其他部门的增长更快。这些能源消耗导致了城市、区域和全球性的空气污染。全球因燃烧矿物燃料而产生的 CO、HC 和 NO_x 的排放量，将近 50% 来自汽油机和柴油机。

在发达国家的城市中，汽车排放成为空气污染的最主要来源。1998 年，美国交通排放源是造成 78.6% 的 CO、53.3% 的 NO_x、43.5% 挥发性有机化合物（VOCs）以及 25.4% 的颗粒物（PM_{10}）排放的原因。表 11－1 给出了部分城市机动车所产生的空气污染物在排放总量中所占的比例。在城市中心区域，特别是拥挤的街道两旁，汽车交通是造成空气污染的最主要来源：大约 CO 浓度的 90% ～95%、NO_x 和 HC 浓度的 80% ～90%，以及大部分颗粒物来自汽车交通，成为人类健康和城市环境的最大威胁。

表 11－1 世界部分城市机动车所产生的空气污染物的排放贡献率

城市	年度	机动车辆所产生的空气污染物的排放贡献率/%			
		CO	VOCs	NO_x	PM_{10}
纽约	2002	40.0	25.8	20.2	3.2
洛杉矶	2002	71.8	36.5	54.5	6.5
墨西哥城	2000	98	35	77	—①
萨克拉门托城市郡	2005	—	38.5	62.2	5.7
北京	2005	88	50	52	4
上海（内环）	2004	>95	—	60～80	—
天津	2003	26	46	34	13

① —代表无数据。

机动车排放还是造成铅污染的主要原因。据估计，空气中 80% ～90% 的铅来自含铅汽油的燃烧。认识到铅对健康的威胁，大多数发达国家在 20 世纪 80 年代已经实现了汽油的无铅化。然而发展中国家的部分城市中，空气中铅含量仍然超过 1 $\mu g/m^3$ 的健康标准。此外，机动车排放的影响已远远超出局部地区。交通部门成为增长最迅速的 CO_2 排放源，同时还是氯氟烃、氧化亚氮等的主要排放源之一。

2. 汽车排放法规的历程

早在 20 世纪 40 年代中期，由于洛杉矶出现严重的石油型空气污染——光化学烟雾，促使加利福尼亚州成为世界上第一个实施控制汽车排放法规的地区。

1968 年美国联邦政府通过了《清洁空气法》修正案，开始对全国的汽车排放进行控制。继美国之后，世界各国也根据各自不同的环境状况和汽车保有量特点，纷纷制定和实施汽车排放法规。

机动车排放法规的发展大体可分成三个时期：

（1）第一时期（相当于美国 20 世纪 70 年代）：可称为排放法规的起步和完善时期。从控制汽油车曲轴箱排放的 HC 开始，到控制怠速排放的 CO、HC 浓度，然后逐步实施工况法，控制尾气的 CO、HC 和 NO_x 排放量。这一时期污染物降低的比例一般为 40% ~60%，因此，采用的控制技术主要是发动机改造，包括燃烧系统的改进，如：稀化空燃比、延迟点火角、进气预热、进气恒温等；以及化油器的改进，如改为带有多项净化装置的复杂化油器，提高流量控制精度等。另外，有的国家开始采用 EGR（废气再循环）装置降低 NO_x 的排放量。

（2）第二时期（相当于美国 20 世纪 80 年代到 90 年代初）：这一阶段是汽车排放控制技术发展最快、大气质量改善效果最为明显的时期，CO、HC、NO_x 的排放限值为实施前的 1/10 左右。先进的三效催化剂和电子燃油喷射技术的发展就是处于这一时期。这些新技术的采用不仅使汽车排放污染物大幅度降低，而且使动力性、经济性和驾驶性能都得到了较大的改善，促进了汽车工业的技术进步。与此同时，由于使用三效催化剂对汽油的含铅量提出较苛刻的要求，也促进了石油工业的发展，实现了汽油无铅化。

（3）第三时期（相当于美国 20 世纪 90 年代中到 21 世纪初）：即低排放车时期。这一时期的第一阶段限值要求 CO、HC、NO_x 的排放量降低 30% ~60%，第二阶段的限值要求比第一阶段再降低 50%，几乎达到零排放。要达到这一时期的排放限值，不仅需要车辆技术的改进，而且要靠燃料的同步改善。相应采取的技术措施有：改进催化剂成分，电控发动机技术（包括：电控多点燃油喷射、电控点火、电控 EGR 和电控催化器等），新配方汽油，低污染或无污染的代用燃料汽车、电动汽车等。节能、低污染或无污染已成为今后世界汽车工业的发展方向。

第二节　汽油车污染排放的形成与控制

一、汽油机的工作原理与污染来源

1. 汽油机工作原理

通常使用的汽油发动机为火花点火的四冲程汽油机，图 11 - 1 所示为汽油机的一个缸体。典型的汽车发动机装有 4 个缸，6 缸和 8 缸发动机也比较常见。

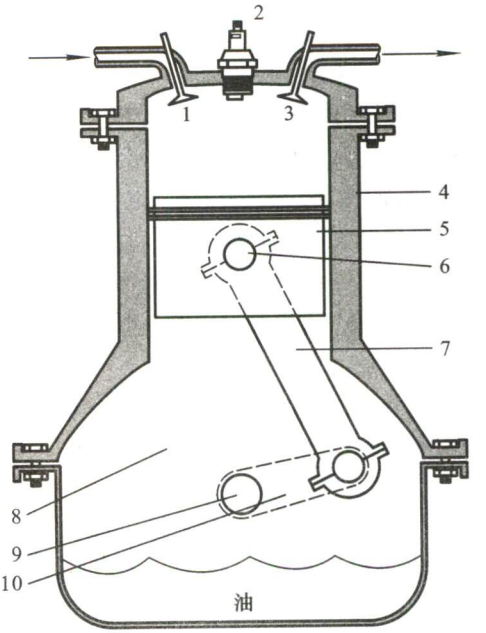


图 11－1　四冲程汽油机缸体结构示意图

1. 进气门;2. 火花塞;3. 排气门;4. 缸体;5. 活塞;6. 活塞销;
7. 连杆;8. 曲轴箱;9. 曲轴;10. 曲轴柄

汽油机工作过程中,发动机推动活塞作上下往复运动,通过连杆、曲轴柄带动曲轴旋转,向外输出功率。活塞位于最上端时,曲轴角 $\theta = 0°$,这时活塞的位置叫上止点;活塞位于最下端时,$\theta = 180°$,这时活塞的位置叫下止点。火花点火发动机的一个工作循环(也叫奥托循环)包括四个冲程(图 11－2)。

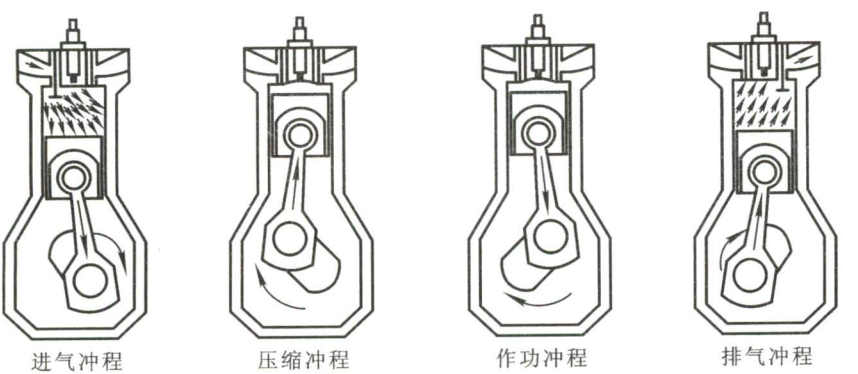


图 11－2　四冲程火花点火发动机工作循环示意图

（1）进气冲程：进气冲程开始时，活塞位于上止点，进气门打开，排气门关闭，曲轴旋转带动活塞向下移动，燃烧室容积加大，空气和燃料的混合物通过进气门进入缸体。活塞到达下止点时，进气过程结束。

（2）压缩冲程：进气门和排气门关闭，活塞上移，进入燃烧室的空气和燃料被压缩，在接近上止点时，火花塞点火，使缸内气体燃烧。汽缸总容积 V_a 与燃烧室容积 V_c 之比，称为压缩比 ε：

$$\varepsilon = V_a / V_c \tag{11-1}$$

一般汽油机 $\varepsilon = 6 \sim 10$，而柴油机 $\varepsilon = 16 \sim 24$。

（3）作功冲程：高压燃烧气体推动活塞下移，对外作功。

（4）排气冲程：排气门打开，活塞上升，燃烧后的气体从气缸中排出。排气冲程结束时，活塞位于上止点，接着进行下一个循环。

2. 汽油机的污染来源

汽油机排气中的有害物质是燃烧过程产生的，主要有 CO、NO_x 和 HC（包括酚、醛、酸、过氧化物等），以及少量的铅、硫、磷的污染。其中，硫氧化物和含铅化合物可以通过降低燃料中的含硫量以及采用无铅汽油来有效控制。目前排放法规限制的是 CO、HC、NO_x 和柴油车颗粒物 4 种污染物。

汽油车的曲轴箱通风系统会泄漏排放一定量的污染物，此外，汽油箱通风、化油器泄漏和其他蒸发过程也排放一定量的 HC 化合物。对于一辆没有采用排放控制措施的汽油车，其污染物来源和相对排放比例见表 11－2。

表 11－2　汽油车污染物来源及其相对排放比例

排放源	相对排放比例（占该污染物总排放量的比例）/%		
	CO	NO_x	HC
尾气管	98 ~ 99	98 ~ 99	55 ~ 65
曲轴箱	1 ~ 2	1 ~ 2	25
蒸发排放	0	0	10 ~ 20

汽车产生空气污染的根源，在于驱动汽车运动的能量产生过程。虽然 1 L 汽油约含有 3.5×10^7 J 的能量，但最终传递到汽车轮胎上的动力，却只是其中很小的一部分，60% ~ 70% 的能量都转化为热能而浪费了。通常可以定义发动机的指示热效率 η_{it} 为指示功 W_i（kJ）与发动机实际所消耗的燃料热量 Q_1（kJ）之比；而发动机的有效功 W_e（kJ）与所消耗燃料热量 Q_1（kJ）之比称为有效热效率 η_{et}。记汽车传动系统的机械效率为 η_m，则：

$$\eta_{et} = W_e / Q_1 = \eta_{it} \cdot \eta_m \tag{11-2}$$

一般，汽油机和柴油机的 η_{et}、η_{it} 和 η_m 的大致范围如表 11－3 所示。

表 11-3 汽油机和柴油机的 η_{et}、η_{it} 和 η_m

	η_{it}	η_m	η_{et}
汽油机	0.3~0.4	0.7~0.9	0.25~0.3
柴油机	0.4~0.5	0.70~0.85	0.3~0.45

由此可见,通过提高发动机的热效率或者其他减少汽车发动机燃料消耗的方法(例如减少车辆自重),对于减少汽车污染物排放总量是很重要的。更为关键的是,提高汽车燃料经济性是削减汽车排放温室气体总量的根本措施。

[例 11-1] 汽车在部分负荷条件下运转测试 15 min,发动机消耗 1.7 L 汽油,测得发动机驱动轴的总功率为 20 kW,发动机的效率为多少?如果发动机辅助系统消耗 6 kW 功率,效率变为多少?

解:首先计算 20 kW 的轴功率在 15 min 时间里相当的总输出能量:

$$E_{轴} = P_{轴} \times t = 20\ 000\ \text{W} \times 15 \times 60\ \text{s} = 1.80 \times 10^7\ \text{J}$$

总的输入能量为 1.7 L 汽油所含的能量,已知汽油的能量密度为 3.5×10^7 J/L,因此有:

$$\eta_1 = E_{轴}/E_{汽油} = 1.80 \times 10^7/(1.7 \times 3.5 \times 10^7) = 0.30 = 30\%$$

如果辅助系统消耗 6 kW 的功率,则可用于驱动汽车的发动机功率变为 14 kW,重复上述计算可得:

$$\eta_2 = 0.21 = 21\%$$

二、燃烧过程中污染物的形成

1. 一氧化碳(CO)的形成

CO 是燃料中碳氢不完全燃烧的产物,决定 CO 排放量的主要因素是空燃比、空气和燃料的混合程度、内壁的淬熄效应等。汽油是多种碳氢化合物的混合物,可以用 C_xH_y 来表示。虽然 x 和 y 的值随汽油产地和生产季节而异,它们的典型值为 $x=8$,$y=17$。燃料完全燃烧的化学方程式如下:

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_2 \longrightarrow xCO_2 + \left(\frac{y}{2}\right)H_2O \tag{11-3}$$

CO 的生成机理比较复杂,若以 R 代表碳氢根,则燃料分子 RH 在燃烧过程中生成 CO 大致经历如下步骤:

$$RH \rightarrow R \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHC \rightarrow RCO \rightarrow CO \tag{11-4}$$

CO 的产生量主要受混合气浓度的影响。在过剩空气系数 $\alpha<1$ 的浓混合气工况时,由于缺氧使燃料中的 C 不能完成氧化成 CO_2,CO 作为其中间产物生成。在 $\alpha>1$ 的稀混合气工况时,理论上不应有 CO 产生,但实际燃烧过程

中，由于混合不均匀造成局部区域的 $\alpha<1$ 条件成立，由局部燃烧不完全产生 CO；或者已成为燃烧产物的 CO_2 和 H_2O 在高温时吸热，产生热解离反应，由此生成 CO；另外，在排气过程中，未燃碳氢化合物 HC 的不完全氧化也会产生少量 CO。燃烧终了时的 CO 浓度一般取决于燃气温度，但由于发动机膨胀过程中缸内温度下降很快，以至于温度下降速率远快于气体中各成分建立新的平衡过程的速率，即产生“冻结”现象，使实际的 CO 浓度要高于排气温度相对应的化学平衡浓度。

假设供给每摩尔燃料的氧气量比完全燃烧所需氧气量少 z mol，则方程式为：

$$C_xH_y+\left(x+\frac{y}{4}-z\right)O_2\longrightarrow(x-2z)CO_2+\left(\frac{y}{2}\right)H_2O+(2z)CO \quad (11-5)$$

从空气中每供入 1 mol 的 O_2，会带入 3.76 mol 的 N_2，因此，燃烧产物的总物质的量为：

$$n_{总}=3.76\left(x+\frac{y}{4}-z\right)+(x-2z)+\frac{y}{2}+2z \quad (11-6)$$

CO 的摩尔分数为：

$$y_{CO}=\frac{2z}{3.76\left(x+\frac{y}{4}-z\right)+(x-2z)+\frac{y}{2}+2z} \quad (11-7)$$

根据该方程可以粗略算出燃烧生成 CO 的量，但是实际燃烧过程是个复杂的动态过程，还应考虑化学动力学对平衡的影响。

[**例 11-2**]　在实验室测试中，一辆燃用 123 g 辛烷燃料的汽车发动机，产生 3.0 g 的 CO，计算该条件下燃料中 C 转化为 CO 的百分比。

解：已知相对原子质量分别为：C：12，H：1，O：16。则有辛烷（C_8H_{18}）的相对分子质量为：$8\times12+18\times1=114$，而 CO 的相对分子质量为：$12+16=28$。

123 g 辛烷燃料中 C 的质量为：$(8\times12)/114\times123$ g(C) = 103.6 g(C)

同样可得 3.0 g CO 中 C 的质量为：$12/28\times3.0$ g(C) = 1.29 g(C)

因此燃料中 C 转化为 CO 的百分比为：

$1.29/103.6\times100\%=1.25\%$

2. HC 化合物的形成

汽车排放的 HC 约有 100～200 种成分，包括芳香烃、烯烃、烷烃和醛类，它们来自未燃的燃油和润滑油。在以预混火焰形式燃烧的汽油机中，HC 与 CO 一样，也是一种不完全燃烧（氧化）的产物，因而与过剩空气系数 α 有密切关系。但即使在 $\alpha\geqslant1$ 的条件下，往往也会产生很高的 HC 排放，这是因为淬熄和吸附等原因也会生成 HC。

（1）不完全燃烧：汽油机中不完全燃烧的原因主要有，怠速及高负荷工

况时，可燃混合气浓度处于 $\alpha<1$ 的过浓状态，加之怠速时残余废气系数较大，造成不完全燃烧；失火也是汽油机 HC 排放的重要原因；另外，汽车在加速或减速时，会造成暂时的混合气过浓或过稀现象，也会产生不完全燃烧或失火。当然，即使在 $\alpha>1$ 时，由于油气混合不均匀，也会因不完全燃烧产生 HC 排放。

（2）壁面淬熄效应：所谓壁面淬熄效应是指温度较低的燃烧室壁面对火焰的迅速冷却（也称冷激，quenching），使活化分子的能量被吸收，燃烧链反应中断，在壁面形成厚约 0.1 ~ 0.2 mm 左右的不燃烧或不完全燃烧的淬熄层（图 11 - 3），产生大量 HC。淬熄层在整个缸体中只是很少的一部分，但是由于发动机的富集作用，残留气体中 HC 的浓度非常高。淬熄层厚度随发动机工况、混合气湍流程度和壁温的不同而不同，小负荷时较厚，特别是冷启动和怠速时，燃烧室壁温较低，形成很厚的淬熄层。壁面淬熄效应产生的 HC 可占排气管排放 HC 的 30% ~ 50%。

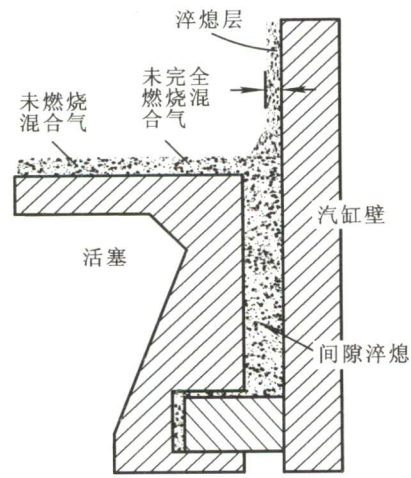


图 11 - 3　燃烧过程中的淬熄层

另外，燃烧室中各种狭窄的缝隙，例如活塞头部与汽缸壁之间形成的窄缝，火花塞中心电极周围，进排气门头部周围等处，由于面容比（表面积与容积之比）很大，淬熄效应十分强烈，火焰无法传入其中继续燃烧；而在膨胀和排气过程中，缸内压力下降，缝隙中的未燃混合气返回汽缸，并随排气一起排出。虽然缝隙容积较小，但其中气体压力高，温度低，因而密度大，HC 的浓度极高。这种现象也称为缝隙效应。

（3）壁面油膜和积炭的吸附：在进气和压缩过程中，汽缸壁面上的润滑油膜，以及沉积在活塞顶部、燃烧室壁面和进排气门上的多孔性积炭，会吸附未燃混合气及燃料蒸气，而在膨胀过程和排气过程时压力降低，部分 HC 脱附进入燃烧产物中。这种由油膜和积炭吸附产生的 HC 占总量的 35% ~ 50%。在一些在用车上，往往有较厚的积炭层，当清除积炭后，HC 排放会降低 20% ~ 30%。

表 11 - 4 给出未净化处理的汽油机尾气中 HC 的典型组成。汽油中并不含甲烷、乙烷、乙炔、丙烯、甲醛及其他醛类，它们属于淬熄层的不完全燃烧产物。

表 11－4　汽油机尾气排放的 HC 典型组成

污染物种类	体积分数/10^{-6}
甲烷	170
乙烷	160
乙炔	120
甲醛	100
甲苯	55
醛类(不包括甲醛)	53
二甲苯	50
丙烯	49
丁烯	36
戊烯	35
苯	22

3. NO_x的生成机理

汽车发动机燃烧过程中主要生成 NO，另有少量的 NO_2，统称 NO_x。对一般汽油机，其 α 较小，一般 NO_2 与 NO_x 体积比 = 1% ~ 10%；而对于柴油机，由于其 α 较汽油机大，一般 NO_2 与 NO_x 体积比 = 5% ~ 15%。

(1) 热力型 NO_x：图 11－4 是基于泽利多维奇模型对 CH_4 和空气混合物的计算结果。从中可见，在理论空燃比时整个燃烧体系达到的温度最高，所以在理论空燃比略小的条件下 NO_x 浓度最大。贫燃区过量的空气吸收了部分热量，使温度有所降低，富燃区 O_2 含量少，平衡向左移，生成的 NO_x 也减少。影响 NO_x 生成量的主要因素是温度、氧气浓度和停留时间。NO_x 的分解速率慢，在达到一定的浓度后，温度下降 NO_x 不能马上分解。

(2) 瞬时型 NO_x：瞬时型 NO_x 的生成机理在 20 世纪 70 年代初才被提出。首先由碳氢化合物裂解出的 CH 和 CH_2 等与 N_2 反应，生成 HCN 和 NH 等中间产物，并经过生成 CN 和 N 的反应，最后生成 NO_x。瞬时型 NO_x 的生成过程是由一系列活化能不高的反应组成，因此并不需要很高的温度就可进行。内燃机中，在 $\alpha < 1$ 的过浓条件下容易产生瞬时 NO_x。但就燃烧过程中 NO_x 生成总量来看，瞬时型 NO_x 只占很小的比例。

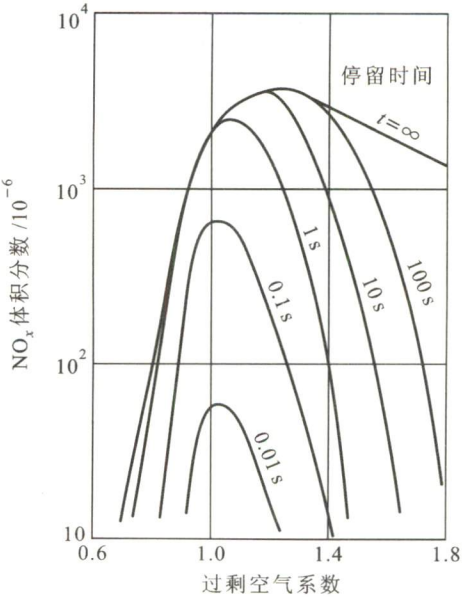


图 11－4　NO_x浓度与空燃比和停留时间的关系

（3）燃料型 NO_x：燃料中的含氮化合物分解后生成 HCN 和 NH_3等中间产物，并逐步生成 NO_x，这一反应过程在≤1 600℃条件下就可进行。表 11－5 中给出了不同燃料的含氮率，其中柴油和重油不同程度地含有氮，而汽油可看作基本不含氮。一般车用柴油的含氮率较低，因而基本可以不考虑燃料型 NO_x。

表 11－5　各种燃料的含氮率

燃料种类	含氮率(质量分数)/%
中东系原油	0.09～0.22
C 重油	0.1～0.4
A 重油	0.05～0.1
柴油	0.002～0.03
煤油	0.000 1～0.000 5
煤炭	0.2～3.4

综上所述，汽车发动机产生 NO_x的三个途径中，燃料型 NO_x的生成量很小，因而可以忽略不计；瞬时型 NO_x的生成量也较少且反应过程尚不完全清楚，也可暂不考虑；因此，热力型 NO_x是主要的生成来源。燃烧终了时热力型 NO_x生成量主要取决于生成速率，模拟计算时，NO_x 应采用化学动力学计算，而其他成分可

采用化学平衡计算。

4. 发动机运行条件对污染物排放的影响

发动机产生污染物的量与空燃比直接相关，如图 11－5 所示。贫燃条件下发动机燃烧效率高，生成的 HC 和 CO 浓度低；富燃时燃烧不完全，生成的 HC 和 CO 较多。NO_x 的产生量在理论空燃比附近最高，这是由于燃烧温度较高的缘故。

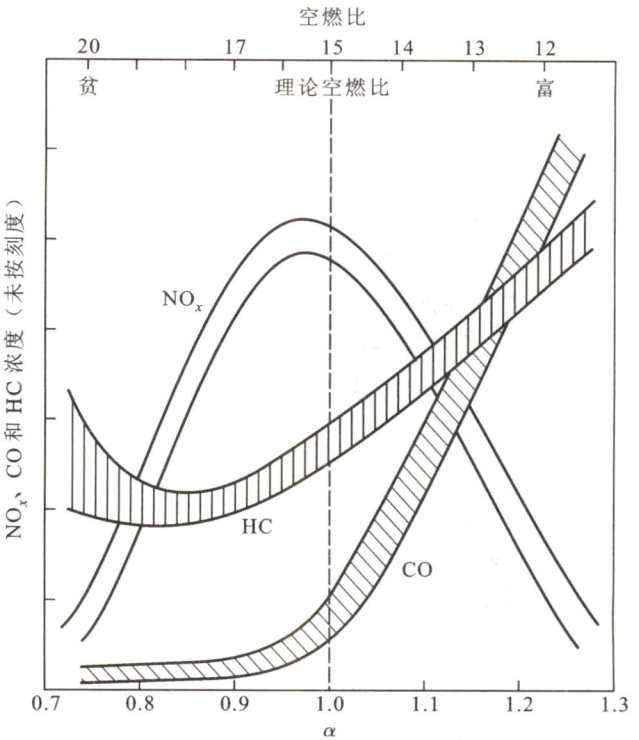


图 11－5　不同空燃比下汽油机污染物的产生

各污染物未按同一刻度作图，CO 的刻度大约为 HC 和 NO_x 的 100 倍

发动机运转工况不同，污染物的生成量也大不相同。汽车在加速和高速行驶时，由于燃烧温度高，因而 NO_x 排放浓度较高。CO 在怠速和加速时排放浓度较高，这是因为此时的空燃比偏低，怠速时温度较低并且残余废气比例也较高。减速时，CO 和 HC 的排放均较高，因为减速时汽油机节气门关闭，而发动机在汽车反拖下继续高速运转，进气管中突然形成高真空度状态，使管壁上的液态燃油（油膜）急剧蒸发，形成过浓混合气而导致较高的 HC 和 CO 排放。汽油喷射式发动机在减速时不再供油，而且进气管中油膜少，因此 HC 和 CO 排放较少。而带有减速断油装置的改进型化油器情况也有所改善。

传统的化油器汽油机在不同工况下尾气排放的大致成分如表 11－6 所示。

表 11－6　化油器汽油机在不同工况下尾气排放的大致成分

排气成分(体积分数)	怠速	加速	定速	减速
$\varphi_{HC}/10^{-6}$	800	540	485	5 000
$\varphi_{NO_x}/10^{-6}$	23	1 543	1 270	6
$\varphi_{CO}/\%$	4.9	1.8	1.7	3.4
$\varphi_{CO_2}/\%$	10.2	12.1	12.4	6.0

此外,发动机运行过程中,外界空气温度、压力、湿度、使用的燃料等都会影响发动机污染物的形成。

三、降低污染排放的发动机技术

不断提高汽油发动机的燃烧效率,减少污染物的排放,是发动机技术近 30 多年来持续进步的主要推动力。这些技术包括降低发动机燃烧室的面容比,改进点火系统(包括延迟点火提前角),提高燃烧过程的压缩比,采用多气阀汽缸设计,改善燃料供给系统,采用汽油喷射技术,引入废气再循环(EGR),使用电子控制的发动机管理系统等。应用这些技术已经使得现代的发动机污染物排放比传统发动机减少 60% ~70% 以上。

1. 改进点火系统

一般发动机在压缩冲程结束前点火,可以得到最大的压缩比、最高的温度和压力。但是降低燃烧温度有利于降低 NO_x 的浓度,所以往往采用延迟点火的办法,点火时间甚至可以延迟到活塞达到上止点后。图 11－6 给出了点火提前角汽油机 HC 和 NO_x 以及燃油耗率(brake specific fuel consumption,BSFC)影响的

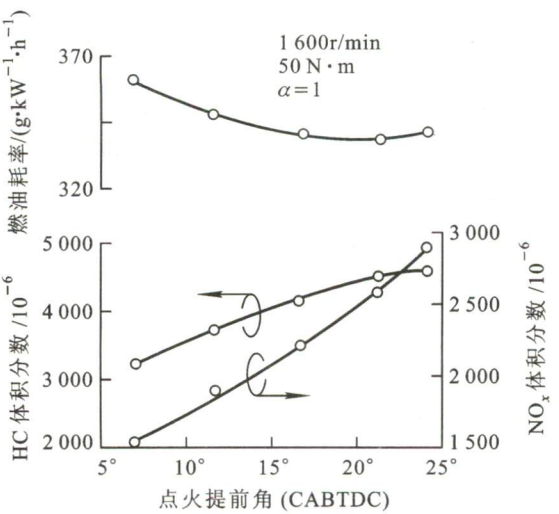


图 11－6　点火提前角对 HC 和 NO_x 排放的影响

一例。在 $\alpha=1$ 的条件下，随点火提前角的延迟，NO_x 和 HC 排放量同时降低，燃油耗率却明显恶化。这是因为随点火提前角的延迟，后燃加重，使得热效率变差。但点火提前角延迟会导致排气温度上升，使得在排气行程以及排气管中 HC 氧化反应加速，使最终排出的 HC 减少。NO_x 排放量降低的原因主要是，随点火提前角的延迟，上止点后燃烧的燃料增多，燃烧最高温度下降。

采用高能电子点火系统，使点火系初级电流由 3～4 A 提高到 5～7 A，加强了火花强度并延长了火花持续时间，从而加强了发动机的燃烧过程，可以降低 HC 的排放。无触点式晶体管点火系统使用信号发生装置代替传统的白金触点，不仅克服了触点装置的缺点，而且还便于采用电子方式实现点火提前角的调整，常用的点火信号发生装置有电磁感应式、霍尔式和光电式三种。最新式的电控点火系统取消了分电器，采用线圈分配或二极管分配点火两种，简称直接点火系统（DIS），20 世纪 80 年代以来在轿车上逐步得到应用。

2. 闭环电子控制汽油喷射技术

汽油喷射是将汽油直接喷入进气管或喷入汽缸的供油方式，缸内直喷压力较高，主要用于分层稀燃发动机。这里介绍的是普遍应用的缸外汽油喷射系统。从结构上可以将缸外汽油喷射分为单点喷射和多点喷射两种形式。单点喷射系统是将燃油喷入进气总管的节气门前，而多点喷射则是将燃油喷入每个汽缸进气门前的进气道或进气歧管内，两者的主要区别在于前者是数缸合用一只喷嘴，后者是每缸单独用一只喷嘴供油。单点喷射系统造价低，但仍存在各缸燃油分配不均及冷机运转时燃油在进气管壁沉积而导致启动性欠佳等问题。多点喷射则不存在这种弊端，因而加速性能良好，动态反应灵敏，但成本相对较高，控制难度更大。

由于三效催化转化器的使用，需要对汽油发动机的空燃比进行精确控制，闭环电子控制的汽油喷射系统正好适应了这一需求。通过安装在排气管上的氧传感器反馈的氧浓度信号，闭环控制系统可以将发动机的空燃比控制在理论空燃比 ±1% 的范围内。由于汽油喷射发动机在所有工况下的动力性、经济性和排气净化性能均可实现优化控制，各项性能指标都已经超过使用化油器的汽油机，不久将在轿车上完全取代传统的化油器供油系统。图 11－7 给出了汽油喷射与化油器发动机等速排放时的浓度对比。

3. 废气再循环（EGR）

将部分燃烧产物返流至进气管再吸入汽缸参加燃烧，称作废气再循环（EGR），是减少发动机 NO_x 排放的一种有效方法。EGR 法由于废气返流，减少了排气总量，稀释了进气，增加燃烧室内气体的热容量，降低了燃烧的最高温度和氧气的相对浓度，从而降低了 NO_x 的生成量。废气循环量一般在 15% ～20%

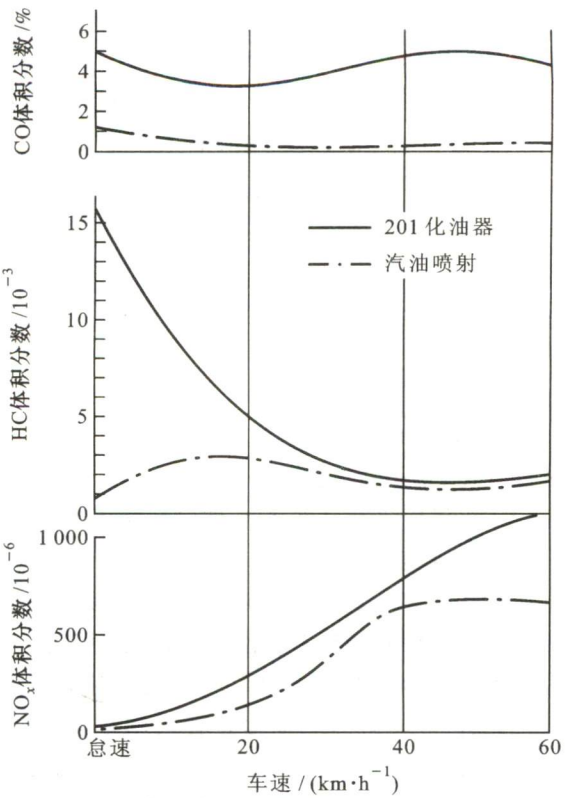


图 11－7　汽油喷射与化油器发动机等速排放时的浓度对比

以内，超过这一范围，动力性和经济性将很快恶化，同时由于混合气过度稀释产生失火，使 HC 排放量增加。

图 11－8 和图 11－9 给出了废气再循环率与 NO_x 排放量和发动机经济性的关系。从图中可以看出，要提高 NO_x 净化率，必须以牺牲燃油经济性为代价。对大负荷不进行 EGR 控制时，则可使发动机的动力性不受影响。值得注意的是，冷却 EGR 和完善的电子闭环控制 EGR 技术的开发，为该技术的推广应用创造了优越条件。前者有利于取得最佳的 NO_x 和燃油消耗率的均衡关系，后者在不采用后处理的情况下，也能满足法规对 NO_x 的排放限值要求。

四、汽油车尾气排放后处理技术

排气后处理技术是指在发动机的排气系统中进一步削减污染物排放的技术。常见的排气后处理装置有空气喷射装置、热反应器、氧化型催化转化器、还原型催化转化器、三效催化转化器等。氧化型和还原型催化转化器分别用来净化排气中的 HC + CO 和 NO_x，这些技术目前已经被三效催化净化技术所取代。

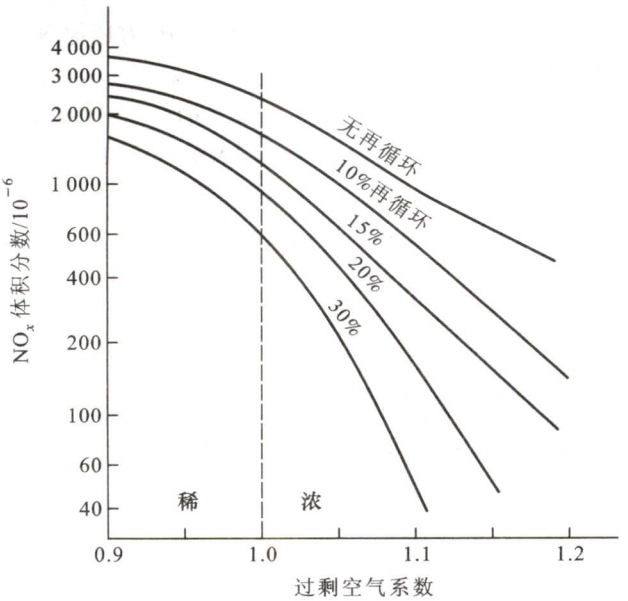


图 11－8　废气再循环率对 NO_x 排放的影响

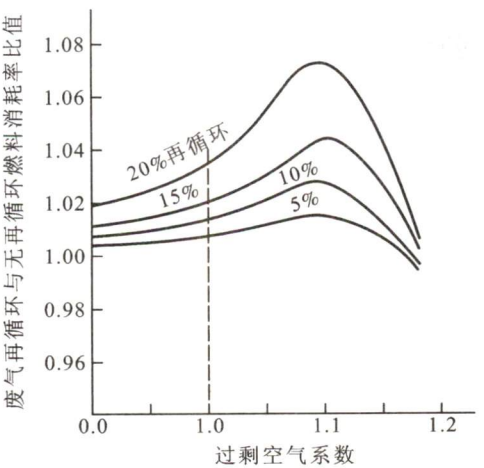


图 11－9　废气再循环对发动机经济性的影响

1. 氧化、还原型催化转化器

氧化型催化转化器利用排气中残留的或二次空气供给的氧，使 CO 和 HC 完全氧化，其反应过程如下：

$$CO + (1/2)O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \longrightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O$$

NO_x还原催化转化器利用排气中的 CO、HC 和 H_2为还原剂来净化 NO，可能的化学反应主要有七个：

$$NO + CO \longrightarrow 1/2N_2 + CO_2$$

$$2NO + 5CO + 3H_2O \longrightarrow 2NH_3 + 5CO_2$$

$$NO + H_2 \longrightarrow 1/2N_2 + H_2O$$

$$2NO + 5H_2 \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O$$

$$4NO + C_xH_y + (x + y/4 - 4)O_2 \longrightarrow N_2 + (y/2 - 3)H_2O + CO + (x - 1)CO_2 + 2NH_3$$

$$2NO + CO \longrightarrow N_2O + CO_2$$

$$2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

以上最后两个反应发生在 200℃以下。NO 还原反应一般在空燃比偏高的条件下进行，并且通常与氧化型催化转化器串接起来使用，如图 11 - 10 所示。

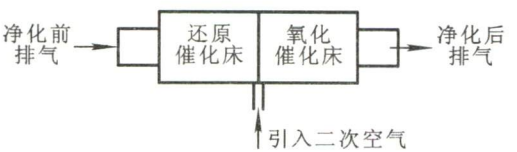


图 11 - 10 双床轴流式催化转化器

2. 三效催化转化器

三效催化转化器是在NO_x还原催化转化器的基础上发展起来的，它能同时使 CO、HC 和NO_x三种成分都得到高度净化。从上一节可以看出，氧化和还原反应是可以同时发生的，关键是如何能够使三种污染物同时获得很高的净化效果。图 11 - 11 所示为不同空燃比下三种污染物的净化效率，由图可见，只有将空燃比精确控制在理论空燃比附近很窄的窗口内（一般为 14.7 ± 0.25），才能使三种污染物同时得到净化。为了满足在不同工况下都能严格控制空燃比的要求，通常采用以氧传感器为中心的空燃比反馈控制系统，这种系统只有在汽油喷射发动机上才能实现。最常见的氧传感器是ZrO_2（氧化锆）传感器。

典型的汽车尾气催化转化器使用多孔蜂窝陶瓷载体，表面涂附活性Al_2O_3（增大比表面积），负载铂（Pt）、钯（Pd）、铑（Rh）等贵金属或其他催化剂。除陶瓷载体外，也有使用金属载体的。典型的整体多孔蜂窝状陶瓷载体，其蜂窝孔的内径约为 1 mm，在蜂窝孔内有大约 20 μm 厚的活性表层，孔之间的壁面为多孔陶瓷材料，厚度为 0.15 ~ 0.33 mm。横截面上每平方厘米有 30 ~ 60 个通道。由于汽车排气温度变化范围大，运行路况复杂，因此，对催化剂载体的机械稳定性和热稳定性要求都很高。

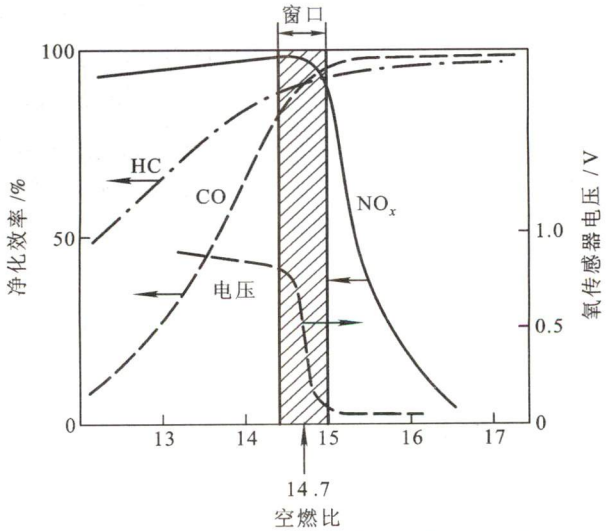


图 11 - 11　空燃比对三效催化转化器性能的影响

图 11 - 12 为三效催化转化器结构示意图。三效催化剂一般由贵金属、助催化剂(CeO_2等稀土氧化物)和载体 $\gamma - Al_2O_3$ 组成,虽然有关学者对稀土、过渡氧化物催化剂也进行了大量的研究开发,但实际应用还非常有限。稀土氧化物本身在催化反应中没有活性,但它与过渡金属氧化物相结合能显著提高催化剂活性。例如,CeO_2具有很好的贮氧能力,常常作为缓冲空燃比变化的助催化剂使用。由于汽油中的铅(Pd)会使催化剂永久中毒,因此,应用催化转化器的前提条件是必须使用无铅汽油。除铅以外,汽油中较高的硫含量也会降低催化转化器的效率,虽然这种效应在一定程度上是可逆的,但随着全球性的排放法规日益严格,进一步降低汽油中的硫含量已成为汽油清洁化的必然趋势。

