



废气

控制与净化技术

李立清 宋剑飞 编著

FEI QI

KONG ZHI YU JING HUA JI SHU



化学工业出版社

废气 控制与净化技术

李立清 宋剑飞 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书共分为 11 章, 内容主要包括空气污染及其影响、废气净化的基本方法、含硫化合物净化技术、含氮化合物气体的净化、含卤化物气体的净化、含碳气体的净化、含氰气体的净化、有机气体净化、汞蒸气净化、恶臭净化、沥青烟净化。

本书可供所有领域内从事大气污染控制的工程技术人员、管理人员阅读, 还可供高等学校环境工程、环境科学等专业的师生参考。



图书在版编目(CIP)数据

废气控制与净化技术/李立清, 宋剑飞编著. —北京:
化学工业出版社, 2014.5
ISBN 978-7-122-20014-3

I. ①废… II. ①李…②宋… III. ①废气治理-研究
IV. ①TX701

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 045330 号

责任编辑: 满悦芝
责任校对: 吴 静

文字编辑: 荣世芳
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 376 千字 2014 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

人类自从 50 万年前学会取火以来，总是不断地利用自己的聪明与才智，改善自身的生活质量，提高生产力水平。人类使用的劳动工具从棍棒，到青铜器，再到机械，标志着人类认识自然、改造自然的能力不断提高。起初人类并没有察觉到在他们的活动过程或自然过程中会有某些废气直接或间接进入大气中。直到人们意识到人口数量增多，城镇和乡村工厂、作坊剧增时，才发现它们产生的废气危害了自身的舒适、健康和福利，反而导致生活质量降低。17~18 世纪，人们首次认识到废气对人类身体健康的影响，同时也认识到了地球与空气、水之间的依存关系起了冲突。1810 年法国在人类历史上第一次颁布了一项净化室内空气的法令。在此以后，首先在欧洲各国，随后在其他国家开始了工业化运动。工业化给人类带来许多物质利益与社会利益，也带来了很多物质问题与社会问题，其中之一就是环境污染，为此相关的工业化国家陆续出台了一些法令，对废气和废气净化要求作出相应规定。从此，人类就开始了环境污染和污染控制的系统研究。

现代城市的不断崛起和发展，将一个严峻的问题摆在公众面前：由于人类越来越多地使用能源和利用各种资源，同时城市人口不断增加，从而使维持人们生活的技术变得日益复杂，日常生活对技术的依赖程度越来越高。这些技术活动将会产生愈来愈严重的空气污染。而能源危机、石油等燃料的迅速枯竭又迫使人们不得不使用更多的煤来做燃料，这又进一步加剧了日益严重的空气污染。以致未来某些大城市将会面临这样一种局面，即限制其进一步发展的资源不是空间、原料和水，而是空气。

空气是重要的自然资源之一。人类的生存须臾离不开空气。人们可以断食数周、断水数天而不致丧命，但要停止呼吸几分钟即会死亡。空气对动植物的生存和生长与对人类同样重要。自然界的进化和人类社会的发展都离不开空气。然而，随着现代化生产发展速度的加快，煤和石油等自然资源的大量使用对环境空气造成不同程度的污染，使空气质量受到损害。事实表明，在空气污染严重的地方，人体健康、动植物的生长发育和生态都受到影响。空气污染的防治已经普遍受到各国的重视。

空气污染物的形成与工业发展和其生产使用的燃料有密切关系。煤固然能给生产发展带来巨大的动力，但燃煤排放出的废气中有相当多的有毒物质。同样被称为工业血液的石油的燃烧也排放出不少有害物质进入大气。所有这些有害物质分散在大气中，当它们在空气中的浓度达到一定程度时，会对人、动植物和社会财产产生明显的“损害效应”，在严重的情况下，将危及人的生命。如果考虑污染的社会代价，即对公众健康的危害、对工厂工人健康的危害、对社会财富的危害、对美学准则的危害，那么需要几乎时时高度控制污染。由于公众已经以种种方式付出了污染代价或控制污染的代价，我们应该深刻反思自己的社会经济行为，塑造正确的发展观、价值观、环境观和资源观。

污染大多是由工业生产而产生的，所以必须采用控制的方法。最好的控制方法首先是用不产生污染的工艺代替现有的工艺，但这往往是行不通的，因此，必须建立某种控制制度。一般控制污染的方法使生产费用增加，而增加的费用大多又得由消费者负担。也有少数有利的情况，就是在控制污染过程中回收有价值的物料，从而可盈利。虽然生产过程中几乎都能回收物料，物料回收效率也最经济，但仍不足以有效地控制污染。