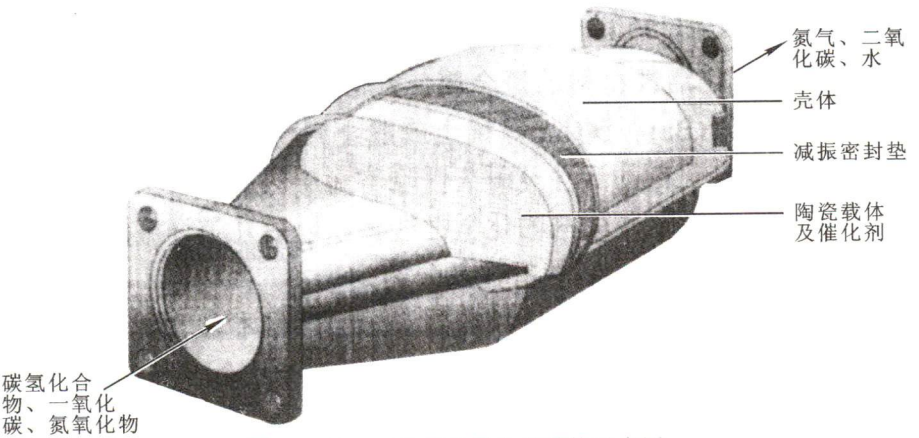


图 11 - 12　三效催化转化器结构示意图

五、曲轴箱的污染物排放与控制

曲轴箱排放来自于压缩和作功冲程中从缸体中逸出的气体。这些气体可以从活塞与缸壁的接合处的缝隙中逸出，这种现象叫窜气。当发动机负荷增加时，曲轴箱排放量也增加。曲轴箱排放的气体由大约85%的未燃烧的空气燃料混合气和15%的燃烧产物组成，其中未燃烧HC是主要的污染物，窜气中HC体积分数为$(6\sim15)\times10^{-3}$。

对曲轴箱排放进行控制是最早实施的汽车排放控制措施之一。这种控制相对比较简单，主要办法是将窜气再循环进入发动机的进气管，然后在发动机汽缸中烧掉。早期的方法是将曲轴箱和空气滤清器连通，外界新鲜空气从加油管盖的空气滤网进入曲轴箱，和窜气混合后被吸入空气滤清器，然后进入汽缸烧掉。目前，大多数汽车采用封闭式曲轴箱通风装置，其典型设计如图11－13所示。窜气的控制是靠PCV(positive crankcase ventilation)阀实现的，故称为PCV系统。

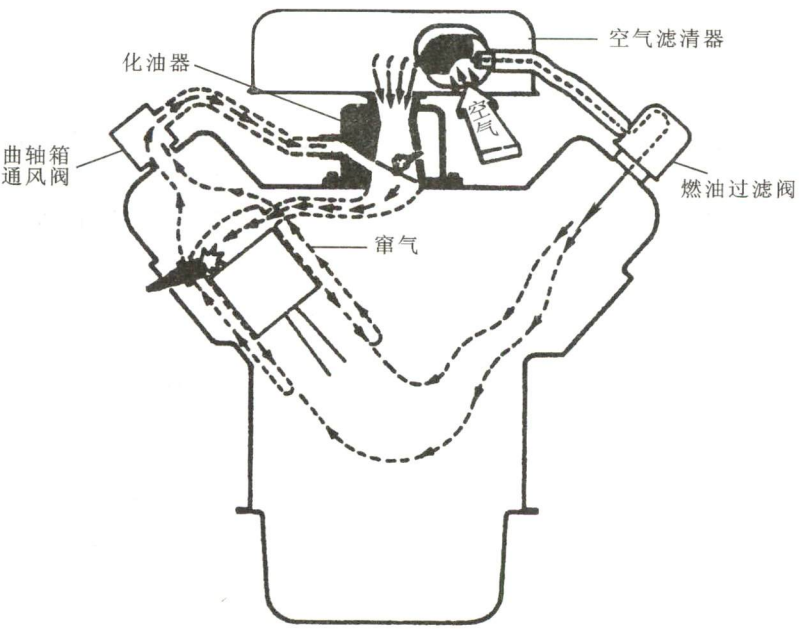


图11－13　封闭式曲轴箱通风装置

进入进气歧管的气体流量是由PCV阀控制的，以保证强制通风装置在任何工况下都能正常稳定地工作，确保曲轴箱气体不向大气泄漏。当发动机处于怠速或低速时，进气管真空度较高，PCV阀会自动控制流量，使强制通风量减小；而在发动机高负荷工作时，PCV阀会打开到最大流量状态。如果窜气量大于PCV阀的流通能力时，曲轴箱中过量的窜气将通过空气滤清器连接管进入空气滤清器，进入汽缸再次燃烧，确保没有泄漏出现。此外，PCV阀还具有防止发动

机回火的功能，回火出现时进气歧管中压力骤增，迫使 PCV 阀全部关闭，从而避免回火火焰进入曲轴箱点燃窜气而损坏发动机。

六、燃油蒸发排放控制

油箱和化油器是汽油蒸发排放的两大主要来源。温度越高，蒸发排放量就越大。为减小周围热源对蒸发排放的影响，油箱和化油器可以采取防热隔热措施。为了满足排放法规对燃油蒸发控制的要求，还必须采取有效的控制措施，目前最常用的是吸附法。图 11－14 为吸附法蒸发排放控制装置的原理图。吸附罐 1 内装有活性炭，负责将油箱、化油器等部位蒸发出来的 HC 收集起来。当发动机运转时，排气压力上升，将净化控制阀 2 顶开，使吸附罐 1 与进气管 4 相通，吸附罐内的 HC 从活性炭中分离出来和来自空气滤清器的空气一起进入发动机中烧掉。压力平衡阀 3 由进气管真空度控制。停机时，进气管无真空度，压力平衡阀向左，使浮子室与吸附罐相通。在发动机运转时，压力平衡阀处于图示中间位置，油箱蒸发的 HC 和浮子室蒸发的 HC，在平衡阀两边，由当时压力的平衡状态决定吸入化油器通气管或进气管。当进气管负压高时，压力平衡阀关闭将左右隔开。采用这种装置，几乎能将 HC 蒸气完全吸附。

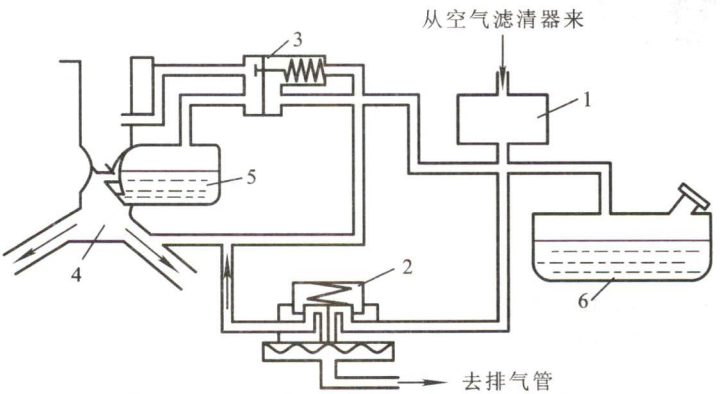


图 11－14　吸附法蒸发排放控制装置原理图

1. 吸附罐；2. 净化控制阀；3. 压力平衡阀；4. 进气管；5. 化油器；6. 汽油箱

除了汽车本身的蒸发排放外，汽油转运和加油过程的蒸发排放也比较重要。这种排放是由于贮油罐和车辆燃料箱的上部保留着一部分燃料蒸气。当加油时，蒸气的位置被汽油所占据而逸出。汽油加油过程的 HC 蒸发的排放源和排放量如图 11－15 所示。

减少燃料分配时 HC 排放的技术有两个阶段。第一阶段控制是在汽油转运过程中，将贮油罐的蒸气，通过封闭管道通入注油卡车的油罐。其效率约为 95%，可将每升油的蒸发排放从 1.14 g 降到 0.06 g。国际上的经验证明，对贮

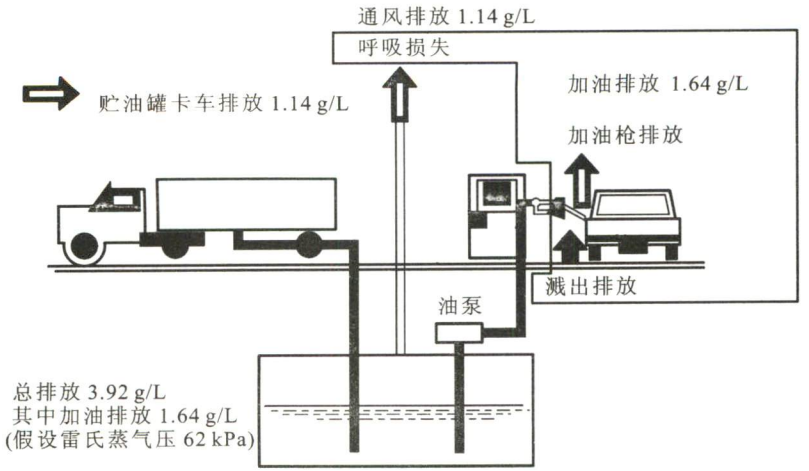


图 11 - 15　燃料分配时 HC 蒸气的排放源和排放量

油罐、输油卡车和加油站进行翻新改造，增加蒸气回收装置的花费很小，仅考虑节约燃料部分的效益，资金回收期也只有两到三年。第二阶段的控制是针对汽车的加油过程，有两种方法可以减少汽车油箱中燃油蒸气的排放：其一是改进加油枪为负压操作以捕获蒸气；另一种选择则是在汽车上安装活性炭吸附罐，就像控制汽车蒸发排放一样。

七、汽油车排放污染控制的最新进展

目前国际上最先进的汽车排放控制系统，采用了一种简称为 OBD(on - board diagnostic)的排放控制技术，即车载诊断技术。美国目前使用的是 OBD - Ⅱ系统，而欧洲从 2000 年起在轿车上应用的 E - OBD 技术，两者的基本技术原理是一致的，但在一些代码上存在差别。该系统采用一系列传感器和复杂的监控软件，对汽车上与排放相关的所有部件进行实时监控，一旦出现异常即通过指示灯报警，提醒车主及时进行修理。这套系统不仅可以使汽车在里程数低时满足排放法规，而且可以保证汽车在整个寿命期限内不超过排放限值，只要车主根据 OBD 的指示灯和中央处理器贮存的故障信息及时进行维护即可。OBD 系统除了监控催化转化器的效率外，还对汽车蒸发控制系统的碳罐、二次空气装置、废气再循环装置、点火系统等进行监测，以确保整个排放控制系统始终处于正常工作状态。

由于闭环电子控制燃油喷射系统加三效催化净化技术的广泛应用，已经将汽油车尾气排放的污染物净化到了相当低的程度。一辆配备现代排放控制技术的汽车，其尾气排放的 CO、HC 和 NO_x，均比没有采用排放控制技术的传统汽车减少 90% 以上。由于催化转化器需要达到一定的温度才能正常工作，因此，在达到催化转化器的起燃温度之前的几分钟冷启动状态，汽车尾气排放的污染物量，

在汽车排放的污染物总量中的比例越来越高。随着排放法规对冷启动阶段的排放控制日益严格，近年来的三效催化转化技术主要是在改善冷启动净化性能方面进行提高，采取的技术措施包括催化转化器电加热装置、安装前级催化转化器等。

伴随全球性的CO_2排放总量控制趋势，提高汽油车的燃油经济性压力越来越大。因此，稀燃发动机技术，特别是缸内直喷分层稀燃技术，正在成为下一代汽油车的主流技术。稀燃发动机可以使用比常规发动机稀得多的混合气，因而具有明显的低油耗优势，如日本丰田公司的稀燃发动机空燃比达到了27。缸内直接喷射过程的燃料蒸发使缸内空气温度下降，有利于抗爆性的提高及充气效率的改善，而且过渡反应性能良好。由于采用了适合发动机运行条件的燃烧方式，故大大减少了燃烧过程污染物的产生，显著提高了发动机的经济性。正在开发的稀燃发动机技术还有均质压燃技术。同时，与稀燃发动机匹配的尾气排放控制技术也处于研发阶段，例如贫燃条件下NO_x催化净化技术。

第三节　柴油发动机污染物的形成与控制

一、四冲程柴油机的工作原理

1. 柴油机与汽油机的区别

由于柴油的黏度比汽油大，不易蒸发，且其自燃温度比汽油低，故四冲程柴油发动机的混合气形成和燃烧方式都与汽油机有所不同。

柴油机在进气过程中吸入的是纯空气，而在压缩过程中，由于压缩比高，所以压缩终了时汽缸内气体压力可达3.5～4.5 MPa，温度可达750～1 000 K，大大超过柴油的自燃温度。这时经10 MPa以上高压喷油泵以雾状喷入的柴油，在极短时间内完成蒸发、扩散以及与空气混合的一系列过程，形成可燃混合气。在混合气浓度和温度都合适的地方首先自行着火燃烧。这种燃料一边扩散混合一边燃烧的方式称为扩散燃烧；而像汽油机那样，在燃烧空间之外（化油器或进气道中）预先形成可燃混合气的方式称为预混燃烧。

由于柴油机的压缩比高，并且是大面积多点同时着火，因此其初期放热率、压力升高率以及最高爆发压力都比汽油机高，加之是在空气富余的条件下燃烧，不完全燃烧产物少，这是柴油机的热效率和燃油经济性明显好于汽油机的原因。但由于柴油的扩散混合只能在极短的时间内进行，混合气浓度分布极不均匀，因此容易产生碳烟，而像汽油机那样的预混燃烧中一般不产生碳烟。

2. 柴油机的燃烧过程

如图11－16所示，柴油机的燃烧过程可分为四个时期，即着火落后期、速燃期、缓燃期和后燃期。

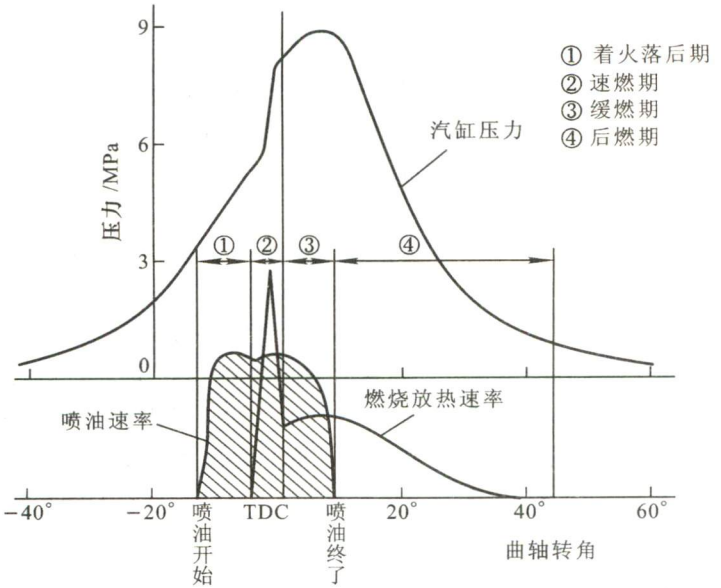


图 11 - 16　柴油机的燃烧过程

(1) 着火落后期:也称滞燃期,指喷油开始到压力急剧升高之前的这段时期。着火落后期内,燃油要经历雾化、蒸发、与空气混合的物理过程,以及冷焰、蓝焰、热焰的低温多阶段化学过程,最后形成多点同时自行着火。着火落后期一般为 1 ~ 1.5 ms,着火落后期的长短对柴油机的排放和其他特性有着至关重要的影响。

(2) 速燃期:指着火后压力急剧上升的时期。由于在着火落后期内作好燃烧准备的大量可燃混合气同时着火燃烧,使缸内温度和压力急剧升高。在过剩空气系数 α 较小的高温缺氧区域产生大量的碳烟,而在 α 较大的高温富氧区域产生大量的 NO_x。此外,过急的压力升高还会导致过高的噪声和振动。柴油机的最高爆发压力 $p_c = 5 \sim 9$ MPa,增压柴油机的 p_c 往往高达 10 MPa 以上,比汽油机高出一倍多。

(3) 缓燃期:汽缸内大量预混合气被消耗后,燃烧放热速率明显降低。低负荷工况时燃油喷射此时已经完成,但高负荷时喷油仍在继续。后续喷入的燃油一边扩散混合一边着火燃烧,因此也被称为扩散燃烧阶段。燃烧的高温氛围使后续喷入的燃油蒸发速率加快,结果使燃烧放热速率再次加快,出现了柴油机特有的"双峰"状燃烧放热曲线,而谷点则是预混燃烧与扩散燃烧阶段的分界点。由于这一阶段燃油直接喷入火焰内,若混合不好,燃油接触不到空气,则会因高温缺氧产生碳烟。

(4) 后燃期:由汽缸压力开始急剧下降到燃料基本燃尽,这一阶段称为后燃

期。由于柴油机混合气形成时间短，混合很不均匀，总有部分燃料不能迅速烧完，特别是高速和高负荷时，过剩空气系数 α 较小，后燃现象比较严重。这部分燃料的热量不能有效利用，使得发动机的热效率下降和热负荷增大，因而应尽可能缩短后燃期和减少后燃期的燃烧放热量。

3. 柴油机排放污染物的来源

与汽油发动机相比，柴油发动机通常在较高的空燃比下运行，HC 和 CO 可以得到比较完全的燃烧。直接将液体柴油喷入汽缸中，避免了器壁淬熄和间隙淬熄现象，所以 HC 的排出量通常很低。柴油发动机排放的 HC、CO 一般只有汽油发动机的几十分之一，但其 NO_x 排放量，在中小负荷时远低于汽油机，大负荷时与汽油机大致处于同一数量级甚至更高。柴油机的颗粒物排放量相当高，约为汽油机的 30～80 倍。表 11－7 为汽油机与柴油机排放量的对比。

表 11－7　汽油机与柴油机排放量的对比

排放成分	汽油机	柴油机
$\varphi_{CO}/\%$	0.5～2.5	0.05～0.35
$\varphi_{HC}/10^{-6}$	2 000～5 000	200～1 000
$\varphi_{NO_x}/10^{-6}$	2 500～4 000	700～2 000
$\varphi_{SO_2}/\%$	0.008	<0.02
碳烟浓度/($g \cdot m^{-3}$)	0.005～0.05	0.10～0.30

因此，有别于汽油车以降低 CO、HC 和 NO_x 为主要排放控制目标，柴油机主要是以控制微粒（黑烟）和 NO_x 排放为目标。与汽油车不同的还有，柴油车基本不存在曲轴箱泄漏排放和燃油蒸发排放。

二、柴油机污染物的形成过程

柴油机燃烧过程中 CO 和 NO_x 的产生机理与汽油机基本相同，这里重点介绍柴油机 HC 和碳烟的形成机理。

1. 柴油机中 HC 的生成机理

由于柴油机的燃烧是扩散燃烧，绝大部分工况的过剩空气系数 α 远大于汽油机，而且混合气浓度梯度极大，不同区域的 α 可在 0～∞ 之间，火焰外围区域 α 趋向于∞，即几乎没有燃油（尤其是小负荷时），因而受淬熄效应和油膜及积炭吸附的影响很小，这是柴油机 HC 排放低于汽油机的原因。一般认为柴油机燃烧过程中 HC 的产生主要有两种途径：其一是由于混合气过稀以致在燃烧室内不能满足自燃及扩散火焰传播的条件；其二是混合气过浓而不能着火及燃烧。

在超出着火界限的过浓或过稀的混合气区域，会产生局部失火。如靠近喷油射束中心区域会形成过浓混合气，而喷油射束的周边区域会因过度混合产生过稀混合气。

燃烧过程后期低速离开喷油器的燃油混合及燃烧不良，也会产生部分 HC 排放。喷油器压力室容积对 HC 排放有重要影响，如图 11－17 所示。一般喷油器针阀密封座面以下有一小空间，称为压力室。所谓压力室容积实际上还包括各喷孔的容积。喷油结束时，压力室容积中充满燃油；随燃烧和膨胀过程的进行，这部分柴油被加热和汽化，并以液态或气态低速进入燃烧室内。由于这时混合及燃烧速率都极为缓慢，使得这部分柴油很难充分燃烧和氧化，从而导致大量的 HC 产生。随压力室容积的减少，HC 排放明显下降；当压力室容积为 0 时，HC 排放体积分数降低到约 150×10^{-6}，对比压力室容积为 1.35 mm^3时的 HC 排放体积分数（600×10^{-6}以上），可以认为原机的 HC 排放中，由压力室容积造成的 HC 排放占到总量的 3/4 左右。同理，二次喷射或后滴等不正常喷油也会造成 HC 排放的上升。

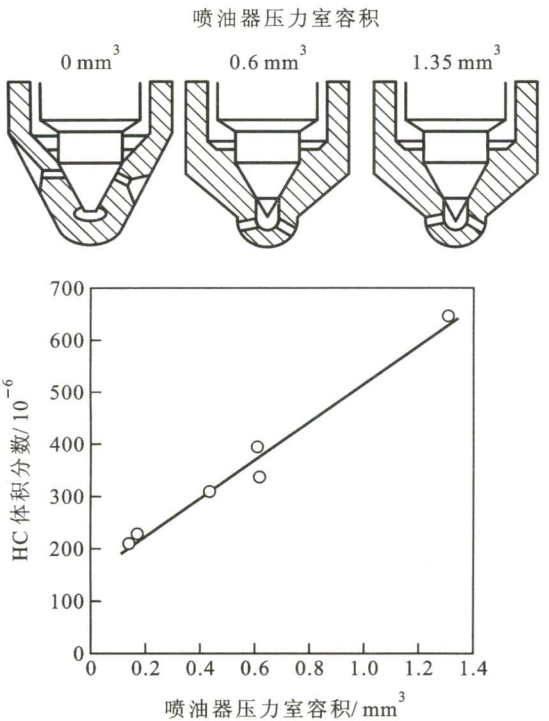


图 11－17　喷油器压力室容积对 HC 排放的影响

2. 颗粒物及碳烟的生成机理

（1）颗粒物的成分：柴油机颗粒物的直径大约在 0.1～10 μm 范围内，其中

对人体和大气环境危害最大的是 2.5 μm 以下的颗粒物 $PM_{2.5}$。近年来，随着排放法规的加严和柴油车的技术进步，颗粒物和碳烟的总排放量有明显下降，但细颗粒所占比例却在增大。如表 11 - 8 所示，柴油机微粒是由三部分组成的，即(干)碳烟 DS、可溶性有机物 SOF 和硫酸盐。其中 SOF 基本来自未燃烧的柴油和润滑油，两者所占比例一般可认为大致相等。微粒中各种成分所占的质量分数并不是一成不变的，它会随工况、发动机类型和技术水平，以及油品特性等因素的不同而变化。

表 11 - 8　柴油机微粒的组成

成分	质量分数/%
干碳烟(dry soot, DS)	40 ~ 50
可溶性有机成分(soluble organic fraction ,SOF)	35 ~ 45
硫酸盐	5 ~ 10

(2) 碳烟及颗粒物的生成机理：碳烟是烃类燃料在高温缺氧条件下裂解而形成的，其详细过程和机理，即从燃油分子到生成碳烟颗粒整个过程中的化学动力学及物理变化过程尚不十分清楚。一般认为，当燃油喷射到高温的空气中时，轻质烃很快汽化，而重质烃会以液态暂时存在。这些细小的重质烃液滴在高温缺氧条件下，直接脱氢碳化，成为焦炭状的液相析出型碳粒，粒度一般比较大。而汽化了的轻质烃，经过一系列复杂途径，产生气相析出型碳粒，粒度相对较小。

气相碳烟的生成途径如图 11 - 18 所示。首先，气相的燃油分子在高温缺氧条件下发生部分氧化和热裂解，生成各种不饱和烃类，如乙烯、乙炔及其较高的同系物和多环芳烃；它们不断脱氢形成原子级的碳粒子，逐渐聚合成直径 2 nm

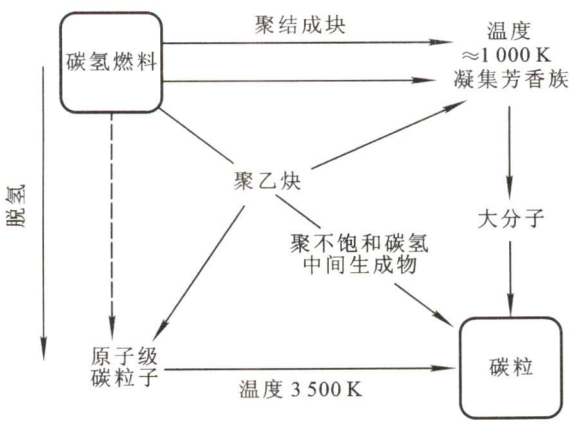


图 11 - 18　碳烟生成途径

左右的碳烟核心(碳核);气相的烃和其他物质在碳核表面的凝聚,以及碳核相互碰撞发生的凝聚,使碳核继续增大,成为直径 20 ~ 30 nm 的碳烟基元;而碳烟基元经过相互聚集形成直径 1 μm 以下的球状或链状的多孔性聚合物。重馏分的未燃烃、硫酸盐以及水分等吸附在碳粒上,形成颗粒物排放。

已经生成的碳烟,只要能遇到足够的氧化氛围和高温,也会通过氧化反应,部分甚至完全氧化掉。在整个燃烧过程中,碳烟要经历生成和氧化两个阶段。汽缸内不同局部区域的氧化条件不同,碳烟的氧化速率也不同。如果能够在燃烧前期避免高温缺氧,减少碳烟的生成;而在燃烧后期保证高温富氧条件并加强混合强度,以加速碳烟的氧化,则可以实现优化燃烧来控制碳烟颗粒的排放。

(3) 碳烟(微粒)与 NO_x 的平衡(trade - off)关系:由过剩空气系数 $\alpha = 0.6$ 开始,随 α 减少,碳烟生成量增大;受温度的影响,在 1 600 ~ 1 700 K 范围内出现最大值。压力对碳烟的生成影响较小。尽管 $\alpha > 0.6$ 区域内,理论上不会产生碳烟,但 NO_x 的生成量会随 α 的上升而增多,大约在 $\alpha = 1.1$ 时达到峰值。这样就在碳烟和 NO_x 之间产生如图 11 - 19 所示的所谓 trade - off 关系,即降低碳烟的方法往往会引起 NO_x 的上升。这就是同时降低柴油机碳烟和 NO_x 的难点所在。如果能将 α 控制在 0.6 ~ 0.9 之间,则有可能使碳烟基本不产生,以及 NO_x 的生成量也很少,这是近年来学术界提出的一种新的想法。但实际上,如何将柴油机的 α(包括局部的 α)控制在这样一个狭窄的范围内,而又保证热效率不受影响,目前还没有可行的技术方案。

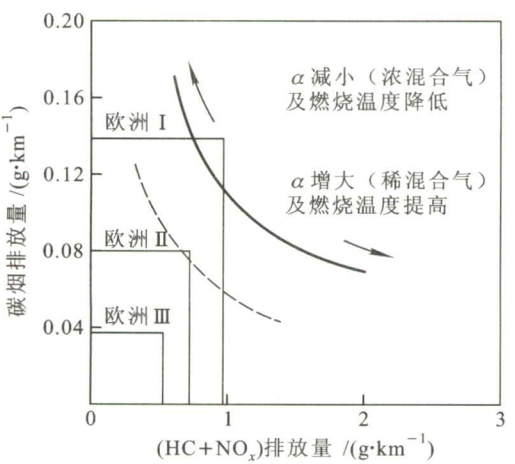


图 11 - 19　碳烟与 NO_x 的平衡关系

3. 空燃比对柴油机排放的影响

柴油机总是在 $\alpha > 1$ 的稀混合气条件下运转,但由于柴油机是扩散燃烧,混合气的浓稀分布极不均匀,完全燃烧所需的空气要比预混合燃烧时多。直喷式柴油

机 α 对污染物生成的影响见图 11－20，与汽油机相比，CO、HC 和 NO_x 曲线有向稀区平移的趋势。CO 排放一般很低，不到汽油机的 1/10，只有在高负荷（$\alpha<2$）时才开始急剧增加。在中小负荷时（$\alpha>2$），由于在燃油喷雾边缘区域形成了过稀混合气，以及缸内温度过低，造成 HC 排放略有上升，但仍比汽油机低得多。

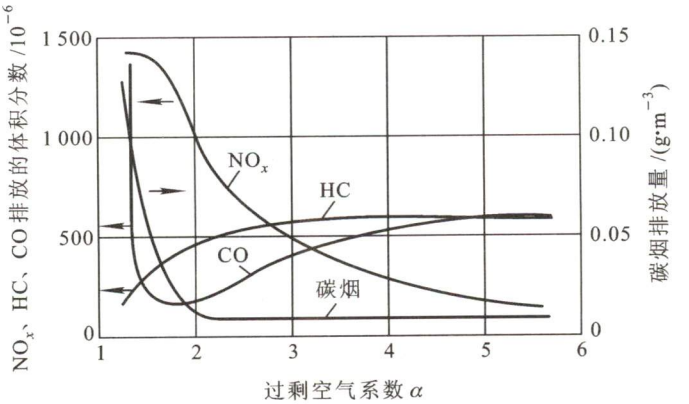


图 11－20　直喷式柴油机的 α 对有害排放物生成的影响

NO_x 的生成规律与汽油机相同，但生成量低于汽油机，这主要与柴油机的混合气浓度分布不均匀有关。在考虑 NO_x 生成与 α 的关系时，不仅要看平均 α，也应看局部 α。柴油机中碳烟排放质量浓度随 α 的变化也在图 11－20 中示出。尽管在碳烟的生成机理中已讨论过，$\alpha>0.6$ 的区域，理论上不应产生碳烟，但由于柴油机混合气浓度分布极不均匀，局部缺氧使得在 $\alpha\leqslant 2$ 以后，碳烟急剧上升。加强气流混合可以改善局部缺氧，使冒烟极限向 $\alpha=1$ 靠近，从而减少碳烟的产生。

三、控制柴油机污染物排放的发动机技术

1. 废气再循环

柴油机废气再循环的作用与汽油机相同，主要也是降低热力型 NO_x。由于柴油机排气中氧含量相对汽油机要高得多，因而必须使用更大的 EGR 率，可以达 25% ~40%。EGR 虽然可以明显降低 NO_x，但由于进气加热作用和过剩空气系数下降，会造成碳烟和耗油率的恶化，采用冷却废气再循环的方法则可以明显抑制发动机性能的恶化。废气再循环还有其他方面的积极作用，如改善启动加热，降低怠速时耗油量，提高低负荷下的排温，从而提高催化反应的转化率，并能降低燃烧噪声和爆发压力。

低负荷时 EGR 对发动机影响不大，甚至使燃油耗率和 HC 排放性能略有改善，EGR 对柴油机性能的负面影响，主要表现在大中负荷时。因此，实际应用中应随工况不同而改变 EGR 流量。另外，柴油机排气中 SO_2 生成的硫酸对 EGR 管

道系统、阀门以及汽缸壁面有腐蚀作用，还会使润滑油劣化，同时，排气中回流的颗粒物会加大汽缸套、活塞环等的磨损，这些都是应用中尚未完全解决的问题。目前，EGR 主要应用在柴油轿车和一些轻型车上，重型柴油车较少采用。

2. 改进供油系统

改进供油系统的关键技术有：采用高压喷射（最高喷油压力可达 150 ~ 180 MPa）；喷油规律及结构参数优化；预喷射法；多段喷射法；缩小喷油嘴孔径并增加孔数；以及推迟喷油提前角等。

应用高压喷射技术，以及缩小喷油嘴孔径并增加孔数的效果，使得柴油喷雾颗粒进一步细化，增强了燃油与空气的接触混合，着火落后期缩短，因而改善了燃烧过程，碳烟排放和热效率都有了明显改善。一般高压喷射会使 NO_x 排放增加，但如果配合采用推迟喷油时间或 EGR 等方法，可以使 NO_x 排放也同时降低。预喷射法和其他改善喷油规律的方法具有类似的效果，主要是在改善燃烧效果、提高热效率并降低碳烟排放的同时，尽量避免 NO_x 排放性能的明显恶化。

推迟喷油提前角是降低各种类型燃烧室 NO_x 生成的主要措施。图 11 - 21 所示是喷油提前角对污染物排放性能的影响，延迟喷射可以达到降低 NO_x 的排

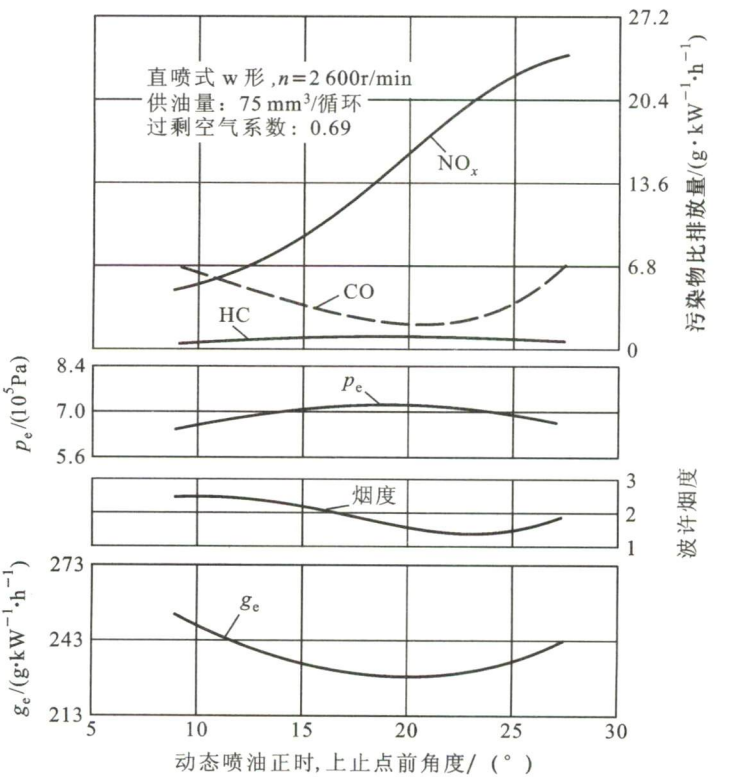


图 11 - 21　喷油提前角对污染物排放性能的影响

放的效果，但是由于燃烧延迟了，CO 和碳烟颗粒物的排放量（以烟度表示）都增加，动力性和燃料效率将降低。最佳喷油提前角的确定，必须综合考虑动力性、经济性和排放特性，根据不同工况进行自动调控。

3. 采用增压和中冷技术

增压和中冷技术是提高柴油机功率、燃油经济性以及降低污染物排放量的最有效措施之一。增压技术最常见的是废气涡轮增压，即利用发动机排出的高温废气带动涡轮高速旋转，从而驱动压气机使汽缸进气量提高。由于进气密度的大幅提高，柴油机功率可提高 30% ~100%，燃油经济性也明显改善，CO、HC 和碳烟的排放都有一定程度的降低，如图 11 -22 所示。柴油机采用进气涡轮增压后，由于进气温度较高，提高了最高燃烧温度，反而使 NO_x 的比排放量[g/(kW · h)]增加。为此，可采用增压中冷技术使进气温度降低，防止 NO_x 排放性能的恶化。

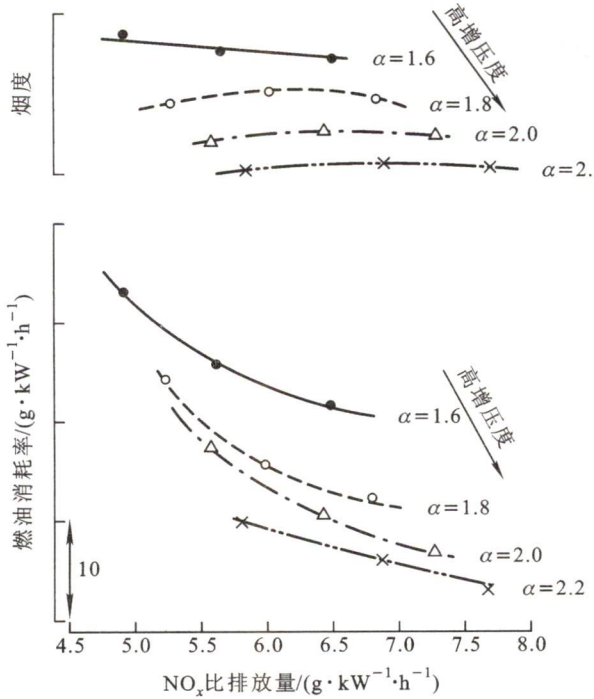


图 11 -22　增压柴油机的排放特性和燃油消耗率

4. 采用分隔式燃烧室

柴油机按燃烧室形式不同可分为两类，即直喷式柴油机（direct injection，DI）和非直喷式柴油机（indirect injection，IDI）。涡流室式和预燃室式燃烧室统称为 IDI 燃烧室。DI 柴油机将燃油直接喷入统一的燃烧室空间；而 IDI 柴油机首先将燃油喷入副燃烧室，进行一次混合燃烧，然后冲入主燃烧室进行二次混合燃烧。

分隔式燃烧室的 NO_x 排放要比直喷式燃烧室低 1/3 ~ 1/2，这是因为在分隔式燃烧室中，副燃烧室的壁温较高，滞燃期短，爆发压力低，从而使火焰前峰温度低，且分隔式燃烧室中 α 小，处于缺氧条件下，这些均抑制了 NO_x 的产生。当燃气进入主燃烧室后，由于主燃烧室中大量空气的冷却以及活塞已开始下行，又继续造成生成 NO_x 的不利条件。由于分隔式燃烧系统利用二次涡流促进主燃烧室的混合气形成和燃烧，在主燃烧室中减少或避免高温局部缺氧的不利影响，所以分隔式燃烧室的 HC、CO 和颗粒物排放也较低，此外噪声也较低。但分隔式燃烧室的经济性差，燃油消耗率比直喷式高 5% ~ 10%，这使得 IDI 柴油机一直未能成为主流。值得注意的是，为降低 NO_x，许多研究者一直在努力将 IDI 的浓稀两段燃烧方式部分地融入 DI 的燃烧方式中。

5. 电控柴油喷射

电控柴油喷射系统是近年来开发的新一代发动机技术，与电控汽油喷射系统一样，也由传感器、执行器、电控单元三部分组成。它可以实现图 11 - 23 所示

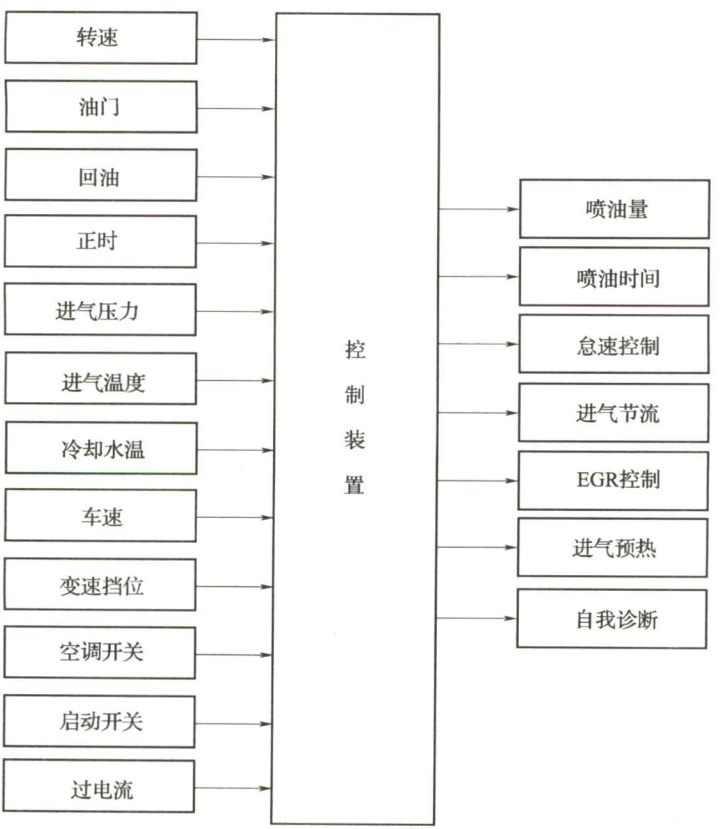


图 11 - 23　柴油机电控原理框图

的一系列控制功能，因而可以在任何工况下都选择最佳的喷油量、喷油压力、喷油提前角、喷油速率等参数，从而改善柴油机的燃油经济性和排放性能，是柴油机排放控制的有效手段。20 世纪 90 年代出现的共轨式时间控制系统，采用高压共轨避免了早期产品压力难以控制的缺点，从而实现喷油参数的更精确控制。

四、柴油车排气后处理技术

柴油发动机排气净化后处理技术主要有过滤捕集法和催化转化法两大类。其中催化转化法与汽油发动机基本类似，主要分为氧化型催化转化器和 NO_x 还原催化转化器。由于柴油机的排放污染物中含有大量微粒，这些微粒主要靠过滤器、收集器等装置来捕获，然后通过清扫或燃烧的办法去除，使颗粒捕集器再生使用。颗粒捕集（氧化）器和氧化型催化转化器已在部分柴油车上得到应用，而柴油机稀燃氮氧化物催化净化技术目前还处于研究开发阶段。最近，国际上还提出了四效催化转化器的想法，即在同一催化转化器中同时实现 HC、CO、颗粒物和 NO_x 四种污染物的净化。

1. 催化氧化剂

柴油机催化氧化剂能氧化尾气排放颗粒物中的大部分可溶性有机物、气态的 HC 和 CO、臭味气体和其他一些有毒有机物（如 PAHs、醛类等）。因为不捕集固态的颗粒物，催化氧化剂不需要再生，可以长期连续使用。这类催化氧化剂已成功应用于轻型柴油车，并被看好可移植到重型柴油车上。在不影响燃料消耗和 NO_x 排放的情况下，净化挥发性 HC 和 CO 的效率可达 80%，对 SOF 的去除率也能达到 70% 左右，因此可在一定程度上减少柴油车的颗粒物排放。

虽然柴油车不存在排气中铅中毒问题，但是，低温时排气中碳粒、焦油等附着在催化剂表面，也会降低其活性。为此，必须避免低负荷或变工况下发动机的燃烧恶化，也可使催化器尽量靠近排气歧管安装，以保证催化剂有足够的工作温度。氧化催化剂应用于重型柴油机的主要困难是，尾气中的 SO_2 会被氧化为硫酸盐，反而增加颗粒物的排放，并导致催化剂慢性中毒。因此，使用低硫柴油是非常重要的。图 11－24 所示为柴油车上使用催化氧化剂时排气温度对颗粒物净化效率的影响。由此可见，氧化型催化转化器的最佳工作温度范围是 200 ~ 350℃。

与汽油机类似，柴油机催化氧化剂活性成分也可用铂和铅，虽然钯的活性不如铂，但产生的硫酸盐也要少得多，同时价格也便宜。另外，用氧化硅代替氧化铝作为涂层材料也可以减少硫酸的生成。为了提高催化转化器的机械稳定性能，柴油机上也多采用蜂窝状陶瓷结构作为载体材料。

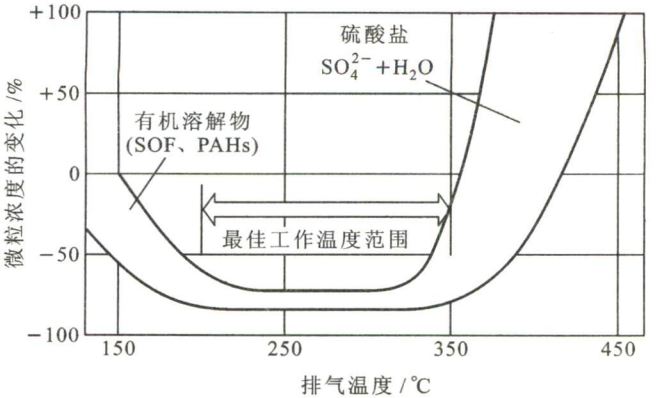


图 11－24　柴油车上使用催化氧化剂时排气温度对颗粒物净化效率的影响

2. 颗粒捕集器

颗粒捕集器是高效净化柴油机排气颗粒物的一种过滤技术，它利用一种内部孔隙极微小、能捕获微粒物的过滤介质来捕集排气中的微粒，捕集到的绝大部分是干的或吸附着可溶性有机成分的碳粒。然后采取不同的方法来燃烧（氧化）/清除过滤器中收集的颗粒物，使颗粒捕集器再生后循环使用。

过滤效率随过滤介质的不同略有差异，一般对碳烟的过滤效率可达 60% ~ 90%。但它对 HC 等可溶性有机成分的过滤效率较低。从过滤效果、工作可靠性及再生情况考虑，较优越的也是应用最广泛的过滤介质有陶瓷泡沫体和壁流式陶瓷蜂窝体两种，金属丝过滤材料也有少量的应用。陶瓷泡沫体属于体内过滤式，而陶瓷蜂窝体则属于表面过滤式。在过滤过程中，微粒被吸附在介质的表面，随后，最初沉积下来的微粒团本身也参与对后续颗粒的过滤捕集。图11－25给出了一种整体式陶瓷蜂窝过滤器的滤芯示意图。

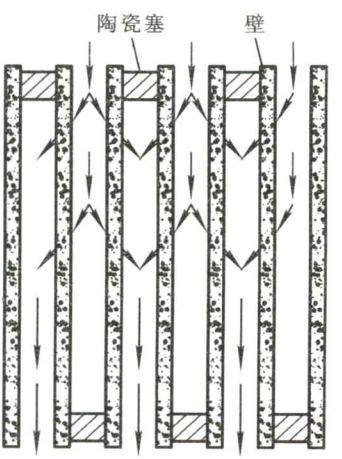


图 11－25　整体式陶瓷蜂窝过滤器的滤芯示意图

开发颗粒物捕集器系统存在的主要问题，是如何有效去除捕集下来的炭黑并使过滤器再生。柴油机颗粒物中包含固态的碳，外裹一层相对分子质量很大的碳氢化合物。这种混合物的燃点在 500 ~ 600℃，远大于柴油机排气的正常温度范围（150 ~ 400℃）。因此，需要设计特殊的方法来保证点火再生，但是一旦被点燃，这些物质燃烧产生的高温又可能使过滤器熔化和断裂。颗粒捕集器开发的关键问题就是要在不损

坏捕集器的前提下实现点火和再生。

目前认为最有前途的再生方法有间歇加热再生和连续催化再生。所谓间歇加热再生是指颗粒捕集器每工作一段时间后，采用电加热或其他加热方式清除积存的微粒的方法，最常见的有电加热式再生法、燃烧器加热再生法和反吹式再生法。其中反吹式再生法是利用压缩空气先将过滤的碳粒反吹下来，再进行加热处理，这样对过滤材料的耐高温性能要求可大大降低，但过滤器结构设计比较复杂。连续催化再生方法对颗粒捕集系统的维护要求变得简单很多，常见的有在过滤材料表面涂附催化剂，在燃油中加入活性组分（如铈 Ce）等方法，这些方法目前正在趋于成熟，并开始逐步走向商业应用。

安装颗粒捕集器会大大增加柴油机的初期成本，并增加燃料消耗和维修费用。当通过改进柴油发动机来降低颗粒物排放还有潜力的时候，颗粒捕集器技术一直处于研发储备阶段。随着全球性的柴油车颗粒物排放法规不断加严，颗粒捕集技术正在迅速走向成熟和推广应用阶段。

3. 柴油机稀燃氮氧化物催化剂

由于柴油机是在稀燃条件下运行的，普通汽油机的三效催化剂不能用于净化柴油机 NO_x 的排放。这方面的技术目前正处于开发阶段，但由于柴油机排气中 O_2 浓度高，排气温度低，HC 和 CO 等还原剂的浓度很低，而且柴油尾气中的 SO_x 和微粒可能使催化剂失活，因此，对催化净化技术的要求很苛刻，开发难度相当大。

目前利用尾气中未燃尽 HC 为还原剂的 NO_x 净化催化剂，获得了 20% 的净化效率。为了获得更高的还原效率，必须考虑从外部添加还原剂。虽然选择性非催化还原、选择性催化还原、非选择性催化还原、吸附催化还原四种技术路线都在被研究，但目前看来，选择性催化还原方法的成功希望更大一些。

第四节　新型动力车

一、电动汽车

电动汽车是指以车载蓄电池为动力的汽车，一般由车载电源（电池和充电器等）、驱动电机及控制器、底盘和车身组成。除动力系统不同于普通汽车外，电动汽车的其他性能要求与一般汽车相同，即包括安全性和动力性的各项指标。电动汽车的最大特点是在行驶过程中不排放任何有害气体，是目前唯一的零排放车。

1. 环境效益

电动汽车没有直接的空气污染，它的污染主要来自上游的发电厂。由表

11 -9可看出,电动汽车的环境效益因环境条件的不同而有所差异。例如,如果用天然气发电(如日本),则硫氧化物的排放将会降低;但如果主要采用燃煤发电(如英国和美国),则会导致硫氧化物的增加。如果采用太阳能、原子能、风能和水能发电,则对空气不会造成污染。如果仍采用化石燃料,则发电厂控制空气污染依然很重要。

表 11 -9 电动汽车替代燃油汽车排放污染物变化的比例/%

	HC	CO	NO_x	SO_2	颗粒物
法国	-99	-99	-91	-58	-59
德国	-98	-99	-66	+96	-96
日本	-99	-99	-66	-40	+10
英国	-98	-99	-34	+407	+165
美国	-96	-99	-67	+203	+122

注:表中分析是针对轿车的,考虑了燃料的生命周期排放,包括尾气管排放、蒸发和车用汽油相关的炼油过程排放,以及电厂的排放。

电动汽车还能减少温室气体的排放。即使现阶段引进电池驱动的电动汽车,也可有效减少温室气体的排放,因为从原油计算到驱动汽车车轮的效率(即能源利用率),电动汽车比传统汽车高 2 ~5 个百分点,达 14% ~17%。随着电动车能源效率的提高和电厂技术的进步,其效果将会更稳定。目前绝大部分温室气体是化石燃料燃烧产生的。天然气电力的电动汽车排放的温室气体比传统的汽油车要少,因为天然气的含碳率较低。原子能电力或水力发电驱动的电动汽车的温室气体排放几乎为零。即使用混合电力资源来比较,电动汽车也将略优于汽油车。

2. 电池技术

电池是电动汽车的关键所在,尽管目前电池技术已有了突破性的进展,但出现真正符合市场需求的电池仍需一段时间。目前可供选择的电池技术相当多,包括了固态、液态和气态电解液电池,高温及中温电池,代用金属电池,代用液体电池以及用其他各种各样的材料制成的电池。

由于高级铅酸电池联盟(Advanced Lead - Acid Battery Consortium)的资助研发,铅酸电池性能有望获得较大提高。目前受到较多关注的电池还包括镍钙、镍铁、钠硫和铁电池。其他有竞争力的电池还有锌 - 溴化物电池、镍金属氰化物电池和锂电池,但都有待进一步改进并进行完整的测试。

电池作为能量存储媒介,其性能比汽油差很多。即使是最强的电池,其能量密集度也不会超过汽油的 4%。因此,目前在对电动汽车的定位上,仍是较短行

程且载重量较小的机动车。

3. 电动汽车的成本

由于电动汽车具有比汽油车更低的行驶成本和更长的使用寿命，因此，若将电动汽车所需的总成本分摊到整个生命周期中，那么电动汽车并不比普通汽油车贵很多。表 11－10 给出了微型电动汽车与汽油车的成本比较。中短期型电动汽车具有比福特 Escort 高 10% 的寿命，长期型则高出了 15%。电动汽车一般有汽油车 70% ～85% 的最高加速性能，在高速路上行驶时具有更低的功率。电动汽车在低速行驶时由于电池驱动系统的独特功率性能而有更高的加速度。

表 11－10　微型电动汽车与汽油车的成本比较

	汽油	短期		中期		长期	
		低	高	低	高	低	高
电池	—	铅酸		镍金属氢化物		锂－硫化物	
行程/km	300	100	100	75	125	100	200
购买成本（带电池）/美元	12 944	17 761	21 775	15 769	21 124	15 685	18 916
使用成本/（美分·km^{-1}）	26.7	29.9	36.8	25.8	33.0	27.8	29.8

二、燃料电池汽车

燃料电池汽车（FCV）是在汽车上直接将化学能转换为电能作为驱动力的车辆，化学电池的发电效率可高达 55% 以上。这种电池与蓄电池不同，它是通过捕捉原子化合成分子时释放出的电子而直接将化学能转化为电能的。燃料电池优点是无需充电，比能量高；缺点是成本高，燃料贮藏和运输较为困难。近几年，燃料电池在研制、开发和商品化方面取得了巨大进展。美国能源部的报告指出：燃料电池的研制和开发已达到历史性突破的边缘。可以认为，燃料电池全面进入机动车市场和能源市场的道路上已无难以突破的实质性障碍。

燃料电池车只需消耗汽油车所需能源的一半，而且驱动过程本身不排放污染物和温室气体，其应用前景是非常诱人的。早期的燃料电池车是靠来自天然气或甲醇的氢驱动的，或者直接利用石油产品。未来的燃料电池也许可以靠太阳能分解水产生的氢为燃料，用这种方法，从燃料反应到汽车行驶的整个过程，都接近零排放。

1. 燃料电池

燃料电池是将氢和氧转化成电能的装置。由燃料（氢、煤气、天然气等）、氧

化剂(氧气、空气、氯气等)、电极(多孔烧结镍电极、多孔烧结银电极等)组成。只要不断加入燃料和氧化剂,电池就会不断地产生电能,而产生的废料只是水和热量。它不像传统电池那样贮存能量,这一点区别正是燃料电池系统的优势所在:它解决了行驶受限的问题。

车用燃料电池所用的氢和氧是分开的,氢气被导到正电极或阳极,空气被送到负电极或阴极,如图 11 - 26 所示。通过连接发电机的电线,在电流的作用下,氢分子得到分离。残余氢(阳离子)通过电解液向阴极移动,和送到阴极的氧结合。其产物是水和电力。反应原理很简单,并且很容易控制,通过散热损失的能量极少。

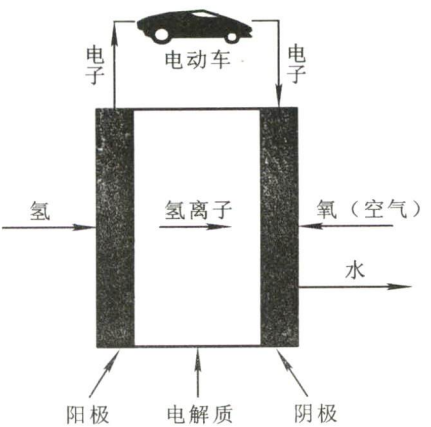


图 11 - 26 质子交换膜(PEM)燃料电池系统的工作原理

根据所采用的电解质类型的不同,目前常用的燃料电池可分为:① 质子交换膜(PEM)电池,采用固体聚合电解质;② 固体氧化物电池,采用陶制电解质;③ 含磷酸性或碱性电池,采用液体电解质。几种燃料电池的特性见表 11 - 11。

表 11 - 11 几种燃料电池的特性

	应用范围	功率密度/(kW · L^{-1})	温度/℃	影响因素
碱性	太空船	0.16	150 ~ 250	CO
磷酸	商业	0.1 ~ 1.5	65 ~ 220	CO_2
PEM	试用	0.1 ~ 1.5	25 ~ 120	CO
固性氧化物	实验室	1 ~ 4	700 ~ 1 000	—

燃料电池汽车的大规模应用还需要一段时间,仍有许多问题没有完全解决。例如在不影响安全性的前提下如何尽可能将燃料电池、峰值动力装置、电动机、电子发生器和燃料贮存系统设计进一个小空间内;对 PEM 电池而言,如何减轻整体重量,减小体积并降低制造成本等。

2. 氢的来源和贮运

引入燃料电池最简单的方法是利用随车反应器将石油燃料转变为氢。甲醇相对比较便宜,且因其为液态,有较高的能源密度,容易贮存和运输。目前最适合用甲醇的燃料电池是磷酸电池和固体氧化物电池。以甲醇制氢来驱动的汽车必须随车安装一个小的化学重整装置,因而会降低推进系统的效率。从污染物

排放的角度看，甲醇驱动的车并不是一种零排放车，严格地说，它只是一种超低排放车(SULEV)。

天然气也被认为是氢的一个重要来源。因为随车天然气反应器不可行，必须单独进行天然气加工，然后将生产的氢贮备到车上，而随车贮备氢的技术目前还未能达到实用化的阶段。太阳能制氢是利用太阳能电池电解水产生氢，这一技术将把燃料电池往前推进一大步，从而实现对环境更友好的发展。从生物质中获取氢可作为太阳能氢或化石燃料氢的过渡或补充来源。较常用的生物质包括树、草、农作物秸秆等。

氢的随车贮存不论是在技术上还是经济上，都是一大挑战。氢作为地球上最轻的元素，很难高密度地贮存。目前研究的贮存技术主要有：高压压缩，低温液化，与金属或液态氢化物、棉状铁或活性炭反应等。随着进一步的研究开发，每种技术都将在成本、体积、复杂性等方面得到显著改进。然而，无论采用压缩还是液化的方式，氢的能源密度与甲醇相比都是非常低的，与汽油相比更低，而且其压缩或液化过程都将消耗大量的额外能源。

3. 燃料电池汽车的成本

目前，难以准确估计燃料电池汽车的成本，这种技术还处于起步阶段。美国通用公司的研究人员指出，不久的将来，燃料电池的成本将从1992年的每千瓦10 000美元降到20美元左右，到那时，一辆燃料电池汽车的成本将和汽油车的成本相当或比汽油车更少。

燃料电池汽车的成本与使用哪类电池密切相关。从表11－12可见，以汽车的一个使用周期的成本为基准，使用太阳能氢的燃料电池汽车比传统的汽油车的成本稍微低一些，而使用由生物质制成的甲醇为燃料的燃料电池汽车则比汽油车的成本低得多，使用由天然气制成氢为燃料的汽车是最廉价的。由于在将来存在着重大技术突破等不确定因素，上述成本比较是可能发生变化的。

表11－12　中型汽油车和燃料电池汽车使用周期成本比较

单位：美分/km

	汽油车(400英里[3]系列)	太阳能氢燃料电池(250英里系列)	生物质甲醇燃料电池(350英里系列)
整车(包括蓄电池、燃料电池、氢贮备系统)	10.8	8.7	8.6
蓄电池、底盘、辅助系统(包括税费)[①]	—	1.2	1.2
燃料贮备系统	3.6	3.9	2.7
燃料电池系统	—	0.9	—

续表

	汽油车（400 英里[3]系列）	太阳能氢燃料电池（250 英里系列）	生物质甲醇燃料电池（350 英里系列）
维修	2.1	1.5	1.6
其他[2]	1.2	0.6	0.6
合计	17.7	16.8	14.7

① 所有燃料电池的每千米税费是一致的。

② 包括检查/维修费用、汽油车耗油、保险、登记费和老化等因素。

③ 1 英里 = 1.609 km。

关于燃料电池汽车的成本，目前可有如下结论：

（1）在使用周期内，氢燃料电池汽车比混合氢燃料车每千米的成本低，其主要原因是前者电力传动系统效率更高、耗费更少。

（2）除了小型短程汽车，燃料电池汽车比蓄电池电动车使用周期成本低，且更适用于长途汽车。燃料电池汽车类似于汽油车，行驶里程的增加，只需扩大燃料箱的容量。即使燃料贮存系统成本很高，但还是比增加蓄电池便宜得多。

（3）使用周期成本的降低不仅仅是降低燃料电池本身的成本，其他因素，如汽车的使用寿命和维修费用，也是需要考虑的重要因素。

（4）当甲醇和氢都来自其他原料时，甲醇燃料电池车的成本比氢燃料电池车的成本低得多。虽然使用甲醇的燃料电池系统比直接用氢的系统成本高（因为要安装将甲醇转化为氢的随车反应器），但对于燃料的贮存，甲醇燃料电池系统却比氢燃料系统简便且成本低得多。

（5）太阳能氢燃料电池汽车在所有类型的汽车中是成本最高的，但其导致的环境影响也是最小的。

4. 环境效益

以氢为燃料的 PEM 汽车是真正的零排放汽车，水是唯一的排放物。甲醇燃料电池汽车的甲醇反应器会产生痕量的 NO_x 和 CO，燃料供应和贮存系统会有少量的甲醇蒸发。以汽油和其他石油产品为原料的燃料电池汽车也会存在一定的排放，不是源于燃料电池本身，而是来自转换反应器、燃料箱等。

燃料电池汽车除了排放量低外，其噪声也很低。泵、风机和压缩机等燃料电池辅助系统会发出部分噪声，发电机也会产生一定的噪声，但由于电池内部的电化学反应是无声的，所以整体上噪声比内燃机要低，特别是在低速行驶的时候。

三、混合动力车

1. 混合动力车的种类

混合动力电动车(HEV),简称混合动力车,其技术种类很多,但其基本技术原理是,让内燃机在燃烧效率相对稳定的行驶条件下发电,并将电能贮存进电池,借助电动机驱使车辆行驶。它不仅废气排放少、能耗低、噪声小,而且也不像纯电动车那样受每次充电后行驶距离的限制,能够像一般汽油车一样长距离行驶。由于混合动力车集成了两套不同的动力系统和各自相关的燃料贮备/辅助系统,在制动时蓄电池还能回收多余的能量,因此比单一电池驱动或单一内燃机汽车在构造上复杂得多。目前,HEV 作为城市交通的新动力源而备受关注,特别是新型的插电式混合动力车,还集成了纯电动车的优点,更适合在城市运行。

混合动力车汲取了纯电池驱动汽车和传统内燃机车的设计思路。和电动汽车最相近的,称作扩展电池混合动力车,它利用 50 ~ 100 kW 的蓄电池组,能提供很好的加速和行驶性能,全部利用电力行程可达 80 km,绝大部分时间可在零排放状态下运行。附带 5 ~ 10 kW 的发动机,可使行程再扩大 80 km,但不能保持持续不变的速度。

另一类是双模式混合动力车。这一车型也能持续 80 km 零排放行驶,但装的是 25 ~ 40 kW 的发动机。由于具备更长的行驶能力和更高的速度,配备大型发动机的双模式混合动力车能替代传统的汽油车。不过,在非零排放模式(non - ZEV mode)下行驶时,它的排放和燃油消耗也很高。

接近传统内燃机汽车的是内燃机 - 电力混合动力车,驱动这种车的能量都来自随车贮备的汽油或其他化石燃料。电动机提供电力,并将过剩的电能用于随车蓄电池、调速轮和极电容,用于提供变化的峰值功率。发动机在近似常速的稳定状态下断续地工作。这种车的排放水平和汽油消耗比内燃机汽车低得多,但不能在全电力模式下行驶,因而不能被看作零排放车。

2. 混合动力技术

混合动力车有平行混合与连续混合两大类。

(1) 平行构造:平行构造的混合动力车,其发动机和电动机都能驱动车轮。电动机的输出直接作为发动机的输出功率补充(图 11 - 27)。因此,平行混合动力车的电动机可比发动机小,在汽车运行中起的作用也相对较小,通常适合于双模式混合动力车应用。

(2) 连续构造:这类混合动力车利用燃油发动机发电,然后用电动机驱动汽车。来自内燃机的机械能都转化成电能,直接供给电动机,如果暂时过剩,就送到蓄电池或极电容贮藏。对于连续混合动力车,特别是内燃机 - 电力混合动力

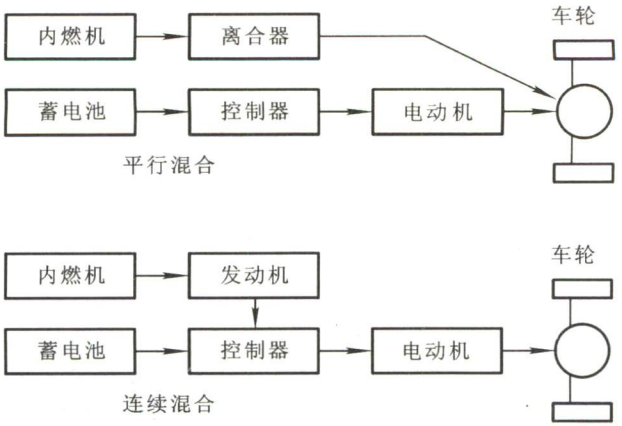


图 11－27　平行混合动力车和连续混合动力车构造示意图

车，内燃机以较恒定的速度和功率运行较长时间，只有在电池充满电的时候才停止运行。峰值功率由电池或其他装置提供，而不是发动机。

连续混合动力车面临的主要问题是电池的使用寿命。从发动机到电动机的急剧功率切换，虽然减少了发动机的能耗和排放，但是这要以缩短电池的使用寿命为代价的。目前市场上的铅酸电池和其他蓄电池，都只能每天充一次电，而不能进行每天数十次或上百次的充放电循环。连续混合动力车要求设计新的高功率蓄电池，能承受频繁的浅度和快速的充、放电循环。随着电力驱动和电池技术的快速发展，连续混合方式将比平行混合方式更加受益。

3. 混合动力车的环境效益和能耗分析

由于混合动力车改变了峰值功率供应功能，因而具备改进排放和降低能耗的可能性：首先，发动机尺寸可以减小 3/4；其次，发动机缓慢改变速度和功率时，削减排放容易实现；最后，近似恒定速度的运行大大增加了利用更高效内燃机的可能，如气体涡轮发动机。表 11－13 给出了不同类型轿车能耗结果的比较。

表 11－13　不同类型轿车能耗结果的比较

车型	城区			高速路		
	电力①/(W·h·km^{-1})	燃料②/[L·(100 km)$^{-1}$]	合计③/(kW·h·km^{-1})	电力/(W·h·km^{-1})	燃料/[L·(100 km)$^{-1}$]	合计/(kW·h·km^{-1})
电动汽车	116	—	0.53	103	—	0.47
扩展电池混合车	—	46	0.58	24	72	0.48

续表

车型	城区			高速路		
	电力①/(W·h·km^{-1})	燃料②/[L·(100 km)$^{-1}$]	合计③/(kW·h·km^{-1})	电力/(W·h·km^{-1})	燃料/[L·(100 km)$^{-1}$]	合计/(kW·h·km^{-1})
双模式混合车	—	46	0.58	—	53	0.51
内燃机-电力混合车④	—	52	0.52	—	56	0.48
汽油内燃机车	—	35	0.77	—	46	0.58

① 按蓄电池(或极电容)衡量所消耗电力。

② 按混合模式运行时每百千米耗油。

③ 整个燃料循环基本燃料总消耗,这里考虑了石油精炼、电厂、配送和加油等环节的能源损失,假设电厂效率为33%。

④ 在这个分析中,内燃机-电力混合车采用极电容而不是蓄电池,作为随车电力和峰值功率贮备。

混合动力车比内燃机汽车的排放低得多,如果尽量扩展车辆的全电力行驶能力,使发动机以恒定速率和功率运行(减少电机运行波动),在连续混合动力车中采用低排放的气体涡轮机或直喷甲醇-柴油混合内燃机等,还可以进一步降低排放。不同种类混合动力车的排放水平见表11-14。

表11-14　采用先进排放技术的混合动力车城区污染物排放水平

单位:g/km

	全电力模式的电厂排放	混合模式排气管排放	扩展模式和双模式总排放	内燃机-电力混合模式总排放	加利福尼亚ULEV排放限值
HC	0.003	0.031	0.004	0.031	0.025
CO	0.025	0.280	0.037	0.280	1.057
NO_x	0.093	0.286	0.106	0.286	0.124

在实际状况下,混合燃料汽车排放会比理论的计算高。造成这种状况的原因主要包括:驾驶员不是很频繁地对电池充电;或者还使电池保持原样,而完全靠内燃机发动;或者不顾控制电脑的指示,使发动机超负荷工作等。

4. 混合动力车的成本和市场分析

与纯电动汽车一样,混合动力车的初期投资会比传统的内燃机汽车高一

些。如果混合动力车能够达到市场化的生产规模，其成本会相应降低到一个具有竞争力的水平。由于混合动力车的内燃机和其他附加电子控制元件的成本较高，价格优势可能不是很明显。但随着微处理器技术和相关的传感器技术的飞速发展和相应成本的下降，电力－混合控制设备的成本也会降低到一个具有竞争力的水平。在混合动力车中附加电池，可能使它的成本高过汽油车。但是，如果考虑电池较长的使用寿命和较低的能耗，混合动力车的整个使用周期的成本也许接近于汽油车。如果再考虑能源和环境因素，混合动力车将比汽油车成本还低。

第五节 城市交通规划与管理措施

一、城市交通的综合规划

所谓城市交通综合规划，就是通过对城市交通需求量发展的预测，对较长时期内城市的各项交通用地、交通设施、交通项目的建设与发展提供综合布局与统筹规划方案，并进行综合评价。它是从根本上解决城市交通问题的最有效手段之一。

城市交通综合规划一般分为三个层次：

1. 城市交通发展战略规划

城市交通发展战略规划是城市交通的远景指导性规划，规划年限一般在20～50年，规划用地范围也应适当大一些，以满足未来城市发展的需要。城市交通发展战略规划应解决的问题包括：远景交通发展目标及水平、远景城市交通方式及交通结构，远景城市道路综合网络主骨架布局，远景城市对外交通和市内客货运输设施的选址及用地规模，实施城市交通规划过程中的重要技术经济对策，有关交通发展政策和交通需求管理政策的建议。

2. 城市交通综合网络规划

城市交通综合网络规划是城市交通的中长期建设规划，规划年限一般为5～10年，规划用地范围与城市总体规划用地范围一致。城市交通综合规划应解决的问题包括：中长期城市交通方式及交通结构；中长期道路网络布局；城市公共交通系统，各种交通的衔接方式，大型公共换乘枢纽和公共交通场站设施的分布和用地范围；各级城市道路红线宽度，横断面形式，主要交叉口的形式和用地范围，广场、公共停车场、桥渡的位置及用地范围；大运量轨道交通可行性分析及客流预测；综合网络方案的技术经济评价；分期建设及交通建设项目排序的建议。

3. 城市交通的近期建设规划

近期规划一般为1～5年，用地范围一般为适当扩大后的建成区。通常是在

城市交通综合网络规划或城市交通发展战略规划的基础上进行。其一般应包括下列内容：现状交通网络评估；现状交通网络的完善计划；道路交通建设项目方案设计；阻塞路段、交叉口的交通改造方案；近期大型建设项目的可行性分析；建设资金筹措；建设计划的技术经济分析等。

二、城市交通规划方法

上述三个层次的城市交通规划，其方法不完全相同，但基本过程是一致的。现以城市交通综合网络规划为例予以说明。一般来说，城市交通规划过程包括以下几个方面：

（1）总体设计：包括确定规划目标、指导思想、年限、范围，编制规划工作大纲等。

（2）交通调查：是了解现状网络交通信息的必要手段，调查内容因规划层次及规划要求而异。一般来说，需包括以下内容：出行 O－D（origin－destination）调查，为出行预测提供依据；道路交通状况调查，了解现状交通网络的交通质量，为规划网络服务质量标准的选定提供依据；公交线路随车调查，为公交线路的优化提供依据；社会经济调查，目的在于为出行预测提供必要的参数。

（3）交通需求预测：分析未来城市居民、车辆及货物在城市内流动情况及进出城市的信息，这些交通需求信息是制定城市交通网络规模的依据。

（4）方案制订：根据交通需求预测结果，确定城市交通综合网络及交通设施的规模与方案，进行城市交通系统的运量与运力的平衡。

（5）方案评价：应从技术和经济两方面来综合评价。包括：交通网络总体性能评价，道路交通网络流量预测及交通质量评价，公共交通网络客流量预测及交通质量评价；交通网络经济效益评价；交通环境影响评价等。

（6）信息反馈及方案调整：根据方案评价结果对规划方案进行必要的调整。

（7）交通影响分析：将城市规划、土地使用和交通规划三者放在一个系统中进行分析，充分考虑三者之间的相互联系与作用，使之更加合理化。

三、关键的战略措施

如何减少上升中的交通需求所带来的负面影响，特别是城市空气污染与交通堵塞，城市地区需要采用新的战略措施。实践证明，仅仅依靠持续扩展城市道路交通系统是不能解决这一问题的，应该重新审视城市交通需求，制定以最小总费用来提供最大使用量的新战略。改进城市交通系统，减少机动车造成的污染，要求许多政策的相互配套，以促进额外交通需求的降低、现有交通系统效率的提高、可持续交通网络的建设，以及公共交通设施的扩展等。

1. 交通需求管理(travel demand management:TDM)

交通需求管理指的是通过政策导向来促使交通选择的改变,从而减轻或消除交通拥挤。传统上的交通规划管理主要是考虑交通供给的改善,往往忽略了从交通需求方面进行管理。交通需求管理包括尽量减少交通行为的发生、引导交通出行目的地转移到不拥挤地区、鼓励汽车合乘(carpool)和大力推广公共交通等。

许多城市规划模式提出了减少依赖汽车的办法。紧凑型城市的居住密度高,便于步行或骑车,以及公共交通系统的利用;混合型土地利用模式,把居住、工作、商务都集中在一起,能有效减少汽车交通量;其他理想的模式是许多小型的、自足型的卫星城市,相互间用公共交通网来连接。许多研究证明,当居住密度下降到每公顷 15 人时,交通需求急剧上升;而超过 50 人时,交通需求就会明显下降。

人们并没有为他们的交通行为支付全部费用,是导致城市交通问题的重要原因之一。例如全部的道路建设维修费,造成空气污染的健康损失,因交通延误造成的经济损失等。这些成本是相当大的,收回这些成本的政策有助于减少不经济的驾车外出,例如道路计价、汽油税提高等。实际上,有些国家已开始将税收作为减少汽车用量、节约能源和降低 CO_2 排放的一种手段。日本和欧洲国家因燃料费用高,使得当地居民比美国人少开车和开燃料效率较高的车。在美国南卡罗来纳州征收 0.03 美元/km 的行驶里程费,减少了汽车行驶次数,降低了约 11% 由于汽车造成的空气污染,并增加了公共交通系统的乘客人数。

2. 改善多方式的交通供应

在许多快速发展的城市地区,仍然有必要改善、扩充交通基础设施。问题的关键是,汽车交通只是整体交通系统的一部分,而不是扩充和改善交通供应的重点。向人们提供快捷、有效的多种可选择的交通方式(如公共汽车、轻轨交通、地下铁路、自行车),是防止过分依赖私有汽车的根本途径。

扩充公共交通应置于优先地位。在多数城市中,公共汽车系统既使居民负担得起又有较好的效能。居民对城市公共交通系统有广泛的选择,从灵活、廉价的公共汽车一直到地下铁路。公共交通系统能够有效地利用空间,乘客人均污染程度也较低(表 11 - 15)。据估计,在发展中国家每天使用公共汽车达 10 亿人次以上,而对于一些经济相对发达的大型和巨型城市,快速轨道交通则是更好的选择,地下铁路是解决城市拥挤的理想办法。综合平衡经济上和财政上的因素,先从公共汽车专用道入手,再到轻轨系统的服务设施,最后是地下铁路,这可能是分阶段改善交通供应的最好途径。

表 11－15　不同交通方式的能力、成本和污染排放量

交通方式①	通行能力 /(人·h^{-1})	总成本②/ [美元·(人·km)$^{-1}$]	排放量③/ [g·(人·km)$^{-1}$]
自行车	1 500	—	0
摩托车	1 100	—	27.497④
汽车	500～800	0.12～0.24	18.965
公共汽车			
混合交通	10 000～15 000	0.02～0.05	1.02
公共汽车专用道	15 000～20 000	0.02～0.05	0.89
单独公共汽车路	30 000	0.08	—
轻轨交通	20 000～36 000	0.10～0.15	
煤			4.352 0
气			0.187 6
燃料油			0.626 1
快速轨道交通			
地面(煤)	50 000	0.10～0.15	4.965 1
高架(气)	70 000	0.12～0.20	0.230 7
地下(燃料油)	70 000	0.15～0.25	0.710 2

① 假设乘坐率高,操作有效。

② 包括基建费用、车辆运转费及利息。

③ 包括 CO、HC、NO_x、SO_x、醛类及悬浮颗粒物。

④ 只包括二冲程发动机。

公共汽车在交通中的优先权,是进一步增加公共汽车乘客数的有效办法。改进和提高现有的公共交通服务网,引进市场竞争机制,可以改善公共汽车服务质量并降低成本,从而吸引更多的乘客。将各种交通方式(例如公共汽车到有轨交通)的收费与服务统一化,使公共交通更加便捷,可以达到与小型汽车相匹敌的水平。在汽车时代,非机动化的自行车交通,作为短距离出行的重要补充方式,同样具有不可替代的作用。

解决城市交通及其污染的交通规划管理措施,大部分都需要政府制定相应

的配套政策，其中最大的障碍往往是由于城市交通系统的责任归属于许多不同的机构。典型的情况是，第一个机构负责空气质量管理，第二个机构负责交通管理，第三个机构管理公共交通，第四个机构管理基础设施，此外还有经济、财政、税收等部门。这种分割状况将会继续存在，但只要明确权限范围，加强部门之间的有效协调，改进城市交通和降低污染的目的还是可以部分实现的。许多政策如果孤立地使用，只能得到有限的效果；如果各项政策能够相互配合，其效果可以互相加强，并避免产生副作用。

从历史上看，交通部门对于环境的影响总是要到十分严重时才开始采取措施。世界上不少城市，例如曼谷、伦敦、墨西哥城和东京都是直到居民觉察到空气污染状况已形成灾难时，才开始着手解决汽车排放。综合决策的效果是明显的，即使像美国那样严重依赖汽车的国家，经过二十几年的努力，在经济规模继续扩大，汽车行驶里程成倍增长的情况下，机动车排放的污染物却奇迹般地下降了（图 11－28）。深受臭氧（O_3）污染之苦的洛杉矶地区的空气质量也有明显改善，O_3的最高浓度从 1955 年的 6.8×10^{-7}下降到 1992 年的 3×10^{-7}。到 20 世纪 90 年代末，洛杉矶地区臭氧超标的天数降至 60 天左右，光化学烟雾污染有了显著改观。

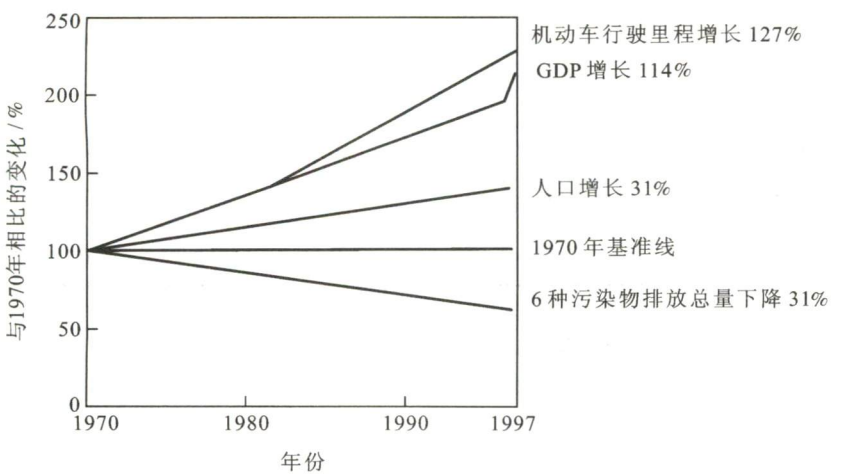


图 11－28 美国主要空气污染物排放量随人口、GDP 和机动车行驶里程的变化

6 种污染物指美国环境空气质量标准中列出的污染物。

四、减少空气污染的交通管理措施

作为一种普遍适用的交通政策，限制车辆拥有通常是不可取的，虽然在新加坡等一些地方有这样的特例。不过，很多大城市都采取了不同的税收、经济等政

策，来减少机动车在过分拥挤的城市区域使用，促进老旧车辆更新淘汰和使用更清洁的车辆，往往能取得明显的效果。具体对策可以包括交通限制、区域禁行、停车管理、道路收费、货车交通控制等。主要措施有：

（1）在一些特别拥堵的路段实行电子收费，根据拥挤程度对公交车以外的每辆机动车自动征收一定的通过费，可以有效调节瓶颈现象。

（2）加强城市中心区的停车管理，也有利于减少机动车出行量。在主要的地铁和其他公交中转站建立较大的免费停车设施，可有效地使进城的机动车驾驶员和乘客转换至公交系统，减少城区交通流量。

（3）强化交通路口的管理，重罚进入路口交叉地带而不能通行的车辆（路口的交叉地带划为黄线禁停区），可有效减少人为的交通拥堵，缓解交通压力，有利于减少车辆废气的排放。

（4）加强过街天桥和地下通道的建设，将自行车交通、行人交通与机动车交通完全隔离，有利于组织交通形态和流量的合理分布，提高交通输运能力和平均车速。

（5）鼓励多人合乘汽车，对单人驾驶的车辆限制驶入快车道，可以减少汽车出行量；合理调度出租车，减少出租车的空驶时间。

（6）根据车辆排放控制水平，采用环境标志措施，鼓励超低排放车的发展，并在一些污染严重区域给予绿色标志车辆优先通行权，可以起到限制交通流量的作用，使局部交通阻塞得以缓解，环境空气质量得到有效改善。

（7）限制老旧的高排放车辆（根据环境标志）的行驶区域和范围，可以促进这些车辆的更新淘汰。

习　题

11－1　假设某汽车行驶速度为 80 km/h 时，4 缸发动机的转速为 2 000 r/min，已知该条件下汽车的油耗为 8 L/(100 km)，请计算每次燃烧过程喷入发动机汽缸的汽油量。

11－2　在冬季 CO 超标地区，要求汽油中有一定的含氧量，假设全部添加 MTBE($CH_3OC_4H_9$)。要达到汽油中(C_8H_{17})质量比为 2.7% 的含氧要求，需要添加多少 MTBE(%)？假设两者密度均为 0.75 g/cm^3。含氧汽油的理论空燃比是多少？

11－3　发动机燃烧过程如图 11－29 所示，请计算汽缸内燃烧前、燃烧刚开始时，以及燃烧全部完成后的气体温度。已知：汽油发动机的压缩比为 7，在理论空燃比下工作，转速为 2 000 r/min，燃烧过程为上止点前后各 15° 区间。

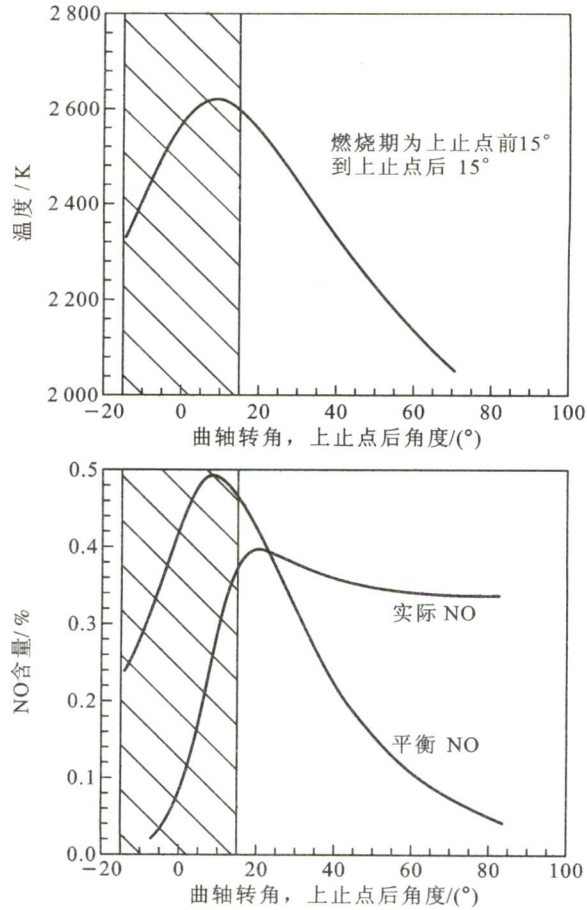


图 11 − 29　习题 11 − 3 用图

11 − 4　请解释污染物形成与空燃比关系图(图 11 − 5)中 NO_x 的浓度曲线为何随空燃比增加呈圆拱状。

11 − 5　①用与习题 11 − 3 相似的方法估算发动机的排气温度(大约在上止点 TDC 之后 90°);② 实际排气温度比上述计算值要低,在怠速情况下,虽然其空燃比与满负荷时基本相同,但排气温度却低很多,为什么?