把排入大气气流中的污染物完全清除掉是可能的，但这种完全控制污染的费用过分昂贵，在大多数情况下无法考虑，事实上也不需要。但总有些地方必须完全彻底控制污染。核电站就是如此，这里的放射性物质不能进入周围生态环境。生物武器研究试验室是另外一个例子，即使逸出极微量有害物质，也会造成极大的灾难。然而，在大多数情况下，可以允许一定量不洁物质排入大气，这并不会造成严重危害。自然净化过程会使大气保持适当的洁净。要达到接近完全洁净，则净化气流的费用大为增加，因此必须谋求合理的平衡。

目前，不论是发达国家还是发展中国家，都在探索新的发展模式和合理的发展战略，试图寻找一条经济与环境兼顾的可持续发展道路，不再盲目牺牲环境换取经济利益。如何结合中国的国情以及特有的废气污染现状开展控制与净化研究成为摆在专家学者们面前的重要课题。基于此，笔者在 2005 年就酝酿编写此书。

按照笔者原来的计划，这本书准备最早在 2008 年完成。但诚如大家所知空气污染控制与净化技术是一个复杂的系统工程，如要控制与净化的各种污染物种类繁多、基于控制与净化技术的理论深厚、可采取控制与净化的方法与手段多样。所以初稿出来后，笔者的研究始终未停辍。汗牛充栋的空气污染控制的相关著作和所要思考的大量问题，似乎难有尽头，总不敢脱稿。随着时间的推移以及出版社的要求，笔者带着诚惶诚恐的心情脱稿，期盼各位方家正之。

本书由李立清、宋剑飞主持完成。青年教师李海龙（第 9 章）、刘铮（第 10 章）、唐琳（第 11 章），研究生郭三霞、刘忠耀、刘重洋、王晓刚、何益波、高招、孙政、胡蔷、姚小龙、石瑞、顾庆伟、黄贵杰等参与了资料的查找与收集、初稿的写作。感谢本书的责任编辑耐心等待本书的成稿并提出了很多有益的修改意见，使本书增色不少。本书在撰写过程中，参考和汲取了近年来许多中外学者专家有关废气污染控制与净化研究的新成果，除在书中注明外，在此一并致以谢忱。

此外，笔者还要借此机会，特别向李立清的夫人杨健康副研究员表示感谢，没有她的帮助，本书要付梓出版恐怕还要待以时日。

感谢国家自然科学基金（20676154，20976200，21376274）、Apec 国际合作基金项目、湖南省节能减排重大专项（08SK1003，2009FJ1009）、长沙市科技重大专项（K1003010-61）对本书出版的资助。

编著者

于中南大学能源楼

2014 年 6 月

目 录

第 1 章 空气污染及其影响 / 1

1.1 空气污染和空气污染物	1
1.2 空气污染物来源	2
1.2.1 污染物的种类	2
1.2.2 含硫化合物	3
1.2.3 含氮化合物	3
1.2.4 碳的氧化物	4
1.2.5 含卤素化合物	4
1.2.6 碳氢化合物 (HC)	5
1.2.7 污染物的来源	5
1.3 空气污染物的危害	10
1.3.1 颗粒物的危害	10
1.3.2 二氧化硫 (SO_2) 的危害	10
1.3.3 氮氧化物 (NO_x) 的危害	11
1.3.4 一氧化碳 (CO) 的危害	11
1.3.5 铅 (Pb) 的危害	11
1.3.6 含氟化合物的危害	12
1.4 空气环境质量控制标准	12
1.4.1 空气环境质量的产生	12
1.4.2 我国空气环境质量的产生与发展	12

第 2 章 废气净化的基本方法 / 14

2.1 吸收净化法	14
2.1.1 气液系统的相平衡	15
2.1.2 双膜理论	15
2.1.3 吸收速率	16
2.1.4 化学吸收的基本原理与计算	18
2.1.5 吸收设备	19
2.2 吸附净化法	20