11 − 6　由燃油蒸发控制装置控制的两个 HC 排放源是下列哪项?① 燃油泵和化油器;② 化油器和空气滤清器;③ 空气滤清器和燃油箱;④ 燃油箱和化油器。

11 − 7　在汽油喷射系统中,汽油喷进空气是在下列哪个部位?① 各燃烧室;② 进气歧管;③ 化油器;④ 排气管。

11－8　减少发动机燃烧室表面积可以有以下哪种作用？①减少废气中HC含量；②增加废气中HC含量；③减少废气中NO_x的含量；④以上都不是。

11－9　请根据你所在的城市特征，分析出可持续性最高的3项交通规划与管理措施，并给出简要依据。

第十二章
大气污染与全球气候

第一节　温室气体和气候变化

一、全球气候变化问题

1896 年,瑞典化学家斯凡特·阿伦尼乌斯(Svante Arrhenius)断言,大气中的二氧化碳浓度增加 1 倍,将使全球地表平均温度比工业化以前升高约 3 ~ 5℃。20 世纪以来所进行的一些科学观测表明,大气中各种温室气体的浓度都在增加。1750 年之前,大气中二氧化碳含量基本维持在 2.8×10^{-4}。工业革命后,随着人类活动,特别是消耗的化石燃料(煤炭、石油等)的不断增长和森林植被的大量破坏,人为排放的二氧化碳等温室气体不断增长,大气中二氧化碳含量逐渐上升,到目前已上升到 3.6×10^{-4}左右。根据监测结果,大气中二氧化碳的增加部分约等于人为排放量的一半。按照联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)第四次评估报告,全球平均地表温度自 1861 年以来一直在增高,20 世纪增加了 0.74℃(见图 12 - 1),全球海平面上升了 12 ~ 22 cm。预测表明,到 21 世纪中叶,大气中二氧化碳的浓度将达到 $5.4 \times 10^{-4} \sim 9.7 \times 10^{-4}$,地球平均温度将有较大幅度的增加。IPCC 的第四次评估报告再次肯定了温室气体增加将导致全球气候的变化。依据各种计算机模型的预测,到 2100 年,地球平均表面温度预计将升高 1.8 ~ 4℃,海平面将升高 18 ~ 59 cm。

1. 温室效应机理

地球的温度是由太阳辐射照到地球表面的速率和吸热后的地球将红外辐射线散发到空间的速率决定的。从长期来看,地球从太阳吸收的能量必须同地球及大气层向外散发的辐射能相平衡。大气中的水蒸气、二氧化碳和其他微量气体,如甲烷、臭氧、氟利昂等,可以使太阳的短波辐射几乎无衰减地通过,但却可以吸收地球的长波辐射。因此,这类气体有类似温室的效应,被称为“温室气体”。温室气体吸收长波辐射并再反射回地球,从而减少向外层空间的能量净排放,使得大气层和地球表面变热,这就是“温室效应”。大气中能产生温室效应

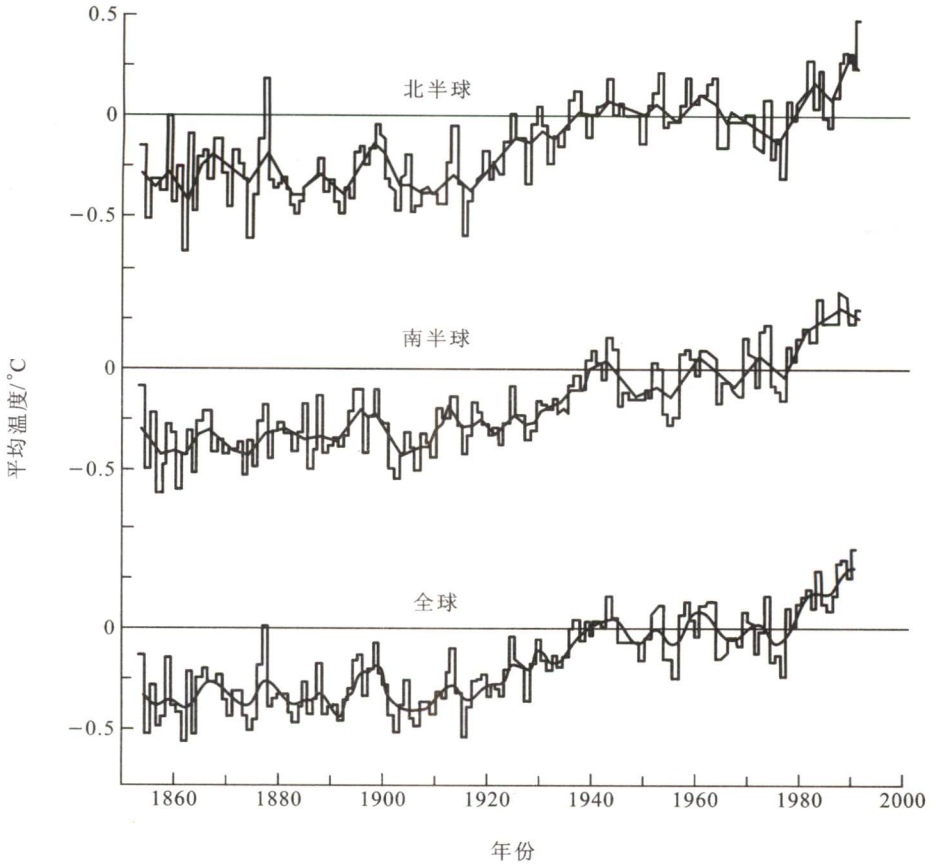


图 12－1　南北半球及全球平均温度的变化

的气体已经发现近 30 种，其中二氧化碳起重要的作用，甲烷、氟利昂和氧化亚氮也起相当重要的作用。

地球表面温度受到地表接受太阳辐射能（称为太阳辐射或直接辐射）和从地表向大气发出的长波辐射能（散射辐射）的共同影响。太阳辐射是最大波长为 400～800 nm 的可见光。在大气层中几乎没有吸收可见光的成分，因此，除了被云、大气中的尘埃及气溶胶等较大颗粒以及积雪等反射掉一部分（约 30%）外，大部分太阳辐射（约 70%）被地表下垫面所吸收。被吸收的太阳辐射除地表加热外，一部分变成长波的红外线被反射出去（称反射辐射）。反射辐射的能量一部分被云、积雪等反射回地面（约 15%），一部分被 CO_2、H_2O、CH_4、O_3、CFCs 等温室气体的分子吸收，其余部分返回宇宙空间。也就是说，太阳光主要以可见光的形式到达地球表面，被吸收的能量以红外辐射的形式散射到大气，而温室气体的存在减少了红外辐射返回宇宙空间的比例。如果这一部分的成分在大气中

增多，逸散的能量就减少，从而造成地表温度上升。大气层中各种作用对温室效应的影响见图 12－2。

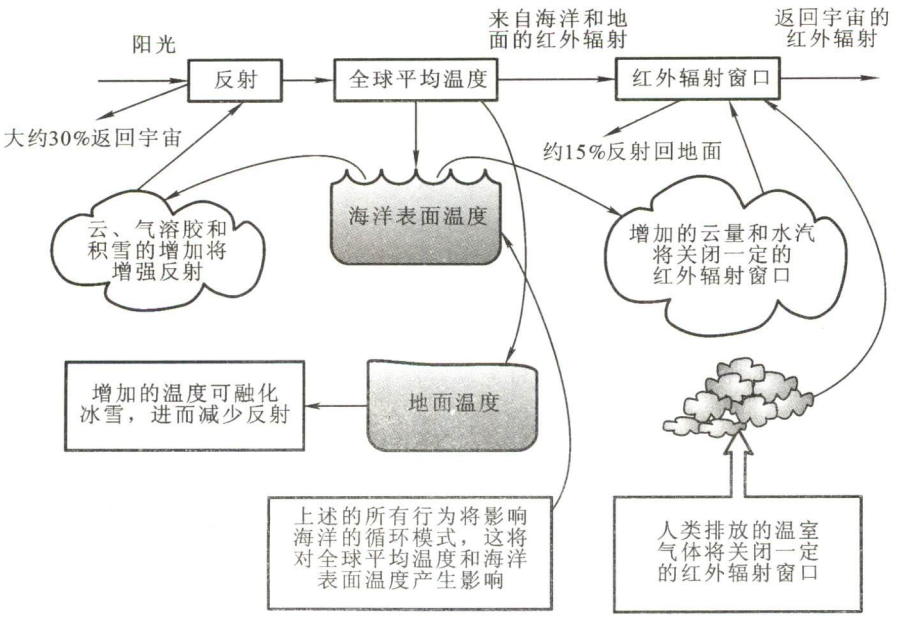


图 12－2　大气层中各种作用对温室效应的影响

如果没有温室气体存在，地球将是十分寒冷的。据计算，如果仅仅有 O_2 和 N_2 的大气层，则地表温度不是今天的 15℃，而是 －6℃，才能平衡来自太阳的入射辐射。如果没有大气层，地表温度则是 －18℃。

全球地球－大气系统可获得的净辐射能量定义为辐射强迫。正的辐射强迫会使地球表面和低层大气变暖，而负的辐射强迫使它们变冷。温室气体浓度的增加将降低地球表面到太空的辐射效率，因为来自地球表面的多数向外陆地辐射被大气所吸收，并在高纬度和低温下重新射出。这就导致正的辐射强迫使低层大气和地表增温。辐射强迫值依赖于每种温室气体浓度增加的大小，相关气体的辐射特性，以及业已存在在大气中的其他温室气体的浓度。另外，很多温室气体排放后，能在大气中停留几百年，因此对正的辐射强迫需要有一个长时间的约定。对流层中人为源形成的气溶胶，如来自化石燃料和生物质燃烧的气溶胶，能反射太阳辐射，这种情况会导致气候系统的变冷趋势。由于黑碳气溶胶能吸收太阳辐射，通常它使气候系统增暖。另外，气溶胶浓度的变化可以通过影响云的特性和存在期而改变云量和云反射率。大多数情况下，对流层气溶胶常常产生负的辐射强迫来使气候变冷。由于它们比大多数的温室气体（几十年到几百年）寿命短得多（数天到数周），所以它们的浓度改变对排放变化的响应非常快。

图 12－3 给出了 IPCC 第四次评估报告估计的自工业革命开始(1750 年)至 2005 年辐射强迫的估计值,其中包括自然定量和人为引起的辐射强迫两部分。

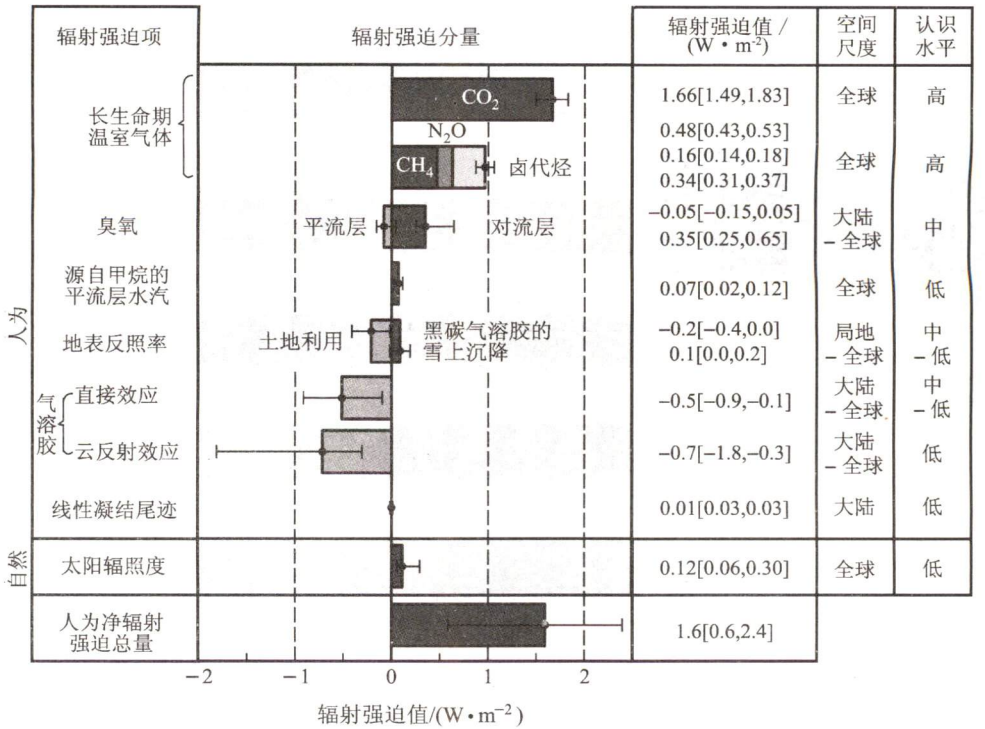


图 12－3　自工业革命开始(1750 年)至 2005 年辐射强迫的估计值

2. 人类活动对气候的影响

自然界本身排放着各种温室气体,同时也在吸收或分解它们。在地球的长期演化过程中,大气中温室气体的变化是很缓慢的,处于基本平衡的循环状态。从天然森林来看,二氧化碳的吸收和排放基本是平衡的。人类活动极大地改变了土地利用形态,特别是工业革命后,大量森林植被迅速砍伐,化石燃料使用量也以惊人的速度增长,人为的温室气体排放量相应不断增加。从全球来看,从 1975 年到 1995 年,能源生产增长了 50%,对应的人为源温室气体排放量也高速增长(见图 12－4)。迄今为止,发达国家消耗了全世界所生产的大部分化石燃料,其二氧化碳累积排放量达到了惊人的水平,到 20 世纪 90 年代初,美国累积排放量达到近 1.7×10^{11} t,欧盟达到近 1.2×10^{11} t,苏联达到近 1.1×10^{11} t。目前,发达国家仍然是二氧化碳等温室气体的主要排放国,美国是世界上头号排放大国,包括中国在内的一些发展中国家的排放总量也在迅速增长,苏联解体后,中国的排放量位居世界第二,备受发达国家所关注。但从人均排放量和累积排

放量而言,发展中国家还远远低于发达国家(见表 12 - 1)。

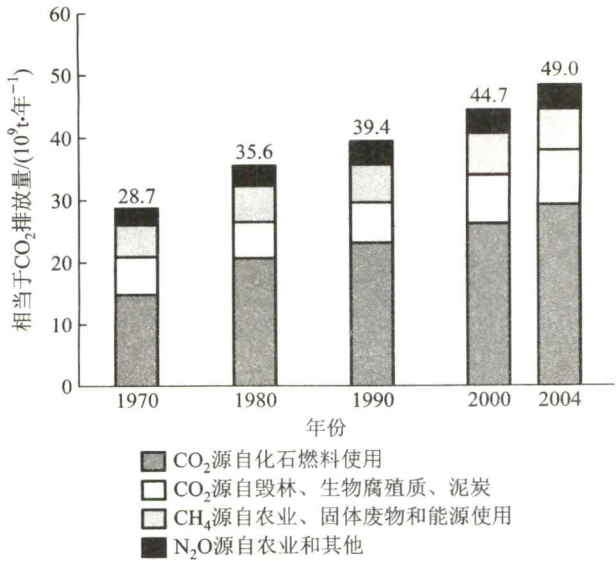


图 12 - 4　1970—2004 年全球人为源温室气体排放量

表 12 - 1　15 个排放二氧化碳最多的国家(2004 年)

序号	国家	二氧化碳排放量/(10^6t)	人均排放量/t
1	美国	5 987.98	20.4
2	中国	5 010.7	3.84
3	俄罗斯	1 617.94	11.2
4	印度	1 342.96	1.2
5	日本	1 285.81	10.1
6	德国	885.85	10.7
7	加拿大	593.09	18.5
8	英国	562.36	9.4
9	意大利	489.59	8.5
10	韩国	465.64	9.77
11	墨西哥	438.02	4.24
12	南非	437.03	9.19
13	伊朗	433.57	6.31
14	法国	417.35	6.9
15	澳大利亚	381.8	19

人为温室气体排放的未来趋势，主要取决于人口增长、经济增长、技术进步、能效提高、节能、各种能源相对价格等众多因素的变化趋势。许多不同研究人员根据经济增长和能源需求的不同情景，提出了人为二氧化碳排放的各种可能趋势。从这些情景和趋势来看，在经济增长平缓、对化石燃料使用没有采取强有力的限制措施的情况下，到2010年，化石燃料仍将占世界商品能源的3/4左右，其消费量可能超过目前水平的35%，同能源使用相关的二氧化碳排放量可能增长30%～40%。发展中国家的能源消费和二氧化碳排放量增长相对较快，到2010年，可能要从20世纪90年代初的不足世界二氧化碳排放量的1/3增加到近1/2，其中中国和印度要占发展中国家排放量的一半左右。即便如此，发展中国家人均排放量和累积排放量仍低于发达国家。到21世纪中叶，发达国家仍将是大气中累积排放的二氧化碳的主要责任者。

3. 气候变化的影响

有足够的证据表明，由于大气CO_2等温室效应气体的增加，全球气候正在发生有史以来从未有过的急剧变化。由于二氧化碳与其他的温室气体在大气中的寿命很长，可以预期，由温室效应加强的全球变暖将持续几个世纪。它的影响将会波及全球。气候变化对自然界和人类的影响主要表现在以下几个方面：

（1）雪盖和冰川面积减少：卫星数据显示，雪盖面积自20世纪60年代末以来很可能已减少了10%左右，而地面观测表明，20世纪北半球中高纬的河湖结冰期每年大约减少两个星期。20世纪非极区的高山冰川普遍退缩。自20世纪50年代以来，北半球春夏海冰面积减少了大约10%～15%。最近几十年来，北极海冰厚度在夏末秋初期间可能减少了40%左右，冬季则减少缓慢。

（2）海平面上升：气候变暖导致的一个重要现象就是海平面上升。根据IPCC第四次评估报告，20世纪全球海平面上升了17 cm(12～22 cm)。根据洋面下的温度数据分析，自20世纪50年代后期以来，全球海洋热容量一直在增加。由于全球温暖化现象在21世纪还会继续发生，由温暖化引起的海洋热膨胀和极地冰川的融化导致的海平面高度将会继续上升。IPCC第四次评估报告估计，到21世纪末，海平面上升的高度在18～59 cm之间。全世界大约有1/3的人口生活在距海岸线60 km的范围内，经济发达，城市密集。海平面的持续上升将会使一些岛屿消失。人口稠密、经济发达的河口和沿海低地可能会遭受淹没或海水入侵，海滩和海岸遭受侵蚀，土地恶化，海水倒灌和洪水加剧，港口受损，并影响沿海养殖业，破坏供排水系统。例如，海平面的上升将有可能使尼罗河、恒河、长江和湄公河等流域三角洲的高产农业区受到严重影响，迫使数百万人迁往内陆地区。

（3）降水格局发生变化：大气成分的变化使得全球的降水格局发生变化。总体趋势是，中纬度地区降雨量增大，北半球亚热带地区的降雨量下降，而南半

球的降雨量增大，温室效应导致全球温暖化也会提高海洋表面的蒸发量，从而提高了大气中水汽的含量。北半球中、高纬陆区的降雨在20世纪每10年增加了0.5%～1%，热带陆区每10年增加了0.2%～0.3%，亚热带陆区每10年则减少了0.3%左右。20世纪后半叶，北半球中高纬地区的大暴雨事件发生频率增加了2%～4%。

(4) 气候灾害事件：气候变暖导致的气候灾害增多可能是一个更为突出的问题。全球平均气温略有上升，就可能带来频繁的气候灾害——过多的降雨、大范围的干旱和持续的高温，造成大规模的灾害损失。热带暴风雨由于其能量起源于海洋，因此，它们发生的数量和强度可能会随海洋的变暖而增加。有的科学家根据气候变化的历史数据，推测气候变暖可能破坏海洋环流，引发新的冰河期，给高纬度地区造成可怕的气候灾难。1995年以来，极端低温事件的频率有所减少，而极端高温事件的发生频率有较小幅度的增加。与过去的100年相比，自20世纪70年代以来，厄尼诺现象更频繁、持久且强度更大。1900—1995年，全球陆区严重的干旱和洪涝有相对较小幅度的增加，在很多区域，这些变化主要受10年乃至数十年的气候变化影响。在某些地区，如亚洲和非洲，干旱的频率和强度在最近数十年都有所增加。

最近几十年来，天气和气候极端事件的次数和强度都非常惊人。1987年10月16日，发生在英格兰东南和伦敦地区的风暴吹倒1 500万株树木。这是该地区自1703年以来发生的最严重的一次风暴。1970年的孟加拉特大洪水淹死25万多人。我国1998年发生的长江特大洪水所造成的生命财产和经济损失也是新中国成立以来罕见的灾难。

(5) 影响人类健康：气候变暖有可能加大疾病危险和死亡率，增加传染病。高温热浪会给人群带来心脏病发作、中风或其他致命疾病的风险，引起死亡率的增加。在气候变暖时，一些疾病的发病率，如疟疾、登革热引起的脑炎等，都有可能增加。在高纬度地区，这些疾病传播的危险性可能会更大。气候变化也可能造成间接的健康影响。1993年美国西南部肺部综合征的暴发，造成了53%患病者死亡。引起该疾病的病毒(Hantavirus)由鹿鼠传播。该地区长期的干旱减少了食鼠动物的数量，而随后1993年春天的暴雨使鹿鼠的食物丰富充裕，短期内鹿鼠的数量增加了10倍。带这种病毒的鹿鼠数量增加了10倍，从而导致了这种疾病的突然暴发。

(6) 影响农业和自然生态系统：气候变化对农业的影响需要综合考虑。随着二氧化碳浓度增加和气候变暖，可能会增加植物的光合作用，延长生长季节，使世界一些地区更加适合农业耕作。但全球气温和降雨形态的迅速变化，也可能使世界许多地区的农业和自然生态系统无法适应或不能很快适应这种变化，使其遭受很大的破坏性影响，造成大范围的森林植被破坏和农业灾害。

全球气候系统非常复杂，影响气候变化因素非常多，涉及太阳辐射、大气构成、海洋、陆地和人类活动等诸多方面，对气候变化趋势，在科学认识上还存在不确定性，特别是对不同区域气候的变化趋势及其具体影响和危害，还无法作出比较准确的判断。但从风险评价角度而言，大多数科学家断言气候变化是人类面临的一种巨大环境风险。

二、影响气候变化的大气成分

许多气体成分既造成局地空气污染，又影响气候变化。在已知的三十多种与气候变化相关的大气组分中，二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氟利昂和臭氧是对气候变暖贡献最为显著的5种大气成分（表12－2）。而气溶胶的制冷作用也逐渐得到重视。

表12－2　主要温室气体及其特征

气体	大气中浓度/10^{-6}	年增长率/%	生存期/年	温室效应（设CO_2量=1）	现有贡献率/%	主要来源
CO_2	355	0.4	50～200	1	50～60	煤、石油、天然气、森林砍伐
CFCs	0.000 85	2.2	50～102	3 400～15 000	12～20	发泡剂、气溶胶、制冷剂、清洗剂
CH_4	1.7	0.8	12～17	11	15	湿地、稻田、化石、燃料、牲畜
N_2O	0.31	0.25	120	270	6	化石燃料、化肥、森林砍伐
O_3	0.01～0.05	0.5	数周	4	8	光化学反应

1. 二氧化碳

CO_2是最主要的温室气体，对全球气候变暖的贡献率达50%～60%。图12－5和图12－6显示过去300年来和最近40多年来的大气CO_2浓度变化。从该图可以看出，自工业革命以来，大气中CO_2浓度一直在增加，尤其到20世纪50年代以后，增加速度迅速加快。1958年，大气CO_2浓度为3.15×10^{-4}，而到了2005年则上升到了3.75×10^{-4}，年增加率由60年代的0.8×10^{-6}，增加到了80年代的1.6×10^{-6}。如果按此速率增加，到21世纪中叶，大气中的CO_2浓度将倍增，即增加到7.2×10^{-4}左右。

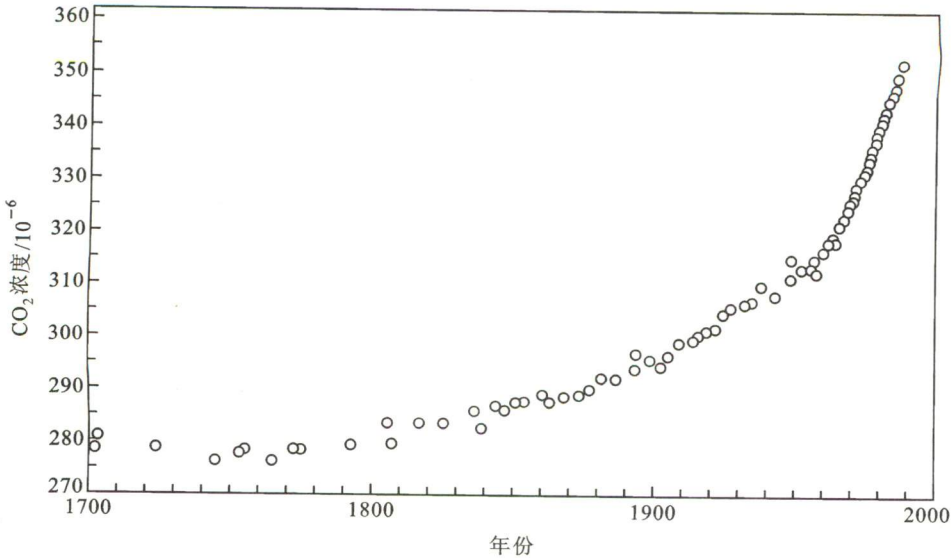


图 12－5　过去 300 年来大气中 CO_2 浓度的变化

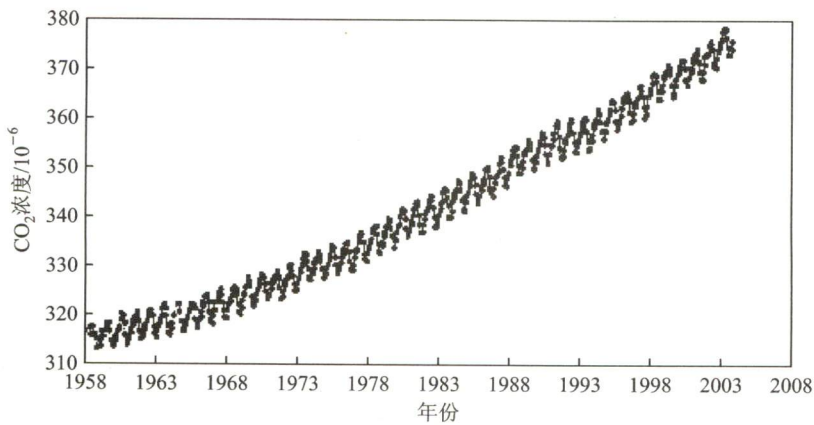


图 12－6　最近 40 多年来大气中 CO_2 浓度的变化

有足够的证据表明，现代大气中 CO_2 的增加主要是由于人类使用化石燃料（煤、石油、天然气）以及生产水泥所导致的。另外，热带土地利用的改变（砍伐森林）也向大气中释放了相当多的 CO_2。这两部分是大气 CO_2 的重要来源。作为吸收大气 CO_2 的主要因素，除大气圈增加 CO_2 的量外，海洋吸收、北半球的森林生长以及植被的 CO_2 施肥效应是主要的 CO_2 汇。此外，还有一部分 CO_2 的去向不明。

2. 甲烷

甲烷也是一种重要的温室气体。它在大气中的增加速率很快。200 多年前，大气中 CH_4 的浓度在 8×10^{-7} 左右，但到了 2000 年则增加到 1.75×10^{-6}（图 12－7），目前的 CH_4 浓度是 42 万年来最大的。全球对于 CH_4 浓度的系统观测是从 20 世纪 80 年代开始的。同 CO_2 相似，大气中的 CH_4 浓度显然有季节和若干年的周期性变化，但总体上逐年增加的趋势是十分明显的。

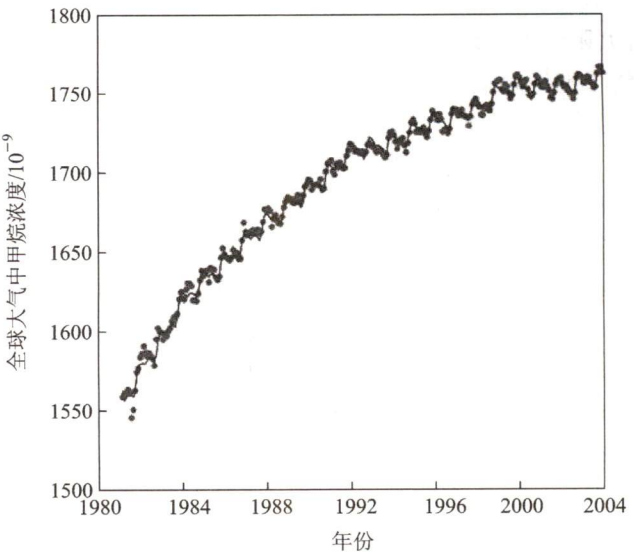


图 12－7　大气中甲烷浓度的变化

CH_4 的释放源主要有自然源和人为源两大类（表 12－2），而它的消除则主要是通过与大气对流层和平流层中的 OH 自由基进行反应而实现的。OH 自由基的浓度取决于太阳光的强度以及 O_3、NO_x、CH_4 和 CO_2 等的浓度。

3. 氧化亚氮

工业革命前的 N_2O 浓度为 2.85×10^{-7}，现在为 3.1×10^{-7}，即每年以 0.02% ~0.03% 的比例增加。N_2O 作为温室效应强烈的温室气体，主要产生于土壤中硝酸盐的脱铵和铵盐的硝化，因此，施氮肥明显增加 N_2O 由土壤向大气的释放，据估计，大约 1/3 的 N_2O 排放量是由人类活动产生的。N_2O 的消除主要是在平流层中进行的光分解。

4. 氟利昂

CFCs 是著名的破坏平流层臭氧的物质，其光谱吸收带处于地球辐射光谱最强的谱段。它是温室效应极强的温室气体，其浓度虽然显著低于其他温室气体，但对温室效应的贡献却很大。据估计，在 20 世纪 80 年代，它对温室效应的贡献

率达到12%～20%。CFCs物质除CH_3Cl产生于海洋外，其他的卤代烃都来自工业生产，如用于喷雾的CFC11、CFC12、CFC114，用作制冷剂的CFC12、CFC114、HCFC22，用作发泡材料CFC11、CFC12，以及用作灭火材料的哈龙1211、哈龙1301等材料。它们的去除主要依靠平流层中的光解。

5. 气溶胶

大气气溶胶是悬浮在大气中的颗粒物，包括沙尘、烟尘、扬尘、硫酸盐颗粒、硝酸盐颗粒、火山尘和其他有机颗粒物等。尽管气溶胶在大气中含量较低，但由于它们通过对太阳辐射和地面长波辐射的散射和吸收，影响着大气的加热或冷却，进而影响整个地气系统的辐射平衡。同时，它们通过改变云的微物理结构而影响云的辐射特性。在地球能量平衡中，气溶胶和云能吸收和放射红外线，但也反射太阳辐射。因此，它们的总体效果是使地球表面变冷。目前的研究表明，气溶胶的冷却效应是与温室气体的加热效应在同一数量级上，在局部地区，气溶胶的冷却效应甚至可能超过温室气体的加热效应。根据IPCC的报告，气溶胶在过去几个世纪里已经减轻了预期的全球变暖程度。图12－8显示了计算的全球变暖程度和实际观测结果的对比。从图中可以看出，考虑气溶胶的制冷效应之后，计算所得的温度上升数据同过去几个世纪里所观测到的温度变化相当接近。气溶胶在大气中的停留时间较短，一般只有几天，因此气溶胶的制冷效应和污染物排放量的变化密切相关。

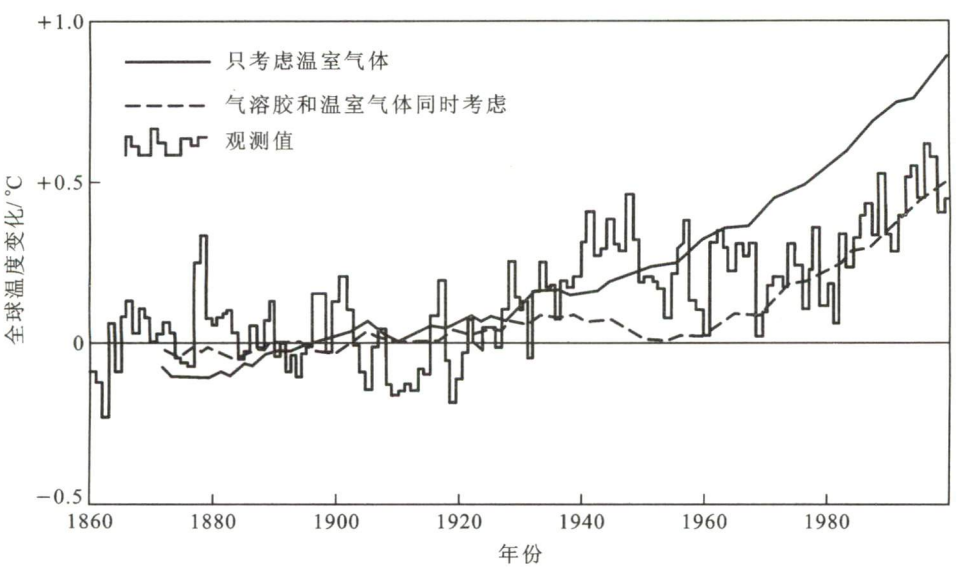


图12－8　计算的全球变暖程度和实际观测结果的对比

三、应对措施与策略

1. 控制气候变化的途径

从当前温室气体产生的原因和人类掌握的科学技术手段来看，控制气候变化及其影响的主要途径是制定适当的能源发展战略，逐步控制温室气体的排放量，增加吸收量，并采取必要的适应气候变化的措施。

（1）控制温室气体排放：控制温室气体排放的途径主要有改变能源结构，控制化石燃料使用量，增加核能和可再生能源使用比例；提高发电和其他能源转换部门的效率；提高工业生产部门的能源使用效率，降低单位产品能耗；提高建筑采暖等民用能源效率；提高交通部门的能源效率；减少森林植被的破坏，控制水田和垃圾填埋场排放甲烷等，由此来控制和减少二氧化碳等温室气体的排放量。图 12－9 给出了不同燃料产生单位热量的 CO_2 排放量。

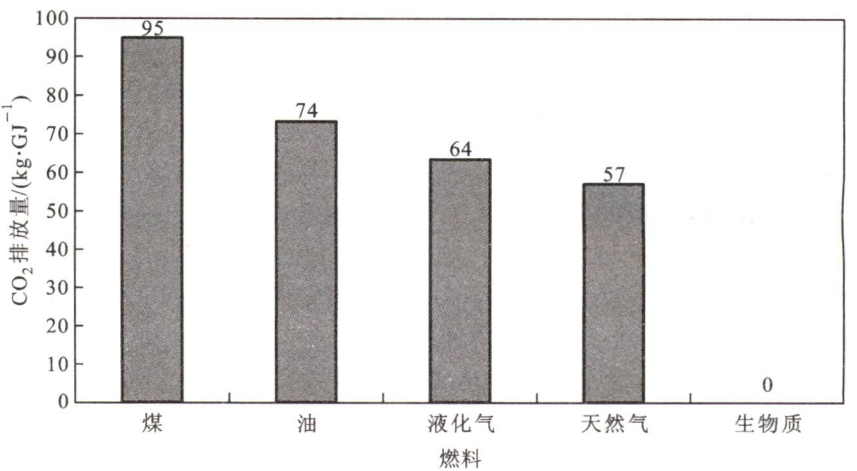


图 12－9　不同燃料产生单位热量的 CO_2 排放量

（2）增加温室气体吸收：增加温室气体吸收的途径主要有植树造林和采用固碳技术等。植树造林除吸收温室气体外，还具有巨大的经济效益、生态效益和社会效益。固碳技术指把燃烧气体中的二氧化碳分离、回收，然后注入深海或地下，或者通过化学、物理以及生物方法固定。

（3）适应气候变化：适应气候变化的措施主要有培养新的农作物品种，调整农业生产结构，规划和建设防止海岸侵蚀的工程等。

从各国政府可能采取的政策手段来看，一是实行直接控制，包括限制化石燃料的使用和温室气体的排放，限制砍伐森林；二是应用经济手段，包括征收污染税费，实施排污权交易（包括各国之间的联合履约），提供补助资金和开发援助；三是鼓励公众参与，包括向公众提供信息，进行教育、培训等。

从今后可供选择的技术来看，主要有节能技术、生物能技术、二氧化碳固定技术等。面对全球气候变化问题，发达国家已把开发节能和新型能源技术列为能源战略的重点。到20世纪90年代，美国能源部已把开发高效能源技术和减排温室气体列为中心任务，致力于开发各种先进发电技术及其他面向21世纪的远景能源技术。

2. 控制气候变化的国际行动

为控制温室气体排放和气候变化危害，1992年联合国环境与发展大会通过《气候变化框架公约》，公约确立的最终目标是将大气中温室气体的浓度稳定在防止气候系统受到危险的人为干扰的水平上。基于“共同但又有所区别的责任”的原则，提出到20世纪90年代末使发达国家温室气体的年排放量控制在1990年的水平。发展中国家温室气体的排放不受限制，但需要报告本国温室气体的排放情况。1997年，在日本京都召开的缔约方第三次大会上，通过了《京都议定书》，规定了二氧化碳(CO_2)、氧化亚氮(N_2O)、甲烷(CH_4)、氢氟碳化合物(HFCs)、全氟化碳(PFCs)以及六氟化硫(SF_6)6种受控温室气体，明确了各发达国家削减温室气体排放量的比例，议定书中引入了“清洁发展机制”的概念，允许发达国家通过相互之间的合作及其同发展中国家之间的合作，完成其有关限制和削减排放的承诺。2007年12月在印度尼西亚巴厘岛举行的缔约方第十三次大会暨《京都议定书》缔约方第三次会议(简称巴厘会议)通过了“巴厘路线图”，其主要内容是：在公约缔约方大会之下成立一个谈判机构，其任务是谈判制定一个人类应对气候变化的国际协议；谈判的内容是在减缓、适应气候变化方面的国际行动，以及在资金和技术方面的国际合作；谈判应在2009年结束。“巴厘路线图”的通过是一次历史性的突破，使国际应对气候变化体制第一次真正建立在全球参与的基础之上，实现了历史性跨越，对于人类应对气候变化将产生多方面的深远影响。

第二节 臭氧层破坏问题

一、大气臭氧层的主要特征和臭氧层破坏现象

大气中的臭氧含量仅10^{-8}，但在离地面20～30 km的平流层中，存在着臭氧层，其中臭氧的含量占这一高度空气总量的10^{-5}。臭氧层的臭氧含量虽然极其微少，却具有非常强烈的吸收紫外线的功能，可以吸收太阳光紫外线中对生物有害的部分UV－B(图12－10)。臭氧层有效地阻挡了来自太阳紫外线的侵袭，使得人类和地球上各种生命能够存在、繁衍和发展。

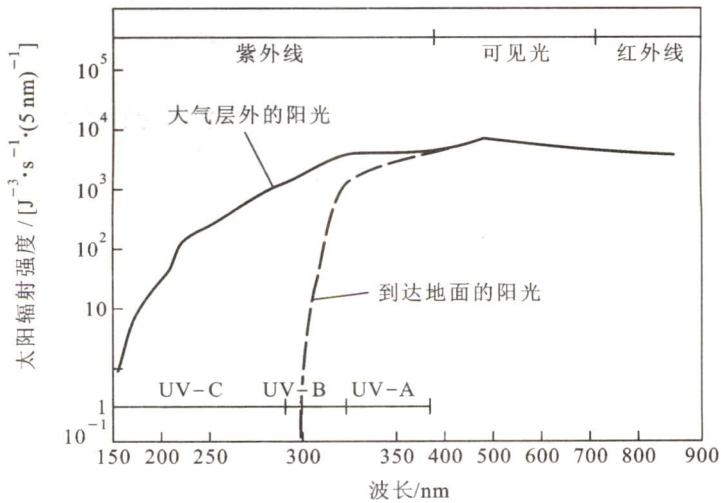


图 12-10　太阳辐射透过臭氧层的强度变化

Dobson 单位(DU)是表征平流层 O_3 总量的最常用单位。假定垂直气柱中的 O_3 全部集中起来成为一个纯臭氧层,用这一纯臭氧层在 0℃、1 个标准大气压下的厚度来度量 O_3 的总含量,厚度为 1 cm 时称为 1“大气厘米”,厚度为 10^{-3} cm 时则定义为一个 DU。在标准状况下,全球臭氧层的平均厚度约为 300 DU。臭氧总量在地理分布上是不均匀的,臭氧总量的最低值出现在赤道附近,约为 260 DU,随着纬度的增大,臭氧厚度也逐渐加大。南半球臭氧总量最大值为 340 DU,位于南纬 55°~65°附近;北半球臭氧总量最大值为 390 DU,位于北纬 65°~75°附近。靠近两级的地区臭氧厚度开始减少。大气臭氧总量还呈现规律的季节变化。臭氧总量的最大值出现在两半球的春季,最小值出现在秋季。20 世纪 70 年代中期,美国科学家发现南极洲上空的臭氧层有变薄现象。80 年代观测发现,自每年 9 月份下旬开始,南极洲上空的臭氧总量迅速减少一半左右,极地上空臭氧层中心地带,近 90% 臭氧层被破坏,若从地面向上观测,高空臭氧层已极其稀薄,与周围相比像是形成了一个直径上千千米的洞,称为“臭氧洞”。从 70 年代中期至 90 年代中期,南极臭氧柱总量从 300 DU 左右下降到 120 DU。近几年,南极臭氧层空洞的深度、面积和持续时间在继续扩展。1998 年南极上空臭氧洞平均面积首次超过 2 400 km^2,持续时间超过了 100 天。

在北极上空也存在臭氧层损耗现象。科学研究发现,北极地区在 1—2 月的时间,16~20 km 高度的臭氧损耗约为正常浓度的 10%,北纬 60°~70°范围的臭氧层浓度的破坏约为 5%~8%。与南极的臭氧破坏相比,北极的臭氧损耗程度要轻得多,而且持续时间相对较短,然而近几年臭氧在北极有急剧减少的趋势。

据“第三次欧洲臭氧同温层试验”发表的新闻公报,2000 年 1—3 月期间,北极上空 18 km 处臭氧层耗损累计达到 60%,是历史上该地区臭氧层耗损的最高水平。

欧洲、大洋洲、亚洲等地区的上空也发现了臭氧层损耗的现象。目前欧洲上空的平均臭氧含量比 1976 年以前的水平低 15%,日本北海道上空的臭氧量在过去 10 年间减少了 3.3%。中国的两个观测站——北京站和昆明站对大气观测的结果显示,两站上空的臭氧总量都呈下降趋势。在我国青藏高原上空每年 5—8 月出现明显的臭氧异常低值中心,该中心逐年在加深,年均递减率达 0.35%。相比 20 世纪 70 年代,全球各地区臭氧总量下降程度如下:

北半球中纬度地区冬/春季减少了 6%;

北半球中纬度地区夏/秋季减少了 3%;

南半球中纬度地区全年平均减少了 5%;

南极地区春季减少了 50%;

北极地区春季减少了 15%。

二、平流层臭氧形成及破坏机理

1. 纯氧理论

1930 年,英国人查普曼(S. Chapman)提出了纯氧体系生成 O_3 的光化学机理。在平流层中,一部分氧气分子可以吸收小于 242 nm 波长的太阳光中的紫外线,并分解形成氧原子。这些氧原子与氧分子相结合生成臭氧,生成的臭氧可以吸收太阳光而被分解掉,也可与氧原子相结合,再度变成氧分子。其过程可用下面的化学反应方程式来表示:

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O \qquad (12-1)$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (12-2)$$

M 为反应第三体,它们是氮气和氧气分子,其作用是与生成的臭氧相碰撞,接受过剩的能量以使臭氧稳定。

反应(12-2)中生成的 O_3 可以吸收波长为 240 ~ 320 nm 的紫外线,分解成为 O_2 和 O,分解出的 O 和 O_3 可以形成两分子的 O_2。

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O \qquad (12-3)$$

$$O_3 + O \longrightarrow O_2 + O_2 \qquad (12-4)$$

反应(12-1)和反应(12-3)实现了对有效太阳紫外线辐射($0.1\ \mu m < \lambda < 0.32\ \mu m$)的吸收,使波长低于 0.30 μm 的太阳辐射很难穿过大气层,从而保护了地表生物。

2. 催化清除理论

1964 年以前,Chapman 机理一直被认为是控制平流层内臭氧生成和消除的

主要方式。平流层臭氧的浓度取决于生成反应和消除反应的理论平衡状态，然而由这一理论得出的平流层臭氧浓度是实际臭氧浓度的2倍左右。纯氧理论出现的问题，主要是没有考虑到大气中微量成分的催化作用。1950年，贝茨(Bates)和尼古雷特(Nicolet)提出了氢自由基参与臭氧平流层臭氧消除过程的想法。对平流层化学活动理解的重要突破主要发生在20世纪70年代，克鲁兹(Crutzen，1970)和约翰斯通(Johnstone，1971)揭示了氮氧化物在平流层化学活动中的主导作用，随后，斯多拉斯克(Stolarski)和西斯罗拉(Cicerone，1974)，莫里拉(Molina)和罗兰德(Rowland，1974)，以及Rowland和Molina(1975)阐述了氯化物在平流层中的化学作用，从而揭示出人类活动对全球臭氧层的巨大影响。

平流层大气中的活性催化物质通过链式反应消除臭氧。其链式反应方程式如下：

$$Y + O_3 \longrightarrow YO + O_2 \qquad (12-5)$$

$$YO + O \longrightarrow Y + O_2 \qquad (12-6)$$

$$\text{总反应：} O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

直接参与催化清除臭氧的活性Y物种称为活性物种。根据反应(12-5)和反应(12-6)，Y在反应中并不被消耗，有些Y物种可在平流层中存在数年，所以一个Y自由基可以破坏数万甚至数十万个臭氧分子。

Y物种包括三大家族，奇氢家族HO_x(H、OH、HO_2)，奇氮家族NO_x(NO、NO_2)和奇卤家族XO_x(Cl、ClO、Br、BrO)等。奇氢家族主要由大气中的H_2O和被激活的O原子发生反应而来，属于自然活动的产物。奇氮家族一部分来自宇宙射线分解N_2继而产生的NO_x(自然活动)，另一部分来自飞机直接向平流层排放的NO_x(人类活动)。奇卤家族主要来自人类活动产生的全氯氟烃(CFCs)和含溴氟烷(halons，俗称哈龙)等消耗臭氧层物质(ozone depletion substances，ODSs)，另外，自然活动如火山爆发也会产生大量的氯气。

1928年，“神奇气体”CFCs问世，最初人们将之用作制冷设备的制冷剂。因其具有非常好的稳定性、不含毒性、不具腐蚀作用和不燃性，自20世纪60年代开始，发达国家的CFCs的消费量大幅度上升。

CFCs的化学稳定性好，在对流层不易被分解而进入平流层。到达平流层的CFCs受到短波紫外线UV-C的照射，分解为Cl自由基，参与臭氧的消耗。以广泛应用的$CFCl_3$(CFC-11)和CF_2Cl_2(CFC-12)为例，CFCs释放Cl自由基的光化学过程如下：

$$CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

$CFCl_3$损耗臭氧层的全过程如图12-11所示。由于Cl自由基在反应中并

不被消耗，因此可以在其寿命内不断地破坏平流层内的臭氧分子。CFCs 可以存在很长时间，例如有着广泛用途的 CFC－11 和 CFC－12 的寿命分别约为 50 年和 110 年，而有些 CFCs 的寿命可长达上千年。反应过程中释放的氯自由基可以在平流层中存在数十年，因此一个 Cl 自由基能够消耗数十万个 O_3。

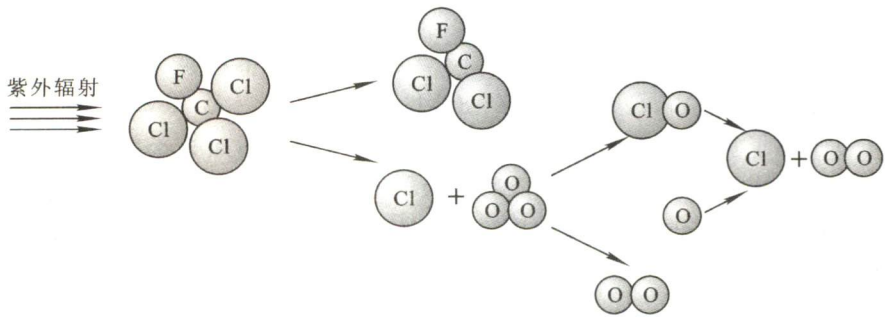


图 12－11　CFC－11 在平流层内损耗臭氧图示

与此类似，臭氧的消耗反应还可以通过 Br 自由基来进行。

3. 南极臭氧空洞

人类所排放的 CFCs 主要在北半球，在最初的 1～2 年内，在整个大气层下部并与大气混合。科学家根据科考结果推断：携带北半球散发的氯氟烃的大气环流，随赤道附近的热空气上升，分流向两极，然后冷却下沉，从低空回流到赤道附近的回归线。

在南极黑暗酷冷的冬季（6—9 月份），下沉的空气在南极洲的山地受阻，停止环流而就地旋转，吸入冷空气形成“极地风暴旋涡”。“旋涡”上升到 20 km 高空的臭氧层，由于这里温度非常低，形成了滞留的“冰晶云”。“冰晶云”中的冰晶微粒把空气中带来的 CFCs 和哈龙吸收在其表面，并不断积聚其中。

当南极的春季来临（9 月下旬），阳光照射冰晶云，冰晶融化，释放吸附的氯氟烃类物质。在紫外线的照射下，分解产生氯原子，与臭氧反应，形成季节性的“臭氧层空洞”。随着夏季的到来，南极臭氧层得到逐渐恢复，然而臭氧减少的空气可以传输到南半球的中纬度，造成全球规模的臭氧减少。

因为北极没有极地大陆和高山，仅有一片海洋冰帽，不能形成大范围的强烈“极地风暴”，所以不易产生像南极那样大的臭氧洞。但是，北极上空的臭氧也在不断地减少。

三、臭氧层破坏的危害

科学研究表明，如果大气中臭氧含量减少 1%，地面受紫外线辐射将增加

2%～3%。根据1998年联合国环境规划署臭氧层耗损环境影响专家委员会的报告，由于臭氧层破坏，导致全球范围地面紫外线照射加强，其中北半球中纬度地区冬/春季增加了7%，北半球中纬度地区夏/秋季增加了4%，南半球中纬度地区全年平均增加了6%，南极地区春季增加了130%，北极地区春季增加了22%。紫外线辐射的加强，对人类健康和地球表面生态系统将带来危害。

1. 人类健康影响

臭氧层耗损将导致白内障和皮肤癌发病率增加，由于臭氧层耗损导致的白内障和皮肤癌在目前还没有得到控制，预计由于臭氧层耗损导致的白内障和皮肤癌将会在21世纪末才能降低到原来的水平。

臭氧层耗损对免疫系统的影响包括正负两个方面：负的作用包括降低对传染病和肿瘤的抵抗能力、降低疫苗的反应能力，正的作用包括降低一些免疫性疾病的发病率，如牛皮癣等。

2. 陆生生态影响

UV－B辐射增强将破坏植物和微生物组织，但是这些组织具有修复能力。UV－B辐射改变植物的生物活性和生物化学过程（但不一定是破坏），将影响到植物防止病菌和昆虫袭击的能力，进而影响植物的质量。UV－B辐射效应对长寿命植物具有积累效果，严重影响森林的生态。

3. 水生生态影响

UV－B减少浮游生物的产量，进而影响食物链和整个水生生态系统。据一项研究结果显示，如果平流层臭氧减少25%，浮游生物的初级生产力将下降10%，这将导致水面附近的生物减少35%。另外，因为海洋浮游生物是CO_2最主要的汇之一，UV－B对海洋微生物产量的影响将导致温室效应加剧。

4. 城市空气质量和建筑材料的影响

过量的UV－B除了直接危害人类和生物机制外，还会使城市环境恶化，进而损害人体健康。城市空气中的NO_x和碳氢化合物在UV－B的照射下将发生光化学反应，生成臭氧、过氧化烯烷基硝酸酯等产物，引起城市光化学烟雾污染。

UV－B辐射会加速建筑、喷涂、包装及电线电缆等所用材料，尤其使聚合物材的讲解和老化变质。在阳光充足的热带地区，这种破坏更为严重。

5. 改变大气结构

平流层中的臭氧对维持大气的温度结构以及大气的循环至关重要，臭氧层耗损将导致平流层下部气温变冷和对流层变热。臭氧层的破坏会导致原有的臭氧纵向分布的改变，破坏地球的辐射收支平衡，加剧对流层中二氧化碳、臭氧这些温室气体量的增加，成为影响气候变化的一个重要的因素。

四、消耗臭氧层的物质

除了 CFCs 和哈龙，目前认为的消耗臭氧层的物质（ODSs）还包括四氯化碳（CCl_4）、甲基氯仿（1，1，1－三氯乙烷 CH_3CCl_3）、溴甲烷（CH_3Br）以及部分取代的氯氟烃。

1. ODS 的命名

国际科技界在正式会议文件和科技文献中统一使用的 ODSs 名称通常有两部分，即代号和代码，例如 $CFCl_3$ 的命名 CFC－11，其中 CFC 为代号部分，11 为代码部分。一些 ODSs 的代号定义为：全氯氟烃取英文名称 chlorofluorocarbon 的字头 CFC 表示；含氢的氯氟烃则取 hydrogen containing chlorofluorocarbon 的字头 HCFC 表示；含氢氟烃则取 hydrofluorocarbon 字头 HFC 表示；全氟烃则取 perfluorocarbon 字头 PFC 表示。代号后面的代码是由三位阿拉伯数字组成，其中个位数表示分子中氟原子的个数，十位数表示分子中氢原子的个数加 1，百位数表示分子中碳原子的个数减 1。例如，$CFCl_3$ 的代号为 CFC，代码百位数为 0，十位数为 1，个位数为 1，由于百位数为 0，所以只用两位数表达，即 11，这样 $CFCl_3$ 的命名为 CFC－11。$CHCl_2F$ 的代号为 HCFC，代码为 21，命名为 HCFC－21。对于有多种同分异构体的 CFCs，例如乙烷类氯氟烃和两个以上碳原子氯氟烃，则以分子的结构为基础，按照一定的规则在代码后标上 a、b、c…以区别各种同分异构体。

含溴氯氟烃的代号即为 halon（哈龙），编码方式是按碳、氟、氯、溴、碘的次序排成五位数，如无碘则第五位不作表示，或为四位数。例如，CF_2ClBr 的名称为 halon 1211，$CF_2Br－CF_2Br$ 的名称为 halon 2402，CF_3Br 的名称为 halon 1301。

2. ODS 的破坏能力

不同的 ODSs 对臭氧层的损耗能力是不同的。当它们从对流层向平流层扩散时，一些 CFCs 对流层不发生变化，在平流层吸收短波紫外线辐射而发生分解，由此引发了破坏臭氧层的反应。而一些含氢的氯氟烃在对流层中已与大气中富含的 HO 自由基发生分解反应，它们在大气平流层中寿命不长，因此能够扩散到臭氧层的数量较少，对臭氧层破坏能力也较小。为了表示与比较它们对臭氧的能力，采用了臭氧耗减潜能（ozone depletion potential，ODP）的概念。以 CFC－11为基准，设定其 ODP 值为 1。其他物质的 ODP 值为其损耗臭氧能力与 CFC－11 的损耗臭氧能力之比。另外，ODSs 物质在大气中也具有温室效应，虽然其总量相对其他温室气体较小，但是由于它的 GWP 值较高，所以也不容忽视。表 12－3 为几种 ODSs 气体在大气中的寿命，及 ODP 和 GWP 值。

表 12－3　ODSs 在大气中的寿命，及 ODP 和 GWP 值

代号	大气中的寿命/年	ODP	GWP
CFC－11	50 ± 10	1	3 400
CFC－12	110 ± 10	1	7 100
CFC－113	85 ± 5	0.8	4 500
CFC－114	250 ± 50	0.7	7 000
CFC－115	＞500	0.4	7 000
HFC－134a	16	0	1 200
HFC－152a	2	0	150
halon－1211	18	3.0～4.0	—
halon－1301	＞50	10.0～16.0	2.4
halon－2402	2.3	6.0～7.0	—
CCl_4	40	1.11	0.35

3. ODSs 的应用

（1）CFCs：自 20 世纪 30 年代初，CFCs 作为一类新的化工产品问世以来，由于其具有化学惰性和热稳定性、不燃性、低毒性、沸点低及气液相易于转变，与碳氢类油脂相互混溶，表面张力和黏度低等特性，它们的应用范围日益广泛，已涉及航空航天、机械电子、医药卫生、石油及日用化工、建筑家具、食品加工、商业服务等许多行业。其主要用作制冷剂、塑料发泡剂、喷射剂、清洁剂等。用 CFCs 制造和加工的产品，如冰箱、空调机、电视机及其他电子产品、沙发、各类气雾罐等，已进入千家万户，成为提高人们的社会和家庭生活水平，实现现代化所不可缺少的必需品。

全世界的 CFCs 年消费量在各种 ODSs 中始终居于首位，迄今为止，仍占 50% 以上。1986 年全世界 CFCs 消费量约为 114×10^4 t，其中 70% 以上为 CFC－11 和 CFC－12，两者共约 82×10^4 t。

（2）哈龙：由于哈龙 1211 和哈龙 1301 具有既清洁又安全的特性，在人们认识哈龙是臭氧耗减物质之前，尤其在 20 世纪 60 年代至 70 年代，哈龙 1211 和哈龙 1301 在电子计算机房、博物馆、船舰和飞机等要害场所大量使用。我国于 20 世纪 60 年代试制成功哈龙 1211 后，逐步推广应用，80 年代大量应用于手提式灭火器。70 年代初又试制成功了哈龙 1301，主要用于固定灭火系统。根据 1991 年联合国环境规划署的报告，1990—1991 年间，全世界哈龙的年消费量达到 3 万 t 左右。

五、制定臭氧层破坏的应对措施与策略

1. 消耗臭氧层物质的替代技术

在现代经济中，氟利昂等物质应用非常广泛，要全面淘汰，必须首先找到氟利昂等的替代物质和替代技术。在特殊情况下需要使用，也应努力回收，尽可能

重新利用。目前,世界上一些氟利昂的主要生产厂家参与开发研究了替代氟利昂的含氟替代物(含氢氯氟烃 HCFC 和含氢氟烷烃 HCF 等)及其合成方法,有可能用作发泡剂、制冷剂和清洗溶剂等,但这类替代物也损害臭氧层或产生温室效应。同时,也在开发研究非氟利昂类型的替代物质和方法,如水清洗技术、氨制冷技术等。发达国家已经以比原先预期的更快的速度和更低的成本,停止了 CFCs 的使用。泡沫行业使用水、二氧化碳、碳氢化合物和 HCFC,制冷和空调行业大都用 HCFC 作为替代品。

2. 淘汰消耗臭氧层物质的措施

为推动氟利昂替代物质和技术的开发和使用,逐步淘汰消耗臭氧层物质,许多国家采取了一系列政策措施,一类是传统的环境管制措施,如禁用、限制、配额和技术标准,并对违反规定者实施严厉处罚。欧盟国家和一些经济转轨国家广泛采用了这类措施。一类是经济手段,如征收税费、资助替代物质和技术开发等。美国对生产和使用消耗臭氧层物质实行了征税和交易许可证等措施。另外,许多国家的政府、企业和民间团体还发起了自愿行动,采用各种环境标志,鼓励生产者和消费者生产和使用不带有消耗臭氧层物质的材料和产品,其中绿色冰箱标志得到了非常广泛的应用。

3. 淘汰消耗臭氧层物质的国际行动

1985 年,在联合国环境规划署的推动下,28 个国家通过了保护臭氧层的《维也纳公约》。1987 年,46 个国家联合签署了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,对 8 种破坏臭氧层的物质(简称受控物质)提出了削减使用的时间要求。1990 年、1992 年和 1995 年,在伦敦、哥本哈根、维也纳召开的议定书缔约方会议上,对议定书又分别作了 3 次修改,扩大了受控物质的范围,现包括氟利昂(也称氟氯化碳,CFCs)、哈龙(CFCB)、四氯化碳(CCl_4)、甲基氯仿(CH_3CCl_3)、氟氯烃(HCFC)和甲基溴(CH_3Br)等,并提前了停止使用的时间。根据修改后的议定书的规定,发达国家到 1994 年 1 月停止使用哈龙,1996 年 1 月停止使用氟利昂、四氯化碳、甲基氯仿;发展中国家到 2010 年全部停止使用氟利昂、哈龙、四氯化碳、甲基氯仿。中国于 1992 年加入了蒙特利尔议定书。

为了实施议定书的规定,1990 年 6 月在伦敦召开的议定书缔约方第二次会议上,决定设立多边基金,对发展中国家淘汰有关物质提供资金援助和技术支持。1991 年建立了临时多边基金,1994 年转为正式多边基金。到 1995 年底,多边基金共集资 4.5 亿美元,在发展中国家共安排了 1 100 多个项目。

到 1995 年,经济发达国家已经停止使用大部分受控物质,但经济转轨国家没有按议定书要求削减受控物质的使用量。发展中国家按规定到 2010 年停止使用,受控物质使用量目前仍处于增长阶段。图 12 - 12 给出了消耗臭氧层物质的消费趋势。

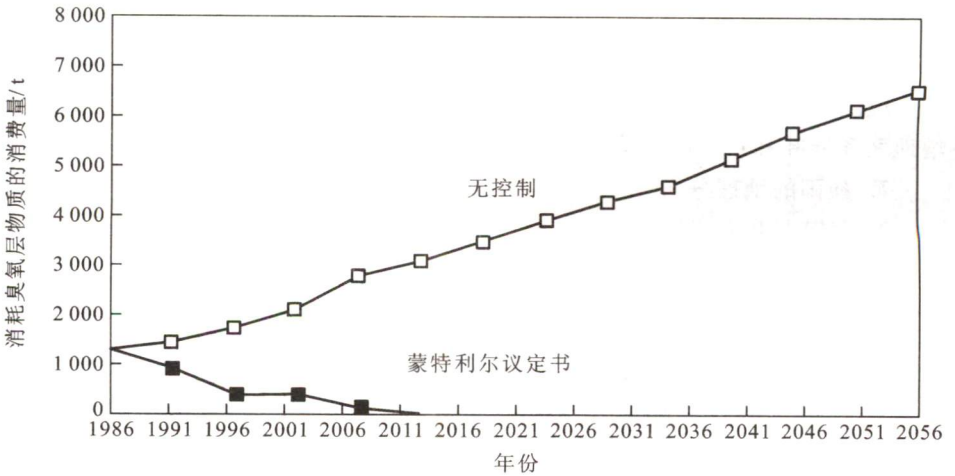


图 12－12　消耗臭氧层物质消费趋势

在各项国际环境条约中，蒙特利尔议定书是执行情况最好的议定书之一。目前，向大气层排放的消耗臭氧层物质已经开始逐渐减少，从 1994 年起，对流层中消耗臭氧层物质浓度开始下降。尽管 CFCs 排放在下降，但其平流层的浓度还在继续上升，这是因为前些年排放的长寿命 CFCs 还在上升进入平流层。预计在未来几年中，平流层中消耗臭氧层物质的浓度将达到最大限度，然后开始下降。但是，由于氟利昂相当稳定，可以存在 50～100 年，即使议定书完全得到履行，耗损的臭氧层也只能在 2050 年以后才有可能完全复原。另据 1998 年 6 月世界气象组织发表的研究报告和联合国环境规划署作出的预测，大约再过 20 年，人类才能看到臭氧层恢复的最初迹象，只有到 21 世纪中期臭氧层浓度才能达到 20 世纪 60 年代的水平。

第三节　致酸前体物与酸雨

一、酸雨问题

1. 酸雨的定义

酸雨通常指 pH 低于 5.6 的降水，但现在泛指酸性物质以湿沉降或干沉降的形式从大气转移到地面上。湿沉降是指酸性物质以雨、雪形式降落到地面，干沉降是指酸性颗粒物以重力沉降、微粒碰撞和气体吸附等形式由大气转移到地面。酸雨形成的机制相当复杂，是一种复杂的大气化学和大气物理过程。酸雨中绝大部分是硫酸和硝酸，主要来源于排放的二氧化硫和氮氧化物。就某一地区而言，酸雨发生并产生危害有两个条件，一是发生区域有高度的经济活动水

平，广泛使用矿物燃料，向大气排放大量硫氧化物和氮氧化物等酸性污染物，并在局部地区扩散，随气流向更远距离传输；二是发生区域的土壤、森林和水生生态系统缺少中和酸性污染物的物质或对酸性污染物的影响比较敏感。如酸性土壤地区和针叶林对酸雨污染比较敏感，易于受到损害。

2. 酸雨的地理分布

20 世纪六七十年代以来，随着世界经济的发展和矿物燃料消耗量的逐步增加，矿物燃料燃烧中排放的二氧化硫、氮氧化物等大气污染物总量也在不断增加，酸雨分布有扩大的趋势。酸雨最早发生在挪威、瑞典等北欧国家，随后由北欧扩展到东欧和中欧，直至几乎覆盖整个欧洲。80 年代初，整个欧洲的降水 pH 在 4.0 ~ 5.0 之间，雨水中硫酸盐含量明显升高。酸雨污染可以发生在其排放地 500 ~ 2 000km 的范围内，酸雨的长距离传输会造成典型的越境污染问题。

美国和加拿大东部也是一大酸雨区。美国是世界上能源消费量最多的国家，消费了全世界近 1/4 的能源，美国每年燃烧矿物燃料排出的二氧化硫和氮氧化物也占各国首位。从美国中西部和加拿大中部工业心脏地带污染源排放的污染物定期落在美国东北部和加拿大东南部的农村及开发相对较少或较为原始的地区，其中加拿大有一半的酸雨来自美国。

亚洲是二氧化硫排放量增长较快的地区，并主要集中在东亚，其中中国南方是酸雨最严重的地区，成为世界上又一大酸雨区。

3. 酸雨的危害

（1）使淡水湖泊、河流酸化，湖水中鱼类减少：湖水或河水的 pH 降到 5 以下时，鱼的繁殖和发育会受到严重影响。土壤和底泥中的金属可被溶解到水中，毒害鱼类。水体酸化还可能改变水生生态系统。挪威在 20 世纪 70 年代开展了一项多学科研究计划——酸沉降对于森林和渔业的影响调查计划（SNSF），来自 2 个研究单位的 150 多名科学家参加了这项研究计划。研究成果证实了酸雨对北欧生态系统的损害确实存在。在酸雨最严重时期，挪威南部约 5 000 个湖泊中有 1 750 个由于 pH 过低而使鱼虾绝迹。在瑞典，9 万个湖泊中的 1/5 已受到酸雨的侵害。据估算，在斯堪的纳维亚半岛，由于酸雨的影响，截至 80 年代初就已有一万个湖泊完全酸化，另有一些受到严重威胁。

（2）影响土壤特性：酸雨能够影响土壤中一些小动物和微生物的生长发育，从而改变土壤的物理结构。酸雨还可能使土壤释放出某些有害的化学成分，例如 Al^{3+}，从而危害植物根系的生长发育。酸雨还抑制土壤中有机物的分解和氮的固定，淋洗土壤中钙、镁、钾等营养因素，使土壤贫瘠化。

（3）影响森林生长：酸雨损害植物的新生叶芽，从而影响其生长发育，导致森林生态系统的退化。据统计，德国约有 1/3 的森林受到酸雨不同程度的危害，在巴伐利亚有 1/4 的云杉因酸雨危害而死亡。在瑞士，森林受害面积已达 50%

以上。据世界资源研究所1986年的一项报告称，欧洲有15个国家的近680万hm^2的森林受到“森林死亡症”的蹂躏。

（4）腐蚀建筑材料及金属结构：酸雨能使非金属建筑材料（混凝土、砂浆和灰砂砖）表面硬化水泥溶解，出现空洞和裂缝，导致强度降低，从而使建筑物损坏。特别是许多以大理石和石灰石为材料的历史建筑物和艺术品，耐酸性差，容易受酸雨腐蚀和变色。

（5）影响人体健康：人的眼角膜和呼吸道黏膜对酸类十分敏感，酸雨或酸雾对这些器官有明显的刺激作用，导致红眼病和支气管炎，这是酸雨对人体健康的直接影响。另一方面，农田土壤酸化，使本来固定在土壤矿化物中的有害重金属再溶出，继而为作物所吸收和富集，人类摄取后发生中毒。这是酸雨对人体健康的间接影响。

二、致酸前体物

1. 二氧化硫

二氧化硫的自然来源包括微生物活动、火山活动、森林火灾，含盐的海水飞沫也增加大气中的硫含量。自然排放大约占大气中全部二氧化硫的一半，但由于自然循环过程，自然排放的硫基本上是平衡的。人为排放的硫大部分来自贮存在煤炭、石油、天然气等化石燃料中的硫，在燃烧时以二氧化硫形态释放出来，其他一部分来自金属冶炼和硫酸生产过程。随着化石燃料消费量的不断增长，全世界人为排放的二氧化硫在不断增加（见图12－13），其排放源主要分布在北半球，排放量占全部人为排放二氧化硫的90%。

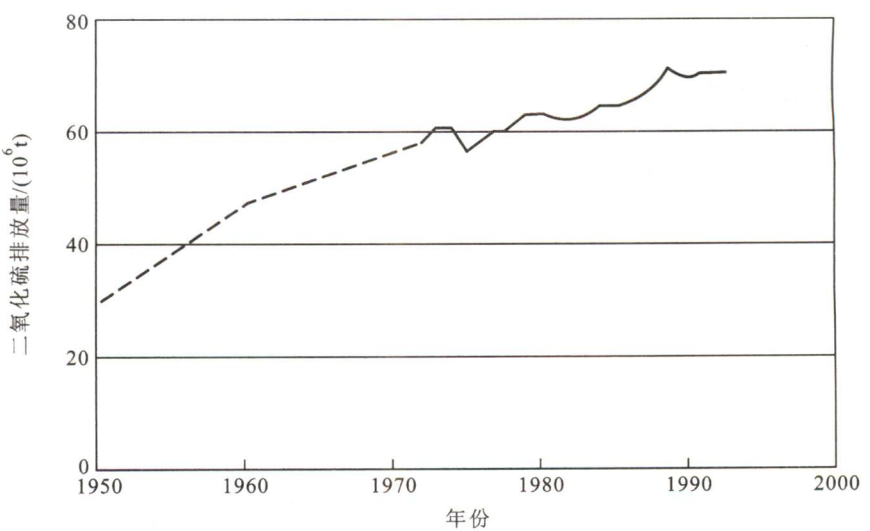


图12－13　世界化石燃料燃烧排放的二氧化硫量（1950—1993）

2. 氮氧化物

氮氧化物的自然排放和人为排放大体相当。自然来源主要包括闪电、林火、火山活动和土壤中的微生物过程，在全球广泛分布，对某一地区的浓度不发生什么影响。人为排放的氮氧化物主要集中在北半球人口密集的地区。机动车排放和电站燃烧化石燃料差不多占氮氧化物人为排放量的75%（图 12－14）。

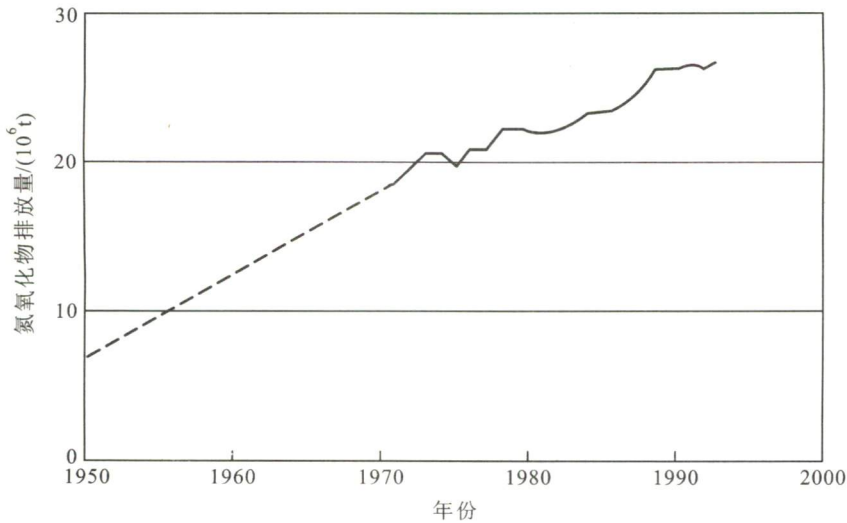


图 12－14　世界化石燃料燃烧排放的氮氧化物（1950—1993）

三、控制措施与策略

1. 控制致酸前体物排放和酸雨的途径

控制致酸前体物排放和酸雨的主要途径有：

（1）对原煤进行洗选加工，减少煤炭中的硫含量。

（2）优先开发和使用各种低硫燃料，如低硫煤和天然气。

（3）改进燃烧技术，减少燃烧过程中二氧化硫和氮氧化物的产生量。

（4）采用烟气脱硫装置，脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物。

（5）改进汽车发动机技术，安装尾气净化装置，减少氮氧化物的排放。

为综合控制燃煤污染，国际社会提倡实施一系列包括煤炭加工、燃烧、转换和烟气净化各个方面技术在内的清洁煤技术。这是解决二氧化硫排放的最为有效的途径。美国能源部在 20 世纪 80 年代就把开发清洁能源和解决酸雨问题列为中心任务，从 1986 年开始实施了清洁煤计划，许多电站转向燃用西部的低硫煤。日本、西欧国家则比较普遍地采用了烟气脱硫技术。

控制酸雨污染是大气污染防治法律和政策的一个主要领域，它主要包括两

方面的措施：一种是政策手段，即通过制定法律和空气质量标准、实行排放许可证制度等途径，要求采用“最佳可用技术”进行治理，以降低污染物的排放量；另一种手段是经济手段，即通过排污收费、征收污染税或能源税、发放排污许可证和排污权交易等多种途径，刺激和鼓励削减 SO_2 排放量，这种方法已经越来越多地被各国所接受。美国 1990 年修订了清洁空气法，建立了一套二氧化硫排放交易制度。据估计，由于实施了交易制度，只需要酸雨控制计划原来估算费用的一半，就可以实现到 2010 年将全国电站二氧化硫排放量在 1980 年基础上削减 50% 的目标。

2. 酸雨控制国际行动

1972 年酸雨作为国际性环境问题首先在瑞典斯德哥尔摩召开的联合国人类环境会议上提出，瑞典政府做了环境酸化的主题报告，向全世界告知了酸雨的危害，阐述了酸雨及致酸物质的越境迁移。于是，缔结国际公约成为各国酸雨控制对策的重要组成部分。1975 年在赫尔辛基召开了全欧安全保障协作会议，提出了东西欧协作环境问题提案，以此为契机，广泛的酸雨对策公约应运而生。1979 年由 33 个国家，包括加拿大和美国，签订了长距离跨国大气污染公约（LRTAP）。在此基础上欧洲经济合作组织于 1984 年 9 月制定了“欧洲大气污染物远距离输送监测和评价计划（EMEP）”，于 1988 年 1 月生效，其目的是为控制大气污染物越境输送提供基础数据。LRTAP 就广泛的原则规定了成员国联合研究行动，但尚没有规定任何具体措施来减少酸雨。1984 年 3 月的渥太华环境部长会议后，欧洲二十多个国家于 1985 年在芬兰的赫尔辛基签订了硫排放控制协定，要求所有缔约国应以 1980 年的硫排放量为基础，最迟到 1993 年将其硫的年排放量或跨国通量削减 30%。1987 年在保加利亚的索非亚，欧洲 25 个国家签署了另一份议定书，要求各国到 1995 年把氮氧化物的排放量冻结在 1987 年的水平。

3. 中国控制酸雨和致酸前体物的重大行动

自 20 世纪 80 年代以来，中国政府组织了较大规模的酸雨研究与监测，从酸雨来源、影响和控制对策与技术等方面开展了系统深入的研究工作。1990 年 12 月，国务院环境保护委员会第 19 次会议通过《关于控制酸雨发展的意见》，提出在酸雨监测、酸雨科研攻关、二氧化硫控制工程和征收二氧化硫排污费四个方面开展工作。1992 年，国务院批准在贵州、广东两省和柳州、南宁、桂林、杭州、青岛、重庆、长沙、宜昌和宜宾开展征收工业燃煤二氧化硫排污费和酸雨综合防治试点工作。1992 年以来，工业污染物排放标准中逐步制定二氧化硫排放限值。1996 年，6 个部门二氧化硫排放标准颁布实施。2000 年 4 月，全国人大常委会通过了新修订的《大气污染防治法》，规定“国务院环境保护行政主管部门会同国务院有关部门，根据气象、地形、土壤等自然条件，可以对已经产生、可能产生

酸雨的地区或者其他二氧化硫污染严重的地区，经国务院批准后，划定为酸雨控制区或者二氧化硫污染控制区”（两控区）。1998 年 3 月，国务院批复了国家环境保护局（现为环境保护部）上报的“两控区”划分方案。两控区划定范围约占国土面积的 11.4%，二氧化硫排放量占全国近 60%。要求到 2010 年全国二氧化硫排放总量控制在 2000 年排放水平以内，酸雨控制区降水 pH 小于 4.5 的面积比 2000 年有明显减少。《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》提出了“十一五”期间单位国内生产总值能耗降低 20% 左右，主要污染物排放总量减少 10% 的约束性指标。“十一五”污染减排针对二氧化硫的约束性指标为，到 2010 年，二氧化硫排放量比 2005 年下降 10%，即全国二氧化硫排放量由 2 549.4 $\times 10^4$t 减少到 2 294.4 $\times 10^4$t。

第四节 大气棕色云

大气棕色云，是指状如云团、以细颗粒物为主出现在对流层中的一大片污染物，其成分包括含碳颗粒物、有机颗粒物、硫酸盐、硝酸盐和铵盐以及沙尘等。1999 年，一个国际科学合作项目——“印度洋试验（INDOEX）”在印度洋、南亚、东南亚和中国南部的上空，发现了厚度约 3km 的棕色云团，面积相当于美国陆地面积大小。后来，它被命名为大气棕色云（atmospheric brown clouds，ABCs）。

除了亚洲的这些区域外，非洲南部、南美亚马孙盆地、北美东海岸和欧洲的部分地区也曾被棕色云团覆盖。根据联合国环境规划署（UNEP）的定义，人为源气溶胶光学厚度（aerosol optical depth，AOD）的年均值超过 0.3，而且吸收气溶胶的比例达 10% 以上的区域为全球大气棕色云热点区域。目前，全球有五个大气棕色云热点区域：亚洲东部、亚洲南部的印度中央平原、东南亚地区、非洲南部以及南美洲亚马孙流域。美国东部和欧洲也发现了大量的大气棕色云团，但这些地区只有夏季大气棕色云团的浓度较高，其他季节丰富的降水可降低气溶胶浓度。此外，这些地区的煤烟浓度很低，因此它们没有被列入大气棕色云污染的热点区域。

大气棕色云能够影响气候系统。大气棕色云中的单质碳颗粒能够吸收阳光，导致大气变暖，它们又被称为黑碳。大气中的黑碳主要来自化石燃料和生物质燃料的燃烧过程。图 12－15 为伊利诺伊大学香槟分校的科学家估算的过去 150 年内世界各地的黑碳排放量。黑碳气溶胶以两种方式改变地球上阳光能量的分布：第一，它们吸收了原本会到达地球表面的阳光，提高了上层空气的温度，减弱了地表温度，使得地球空气上冷下热的稳定模式受到了很大的影响，抑制了积云和积雨。此外，由于地表温度降低，从地表蒸发的水分将减少，这也影响到降雨的形成。第二，它们吸收了从地表发射回大气层的热量，增加了大气－地表

系统的热吸收，导致气候变暖。而另一方面，棕色云中所含的一些硫酸盐、硝酸盐和有机物等成分可以反射阳光，从而减少到达地表的阳光量。因此，大气棕色云团对气候变化的影响非常复杂，其影响具有双重性。联合国环境规划署报告认为，通过反射阳光和吸收空气热量，棕色云团可以减缓全球气温上升的幅度。如果棕色云一夜之间消失，全球气温可能迅速上升 2℃，而这正是很多科学家认为地球还能容忍的最大升温幅度。大气棕色云还有可能增加极端天气发生的概率。例如，由于棕色云在中国各个地区分布不同，往往对地表造成的降温幅度也不同，这种状况很可能会改变原有的东亚季风模式，并导致中国“北旱南涝”的局面进一步加剧。

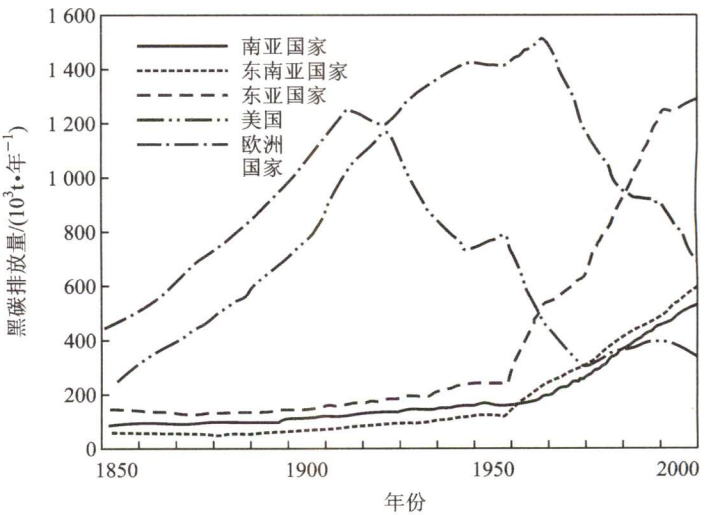


图 12－15　1850—2000 年世界各地黑碳排放量

棕色云中的气溶胶颗粒物对人类的健康具有严重的影响。棕色云颗粒物对人体心血管和肺部组织会造成严重的影响，诱发慢性呼吸系统疾病，甚至导致死亡。科学家们针对亚洲地区，研究了生物质燃料、森林火灾和沙尘暴等造成的健康影响。联合国环境规划署的一项研究报告称，如果室外空气中直径小于 2.5 μm的可吸入颗粒物($PM_{2.5}$)浓度上升 20 μg/m^3，每年将造成中国和印度 34 万人死亡，还会给中国和印度带来严重的经济损失，分别约为本国 GDP 的 3.6% 和 2.2%。而根据世界卫生组织的估算，由固体燃料燃烧引起的室内颗粒物污染将造成中国和印度每年的死亡人数分别为 38 万人和 41 万人。

习　题

12－1　减少煤炭燃烧所排放的 CO_2 的一种办法是净化尾气、去除 SO_2，但

必须使用碱性足够强的溶液，以便在去除 SO_2 的同时去除 CO_2。

(1) 大量地净化这种尾气应该选用什么反应剂？

(2) 电力工业估算了这一方法的成本，发现成本非常高，由此建议通过植树造林、发展农业或其他农作物来吸收大气中 CO_2，该方法去除单位 CO_2 的成本要比用化学试剂吸收 CO_2 的成本低。请分析这一建议的优缺点。

12-2 能被我们眼睛感觉到的可见光，是波长在 0.3～0.7 μm 之间的电磁辐射，它刚好对应于太阳辐射强度的最大值，请大致解释这一现象。

12-3 地球上海洋的平均深度为 3.8 km，大部分深海的平均温度为 4℃，海水的热膨胀系数为 0。但是，海洋表层 1 km 范围内平均温度为 4℃左右，这层海水的热膨胀系数为 0.000 12℃$^{-1}$。请估算，当表层 1 km 范围内的海水温度升高 1℃时海平面将上升多少？

12-4 某热电厂拟通过购买大片雨林去除空气中的 CO_2，经计算若购买 8 000 hm^2 的雨林，可在 40 年时间里减少 $520\times10^4 tCO_2$ 的排放。

(1) 估算每年每公顷的雨林将减少多少吨 CO_2 的排放。

(2) 假设绿化工作已完成，那么每公顷每年将产出多少吨的木材(干基)？这里假设木材中碳的质量分数为 50%(干基)。

(3) 假设每公顷地能种植 26 棵树，估算每年每棵树能提供多少吨的木材(干基)。

(4) 热电厂发电量为 800 MW，它一年按照最大负荷的 70% 运行(相当于在最大负荷上运行一年中 70% 的工作日)，它的热效率约为 35%。如果它们使用例题 2-2 中的煤，40 年中该电厂将排放多少吨 CO_2？

12-5 用于冰箱中压缩-膨胀过程的理想制冷剂应具备如下的特性：在一次循环中所有温度范围内蒸气压大小适中；在最低的压力下具有很大的蒸气密度；凝固点低于最低温度；低的液相比热容，高的气相比热容；很好的液膜压缩系数(参见有关热交换内容的教材)。

(1) 对最广泛使用的氟利昂 12 号与其他可能的替代物在上述特征方面进行比较。

(2) 在不可燃、无毒的替代物中，哪种替代物将可能用于家用冰箱制冷剂？

12-6 酸雨治理的方法之一是向湖泊投加石灰，石灰石投入湖泊能中和酸雨的影响。假如某湖泊面积为 10 km^2，每年降水量为 1 m(1 m^3/m^2)。为将 pH 为 4.5 的酸沉降转变成 pH 为 6.5 的沉降，需向湖泊投加多少石灰石($CaCO_3$)？

12-7 请简述大气棕色云是如何影响气候变化的。工业革命至 2005 年，人为源气溶胶的辐射强迫总量约为多少？

第十三章
净化系统的设计

第一节　净化系统的组成及设计的基本内容

一、局部排气净化系统的组成

局部排气净化系统的基本组成如图 13－1 所示，主要由集气罩、风管、净化设备、通风机、排气管等部分组成，其作用见表 13－1。

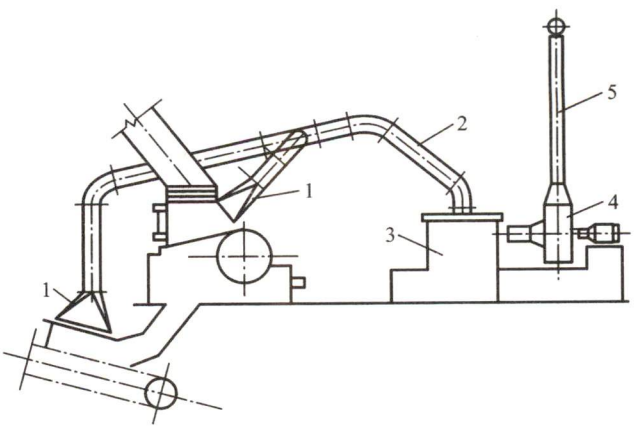


图 13－1　局部排气净化系统示意图

1. 集气罩；2. 风管；3. 净化设备；4. 通风机；5. 排气管

表 13－1　局部排气净化系统的组成

组成	作　用
集气罩	集气罩是用以捕集污染气流的装置，其性能对净化系统的技术经济指标有直接影响。由于污染源设备结构和生产操作工艺的不同，集气罩的形式多种多样
风管	在净化系统中用以输送气流的管道称为风管，通过风管使系统的设备和部件连成一个整体

续表

组成	作　用
净化设备	当排气中污染物含量超过排放标准时，必须采用净化设备进行处理，达到排放标准后，才能排入大气
通风机	通风机是系统中气体流动的动力设备。为了防止通风机的磨损和腐蚀，通常通风机设在净化设备后面
排气管	排气管是净化系统的排气装置。净化气经排气管排放，在大气中扩散、稀释、悬浮或沉降到地面。为了保证污染物的地面浓度不超过环境空气质量标准，排气管必须具有一定高度

为使局部排气净化系统正常运行，根据处理对象不同（如含尘气体、有毒有害气体、高温烟气、易燃易爆气体等），在净化系统中还应增设必要的设备和部件。例如，除尘系统的清灰孔；高温烟气的冷却装置、余热利用装置以及满足钢材热胀冷缩变化的管道补偿器；输送易燃易爆气体时所设的防爆装置；以及用于调节系统风量和压力平衡的各种阀门，用于测量系统内各种参数的测量仪表、控制仪表和测孔，用于支撑和固定管道、设备的支架，用于降低通风机噪声的消声装置等。

二、局部排气净化系统设计的基本内容

局部排气净化系统设计的基本内容包括污染物的捕集装置、净化设备、管道系统及排气管设计四个部分。当然，为满足系统正常运行的需要，还应针对处理污染物的特性，完成上述系统增设设备及部件的设计。

1. 捕集装置设计

污染物的捕集装置通常称为集气罩。设计内容主要包括集气罩结构形式、安装位置以及性能参数确定等内容。

2. 净化设备选择或设计

净化设备的选择或设计一般按以下程序进行：① 工程调查。认真收集有关资料，全面考虑影响设备性能的各种因素。② 根据排放标准和生产要求，计算需要达到的净化效率。③ 根据污染物性质和操作条件确定净化方法（吸收、吸附或除尘等）和净化流程（几级处理、是否预冷、调湿以及吸收剂或吸附剂选择等）。在此基础上，决定净化设备的选择范围。④ 对设备的技术指标和经济指标进行全面比较，选定最适宜的净化装置。⑤ 确定净化设备的型号规格及运行参数。设计应满足其排放浓度达到当地排放标准的要求。

3. 管道系统设计

管道系统设计主要包括管道布置、管道内气体流速确定、管径选择、压力损失计算、通风机选择以及各种管件确定等内容。

4. 排气管设计

排气管的设计，主要内容包括结构尺寸及工艺参数（排气管高度、出口直径、排气速度等）的设计。

有关净化设备和排气管设计在前几章中已有详细叙述，本章重点介绍集气罩设计及管道系统设计。

第二节　集气罩设计

一、集气罩的基本形式

按罩口气流流动方式可将集气罩分为两大类：吸气式集气罩和吹吸式集气罩。利用吸气气流捕集污染空气的集气罩称为吸气式集气罩，而吹吸式集气罩则是利用吹吸气流来控制污染物扩散的装置。按集气罩与污染源的相对位置及围挡情况，还可将吸气式集气罩分为密闭罩、排气柜、外部集气罩、接受式集气罩等。

1. 密闭罩

密闭罩是将污染源的局部或整体密闭起来的一种集气罩。其作用原理是使污染物的扩散限制在一个很小的密闭空间内，仅在必须留出的罩上开口缝隙处吸入若干室内空气，使罩内保持一定负压，达到防止污染物外逸的目的。密闭罩的特点是，与其他类型集气罩相比，所需排风量最小，控制效果最好，且不受室内横向气流的干扰。所以，在设计中应优先考虑选用。一般来说，密闭罩多用于粉尘发生源，常称为防尘密闭罩。按密闭罩的围挡范围和结构特点，可将其分为局部密闭罩（图 13－2）、整体密闭罩（图 13－3）和大容积密闭罩（图 13－4）三种。

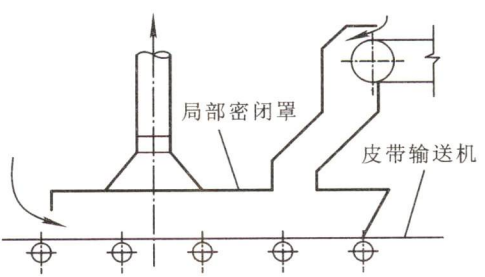


图 13－2　局部密闭罩

局部密闭罩的特点是容积比较小，工艺设备大部分露在罩外，方便操作和设备检修。一般适用于污染气流速度较小，且连续散发的地点；整体密闭罩的特点是容积较大，将污染源全部或大部分密闭起来，只把设备需要经常观察和维护的部分留在罩外，罩本身基本上成为独立整体，容易做到严密。其一般适用于有振

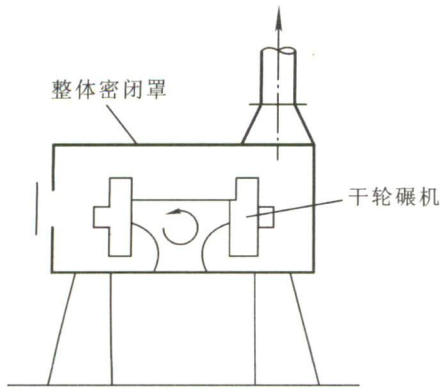


图 13－3　整体密闭罩

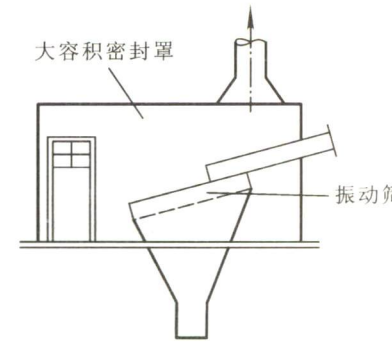


图 13－4　大容积密闭罩

动且气流速度较大的场合；大容积密闭罩是将污染设备或地点全部密闭起来，也称为密闭小室。其特点是罩内容积大，可以缓冲污染气流，减少局部正压，设备检修可在罩内进行。其适用于多点、阵发性、污染气流速度大的设备或地点。

2. 排气柜

排气柜也称箱式集气罩。由于生产工艺操作的需要，在罩上开有较大的操作孔。操作时，通过孔口吸入的气流来控制污染物外逸。其捕集机理和密闭罩相类似，即将有害气体发生源围挡在柜状空间内，可视为开有较大孔口的密闭罩。化学实验室的通风柜和小零件喷漆箱就是排气柜的典型代表。其特点是控制效果好，排风量比密闭罩大，而小于其他形式集气罩。排气柜排气点位置，对于有效地排除有害气体，不使之从操作口泄出有着重要影响。用于冷污染源或产生有害气体密度较大的场合，排气点宜设在排气柜的下部（图 13－5a）；用于热污染源或产生有害气体密度较小的场合，排气点宜设在排气柜的上部（图 13－5b）；对于排气柜内产热不稳定的场合，为适应各种不同工艺和操作情况，应在柜内空间的上、下部均设置排气点，并装设调节装置，以便调节上、下部排风量的比例（图 13－5c）。

3. 外部集气罩

由于工艺条件的限制，有时无法对污染源进行密闭，则只能在其附近设置外部集气罩。外部集气罩依靠罩口外吸入气流的运动而实现捕集污染物的目的。外部集气罩形式多样，按集气罩与污染源的相对位置可将其分为四类：上部集气罩、下部集气罩、侧吸罩和槽边集气罩，见图 13－6。

由于外部集气罩吸气方向与污染气流运动方向往往不一致，一般需要较大风量才能控制污染气流的扩散，而且容易受室内横向气流的干扰，致使捕集效率降低。

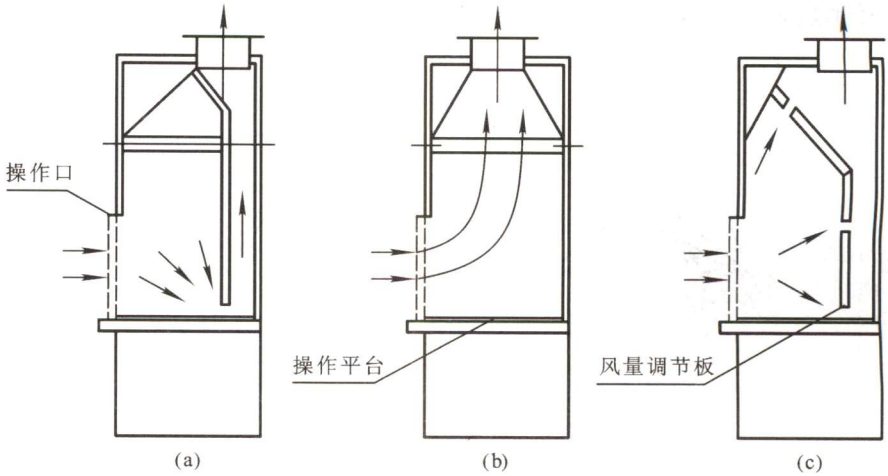


图 13－5　排气柜

(a) 排气点设于下部的排气柜;(b) 排气点设于上部的排气柜;(c) 上下部均设排气点的排气柜

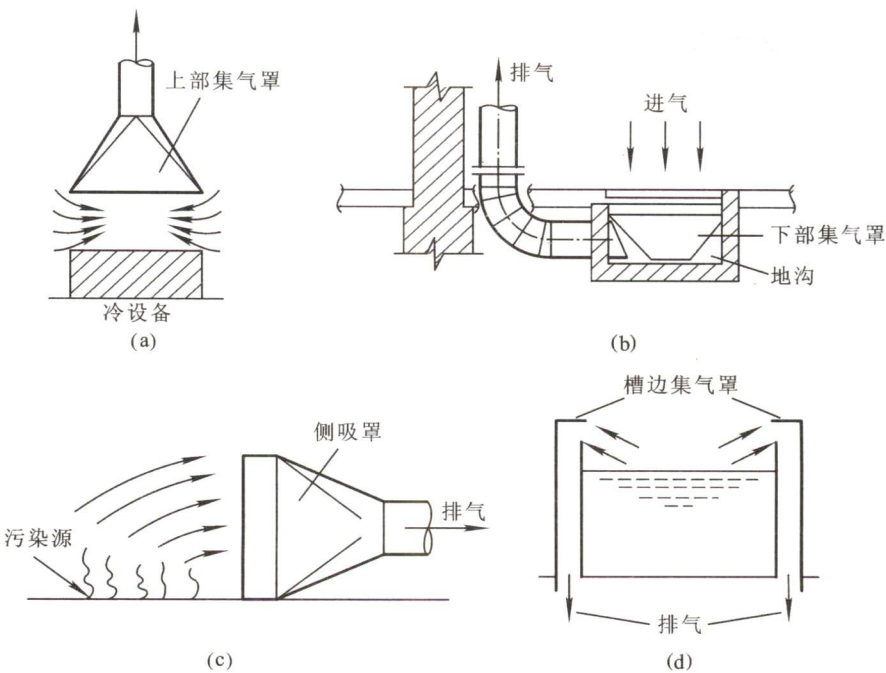


图 13－6　外部集气罩

(a) 上部集气罩;(b) 下部集气罩;(c) 侧吸罩;(d) 槽边集气罩

4. 接受式集气罩

有些生产过程或设备本身会产生或诱导气流运动,并带动污染物一起运动,

如由于加热或惯性作用形成的污染气流。接受式集气罩即沿污染气流流线方向设置集气罩口，污染气流便可借助自身的流动能量进入罩口。图 13－7a 为热源上部的伞形接受罩。图 13－7b 为捕集砂轮磨削时抛出的磨屑及粉尘的接受式集气罩。

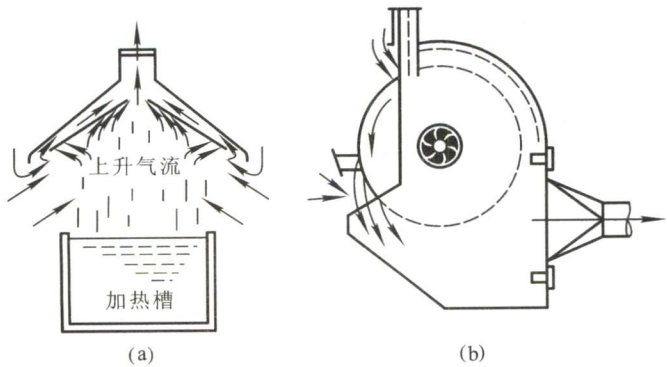


图 13－7　接受式集气罩

(a) 热源上方接受罩；(b) 砂轮机接受罩

5. 吹吸式集气罩

当外部集气罩与污染源距离较大，单纯依靠罩口的抽吸作用往往控制不了污染物的扩散，则可以在外部集气罩的对面设置吹气口，将污染气流吹向外部集气罩的吸气口，以提高控制效果。一般把这类依靠吹吸气流的综合作用来控制污染气流扩散的集气方式称为吹吸式集气罩(图 13－8)。由于吹出气流的速度衰减得慢，以及气幕的作用，使室内空气混入量大为减少，所以达到同样的控制效果时，要比单纯采用外部集气罩节约风量，且不易受室内横向气流的干扰。

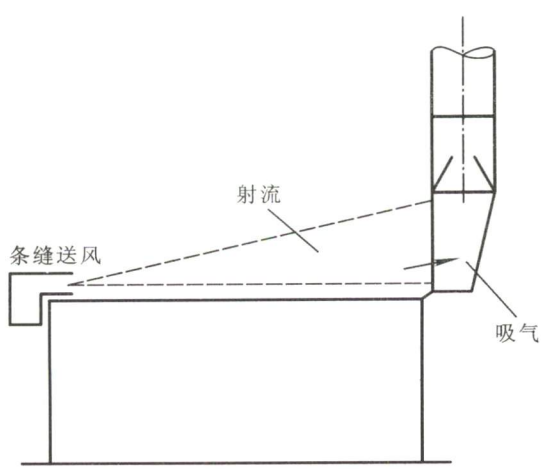


图 13－8　吹吸式集气罩

二、集气罩性能参数及计算

表示集气罩性能的主要技术经济指标为排风量和压力损失。现对其确定方法作简要介绍。

1. 排风量的确定

(1) 排风量的测定方法：集气罩排风量 q_V(m^3/s)，可以通过实测罩口上的平均吸气速度 v_0(m/s)和罩口面积 A_0(m^2)确定：

$$q_V = A_0 v_0 \quad (m^3/s) \tag{13-1}$$

也可以通过实测连接集气罩直管中的平均速度 v(m/s)，气流动压 p_d(Pa)或气体静压 p_s(Pa)，及其管道断面积 A(m^2)按下式确定(见图 13-9)：

$$q_V = Av = A\sqrt{(2/\rho)p_d} \quad (m^3/s) \tag{13-2}$$

或：$$q_V = \varphi A\sqrt{(2/\rho)\,|p_s|} \quad (m^3/s) \tag{13-3}$$

式中：ρ——气体密度，kg/m^3；

φ——集气罩的流量系数，计算方法见式(13-6)。

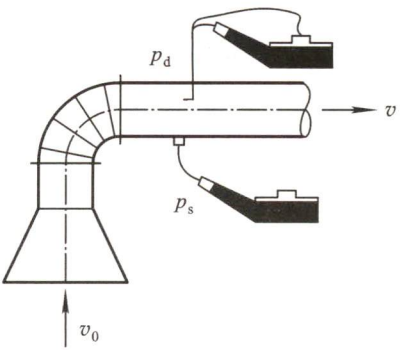


图 13-9　排风量的测定

在实际中，测定平均速度 v 或平均动压 p_d 比较麻烦，则可以测定连接直管中的气流静压并按式(13-3)确定排风量，一般称之为静压法，而将式(13-2)称为动压法，这是工程中常用的两种测定方法。

(2) 排风量计算方法：在工程设计中，常用控制速度法来计算集气罩的排风量。

所谓控制速度系指在罩口前污染物扩散方向的任意点上均能使污染物随吸入气流流入罩内并将其捕集所必需的最小吸气速度。吸气气流有效作用范围内的最远点称为控制点。控制点距罩口的距离称为控制距离，见图 13-10。

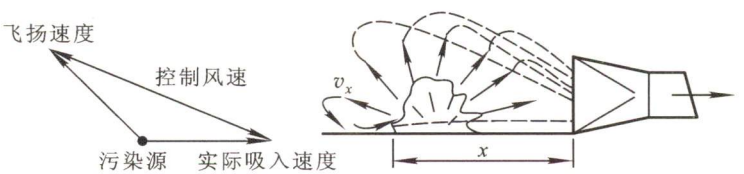


图 13-10　控制速度法

计算集气罩排风量时，首先应根据工艺设备及操作要求，确定集气罩形状及尺寸，由此可确定罩口面积 A_0；其次根据控制要求安排罩口与污染源相对位置，

确定罩口几何中心与控制点的距离 x。

当确定控制速度 v_x 后即可根据不同形式集气罩罩口的气流衰减规律求得罩口上气流速度 v_0，在已知罩口面积 A_0 时，即可按式(13－2)求得集气罩的排风量。采用控制速度法计算集气罩的排风量，关键在于确定控制速度 v_x 和集气罩结构、安设位置及周围气流运动情况，一般通过现场实测确定。如果缺乏现场实测数据，设计时可参考表 13－2、表 13－3 确定。在工程设计中，针对不同类型的集气罩，可参考相关设计手册，采用经验公式计算集气罩排风量。

表 13－2　污染源的控制速度 v_x

污染物的产生状况	举　例	控制速度/($m \cdot s^{-1}$)
以轻微的速度放散到相当平静的空气中	蒸气的蒸发，气体或烟气敞口容器中外逸	0.25～0.5
以轻微的速度放散到尚属平静的空气中	喷漆室内喷漆；断续地倾倒有尘屑的干物料到容器中；焊接	0.5～1.0
以相当大的速度放散出来，或放散到空气运动迅速的区域	翻砂、脱模、高速(大于 1 m/s)皮带运输机的转运点、混合、装袋或装箱	1.0～2.5
以高速放散出来，或是放散到空气运动迅速的区域	磨床；重破碎；在岩石表面工作	2.5～10

表 13－3　考虑周围气流情况及污染物危害性选择控制速度 v_x

周围气流运动情况	控制速度 /($m \cdot s^{-1}$)	
	危害性小时	危害性大时
无气流或容易安装挡板的地方	0.20～0.25	0.25～0.30
中等程度气流的地方	0.25～0.30	0.30～0.35
较强气流或不安挡板的地方	0.35～0.40	0.38～0.50
强气流的地方	0.5	1.0
气流非常强的地方	1.0	2.5

2. 压力损失的确定

集气罩的压力损失 Δp 一般表示为压力损失系数 ξ 与连接直管中动压 p_d 之乘积的形式，即：

$$\Delta p = \xi p_d = \xi \rho v^2/2 (\mathrm{Pa}) \qquad (13-4)$$

由于集气罩罩口处于大气中，所以该处的全压等于零(见图 13－9)。因而，集气罩的压力损失亦可写为：

$$\Delta p = 0 - p = -(p_d + p_s) = |p_s| - p_d \qquad (13-5)$$

式中：p、p_d、p_s——集气罩连接直管中测试断面的气体全压、动压、静压，Pa；

v——连接直管中气流速度，m/s。

如图 13－9 所示，只要测出连接直管中测试断面的动压 p_d 和静压 p_s，便可求得集气罩的流量系数 φ 值：

$$\varphi = \sqrt{p_d / p_s} \tag{13-6}$$

由式(13－3)、式(13－5)和式(13－6)便可得流量系数 φ 和压力损失系数 ξ 的关系：

$$\varphi = 1/\sqrt{1+\xi} \tag{13-7}$$

第三节　管道系统设计

管道系统设计内容广泛，本节重点介绍管道系统压力损失计算，管道系统布置及部件，管道系统保温、防腐和防爆等设计内容。

一、管道系统压力损失计算

1. 管道内气体流动的压力损失

管道内气体流动的压力损失有两种，一种是由于气体本身的黏滞性及其与管壁间的摩擦而产生的压力损失，称为摩擦压力损失或沿程压力损失；另一种是气体流经管道系统中某些局部构件时，由于流速大小和方向改变形成涡流而产生的压力损失，称为局部压力损失。摩擦压力损失和局部压力损失之和即为管道系统总压力损失。

(1) 摩擦压力损失：根据流体力学的原理，气体流经断面不变的直管时，摩擦压力损失 Δp_l 可按下式计算：

$$\Delta p_l = l \cdot \frac{\lambda}{4R_s} \cdot \frac{\rho v^2}{2} = l R_m \quad (\text{Pa}) \tag{13-8}$$

而：

$$R_m = \frac{\lambda}{4R_s} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \quad (\text{Pa/m}) \tag{13-9}$$

式中：R_m——单位长度管道的摩擦压力损失，简称比压损(或比摩阻)，Pa/m；

l——直管段长度，m；

λ——摩擦压力损失系数；

v——管道内气体的平均流速，m/s；

ρ——管道内气体的密度，kg/m^3；

R_s——管道的水力半径，m，它是指流体流经直管段时，流体的断面积 A (m^2)与润湿周边 x(m)之比，即：

$$R_s = A/x \ (\text{m}) \tag{13-10}$$

对于气体充满直径为 d 的圆形管道的水力半径：

$$R_s = \pi d^2/(4\pi d) = d/4 \qquad (13-11)$$

代入式(13-9)得：

$$R_m = \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \quad (\mathrm{Pa/m}) \qquad (13-12)$$

(2) 局部压力损失：气体流经管道系统中的异形管件(如阀门、弯头、三通等)时，由于流动情况发生骤然变化，所产生的能量损失称为局部压力损失。局部压力损失 Δp_m 一般用动压头的倍数表示，即：

$$\Delta p_m = \xi \rho v^2/2 \quad (\mathrm{Pa}) \qquad (13-13)$$

式中：ξ——局部压力损失系数；

v——异形管件处管道断面平均流速，m/s。

局部压力损失系数通常是通过实验确定的。实验时，先测出管件前后的全压差(即该管件的局部压力损失)，再除以相应的动压 $\rho v^2/2$，即可求得 ξ 值。各种管件的局部压力损失系数在有关设计手册中可以查到。选用时要注意实验用的管件形状和实验条件，特别要注意 ξ 值对应的是何处的动压值。

管件三通的作用是使气流分流或合流。对合流三通，两股气流汇合过程中的能量损失不同，两分支管的局部阻力应分别计算。合流三通的直管和支管流速相差较大时，会发生引射现象。在引射过程中流速大的气流失去能量，流速小的气流获得能量。因而其支管的局部阻力系数会出现负值，为了减小三通局部阻力，宜使总管和支管内流速接近。

2. 管道系统压力损失计算

管道系统压力损失计算的目的是确定管道断面尺寸和系统的压力损失，并由系统的总风量和总压力损失选择适当的通风机和电动机。管道计算的常用方法是流速控制法，也称比摩阻法，即以管道内气流速度作为控制因素，据此计算管道断面尺寸和压力损失。

用流速控制法进行管道计算通常按以下步骤进行。

(1) 确定各抽风点位置和风量，净化装置、通风机和其他部件的型号规格，风管材料等。

(2) 根据现场实际情况布置管道，绘制管道系统轴测图，进行管段编号，标注长度和风量。管段长度一般按两管件中心线间距离计算，不扣除管件(如三通、弯头)本身长度。

(3) 确定管道内的气体流速。当气体流量一定时，若流速选高了，则管道断面尺寸小，材料消耗少，一次投资减少。但系统压力损失增大，噪声增大，动力消耗增大，运转费用增高。对于除尘管道，还会增加管道的磨损。反之，若流速选低了，噪声和运转费用降低，但一次投资增加。对于除尘管道，流速过低，还可能

发生粉尘沉积而堵塞管道的现象。因此，要使管道系统设计经济合理，必须选择适当的流速，使投资和运行费的总和最小。表 13－4 所列为除尘管道内最低气流速度，可供设计中参考。

表 13－4　除尘管道内最低气流速度　　单位：m/s

粉尘性质	垂直管	水平管	粉尘性质	垂直管	水平管
粉状的黏土和沙	11	13	铁和钢（屑）	18	20
耐火泥	14	17	灰土、沙尘	16	18
重矿物粉尘	14	16	锯屑、刨屑	12	14
轻矿物粉尘	12	14	大块干木屑	14	15
干型砂	11	13	干微尘	8	10
煤灰	10	12	染料粉尘	14～16	16～18
湿土（2% 以下水分）	15	18	大块湿木屑	18	20
铁和钢（尘末）	13	15	谷物粉尘	10	12
棉絮	8	10	麻（短纤维粉尘、杂质）	8	12
水泥粉尘	8～12	18～22			

（4）根据系统各管段的风量和选择的流速确定各管段的断面尺寸。对于圆形管道，在已知流量 q_V 和预先选取流速 v 的前提下，管道内径可按下式计算：

$$d = 18.8\sqrt{q_V/v} \text{ 或 } d = 18.8\sqrt{q_m/(\rho v)} \quad (\text{mm}) \qquad (13-14)$$

式中：q_V——体积流量，m^3/h；

q_m——质量流量，kg/h。

对于除尘管道，为防止积尘堵塞，管径不得小于下列数值：输送细小颗粒粉尘（如筛分和研磨细粉），$d \geqslant 80$ mm；输送较粗粉尘（如木屑），$d \geqslant 100$ mm；输送粗粉尘（有小块物），$d \geqslant 130$ mm。

确定管道断面尺寸时，应尽量采用“计算表”中所列的全国通用通风管道的统一规格，以利于工业化加工制作。

（5）风管断面尺寸确定后，按管内实际流速计算压力损失。压力损失计算应从最不利环路（系统中压力损失最大的环路）开始。具体计算方法前已介绍。

（6）对并联管道进行压力平衡计算。两分支管段的压力差应满足以下要求：除尘系统应小于 10%，其他通风系统应小于 15%。否则，必须进行管径调整或增设调压装置（阀门、阻力圈等），使之满足上述要求。调整管径平衡压力，可按下式计算：

$$d_2 = d_1(\Delta p_1/\Delta p_2)^{0.225} \quad (\text{mm}) \qquad (13-15)$$

式中：d_2——调整后的管径，mm；

d_1——调整前的管径，mm；

Δp_1——管径调整前的压力损失，Pa；

Δp_2——压力平衡基准值（若调整支管管径，即为干管的压力损失），Pa。

（7）计算管道系统的总压力损失（即系统中最不利环路的总压力损失），以上计算内容可列表进行。

（8）根据系统的总风量、总压力损失选择通风机和电动机。

选择通风机的风量按下式计算：

$$q_{V,0} = (1 + K_1) q_V \quad (m^3/h) \tag{13-16}$$

式中：q_V——管道计算的总风量，m^3/h；

K_1——考虑系统漏风所附加的安全系数。一般管道取 $K_1 = 0.1$；除尘管道取 $K_1 = 0.1 \sim 0.15$。

选择通风机的风压按下式计算：

$$\Delta p_0 = (1 + K_2) \Delta p \frac{\rho_0}{\rho} = (1 + K_2) \Delta p \frac{T p_0}{T_0 p} \quad (Pa) \tag{13-17}$$

式中：Δp——管道计算的总压力损失，Pa；

K_2——考虑管道计算误差及系统漏风等因素所采用的安全系数。一般管道取 $K_2 = 0.1 \sim 0.15$，除尘管道取 $K_2 = 0.15 \sim 0.2$；

ρ_0、p_0、T_0——通风机性能表中给出的标定状态的空气密度、压力、温度。一般说，$p_0 = 101.325$ kPa，对于通风机 $T_0 = 20℃$，$\rho_0 = 1.2$ kg/m³，对于引风机 $T_0 = 200℃$，$\rho_0 = 0.745$ kg/m³；

ρ、p、T——运行工况下进入通风机时的气体密度、压力和温度。

计算出 $q_{V,0}$ 和 Δp_0 后，即可按通风机产品样本给出的性能曲线或表格选择所需通风机的型号规格。

所需电动机的功率 N_e 可按下式计算：

$$N_e = \frac{q_{V,0} \Delta p_0 K}{3.6 \times 10^6 \eta_1 \eta_2} \quad (kW) \tag{13-18}$$

式中：K——电动机备用系数，对于通风机，电动机功率为 2 ~ 5 kW 时取 1.2，大于 5 kW 时取 1.15，对于引风机取 1.3；

η_1——通风机全压效率，可以由通风机样本中查得，一般为 0.5 ~ 0.7；

η_2——机械传动效率，对于直联传动为 1，联轴器传动为 0.98，皮带传动为 0.95。

3. 管道计算实例

[例 13-1] 某有色冶炼车间除尘系统管道布置如图 13-11 所示。系统内的气体平均温度为 20℃，钢板管道的粗糙度 $k = 0.15$ mm，气体含尘浓度为

10 g/m³，所选除尘器的压力损失为 981 Pa。集气罩 1 和 2 的局部压力损失系数分别为 $\xi_1=0.12$，$\xi_2=0.19$，集气罩排风量分别为 $q_{V,1}=4\ 950\ m^3/h$，$q_{V,2}=3\ 120\ m^3/h$。要求确定该系统的管道直径和压力损失，并选择通风机。

解：(1) 管道编号并注上各管段的流量和长度。

(2) 选择计算环路。一般从最远的管段开始计算。本题从管段①开始。

(3) 有色冶炼车间的粉尘为重矿粉及灰土，按表 13－4 取水平管内流速为 16 m/s。

(4) 计算管径和压力损失。

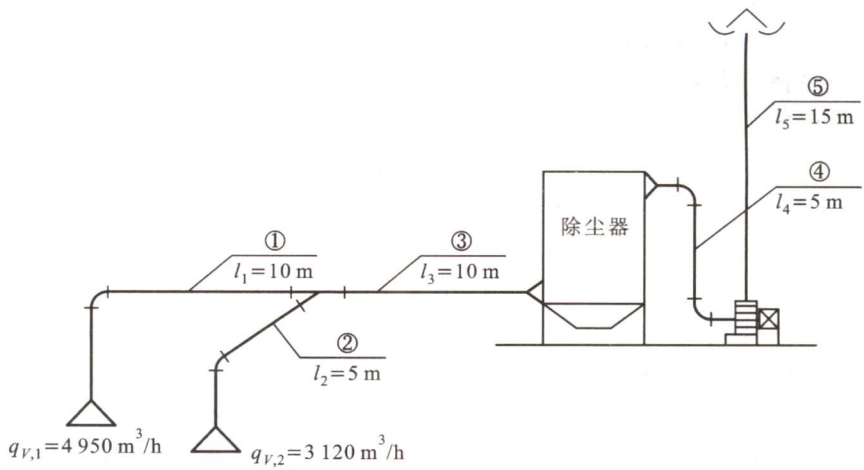


图 13－11　除尘系统图

管段①：据 $q_{V,1}=4\ 950\ m^3/h$，$v=16$ m/s，查“计算表”得 $d_1=320$ mm，$\lambda/d=0.056\ 2$，实际流速 $v_1=17.1$ m/s，动压为 182 Pa。

则摩擦压力损失为 $\Delta p_{l1}=l\dfrac{\lambda}{d}\cdot\dfrac{\rho v^2}{2}=10\times0.056\ 2\times182\ Pa=102.3\ Pa$

各管件局部压力损失系数(查手册)为：

集气罩 1：$\xi_1=0.12$；90°弯头($R/d=1.5$)，$\xi=0.25$；30°直流三通，$\xi_{21(2)}=0.12$(对应直通管动压的局部压力损失系数)。

$$\sum\xi=0.12+0.25+0.12=0.49$$

则局部压力损失：$\Delta p_{m1}=\sum\xi\dfrac{\rho v^2}{2}=0.49\times182\ Pa=89.2\ Pa$

管段③：据 $q_{V,3}=8\ 070\ m^3/h$，$v=16$ m/s，查“计算表”得 $d_3=420$ mm，$\lambda/d=0.040\ 3$，实际流速 $v_3=16.2$ m/s，动压为 161.5 Pa。

则摩擦压力损失为 $\Delta p_{l3}=l\dfrac{\lambda}{d}\cdot\rho v^2/2=10\times0.040\ 3\times161.5\ Pa=65.1\ Pa$

局部压力损失为合流三通对应总管动压的压力损失，其局部压力损失系数 $\xi_{21(1)}=0.11$；除尘器压力损失 981 Pa（进出口压力损失忽略不计）。

则局部压力损失：$\Delta p_{m3}=(0.11\times161.5+981)\ \text{Pa}=998.8\ \text{Pa}$

管段④：气体流量同管段③，即 $q_{V,4}=q_{V,3}=8\ 070\ \text{m}^3/\text{h}$，选择管径 $d_4=420\ \text{mm}$，$\lambda/d=0.040\ 3$，实际流速 $v_4=16.2\ \text{m/s}$，动压为 161.5 Pa。

则摩擦压力损失：$\Delta p_{l4}=5\times0.040\ 3\times161.5\ \text{Pa}=32.5\ \text{Pa}$

该管段有 90°弯头（$R/d=1.5$）两个，由手册查得 $\xi=0.25$；

则局部压力损失：$\Delta p_{m4}=0.25\times2\times161.5\ \text{Pa}=80.8\ \text{Pa}$

管段⑤：气体流量同管段④，即 $q_{V,5}=q_{V,4}=8\ 070\ \text{m}^3/\text{h}$，选择管径 $d_5=420\ \text{mm}$，$\lambda/d=0.040\ 3$，实际流速 $v_5=16.2\ \text{m/s}$，动压为 161.5 Pa。

则摩擦压力损失：$\Delta p_{l5}=15\times0.040\ 3\times161.5\ \text{Pa}=97.6\ \text{Pa}$

该管段局部压力损失主要包括通风机进出口及排风口伞形风帽的压力损失，若通风机入口处变径管压力损失忽略不计，通风机出口 $\xi=0.1$（估算），伞形风帽（$h/D_0=0.5$）$\xi=1.3$，$\sum\xi=0.1+1.3=1.4$。

则局部压力损失为：

$$\Delta p_{m5}=1.4\times161.5\ \text{Pa}=226.1\ \text{Pa}$$

管段②：据 $q_{V,2}=3\ 120\ \text{m}^3/\text{h}$，$v=16\ \text{m/s}$，查“计算表”得 $d_2=260\ \text{mm}$，$\lambda/d=0.072\ 8$，实际流速 $v_2=16.3\ \text{m/s}$，动压为 167 Pa。

则摩擦压力损失：$\Delta p_{l2}=5\times0.072\ 8\times167\ \text{Pa}=60.8\ \text{Pa}$

该管段局部压力损失系数：集气罩 2，$\xi_2=0.19$；90°弯头（$R/d=1.5$），$\xi=0.25$；合流三通旁支管，$\xi_{31(3)}=0.20$。$\sum\xi=0.19+0.25+0.20=0.64$，则 $\Delta p_{m2}=0.64\times167\ \text{Pa}=106.9\ \text{Pa}$

（5）并联管路压力平衡：

$$\Delta p=\Delta p_{l1}+\Delta p_{m1}=(102.3+89.2)\ \text{Pa}=191.5\ \text{Pa}$$

$$\Delta p_2=\Delta p_{l2}+\Delta p_{m2}=(60.8+106.9)\ \text{Pa}=167.7\ \text{Pa}$$

$$\frac{\Delta p_1-\Delta p_2}{\Delta p_1}=\frac{191.5-167.7}{191.5}=12.4\%>10\%$$

节点压力不平衡，采用调整管径方法，进行压力平衡调节。

据式（13－15），调整后管径为：

$d'_2=d_2(\Delta p_2/\Delta p_1)^{0.225}=260(167.7/191.5)^{0.225}=252\ \text{mm}$，圆整管取径 $d'_2=250\ \text{mm}$

（6）除尘系统总压力损失：

$\Delta p=\Delta p_1+\Delta p_3+\Delta p_4+\Delta p_5=(191.5+1\ 063.9+113.3+323.7)\ \text{Pa}=1\ 692.4\ \text{Pa}$

把上述结果填入计算表 13－5 之中。

表 13－5　管道计算表

管段编号	流量 q_V/($m^3 \cdot h^{-1}$)	管长 l/m	管径 d/mm	流速 v/($m \cdot s^{-1}$)	λ/d/m^{-1}	动压 $\frac{v^2\rho}{2}$/Pa	摩擦压力损失 Δp_l/Pa	局部压力损失系数 $\sum\xi$	局部压力损失 Δp_m/Pa	管段总压力损失 Δp/Pa	管段压力损失累计 $\sum\Delta p$/Pa	备注
①	4 950	10	320	17.1	0.056 2	182	102.3	0.49	89.2	191.5		
③	8 070	10	420	16.2	0.040 3	161.5	65.1	0.11	998.8	1 063.9		
④	8 070	5	420	16.2	0.040 3	161.5	32.5	0.50	80.8	113.3	1 692.4	
⑤	8 070	15	420	16.2	0.040 3	161.5	97.6	1.4	226.1	323.7		
②	3 120	5	260	16.3	0.072 8	167	60.8	0.64	106.9	167.7		压力不平衡
②	3 120	5	250	17.7	0.072 8	197	71.7	0.64	126.1	197.8		

（7）选择通风机和电动机：

① 选择通风机的计算风量：$q_{V,0}=q_V(1+K_1)=8\ 070\times1.1\ m^3/h=8\ 877\ m^3/h$

② 选择通风机的计算风压：$\Delta p_0=\Delta p(1+K_2)=1\ 692.4\times1.2\ Pa=2\ 030.9\ Pa$

根据上述风量和风压，在通风机样本上选择 C6—48，No. 8C 通风机，当转数 $n=1\ 250\ r/min$ 时，$q_V=8\ 906\ m^3/h$，$p=2\ 060\ Pa$，配套电动机为 $Y160_L$—4，15 kW，基本满足要求。

复核电动机功率：

$N_e=q_{V,0}\Delta p_0K/(3.6\times10^6\eta_1\eta_2)=8\ 877\times2\ 030.9\times1.3/(3\ 600\times1\ 000\times0.5\times0.95)\ kW=13.7\ kW$

配套电动机满足需要。

二、管道系统布置及部件

1. 管道系统布置

管道系统布置主要包括系统划分、管网配置和管道布置等内容。

（1）系统划分：系统划分应充分考虑管道输送气体（粉尘）的性质、操作制度、相互距离、回收处理等因素，以确保管道系统的正常运转。符合以下条件者，可以合为一个管道系统：

① 污染物性质相同，生产设备同时运转，便于污染物统一集中回收处理的场合。

② 污染物性质不同，生产设备同时运转，但允许不同污染物混合或污染物无回收价值的场合。

③ 尽可能将同一生产工序中同时操作的污染设备排风点合为一个系统。

凡发生下列几种情况之一者不能合为一个系统：

① 不同排风点的污染物混合后会引起燃烧或爆炸危险，或形成毒性更大的污染物的场合。

② 不同温度和湿度的污染气流，混合后会引起管道内结露和堵塞的场合。

③ 因粉尘或气体性质不同，共用一个系统会影响回收或净化效率者。

（2）管网配置：管网配置的一个重要问题就是要实现各支管间的压力平衡，以保证各吸气点达到设计风量，实现控制污染物扩散的效果。为保证多分支管系统管网中各支管间压力平衡，常用的管网布置有以下三种方式：

① 干管配管方式。图 13－12a 所示为干管配管方式。与其他方式相比，管网布置紧凑，占地小，投资省，施工方便，应用较广泛。但各支管间压力计算比较繁琐，给设计增加一定的工作量。

② 个别配管方式。图 13－12b 是个别配管方式。吸气（尘）点多的系统管网，可采用大断面的集合管连接各分支管，集合管内流速不宜超过 3～6 m/s（水

平集合管≤3 m/s,垂直集合管≤6 m/s),以利各支管间压力平衡。对于除尘系统,集合管还能起初净化作用,但管底应设清除积灰的装置。

③ 环状配管方式。图 13－12c 是环状配管方式,亦称为对称性管网布置方式。显然,对于支管多和复杂管网系统,支管间压力易于平衡,但会带来管路较长、系统阻力增加等问题。

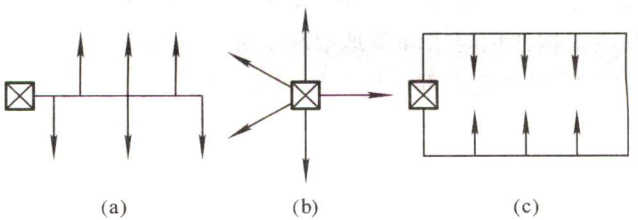


图 13－12　管网配置方式

(a) 干管配管方式;(b) 个别配管方式;(c) 环状配管方式

(3) 管道布置:管道布置应从系统总体布局出发,既要考虑系统的技术经济合理性,又要与总图、工艺、土建等有关专业密切配合,统一规划,力求简单、紧凑,缩短管线,减少占地和空间,节省投资,不影响工艺操作、调节和维修。

① 管道布置一般原则:输送不同介质的管道,布置原则不完全相同,取其共性作为管道布置的一般原则:

管道敷设分明装和暗设,应尽量明装,以便检修;管道应尽量集中成列,平行敷设,尽量沿墙或柱敷设;管道与梁、柱、墙、设备及管道之间应留有足够距离,以满足施工、运行、检修和热胀冷缩的要求。一般间距不应小于 100～150 mm,管道通过人行横道时,与地面净距不应小于 2 m,横过公路时不应小于 4.5 m,横过铁路时与轨面净距不得小于 6 m;水平管道敷设应有一定的坡度,以便于放气、放水、疏水和防止积尘,一般坡度不小于 0.005。坡度应考虑斜向风机方向,并应在风管的最低点和风机底部装设水封泄液管;捕集含有剧毒、易燃、易爆物质的管道系统,其正压段一般不应穿过其他房间。穿过其他房间时,该段管道上不宜设法兰或阀门。

② 除尘管道布置原则:除尘管道布置除应遵守上述一般原则外,还应满足以下要求:

除尘管道力求顺直,保证气流通畅。当必须水平敷设时,要有足够的流速以防止积尘。对易产生积灰的管道,必须设置清灰孔;为减轻风机磨损,特别当气体含尘浓度较高时(大于 3 g/m^{3}时),应将净化装置设在风机的吸入段;分支管与水平管或倾斜主干管连接时,应从上部或侧面接入。三通管的夹角一般不大于 30°。当有几个分支管汇合于同一主干管时,汇合点最好不设在同一断面上;输送气体中含磨琢性强的粉尘时,在局部压力较大的地方应采取防磨措施,并在

设计中考虑到管件的检修方便。

2. 管道和部件

(1) 管道材料和连接:

① 管道材料:制作管道的材料一般有砖、混凝土、炉渣石膏板、钢板、木板(胶合板或纤维板)、石棉板、硬聚氯乙烯板等,其中最常用的材料是钢板。连接需要移动风口的管道要用各种软管,如金属软管、塑料软管、橡胶管、帆布管等。总之,管道材料应根据使用要求和就地取材的原则选用。

② 管道连接:管道系统大都采用焊接或法兰连接。为保证法兰连接的密封性,法兰间应加衬垫,衬垫厚度为 3 ~ 5 mm,垫片应与法兰齐平,不得凸入管内。衬垫材料随输送气体性质和温度不同而不同。

(2) 管道系统部件:

① 异形管件:管道系统的异形管件包括弯头、三通、变径管等。异形管件产生的局部压力损失,在管道系统总压力损失中所占的比例较大。为了减少系统的局部压力损失,异形管件的制作和安装应符合设计规范要求。弯管的曲率半径可按管径的 1 ~ 1.5 倍设计;三通夹角宜采用 15° ~ 45°;变径管(渐缩管和渐扩管)的扩散角一般不大于 15°。对于除尘系统,为防止含尘气流改向时对异形管件的磨损,其弯头、三通迎风面管壁厚度可按其管壁厚的 1.5 ~ 2 倍设计,亦可采用耐磨材料衬垫。

② 阀门:管道系统使用的阀门按其用途可分为调节阀门和启动阀门两类;按其控制方式可分为手动、电动、气动或远距离控制等种类。手动阀门一般用于管网系统压力平衡调节,电动阀常用于风机启动、系统风量控制等。

对于多分支管道系统,为合理调节各分支管压力平衡,应在各分支管上装设调节阀门;对于不同时运转的排风点连接管道,宜设置启闭切换阀,并与工艺生产设备连锁,以节约系统风量;对于排放烟囱较高、抽力较大的管道系统,宜在风机出口风管安设启闭阀,以方便设备检修;管道系统阀门应设在易于操作、维修和不易积尘的位置,必要时应设操作检修平台。

③ 测孔:为了调整和检测净化系统的各项参数,管道系统必须设各种测孔,用于测定风量、风压、温度、污染物浓度等。为检测净化系统排放和净化效率,需在净化装置进出口设置测孔;为测试风机性能参数,需在风机进出口设置测孔;对于多分支管路,为调节管网压力平衡,需在各支管设置测孔。

测试断面应选择在气流稳定的直管段,以减少局部涡流对测定结果的影响。对于水平安装的除尘管道,不宜在其底部设测孔,以免管内积灰进入测试仪器,造成误差或引起堵塞。

④ 清灰孔:除尘管道系统中容易产生涡流死角部位以及水平安装的管道端部,应设置清灰孔或人孔,以便于及时清除管内积灰,防止管道堵塞,清灰孔的大

小可视清灰方式而定，孔径一般为 100～300 mm，人孔的孔径一般取 600 mm。

⑤ 检修平台：在设有阀门、测孔、清灰孔、人孔等需要点检和维修的管件处，当维护操作人员难以接近时，应设置检修操作平台。平台结构应符合安全防护要求和功能结构强度，并配以扶梯和围栏。对于测试平台，还需配置电源。

⑥ 管道加固筋：直径较大的管道，在制作及安装过程中，为避免发生较大变形，必须设置管道加固筋，一般采用扁钢或型钢制作。对于圆形管道，当管径 >700 mm，壁厚≤5 mm 时，均应加设横向加固筋。

⑦ 管道支、吊架：管道系统应以结构合理的支架或吊架支承。选用和设计支、吊架，必须考虑其强度和刚度，保证管网的稳定性，避免产生过大的弯曲应力，满足管道热位移和热补偿的要求。此外，在安全可靠的前提下，采用较简单的结构，以节省钢材，方便施工。

管道支架分为固定支架、活动支架和铰接支架三种。固定支架设置在管道系统不允许有任何位移的部位，以承受管道及部件的质量，并同时承受轴向及横向推力；活动支架主要承受管道及部件的质量，允许管道在轴线方向有位移，但横向有刚度。活动支架可分为滑动支架（对摩擦力无严格限制时采用）、滚珠支架（当要减小管道水平摩擦力时采用），以及滚柱支架（当要减小管道轴向摩擦力时采用）；铰接支架亦称为摇摆支架，仅承受垂直荷载，允许管道在平面上作任何方向的移动，一般布置在自由膨胀的拐弯点。当支架无法在地面生根时，亦可采用吊架。吊架一般固定在建筑梁上，因此在建筑结构设计中应预留负荷。对技术改造工程，应复核原有建筑梁的承受能力，作必要加固处理。管道吊架一般分刚性吊架和弹簧吊架两种。刚性吊架作用与活动支架相同；弹簧吊架则设置在管道系统具有垂直位移处，以承受管道质量并限制位移方向。

3. 管道热补偿

对于高温烟气管道系统，当烟气及周围环境温度发生变化时，因管道的热胀冷缩而产生一定的应力。当此应力超过管道系统的承受极限时，就会造成破坏。因此，对高温烟气管道系统，必须进行热补偿设计。

（1）管道热伸长计算：管道由于温度变化引起的伸缩量 Δl 可按下式计算：

$$\Delta l = \alpha(t_1 - t_2)l \quad (\text{mm}) \tag{13-19}$$

式中：α——管材的线膨胀系数，对于普通碳素钢可取 0.012 mm/(m·℃)；

l——两个固定支架间管道长度，m；

t_1——管壁最高温度，℃；

t_2——管壁最低温度，℃，一般取当地冬季室外采暖计算温度。

（2）管道热补偿设计：为了保证管道系统在热状态下的稳定和安全，吸收管道热胀冷缩所产生的应力，管道系统每隔一定距离应装设固定支架及补偿装置。

管道热伸长补偿方法有自然补偿和补偿器补偿两类。自然补偿是利用管道

自然转弯管段(L形或Z形)来吸收管道热伸长形变。这类补偿方式简单,且管道变形时会产生横向位移。因此,对直径为1 000 mm以上的管道不宜采用,以免管道支架受扭力过大;补偿器补偿是高温烟气净化系统常用的补偿方式。常用的补偿器有柔性材料套管式补偿器和波形补偿器等。

三、管道系统保温、防腐和防爆

1. 管道系统保温

在管道系统设计中,为减少输送过程中的热量损耗或防止烟气结露而影响系统正常运行,则需要对管道与设备进行保温。管道系统保温设计的主要内容包括保温材料选择、保温层厚度计算和保温结构设计。

(1) 保温材料选择:保温材料选择应符合以下基本条件:材料绝热性能好,导热系数低,一般应不超过0.23 W/(m·K),且具有较高的耐热性;材料孔隙率大,密度小,一般不超过600 kg/m^3,具有一定的机械强度,吸水率低,不腐蚀金属;成本较低,便于施工安装。

保温材料种类很多,常用的有岩棉、矿渣棉、玻璃棉、石棉、珍珠岩、蛭石、泡沫塑料等,以及它们的制品。矿渣棉及玻璃棉制品,用于管道保温时一般采用管壳形式;有时,阀门等管件也可用毡类材料保温。

(2) 保温结构设计:管道和设备保温结构由保温层和保护层两部分组成,保温结构设计直接影响到保温效果、投资费用和使用年限。保温结构设计应满足保温需要,有足够的机械强度,处理好保温层和管道、设备的热补偿,要有良好的保护层,适应安装的环境条件和防雨防潮要求,结构简单,投资低,施工简便,维护检修方便。

管道和设备保温的常用结构形式有以下几种:

① 预制结构:在预制加工厂预制成半圆形管壳、弧形瓦或梯形瓦等,在现场用铁丝固定在管道和设备上,外加保护层。这类结构应用广泛,施工方便,外形平整,使用年限较长。

② 包扎结构:将保温材料制成带状或绳状,一层或几层包扎缠绕在管道和设备上,再外加保护层。

③ 填充结构:用钢筋或扁钢作支承环,套在管道上,在支承环中间充填散状保温材料,外加保护层。这类结构常用于阀门和管件保温。

④ 喷涂结构:将发泡状保温材料直接喷涂到管道和设备上,保温结构整体性好,保温效果好,劳动强度小,适用于大面积和特殊设备保温。常用材料为聚氨酯泡沫塑料、膨胀珍珠岩、膨胀蛭石、硅酸铝纤维等。

管道设备保温,除选择良好的保温材料、保温层结构以外,须选择好保护层。常用保护材料有铝皮、镀锌铁皮等金属板,玻璃丝布,油毡玻璃纤维、高密度聚乙

烯套管、铝箔玻璃布和铝箔牛皮纸等。

2. 管道系统防腐

管道系统防腐是涉及系统正常运行和使用寿命的重要问题，尤其是含有腐蚀性气体的管道系统。管道系统防腐主要采用防腐涂料和防腐材料。选用防腐方法时，应考虑材料来源、现场加工条件及施工能力，经技术经济比较后确定。

（1）防腐涂料：防腐涂料由主要成膜物质（合成树脂、天然树脂、干性油与合成树脂改性油料），辅助成膜物质（填料、稀释剂、固化剂、增塑剂、催干剂、改进剂等）和次要成膜物质（着色颜料、防锈颜料）三个部分组成。工业和信息化部对涂料产品分类、命名和型号有统一规定，详见 GB/T 2705—2003。

涂料保护又可分为内防腐和外防腐两种。内防腐为管道设备和内壁用涂料，以隔离内部腐蚀介质的腐蚀；外防腐为管理和设备外壁用涂料，以隔离大气中腐蚀介质的腐蚀，并起到装饰作用。使用目的不同，选用涂料的要求亦不相同。

（2）防腐材料：当管道系统输送腐蚀性较大的气体介质时，可以选用防腐材料加工管道和设备。常用防腐材料有硬聚氯乙烯塑料、玻璃钢和其他复合、衬里材料。

硬聚氯乙烯塑料（硬 PVC）是聚氯乙烯树脂加入稳定剂、增塑剂、填料、着色剂及润滑剂等压制（或压铸）而成。其具有耐酸碱腐蚀性强、物理机械性能好，表面光滑、易于二次加工成型、施工维修方便等特点，但其使用温度较低（60℃以下），线性膨胀系数大。

玻璃钢是以玻璃纤维制品为增强材料，以树脂为黏结剂，经成型工艺制作而成。玻璃钢质轻、强度高、耐化学腐蚀性优良、电绝缘性好，耐温 90～180℃，便于加工成型。但价格较贵，施工时有气味。

除上述防腐材料外，还可选用不锈钢板、塑料复合钢板、玻璃钢/聚氯乙烯（FRP/PVC）等复合防腐材料。也可在管道和设备内衬橡胶衬里或铸石衬里。

3. 管道系统防爆

当管道输送介质中含有可燃气体或易燃易爆粉尘时，管道系统设计时应采取以下防爆措施：

（1）加强可燃物浓度的检测与控制。为防止管道系统内可燃物浓度达到爆炸浓度，应装设必要的检测仪器，以便经常监视系统工作状态，实现自动报警。在系统风量设计时，除考虑满足净化要求外，还应校核其中的可燃物浓度，必要时加大设计风量，以保证输送气体中可燃物浓度低于爆炸浓度下限。

（2）消除火源。对可能引起爆炸的火源严格控制。如选用防爆风机，并采用直联或轴联传动方式；采用防爆型电气元件、开关、电机；物料进入系统前，先消除其中的铁屑等异物等。

(3) 阻火与泄爆措施。设计可燃气体管道时,应使管内最低流速大于气体燃烧时的火焰传播速度,以防止火焰传播;为防止火焰在设备间传播,可在管道上装设内有数层金属网或砾石的阻火器;防止可燃物在管道系统的局部地点(死角)积聚,并在这些部位装设泄爆孔或泄爆门,气体管道中采用的连接水封和溢流水封亦能起一定的泄爆作用。

(4) 设备密闭和厂房通风。当管道与设备密闭不良时,可能发生因空气漏入或可燃物泄漏而燃烧爆炸。因此,必须保证设备系统的密封性。

因为管道系统达到绝对密闭是不可能的,所以还必须加强厂房通风。以保证车间内可燃物浓度不致达到危险的程度。而且,对于因设备发生偶然事故或系统发生运行故障时会散发大量可燃气体的车间应设置事故排风系统,以备急需时使用。

习 题

13 - 1 简述局部排气净化系统的组成及其系统设计基本内容。

13 - 2 试分析吸入气流与吹出气流的差异及其在集气罩设计中的应用。

13 - 3 简述集气罩的基本形式,并说明各类集气罩设计的基本要求。

13 - 4 多分支管道系统设计中,为什么必须进行并联分支管节点压力平衡计算?简述节点压力平衡调整的常用技术措施。

13 - 5 管道计算选择风机时,为什么必须对样本所给出的风机压头进行风机标定状态和运行工况的换算?简述常用的换算方法。

13 - 6 简述管道系统布置的基本要求。

13 - 7 试说明管道系统保温的必要性以及保温设计的主要内容。

13 - 8 简述高温烟气管道常用的防腐涂料及防腐材料。

13 - 9 简述管道系统发生爆炸的条件及常用防爆措施。

13 - 10 根据现场测定,已知某外部集气罩(参见图 13 - 9)连接管直径 $D = 200$ mm,连接管中的静压 $p_s = -55$ Pa,并已知该罩的流量系数 $\varphi = 0.82$,罩口尺寸 $A \times B = 500$ mm $\times 600$ mm,假定气体密度 $\rho = 1.2$ kg/m^3,试确定:① 该集气罩的排风量;② 集气罩罩口吸气速度;③ 集气罩的压力损失。

13 - 11 某侧吸罩罩口尺寸为 350 mm $\times$400 mm,已知该罩排风量为 1.12 m^3/s,试按下列情况计算距罩口 0.3 m 处的控制速度:① 前面无障碍,无法兰边;② 前面无障碍,有法兰边;③ 设在工作台上,无法兰边。

13 - 12 某有色冶炼车间除尘系统,管道系统内烟气温度为 120℃,烟气密度为 0.98 kg/m^3,当地大气压 99 kPa,当地冬季室外采暖计算温度 -5℃,其余条件同例 13 - 1,参见图 13 - 11。试确定该系统的压力损失并选择风机,完成该系统的热补偿设计。

主要参考文献

1 国家环境保护局科技标准司. 污染物控制技术指南. 北京: 中国环境科学出版社,1996.

2 环境保护部. 环境空气质量标准 GB 3095—1996. 北京:中国标准出版社,1996 - 1 - 1.

3 卫生部. 工业企业设计卫生标准 TJ36—79. 北京:中国建筑工业出版社,1980.

4 环境保护部. 大气污染物综合排放标准 GB16297—1996. 北京:中国环境科学出版社,2000 - 6.

5 国家技术监督局,国家环境保护总局. 制定地方大气污染物排放标准的技术方法GB/T 13201—91. 北京:中国标准出版社,1991.

6 环境保护部. 锅炉大气污染物排放标准 GB 13271—2001. 北京:中国环境科学出版社,2002 - 1.

7 卫生部. 工业企业设计卫生标准 GBZ 1—2002. 北京:法律出版社,2004 - 6 - 5.

8 卫生部. 工业场所有害因素职业接触限值 GBZ 2—2002. 北京:法律出版社,2004 - 6 - 5.

9 环境保护部. 中国环境状况公报,1991—2008. http://www.sepa.gov.cn/plan/zkgb.

10 傅立新. 欧洲及其他国家机动车排放法规手册. 北京:中国标准出版社,2000.

11 沈铎. 工业污染预防. 2 版. 北京:中国环境科学出版社,2001.

12 钱易,唐孝炎. 环境保护与可持续发展,北京:高等教育出版社,2000.

13 林肇信,刘天齐,刘逸农. 环境保护概论. 修订版. 北京:高等教育出版社,1999.

14 魏复盛,Chapman R S. 空气污染对呼吸健康影响研究. 北京:中国环境科学出版社,2001.

15 刘天齐. 环境保护通论. 北京:中国环境科学出版社,1997.

16 蒋维楣,曹文俊,蒋瑞宾. 空气污染气象学教程. 北京:气象出版社,1993.

17 黄润本. 气象学与气候学. 2 版. 北京:高等教育出版社,1986.

18 李宗恺,孙润桥,潘云仙. 空气污染气象学原理及应用. 北京:气象出版社,1985.
19 林肇信. 大气污染控制工程. 北京:高等教育出版社,1991.
20 胡鉴仲. 袋式收尘器手册. 北京:中国建筑工业出版社,1984.
21 谭天佑,梁凤珍. 工业通风除尘技术. 北京:中国建筑工业出版社,1984.
22 毕玉森. 低氮氧化物燃烧技术的发展状况. 热力发电,2000(2):2-9.
23 西安冶金建筑学院供热通风教研室除尘研究小组. 三种旋风类除尘器试验比较及分析. 建筑技术通讯(暖通空调版),1975(2):10-19.
24 马广大. 湿气体密度和体积的计算. 建筑技术通讯(暖通空调版),1980(4):15-21.
25 马广大. 大气污染控制工程. 2 版. 北京:中国环境科学出版社,2004.
26 马广大,除尘器计算. 北京:中国环境科学出版社,1990.
27 孙一坚. 工业通风. 北京:中国建筑工业出版社,1985.
28 苏汝维. 工厂防尘技术. 北京:中国林业出版社,1986.
29 陈在康. 暖通计算机方法. 北京:中国建筑工业出版社,1985.
30 姚玉英. 化工原理 上、下册. 天津:天津大学出版社,2000.
31 王文兴. 工业催化. 北京:化学工业出版社,1978.
32 凯里泽夫 H B. 吸附技术基础.《吸附技术基础》翻译组,译.[出版地不详]:国营新华化工厂设计研究所,1983.
33 北川浩,铃木谦一郎. 吸附的基础与设计. 鹿政理,译. 北京:化学工业出版社,1983.
34 奥尔 C. 过滤理论与实践. 邵启祥,译. 北京:国防工业出版社,1982.
35 横山长之. 大气环境评价方法. 于春普,译. 北京:中国建筑工业出版社,1982.
36 弗里德兰德 S K. 烟、尘和霾——气溶胶性能基本原理. 常乐丰,译. 北京:科学出版社,1983.
37 怀特 H J. 工业电收尘器. 王成汉,译. 北京:冶金工业出版社,1984.
38 切雷米西诺夫 P N,扬格 R A. 大气污染控制设计手册 上、下册. 胡文龙,李大志,译. 北京:化学工业出版社,1984.
39 拉姆 B M. 气体吸收. 刘凤志、林肇信,等,译. 北京:化学工业出版社,1985.
40 大气污染源控制手册编写组. 电力工业大气污染源控制手册. 北京:中国环境科学出版社,1999.
41 大气污染源控制手册编写组. 钢铁工业大气污染源控制手册. 北京:中国环境科学出版社,1999.
42 联合国开发计划署,中国国际经济技术交流中心. 中国城市空气污染控制.

北京:中国科学技术出版社,2001.
43 布拉沃尔 H,瓦尔玛 Y B G. 空气污染控制设备. 赵汝林,等,译. 北京:机械工业出版社,1985.
44 林太郎. 工厂通风. 张本华、孙一坚,译. 北京:中国建筑工业出版社,1986.
45 沃克 K,沃纳 C. 空气污染:来源及控制. 蔡亲颜,等,译. 北京:中国环境科学出版社,1989.
46 戴维斯 M L, 康韦尔 D A. 环境工程导论,3 版. 王建龙,译. 北京:清华大学出版社,2001.
47 郝吉明,陆永琪,王书肖. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册. 北京:化学工业出版社,2001.
48 郝吉明,傅立新,贺克斌,等. 城市机动车排放污染控制. 北京:中国环境科学出版社,2001.
49 王建昕,傅立新,黎维彬. 汽车排气污染治理及催化转化器. 北京:化学工业出版社,2000.
50 李兴虎. 汽车排气污染与控制. 北京:机械工业出版社,1999.
51 李勤. 现代内燃机排气污染物的测量与控制. 北京:机械工业出版社,1998.
52 秦文新,程熙,叶霭云. 汽车排气净化与噪声控制. 北京:人民交通出版社,1999.
53 张豫南. 车辆排放控制系统:原理·结构·维修. 北京:北京理工大学出版社,1999.
54 交通部公路司. 汽车污染物控制实用技术. 北京:人民交通出版社,1999.
55 陆化普. 交通规划理论与方法. 北京:清华大学出版社,1998.
56 朱崇基,周有平,何文华. 汽车环境保护学. 杭州:浙江大学出版社,2001.
57 刘天齐. 三废处理工程技术手册:废气卷. 北京:化学工业出版社,1999.
58 布拉克 J. 城市交通规划. 蒋璜,肖秋生,译. 北京:人民交通出版社,1987.
59 克劳斯 W H,安格林 D L. 汽车有害排放物的控制. 梁恩忠, 王丽梅, 黄伟,等,译. 北京:人民交通出版社,1989.
60 宋文彪. 空气污染控制工程. 北京:冶金工业出版社,1988.
61 朱联锡,蒋文举,周四维. 空气污染控制原理. 成都:四川大学出版社,1990.
62 李国文. 挥发性有机化合物的生物控制. 西安:西安建筑科技大学,1999.
63 管一明,李仁刚. 湿式石灰石烟气脱硫工艺现状与发展. 电力环境保护,1999,15(2):53-58.
64 董学德,李绍箕. 燃煤电厂海水烟气脱硫工艺原理初探. 环境工程,1997,15(4):23-26.
65 李乐丰. 氨法烟气脱硫工艺及应用时要注意的问题. 山东电力技术,1996

(6) : 45 - 50.

66 樊保国,项光明,祁海鹰,等. 常温循环流化床烟气脱硫技术的研究. 能源技术,2000(2) :73 - 77

67 冯立成,易泽明. 烟气镁法脱硫技术研究. 四川环境,1996,15(4):49 - 50.

68 马双忱,赵英. 先进的烟气脱硫工艺——CT—121 工艺. 电力环境保护,1998,14(1) :27 - 31.

69 朱传锵. LIFAC 烟气脱硫工艺及其应用. 电力技术,1992,25(8) :14 - 18.

70 管菊根. 喷雾干燥烟气脱硫工艺. 电力环境保护,1999,15(3) :59 - 62.

71 程云驰,张经武,张春玲. 排烟循环流化床脱硫技术综述. 东北电力技术,1998(1):23 - 27.

72 世界资源研究所. 气候保护倡议. 张坤民,等,译. 北京: 中国环境科学出版社,2000.

73 方精云. 气候变化与生态响应. 北京:高等教育出版社,2000.

74 联合国环境规划署. 全球环境展望:为了地球上的生命. 北京:中国环境科学出版社,1997.

75 联合国环境规划署. 全球环境展望:2000 . 北京:中国环境科学出版社,2000.

76 舒俭民. 全球环境问题. 贵阳:贵州科技出版社,2001.

77 中国气候变化国别研究组. 中国气候变化国别研究. 北京:清华大学出版社,2000.

78 郝吉明. 酸沉降临界负荷及应用. 北京:清华大学出版社,2001.

79 张丰堂,白曛绫,白宝实,等. 温变式蜂巢状沸石转轮吸附挥发性有机排气的特征研究. 环境保护(台湾),2005(28): 95 - 109.

80 荣伟东,张国权,刘功智,等. 静电增强纤维层过滤技术的研究. 中国安全科学,1998,8(1):32 - 37.

81 黄炜,林宏. 龙净 FE 型电袋复合式除尘器的开发与应用. 第 12 届中国电除尘学术会议论文集. 武汉:中国环保产业协会电除尘委员会,2007:161 - 166.

82 唐宏青. 煤化工工艺技术评述与展望:Ⅰ煤气化技术. 燃料化学学报,2001,29(1):1 - 5.

83 高云龙,焦安亮. 煤液化油发展现状及投资前景分析. 化工技术经济,2001(6):6 - 11.

84 何华庆,朱跃,潘志强,等. 低 NO_x 燃烧技术综述. 锅炉制造,2000,4(11):34 - 38.

85 李宝义,赵振宁. 低 NO_x 燃烧技术在电厂中的应用. 华北电力技术,2006

(11):21 - 23.

86 张青杰. 低 NO_x 燃烧技术浅析. 河北冶金,2008(5):55 - 59.

87 肖文德,李伟,方云进,等. 火电厂烟气脱硫新方法——NADS 氨 - 肥法. 中国电力,2001,34(7):54 - 58.

88 吴冬,陈报平. 火电厂烟气脱硫新方法——NADS 氨 - 肥法. 煤炭加工与综合利用,2002(5):50 - 53.

89 柴明,崔可,徐康富,等. 氧化镁湿法烟气脱硫回收工艺的技术经济可行性初步分析. 环境污染治理技术与设备,2006(4):38 - 40,73.

90 张彦军. 炉内喷钙尾部增湿脱硫的影响因素探讨. 锅炉制造, 2008(2):36 - 39.

91 环境保护部. 2008 年中国环境状况公报,2009.

92 季学李,羌宁. 空气污染控制工程. 北京:化学工业出版社,2005.

93 中国国家统计局. 中国统计年鉴(2008). 北京:中国统计出版社,2009.

94 国家发展和改革委员会能源研究所. 2007 年度火电厂烟气脱硫产业信息. 中国能源,2008,30(4):50.

95 Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons Inc, 1998.

96 Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. Climate change 2001: the scientific basis: contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

97 McCarthy J J, Canziani D F, Leary N A, et. al. Climate change 2001: impacts, adaptation, and vulnerability: contribution of Working Group Ⅱ to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

98 Chasek P S. The global environment in the twenty - first century: prospects for international cooperation. New York: United Nations University Press, 2000.

99 Mannion A M. Global environmental change. Harlow: Longman, 1997.

100 Waddington D J. Global environmental change science: education and training. New York: Springer, 1995.

101 Reid S J. Ozone and climate change: a beginner's guide. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

102 Jones R R, Wigley T. Ozone depletion: health and environmental consequences. New York: John Wiley & Sons Inc, 1989

103 Mason B J. Acid rain: its causes and its effects on inland waters. New York: Ox-

ford University Press, 1992.

104 USEPA. National air quality and emissions trends report, 1997, EPA-454/R-98-016.

105 Verschueren K. Handbook of environmental data on organic chemicals. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.

106 Clean Air Act of 1990. Public Law 101 – 549, Section 301.

107 Nevers N: Air pollution control engineering, 2nd ed. New York: McGraw – Hill, 2000.

108 Shedd S A. Air pollution engineering manual. New York: Van nostrand reinhold, 1991.

109 Anon. Air pollution control manual for hydrocarbon vapor recovery equipment. New Jersey: Edwards Engineering Crop, 1997.

110 Noll K E, Gounaris V, Hou W S. Adsorption technology for air and water pollution control. Michigan: Lewis, 1992.

111 Devinny J S, Deshusses M A, Webster T A. Biofiltration for air pollution control. Florida: Lewis, 1999.

112 EPA/600/R – 00/093. Controlling SO_2 Emissions: a review of technologies, 2000.

113 Graf R, Riley J D. Dry/semi-dry flue gas desulfurization using the lurgi circulating fluid bed absorption process. Lurgi Report, Frankfurt, Germany, 1990.

114 Sauer H, Anders R. Operating experience with a dry FGD plant using a circulating fluid bed (CFB) at the brown coal-fired power station in Brken. VGB Kraftwerkstechnik, Germany, 1989.

115 Dry removal of gaseous pollutants from flue gases with the CFB (FGD by CFB). Lurgi Report, Frankfurt, Germany, 1990.

116 Flagan C, Seinfeld J H. Fundamentals of air pollution engineering. New Jersey: Prentice Hall, 1988.

117 Hao J M, Tian H Z, Lu Y Q. Emission Inventories of NO_x from commercial energy consumption in China, 1995—1998. Environ Sci Technol. 2002 (36): 552 – 560.

118 Srivastava R K. Controlling SO_2 emissions: a review of technologies. 2000, EPA/600/R – 00/093, USEPA, Washington D C.

119 Woodard K. Stationary source control techniques document for fine particulate matter. 1998, EPA Contact NO. 68-D-98-026, air quality strategies and standard division. USEPA, Research Triangle Park, North Carolina.

120 Licht W. Air pollution control engineering—basic calculations for particulate collection. New York: MARCEL DEKKER Inc, 1988.

121 Wark K, Warner C F. Air pollution: its origin and control, 3rd ed. New York: Harper & Row Publishers, 1998.

122 Hinds W C. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000.

123 Rubin E S. Introduction to engineering and the environment. New York: McGraw - Hill, 2001.

124 Calvert S, Englund H M. Handbook of air pollution technology. New York: John Wiley & Sons Inc, 1984.

125 Theodore L, Buonicore A J. Air pollution control equipment—selection, design, operation, and maintenance. New Jersey: Prentice - Hall Inc, 1982.

126 Bunicore A J, Theodore L. Industrial control equipment for gaseous pollutants. Florida: CRC Press Inc, 1975.

127 Parker K R. Applied electrostatic precipitation. London: Blackie Academic & Professional (Imprint of Chapman & Hall), 1997.

128 Buonicore A J, Davis W T. Air pollution engineering manual. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

129 Board on Atmospheric Sciences and Climate, Committee on Global Change, National Research Council. Ozone Depletion, Greenhouse Gases, and Climate Change. Washington: The National Academies Press, 1989.

130 Bond T C, Bhardwaj E, Dong R, et al. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy - related combustion, 1850 - 2000, Global Biogeochemistry Cycles, 2007, 21, GB2018, doi: 10. 1029/2006GB002840.

131 Crutzen P J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, Q J Roy Meteor Soc, 1970, 96, 320 - 325.

132 Hansen J E. Air pollution as a climate forcing: a workshop. NASA Goddard Institute for Space Studies, 2002.

133 IPCC. Contribution of Working Groups Ⅰ, Ⅱ and Ⅲ to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva: 2007.

134 Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India, Science, 2002 (297), 2250 - 2253.

135 Molina M, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature, 1974 (249): 810 - 812.

136 Ramanathan V, Li F, Ramana M V, et al. Atmospheric brown clouds: hemi-

spherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing. J Geophys Res, 2007, 112, D22S21, doi: 10.1029/2006JD008124.

137 United Nations Environment Programme. Atmospheric Brown Clouds: Regional Assessment Report with Focus on Asia, 2008.

138 Kaires C L, Schroeder K, Cardone C R. Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization. Fuel, 2006(85): 2530 - 2536.

139 Chang R. COHPAC compacts emission equipment into smaller, denser unit. Power Engineering, 1996(100): 22 - 25.

140 Zhuang Y, Miller M S, Olderbak M R. Advanced hybrid particulate collector, final report for phase Ⅲ, report period September 30, 1999, to September 29, 2001. EERC, University of North Dakota, 2001.

141 Hrdlicka T, Swanson W. Demonstration of a full-scale retrofit of the advanced hybrid particulate collector technology, final report, October 2000—December 2004, addendum section added for period January 2005—December 2005. South Dakota: Otter Tail Power Company, 2005.

142 Wang C S. Electrostatic forces in fibrous filters—a review. Power Technology, 2001(118): 166 - 170.

143 USEPA. 1970—2008 Average annual emissions, all criteria pollutants in MS Excel - June, 2009.

144 Ravi K S, Robert E. H. Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers. Air & Waste Management Association, 2005 (55): 1367 - 1388

145 Semior C L, Helble J J, Sarofim A F. Emissions of mercury, trace element, and fine particles from stationary combustion source. Fuel Processing Technology, 2000(65): 263 - 288.

146 Linak W P, Wendt J O L. Trace-metal transformation mechanisms during coal combustion. Fuel Processing Technology, 1994(39): 173 - 198.

147 Zhuang Y, Biswas P. Submicrometer particle formation and control in a bench-scale pulverized coal combustor. Energy and Fuels, 2001(15): 510 - 516.

附　录

附录一　空气的物理参数(101 325 Pa)

空气温度 t/℃	$1m^3$ 干空气			饱和水蒸气压力/kPa	饱和时水蒸气的含量/g		
	质量/kg	自0℃换算成 t℃时的体积值 $(1+at)/m^3$	自 t℃换算成0℃时的体积值 $\left(\frac{1}{1+at}\right)/m^3$		在 $1m^3$ 湿空气中	在1kg湿空气中	在1kg干空气中
-20	1.396	0.927	1.079	0.123 6	1.1	0.8	0.8
-19	1.390	0.930	1.075	0.135 3	1.2	0.8	0.8
-18	1.385	0.934	1.071	0.148 8	1.3	0.9	0.9
-17	1.379	0.938	1.066	0.160 9	1.4	1.0	1.0
-16	1.374	0.941	1.062	0.174 4	1.5	1.1	1.1
-15	1.368	0.945	1.058	0.186 7	1.6	1.2	1.2
-14	1.363	0.949	1.054	0.206 5	1.7	1.3	1.3
-13	1.358	0.952	1.050	0.224 0	1.9	1.4	1.4
-12	1.353	0.956	1.046	0.264 2	2.0	1.6	1.6
-11	1.348	0.959	1.042	0.264 2	2.2	1.6	1.6
-10	1.342	0.963	1.038	0.279 0	2.3	1.7	1.7
-9	1.337	0.967	1.031	0.302 2	2.5	1.9	1.9
-8	1.332	0.971	1.030	0.327 3	2.7	2.0	2.0
-7	1.327	0.974	1.026	0.354 4	2.9	2.2	2.2
-6	1.322	0.978	1.023	0.383 4	3.1	2.4	2.4
-5	1.317	0.982	1.019	0.415 0	3.4	2.6	2.60
-4	1.312	0.985	1.015	0.449 0	3.6	2.8	2.80
-3	1.308	0.989	1.011	0.485 8	3.9	3.0	3.00
-2	1.303	0.993	1.007	0.525 4	4.2	3.2	3.20
-1	1.298	0.996	1.004	0.568 4	4.5	3.5	3.50
0	1.293	1.000	1.000	0.613 3	4.9	3.8	3.80
1	1.288	1.001	0.996	0.658 6	5.2	4.1	4.10
2	1.284	1.007	0.993	0.706 9	5.6	4.3	4.30
3	1.279	1.011	0.989	0.758 2	6.0	4.7	4.70
4	1.275	1.015	0.986	0.812 9	6.4	5.0	5.00

续表

空气温度 t/℃	1m³ 干空气			饱和水蒸气压力/kPa	饱和时水蒸气的含量/g		
	质量/kg	自0℃换算成 t℃时的体积值 $(1+at)$/m³	自 t℃换算成0℃时的体积值 $\left(\frac{1}{1+at}\right)$/m³		在1m³湿空气中	在1kg湿空气中	在1kg干空气中
5	1.270	1.018	0.982	0.871 1	6.8	5.4	5.40
6	1.265	1.022	0.979	0.933 0	7.3	5.7	5.82
7	1.261	1.026	0.975	0.998 9	7.7	6.1	6.17
8	1.256	1.029	0.972	1.068 8	8.3	6.6	6.69
9	1.252	1.033	0.968	1.143 1	8.8	7.0	7.12
10	1.248	1.037	0.965	1.221 9	9.4	7.5	7.64
11	1.243	1.040	0.961	1.301 5	9.9	8.0	8.07
12	1.239	1.044	0.958	1.394 2	10.6	8.6	8.69
13	1.235	1.048	0.955	1.488 2	11.3	9.2	9.30
14	1.230	1.051	0.951	1.587 6	12.0	9.8	9.91
15	1.226	1.055	0.948	1.693 1	12.8	10.5	10.62
16	1.222	1.059	0.945	1.804 7	13.6	11.2	11.33
17	1.217	1.062	0.941	1.922 7	14.4	11.9	12.10
18	1.213	1.066	0.938	2.047 5	15.3	12.7	12.93
19	1.209	1.070	0.935	2.181 7	16.2	13 5	13.75
20	1.205	1.073	0.932	2.318 6	17.2	14.4	14.61
21	1.201	1.077	0.929	2.465 8	18.2	15.3	15.60
22	1.197	1.081	0.925	2.621 0	19.3	16.3	16.60
23	1.193	1.084	0.922	2.784 9	20.4	17.3	17.68
24	1.189	1.088	0.919	2.957 7	21.6	18.4	18.81
25	1.185	1.092	0.916	3.139 8	22.9	19.5	19.95
26	1.181	1.095	0.913	3.331 5	24.2	20.7	21.20
27	1.177	1.099	0.910	3.533 7	25.6	22.0	22.55
28	1.173	1.103	0.907	3.746 5	27.0	23.1	24.01
29	1.169	1.106	0.904	3.970 6	28.5	24.8	25.47
30	1.165	1.110	0.901	4.206 1	30.1	26.3	27.03
31	1.161	1.111	0.898	4.453 8	31.8	27.8	28.65
32	1.157	1.117	0.895	4.714 2	33.5	29.5	30.41
33	1.154	1.121	0.892	4.987 8	35.4	31.2	32.29
34	1.150	1.125	0.889	5.275 0	37.3	33.1	34.23
35	1.146	1.128	0.886	5.576 5	39.3	35.0	36.37
36	1.142	1.132	0.884	5.893 0	41.4	37.0	38.58

续表

空气温度 t/℃	1m³ 干空气			饱和水蒸气压力/kPa	饱和时水蒸气的含量/g		
	质量/kg	自0℃换算成 t℃时的体积值 $(1+at)$/m³	自 t℃换算成0℃时的体积值 $\left(\frac{1}{1+at}\right)$/m³		在1m³湿空气中	在1kg湿空气中	在1kg干空气中
37	1.139	1.136	0.881	6.225 0	43.6	39.2	40.90
38	1.135	1.139	0.878	6.573 1	45.9	41.1	43.35
39	1.132	1.143	0.875	6.938 0	48.3	43.8	45.93
40	1.128	1.147	0.872	7.320 3	50.8	46.3	48.64
41	1.124	1.150	0.869	7.720 8	53.4	48.9	51.20
42	1.121	1.154	0.867	8.140 1	56.1	51.6	54.25
43	1.117	1.158	0.864	8.578 8	58.9	54.5	57.56
44	1.114	1.161	0.861	9.038 0	61.9	57.5	61.04
45	1.110	1.165	0.858	9.518 1	65.0	60.7	64.80
46	1.107	1.169	0.856	10.020 3	68.2	64.0	68.61
47	1.103	1.172	0.853	10.545 0	71.5	67.5	72.66
48	1.100	1.176	0.850	11.093 1	75.0	71.1	76.90
49	1.096	1.180	0.848	11.665 7	78.6	75.0	81.45
50	1.093	1.183	0.845	12.263 4	82.3	79.0	86.11
51	1.090	1.187	0.843	12.887 2	86.3	83.2	91.30
52	1.086	1.191	0.840	13.536 9	90.4	87.7	96.62
53	1.083	1.194	0.837	14.217 1	94.6	92.3	102.29
54	1.080	1.198	0.835	14.924 9	99.1	97.2	108.22
55	1.076	1.202	0.832	15.662 6	103.6	102.3	114.43
56	1.073	1.205	0.830	16.431 3	108.4	107.3	121.06
57	1.070	1.209	0.827	17.232 2	113.3	113.2	127.98
58	1.067	1.213	0.825	18.066 0	118.5	119.1	135.13
59	1.063	1.216	0.822	18.934 0	123.8	125.2	142.88
60	1.060	1.220	0.820	19.837 4	129.3	131.7	152.45
65	1.044	1.238	0.808	24.924 2	160.6	168.9	203.50
70	1.029	1.257	0.796	31.076 8	196.6	216.1	275.00
75	1.014	1.275	0.784	38.466 1	239.9	276.0	381.00
80	1.000	1.293	0.773	47.282 3	290.7	352.8	544.00
85	0.986	1.312	0.763	57.734 6	350.0	452.1	824.00
90	0.973	1.330	0.752	70.047 2	418.8	582.5	1 395.00
95	0.959	1.348	0.742	84.486 2	498.3	757.6	3 110.00
100	0.947	1.367	0.732	101.325	589.5	1 000.0	∞

附录二　水的物理参数

温度 t /℃	压力 p/(101 325 Pa)	密度 ρ /(kg·m^{-3})	热焓 H /(kJ·kg^{-1})	比热容 c /(kJ·kg^{-1}·℃$^{-1}$)	导热系数 λ/(W·m^{-1}·℃$^{-1}$)	导温系数 α/(10^{-4}m·h^{-1})	黏度 μ/(10^{-5}Pa·s)	运动黏度 ν /(10^{-6}m^2·s^{-1})
0	0.968	999.8	0	4.208	0.558	4.8	182.5	1.790
10	0.968	999.7	42.04	4.191	0.563	4.9	133.0	1.300
20	0.968	998.2	83.87	4.183	0.593	5.1	102.0	1.000
30	0.968	995.7	125.61	4.179	0.611	5.3	81.7	0.805
40	0.968	992.2	167.40	4.179	0.627	5.4	66.6	0.659
50	0.968	988.1	209.14	4.183	0.642	5.6	56.0	0.556
60	0.968	983.2	250.97	4.183	0.657	5.7	48.0	0.479
70	0.968	977.8	292.80	4.191	0.668	5.9	41.4	0.415
80	0.968	971.8	334.75	4.195	0.676	6.0	36.3	0.366
90	0.968	965.3	376.75	4.208	0.680	6.1	32.1	0.326
100	0.997	958.4	418.87	4.216	0.683	6.1	28.8	0.295
110	1.41	951.0	461.07	4.229	0.685	6.1	26.0	0.268
120	1.96	943.1	503.70	4.246	0.686	6.2	23.5	0.244
130	2.66	934.8	545.98	4.267	0.686	6.2	21.6	0.226
140	3.56	926.1	587.85	4.292	0.685	6.2	20.0	0.212
150	4.69	916.9	631.82	4.321	0.684	6.2	18.9	0.202
160	6.10	907.4	657.36	4.354	0.683	6.2	17.5	0.190
170	7.82	897.3	718.91	4.388	0.679	6.2	16.6	0.181
180	9.90	886.9	762.87	4.426	0.675	6.2	15.6	0.173
190	12.39	876.0	807.25	4.463	0.670	6.2	14.8	0.166
200	15.35	864.7	852.05	4.514	0.663	6.1	14.1	0.160
210	18.83	852.8	897.27	4.606	0.655	6.0	13.4	0.154

附录三　《环境空气质量标准》规定的各项污染物的浓度限值（摘自 GB 3095—1996）

污染物名称	取值时间	浓度限值			浓度单位
		一级标准	二级标准	三级标准	
二氧化硫 SO_2	年平均	0.02	0.06	0.10	mg/m³（标准状况）
	日平均	0.05	0.15	0.25	
	1 h 平均	0.15	0.50	0.70	
总悬浮颗粒物 TSP	年平均	0.08	0.20	0.30	
	日平均	0.12	0.30	0.50	
可吸入颗粒物 PM_{10}	年平均	0.04	0.10	0.15	
	日平均	0.05	0.15	0.25	
二氧化氮 NO_2	年平均	0.04	0.08	0.08	
	日平均	0.08	0.12	0.12	
	1 h 平均	0.12	0.24	0.24	
一氧化碳 CO	日平均	4.00	4.00	6.00	
	1 h 平均	10.00	10.00	20.00	
臭氧 O_3	1 h 平均	0.16	0.20	0.20	
铅 Pb	季平均	1.50			μg/m³（标准状况）
	年平均	1.00			
苯并[*a*]芘 B[*a*]P	日平均	0.01			
氟化物 F	日平均	7①			
	1 h 平均	20①			
	月平均	1.8②	3.0③		μg/(dm²·d)
	植物生长季平均	1.2②	2.0③		

① 适用于城市地区。

② 适用于牧业区和以牧业为主的半农半牧区，蚕桑区。

③ 适用于农业和林业区。

附录四　大气污染物综合排放标准(摘自 GB 16297—1996)

表 1　现有污染源大气污染物排放限值

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
1	二氧化硫	1200(硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产)	15	1.6	3.0	4.1	无组织排放源上风向设参照点,下风向设监控点①	0.50(监控点与参照点浓度差值)
			20	2.6	5.1	7.7		
			30	8.8	17	26		
			40	15	30	45		
			50	23	45	69		
			60	33	64	98		
		700(硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用)	70	47	91	140		
			80	63	120	190		
			90	82	160	240		
			100	100	200	310		
2	氮氧化物	1700(硝酸、氮肥和火炸药生产)	15	0.47	0.91	1.4	无组织排放源上风向设参照点,下风向设监控点①	0.15(监控点与参照点浓度差值)
			20	0.77	1.5	2.3		
			30	2.6	5.1	7.7		
			40	4.6	8.9	14		
			50	7.0	14	21		
		420(硝酸使用和其他)	60	9.9	19	29		
			70	14	27	41		
			80	19	37	56		
			90	24	47	72		
			100	31	61	92		
3	颗粒物	22(炭黑尘、染料尘)	15	禁	0.60	0.87	周界外浓度最高点②	肉眼不可见
			20		1.0	1.5		
			30		4.0	5.9		
			40	排	6.8	10		
		80③(玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘)	15	禁	2.2	3.1	无组织排放源上风向设参照点,下风向设监控点	2.0(监控点与参照点浓度差值)
			20		3.7	5.3		
			30		14	21		
			40	排	25	37		
		150(其他)	15	2.1	4.1	5.9	无组织排放源上风向设参照点,下风向设监控点	5.0(监控点与参照点浓度差值)
			20	3.5	6.9	10		
			30	14	27	40		
			40	24	46	69		
			50	36	70	110		
			60	51	100	150		

① 一般应于无组织排放源上风向 2 ~ 50 m 范围内设参照点,排放源下风向 2 ~ 50 m 范围内设监控点,详见本标准附录 C。下同。

② 周界外浓度最高点一般应设于排放源下风向的单位周界外 10 m 范围内。如预计无组织排放的最大落地浓度点越出 10 m 范围,可将监控点移至该预计浓度最高点,详见本标准附录 C。下同。

③ 均指含游离二氧化硅 10% 以上的各种尘。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
4	氯化氢	150	15 20 30 40 50 60 70 80	禁排	0.30 0.51 1.7 3.0 4.5 6.4 9.1 12	0.46 0.77 2.6 4.5 6.9 9.8 14 19	周界外浓度最高点	0.25
5	铬酸雾	0.080	15 20 30 40 50 60	禁排	0.009 0.015 0.051 0.089 0.14 0.19	0.014 0.023 0.078 0.13 0.21 0.29	周界外浓度最高点	0.007 5
6	硫酸雾	1000（火炸药厂） 70（其他）	15 20 30 40 50 60 70 80	禁排	1.8 3.1 10 18 27 39 55 74	2.8 4.6 16 27 41 59 83 110	周界外浓度最高点	1.5
7	氟化物	100（普钙工业） 11（其他）	15 20 30 40 50 60 70 80	禁排	0.12 0.20 0.69 1.2 1.8 2.6 3.6 4.9	0.18 0.31 1.0 1.8 2.7 3.9 5.5 7.5	无组织排放源上风向设参照点，下风向设监控点	20 μg/m^3（监控点与参照点浓度差值）
8	氯气①	85	25 30 40 50 60 70 80	禁排	0.60 1.0 3.4 5.9 9.1 13 18	0.90 1.5 5.2 9.0 14 20 28	周界外浓度最高点	0.50

① 排放氯气的排气筒不得低于25 m。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
9	铅及其化合物	0.90	15 20 30 40 50 60 70 80 90 100	禁排	0.005 0.007 0.031 0.055 0.085 0.12 0.17 0.23 0.31 0.39	0.007 0.011 0.048 0.083 0.13 0.18 0.26 0.35 0.47 0.60	周界外浓度最高点	0.007 5
10	汞及其化合物	0.015	15 20 30 40 50 60	禁排	1.8×10^{-3} 3.1×10^{-3} 10×10^{-3} 18×10^{-3} 27×10^{-3} 39×10^{-3}	2.8×10^{-3} 4.6×10^{-3} 16×10^{-3} 27×10^{-3} 41×10^{-3} 59×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.001 5
11	镉及其化合物	1.0	15 20 30 40 50 60 70 80	禁排	0.060 0.10 0.34 0.59 0.91 1.3 1.8 2.5	0.090 0.15 0.52 0.90 1.4 2.0 2.8 3.7	周界外浓度最高点	0.050
12	铍及其化合物	0.015	15 20 30 40 50 60 70 80	禁排	1.3×10^{-3} 2.2×10^{-3} 7.3×10^{-3} 13×10^{-3} 19×10^{-3} 27×10^{-3} 39×10^{-3} 52×10^{-3}	2.0×10^{-3} 3.3×10^{-3} 11×10^{-3} 19×10^{-3} 29×10^{-3} 41×10^{-3} 58×10^{-3} 79×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.001 0

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
13	镍及其化合物	5.0	15	禁排	0.18	0.28	周界外浓度最高点	0.050
			20		0.31	0.46		
			30		1.0	1.6		
			40		1.8	2.7		
			50		2.7	4.1		
			60		3.9	5.9		
			70		5.5	8.2		
			80		7.4	11		
14	锡及其化合物	10	15	禁排	0.36	0.55	周界外浓度最高点	0.30
			20		0.61	0.93		
			30		2.1	3.1		
			40		3.5	5.4		
			50		5.4	8.2		
			60		7.7	12		
			70		11	17		
			80		15	22		
15	苯	17	15	禁排	0.60	0.90	周界外浓度最高点	0.50
			20		1.0	1.5		
			30		3.3	5.2		
			40		6.0	9.0		
16	甲苯	60	15	禁排	3.6	5.5	周界外浓度最高点	3.0
			20		6.1	9.3		
			30		21	31		
			40		36	54		
17	二甲苯	90	15	禁排	1.2	1.8	周界外浓度最高点	1.5
			20		2.0	3.1		
			30		6.9	10		
			40		12	18		
18	酚类	115	15	禁排	0.12	0.18	周界外浓度最高点	0.10
			20		0.20	0.31		
			30		0.68	1.0		
			40		1.2	1.8		
			50		1.8	2.7		
			60		2.6	3.9		
19	甲醛	30	15	禁排	0.30	0.46	周界外浓度最高点	0.25
			20		0.51	0.77		
			30		1.7	2.6		
			40		3.0	4.5		
			50		4.5	6.9		
			60		6.4	9.8		
20	乙醛	150	15	禁排	0.060	0.090	周界外浓度最高点	0.050
			20		0.10	0.15		
			30		0.34	0.52		
			40		0.59	0.90		
			50		0.91	1.4		
			60		1.3	2.0		

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
21	丙烯腈	26	15	禁排	0.91	1.4	周界外浓度最高点	0.75
			20		1.5	2.3		
			30		5.1	7.8		
			40		8.9	13		
			50		14	21		
			60		19	29		
22	丙烯醛	20	15	禁排	0.61	0.92	周界外浓度最高点	0.50
			20		1.0	1.5		
			30		3.4	5.2		
			40		5.9	9.0		
			50		9.1	14		
			60		13	20		
23	氰化氢①	2.3	25	禁排	0.18	0.28	周界外浓度最高点	0.030
			30		0.31	0.46		
			40		1.0	1.6		
			50		1.8	2.7		
			60		2.7	4.1		
			70		3.9	5.9		
			80		5.5	8.3		
24	甲醇	220	15	禁排	6.1	9.2	周界外浓度最高点	15
			20		10	15		
			30		34	52		
			40		59	90		
			50		91	140		
			60		130	200		
25	苯胺类	25	15	禁排	0.61	0.92	周界外浓度最高点	0.50
			20		1.0	1.5		
			30		3.4	5.2		
			40		5.9	9.0		
			50		9.1	14		
			60		13	20		
26	氯苯类	85	15	禁排	0.67	0.92	周界外浓度最高点	0.50
			20		1.0	1.5		
			30		2.9	4.4		
			40		5.0	7.6		
			50		7.7	12		
			60		11	17		
			70		15	23		
			80		21	32		
			90		27	41		
			100		34	52		

① 排放氰化氢的排气筒不得低于25 m。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
27	硝基苯类	20	15	禁排	0.060	0.090	周界外浓度最高点	0.050
			20		0.10	0.15		
			30		0.34	0.52		
			40		0.59	0.90		
			50		0.91	1.4		
			60		1.3	2.0		
28	氯乙烯	65	15	禁排	0.91	1.4	周界外浓度最高点	0.75
			20		1.5	2.3		
			30		5.0	7.8		
			40		8.9	13		
			50		14	21		
			60		19	29		
29	苯并[*a*]芘	0.50×10^{-3}（沥青、碳素制品生产和加工）	15	禁排	0.06×10^{-3}	0.09×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.01 μg/m^3
			20		0.10×10^{-3}	0.15×10^{-3}		
			30		0.34×10^{-3}	0.51×10^{-3}		
			40		0.59×10^{-3}	0.89×10^{-3}		
			50		0.90×10^{-3}	1.4×10^{-3}		
			60		1.3×10^{-3}	2.0×10^{-3}		
30	光气①	5.0	25	禁排	0.12	0.18	周界外浓度最高点	0.10
			30		0.20	0.31		
			40		0.69	1.0		
			50		1.2	1.8		
31	沥青烟	280（吹制沥青）	15	0.11	0.22	0.34	生产设备不得有明显的无组织排放存在	
			20	0.19	0.36	0.55		
			30	0.82	1.6	2.4		
		80（熔炼、浸涂）	40	1.4	2.8	4.2		
			50	2.2	4.3	6.6		
			60	3.0	5.9	9.0		
		150（建筑搅拌）	70	4.5	8.7	13		
			80	6.2	12	18		
32	石棉尘	2 根(纤维)/cm^3 或 20 mg/m^3	15	禁排	0.65	0.98	生产设备不得有明显的无组织排放存在	
			20		1.1	1.7		
			30		4.2	6.4		
			40		7.2	11		
			50		11	17		
33	非甲烷总烃	150（使用溶剂汽油或其他混合烃类物质）	15	6.3	12	18	周界外浓度最高点	5.0
			20	10	20	30		
			30	35	63	100		
			40	61	120	170		

① 排放光气的排气筒不得低于 25 m。

表 2　新污染源大气污染物排放限值

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
1	二氧化硫	960（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产）	15	2.6	3.5	周界外浓度最高点①	0.40
			20	4.3	6.6		
			30	15	22		
			40	25	38		
			50	39	58		
		550（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用）	60	55	83		
			70	77	120		
			80	110	160		
			90	130	200		
			100	170	270		
2	氮氧化物	1 400（硝酸、氮肥和火炸药生产）	15	0.77	1.2	周界外浓度最高点	0.12
			20	1.3	2.0		
			30	4.4	6.6		
			40	7.5	11		
			50	12	18		
		240（硝酸使用和其他）	60	16	25		
			70	23	35		
			80	31	47		
			90	40	61		
			100	52	78		
3	颗粒物	18（炭黑尘、染料尘）	15	0.51	0.74	周界外浓度最高点	肉眼不可见
			20	0.85	1.3		
			30	3.4	5.0		
			40	5.8	8.5		
		60②（玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘）	15	1.9	2.6	周界外浓度最高点	1.0
			20	3.1	4.5		
			30	12	18		
			40	21	31		
		120（其他）	15	3.5	5.0	周界外浓度最高点	1.0
			20	5.9	8.5		
			30	23	34		
			40	39	59		
			50	60	94		
			60	85	130		

① 周界外浓度最高点一般应设置于无组织排放源下风向的单位周界外 10m 范围内，若预计无组织排放的最大落地浓度点越出 10m 范围，可将监控点移至该预计浓度最高点。

② 均指含游离二氧化硅超过 10% 以上的各种尘。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
4	氯化氢	100	15	0.26	0.39	周界外浓度最高点	0.20
			20	0.43	0.65		
			30	1.4	2.2		
			40	2.6	3.8		
			50	3.8	5.9		
			60	5.4	8.3		
			70	7.7	12		
			80	10	16		
5	铬酸雾	0.070	15	0.008	0.012	周界外浓度最高点	0.006 0
			20	0.013	0.020		
			30	0.043	0.066		
			40	0.076	0.12		
			50	0.12	0.18		
			60	0.16	0.25		
6	硫酸雾	430（火炸药厂）	15	1.5	2.4	周界外浓度最高点	1.2
			20	2.6	3.9		
			30	8.8	13		
			40	15	23		
		45（其他）	50	23	35		
			60	33	50		
			70	46	70		
			80	63	95		
7	氯化物	90（普钙工业）	15	0.10	0.15	周界外浓度最高点	20 μg/m^3
			20	0.17	0.26		
			30	0.59	0.88		
			40	1.0	1.5		
		9.0（其他）	50	1.5	2.3		
			60	2.2	3.3		
			70	3.1	4.7		
			80	4.2	6.3		
8	氯气①	65	25	0.52	0.78	周界外浓度最高点	0.40
			30	0.87	1.3		
			40	2.9	4.4		
			50	5.0	7.6		
			60	7.7	12		
			70	11	17		
			80	15	23		

① 排放氯气的排气筒不得低于25 m。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m⁻³)	最高允许排放速率/(kg·h⁻¹)			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m⁻³)
9	铅及其化合物	0.70	15 20 30 40 50 60 70 80 90 100	0.004 0.006 0.027 0.047 0.072 0.10 0.15 0.20 0.26 0.33	0.006 0.009 0.041 0.071 0.11 0.15 0.22 0.30 0.40 0.51	周界外浓度最高点	0.006 0
10	汞及其化合物	0.012	15 20 30 40 50 60	1.5×10^{-3} 2.6×10^{-3} 7.8×10^{-3} 15×10^{-3} 23×10^{-3} 33×10^{-3}	2.4×10^{-3} 3.9×10^{-3} 13×10^{-3} 23×10^{-3} 35×10^{-3} 50×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.001 2
11	镉及其化合物	0.85	15 20 30 40 50 60 70 80	0.050 0.090 0.29 0.50 0.77 1.1 1.5 2.1	0.080 0.13 0.44 0.77 1.2 1.7 2.3 3.2	周界外浓度最高点	0.040
12	铍及其化合物	0.012	15 20 30 40 50 60 70 80	1.1×10^{-3} 1.8×10^{-3} 6.2×10^{-3} 11×10^{-3} 16×10^{-3} 23×10^{-3} 33×10^{-3} 44×10^{-3}	1.7×10^{-3} 2.8×10^{-3} 9.4×10^{-3} 16×10^{-3} 25×10^{-3} 35×10^{-3} 50×10^{-3} 67×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.000 8

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
13	镍及其化合物	4.3	15	0.15	0.24	周界外浓度最高点	0.040
			20	0.26	0.34		
			30	0.88	1.3		
			40	1.5	2.3		
			50	2.3	3.5		
			60	3.3	5.0		
			70	4.6	7.0		
			80	6.3	10		
14	锡及其化合物	8.5	15	0.31	0.47	周界外浓度最高点	0.24
			20	0.52	0.79		
			30	1.8	2.7		
			40	3.0	4.6		
			50	4.6	7.0		
			60	6.6	10		
			70	9.3	14		
			80	13	19		
15	苯	12	15	0.50	0.80	周界外浓度最高点	0.40
			20	0.90	1.3		
			30	2.9	4.4		
			40	5.6	7.6		
16	甲苯	40	15	3.1	4.7	周界外浓度最高点	2.4
			20	5.2	7.9		
			30	18	27		
			40	30	46		
17	二甲苯	70	15	1.0	1.5	周界外浓度最高点	11.2
			20	1.7	2.6		
			30	5.9	8.8		
			40	10	15		
18	酚类	100	15	0.10	0.15	周界外浓度最高点	0.080
			20	0.17	0.26		
			30	0.58	0.88		
			40	1.0	1.5		
			50	1.5	2.3		
			60	2.2	3.3		
19	甲醛	25	15	0.26	0.39	周界外浓度最高点	0.20
			20	0.43	0.65		
			30	1.4	2.2		
			40	2.6	3.8		
			50	3.8	5.9		
			60	5.4	8.3		

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
20	乙醛	125	15	0.050	0.080	周界外浓度最高点	0.040
			20	0.090	0.13		
			30	0.29	0.44		
			40	0.50	0.77		
			50	0.77	1.2		
			60	1.1	1.6		
21	丙烯腈	22	15	0.77	1.2	周界外浓度最高点	0.60
			20	1.3	2.0		
			30	4.4	6.6		
			40	7.5	11		
			50	12	18		
			60	16	25		
22	丙烯醛	16	15	0.52	0.78	周界外浓度最高点	0.40
			20	0.87	1.3		
			30	2.9	4.4		
			40	5.0	7.6		
			50	7.7	12		
			60	11	17		
23	氰化氢①	1.9	25	0.15	0.24	周界外浓度最高点	0.024
			30	0.26	0.39		
			40	0.88	1.3		
			50	1.5	2.3		
			60	2.3	3.5		
			70	3.3	5.0		
			80	4.6	7.0		
24	甲醇	190	15	5.1	7.8	周界外浓度最高点	12
			20	8.6	13		
			30	29	44		
			40	50	70		
			50	77	120		
			60	100	170		
25	苯胺类	20	15	0.52	0.78	周界外浓度最高点	0.40
			20	0.87	1.3		
			30	2.9	4.4		
			40	5.0	7.6		
			50	7.7	12		
			60	11	17		

① 排放氰化氢的排气筒不得低于25 m。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
26	氯苯类	60	15 20 30 40 50 60 70 80 90 100	0.52 0.87 2.5 4.3 6.6 9.3 13 18 23 29	0.78 1.3 3.8 6.5 9.9 14 20 27 35 44	周界外浓度最高点	0.40
27	硝基苯类	16	15 20 30 40 50 60	0.050 0.090 0.29 0.50 0.77 1.1	0.080 0.13 0.44 0.77 1.2 1.7	周界外浓度最高点	0.040
28	氯乙烯	36	15 20 30 40 50 60	0.77 1.3 4.4 7.5 12 16	1.2 2.0 6.6 11 18 25	周界外浓度最高点	0.60
29	苯并[*a*]芘	0.30×10^{-3}（沥青及碳素制品生产和加工）	15 20 30 40 50 60	0.050×10^{-3} 0.085×10^{-3} 0.29×10^{-3} 0.50×10^{-3} 0.77×10^{-3} 1.1×10^{-3}	0.080×10^{-3} 0.13×10^{-3} 0.43×10^{-3} 0.76×10^{-3} 1.2×10^{-3} 1.7×10^{-3}	周界外浓度最高点	0.008 μg/m^3
30	光气①	3.0	25 30 40 50	0.10 0.17 0.59 1.0	0.15 0.26 0.88 1.5	周界外浓度最高点	0.080

① 排放光气的排气筒不得低于25 m。

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度/(mg·m^{-3})	最高允许排放速率/(kg·h^{-1})			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg·m^{-3})
31	沥青烟	140（吹制沥青）	15	0.18	0.27	生产设备不得有明显的无组织排放存在	
			20	0.30	0.45		
		40（熔炼、浸涂）	30	1.3	2.0		
			40	2.3	3.5		
			50	3.6	5.4		
		75（建筑搅拌）	60	5.6	7.5		
			70	7.4	11		
			80	10	15		
32	石棉尘	1 根(纤维)/cm^3 或 10 mg/m^3	15	0.55	0.83	生产设备不得有明显的无组织排放存在	
			20	0.93	1.4		
			30	3.6	5.4		
			40	6.2	9.3		
			50	9.4	14		
33	非甲烷总烃	120（使用溶剂汽油或其他混合烃类物质）	15	10	16	周界外浓度最高点	4.0
			20	17	27		
			30	53	83		
			40	100	150		

附录五　锅炉大气污染物排放标准(摘自 GB 13271—2001)

表 1　锅炉烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度限值

锅炉类别		适用区域	烟尘排放浓度/(mg·m^{-3})		烟气黑度(林格曼黑度)/级
			Ⅰ时段	Ⅱ时段	
燃煤锅炉	自然通风锅炉[<0.7MW(1t/h)]	一类区	100	80	1
		二、三类区	150	120	
	其他锅炉	一类区	100	80	1
		二类区	250	200	
		三类区	350	250	
燃油锅炉	轻柴油、煤油	一类区	80	80	1
		二、三类区	100	100	
	其他燃料油	一类区	100	80*	1
		二、三类区	200	150	
燃气锅炉		全部区域	50	50	1

* 一类区禁止新建以重油、渣油为燃料的锅炉。

表 2　锅炉二氧化硫和氮氧化物最高允许排放浓度

锅炉类别		适用区域	SO_2 排放浓度/(mg·m^{-3})		NO_x 排放浓度/(mg·m^{-3})	
			Ⅰ时段	Ⅱ时段	Ⅰ时段	Ⅱ时段
燃煤锅炉		全部区域	1 200	900	/	/
燃油锅炉	轻柴油、煤油	全部区域	700	500	/	400
	其他燃料油	全部区域	1 200	900*	/	400*
燃气锅炉		全部区域	100	100	/	400

* 一类区禁止新建以重油、渣油为燃料的锅炉。

表 3　燃煤锅炉烟尘初始排放浓度和烟气黑度限值

锅炉类别		燃煤收到基灰分/%	烟尘初始排放浓度/(mg·m^{-3})		烟气黑度(林格曼黑度)/级
			Ⅰ时段	Ⅱ时段	
层燃锅炉	自然通风锅炉[<0.7MW(1t/h)]	/	150	120	1
	其他锅炉[≤2.8MW(4t/h)]	Aar≤25%	1 800	1 600	1
		Aar>25%	2 000	1 800	
	其他锅炉[>2.8MW(4t/h)]	Aar≤25%	2 000	1 800	1
		Aar>25%	2 200	2 000	
沸腾锅炉	循环流化床锅炉		15 000	15 000	1
	其他沸腾锅炉		20 000	18 000	
抛煤机锅炉			5 000	5 000	1

表 4　燃煤、燃油(燃轻柴油、煤油除外)锅炉房烟囱最低允许高度

锅炉房装机总容量	MW	<0.7	0.7~<1.4	1.4~<2.8	2.8~<7	7~<14	14~<28
	t/h	<1	1~<2	2~<4	4~<10	10~<20	20~≤40
烟囱最低允许高度	m	20	25	30	35	40	45

附录六　几种气体或蒸气的爆炸特性

气体		最低着火温度/℃		爆炸极限(体积分数)/%			
				与氧混合		与空气混合	
名称	分子式	与空气混合	与氧混合	下限	上限	下限	上限
一氧化碳	CO	610	590	13	96	12.5	75
氢气	H_2	530	450	4.5	95	4.15	75
甲烷	CH_4	645	645	5	60	4.9	15.4
乙烷	C_2H_6	530	500	3.9	50.5	2.5	15.0
丙烷	C_3H_8	510	490			2.2	7.3
乙炔	C_2H_2	335	295	2.8	93	1.5	80.5
乙烯	C_2H_4	540	485	3.0	80	3.2	34.0
丙烯	C_3H_6	420	455			2.2	9.7
硫化氢	H_2S	290	220			4.3	46.0
氰	HCN					6.6	42.6

附录七　几种粉尘的爆炸特性

粉尘种类	浮游粉尘的发火点/℃	最小点火能/mJ	爆炸下限/(g·m^{-3})	最大爆炸压力/(101 325 Pa)	压力上升速度/(101 325 Pa·s^{-1})		临界氧气含量/%	允许最大氧气含量/%
					平均	最大		
镁	520	20	20	4.8	298	322	a	—
铝	645	20	35	6.0	146	386	a	—
硅	775	900	160	4.2	31	81	15	—
铁	316	<100	120	2.4	15	29	10	—
聚乙烯	450	80	25	5.6	28	84	15	8
乙烯	550	160	40	3.3	15	33	—	11
尿素	450	80	75	4.3	48	122	17	9
棉绒	470	25	50	4.5	59	202	—	—
玉米粉	470	40	45	4.8	72	146	—	—
大豆	560	100	40	4.5	54	166	17	—
小麦	470	160	60	4.0	—	—	—	—
砂糖	410	—	19	3.8	—	—	—	—
硬质橡胶	350	50	25	3.9	58	227	15	
肥皂	430	60	45	4.1	45	88	—	—
硫黄	190	15	35	2.8	47	133	11	—
沥青煤	610	40	35	3.1	24	54	16	
焦油沥青	—	80	80	3.3	24	44	15	—

a 表示在纯二氧化碳中能发火。

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：（010）58581897/58581896/58581879

传　　真：（010）82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号
高等教育出版社打击盗版办公室

邮　　编：100120

购书请拨打电话：（010）58581118

ISBN 978-7-04-028406-5



定价 58.90元