2.2.1	常用工业吸附剂	22
2.2.2	吸附平衡理论	25
2.2.3	传质速率和传质系数	29
2.2.4	吸附操作方式	37
2.2.5	吸附过程模拟	40
2.3	冷凝净化法	55
2.3.1	冷凝净化原理	56
2.3.2	冷凝设备和类型	56
2.3.3	冷凝计算	57
2.4	催化净化法	58
2.4.1	催化作用和催化剂	58
2.4.2	气固催化反应过程	60
2.4.3	气固催化反应装置类型与选择	60
2.4.4	催化净化法的一般工艺	61
2.5	生物净化法	61
2.5.1	净化原理和特点	62
2.5.2	处理工艺与设备	62
2.6	膜分离净化	64
2.6.1	膜分离净化概述	64
2.6.2	气体膜分离过程基本原理	64
2.6.3	气体分离膜特性	65
2.6.4	膜材料及分类	65
2.6.5	气体膜分离设备和气体膜分离应用	66
2.7	燃烧净化法	66
2.7.1	燃烧净化原理	67
2.7.2	燃烧净化方法和装置	67
2.7.3	热能回收与安全	69

第3章 含硫化合物净化技术 / 71

3.1	二氧化硫净化方法	71
3.1.1	湿法脱硫	72
3.1.2	干法脱硫	102
3.1.3	半干法脱硫	113
3.2	硫化氢废气净化方法	118
3.2.1	H ₂ S 的性质、来源和危害	118
3.2.2	H ₂ S 的治理技术概述	119
3.2.3	H ₂ S 净化工艺工程实例	132
3.3	二硫化碳气体净化方法	135
3.4	含硫卤化物气体净化方法	135
3.4.1	含硫卤化物的介绍	135
3.4.2	处理方法	136

3.4.3	总结	138
3.5	硫酸雾净化方法	138
3.5.1	硫酸雾的来源及危害	138
3.5.2	硫酸雾的处理方法	138
3.5.3	硫酸雾净化技术工程实例	142

第4章 含氮化合物气体的净化 / 144

4.1	氮氧化物概述	144
4.2	氮氧化物净化技术	145
4.2.1	干法脱硝	145
4.2.2	湿法脱硝	148

第5章 含卤化物气体的净化 / 152

5.1	氯气净化技术	152
5.1.1	吸收法	152
5.1.2	化学转化法	153
5.1.3	压缩冷冻法	153
5.2	卤化氢气体净化技术	154
5.2.1	工艺流程	154
5.2.2	工艺操作参数	154
5.2.3	净化效果	154
5.3	含卤化合物气体净化技术	155
5.3.1	活性炭纤维吸附法	155
5.3.2	等离子体焚烧法	155

第6章 含碳气体的净化 / 157

6.1	一氧化碳气体净化	157
6.1.1	一氧化碳(CO)的性质	157
6.1.2	一氧化碳的来源及危害	158
6.1.3	一氧化碳的净化	158
6.1.4	含CO废气净化回收工艺流程实例	164
6.2	二氧化碳气体净化	165
6.2.1	二氧化碳的性质	165
6.2.2	二氧化碳的来源及危害	166
6.2.3	二氧化碳的净化	166
6.2.4	含CO ₂ 废气净化处理工程实例	178
6.3	光气的净化	179
6.3.1	光气的性质	179
6.3.2	光气的来源及危害	180

6.3.3	光气净化的方法	180
6.3.4	光气净化几种方法的经济技术比较	182
6.3.5	光气尾气净化处理工程实例	182

第7章 含氰气体的净化 / 186

7.1	氰化氢气体的性质	186
7.2	氰化氢的来源及危害	186
7.3	氰化氢的净化	187
7.3.1	吸收法	187
7.3.2	吸附法	189
7.3.3	燃烧法	189
7.4	几种方法的经济技术分析	191
7.5	含氰废气净化处理工程实例	191
7.5.1	废气来源及其成分	191
7.5.2	废气处理工艺	191
7.5.3	净化结果	192
7.5.4	工艺分析	192

第8章 有机气体净化 / 193

8.1	有机溶剂气体处理与回收技术	193
8.1.1	冷凝方法	194
8.1.2	吸附方法	195
8.1.3	燃烧方法	201
8.1.4	溶剂吸收方法	204
8.1.5	生物方法	205
8.1.6	VOCs 常用处理工艺性能比较	208
8.2	二噁英等燃烧气体净化	209
8.2.1	二噁英类的来源	209
8.2.2	二噁英的性质	209
8.2.3	二噁英的净化	210
8.3	醛类、芳香族、胺类气体净化	214
8.3.1	来源	214
8.3.2	性质	214
8.3.3	常规有机气体净化技术	215
8.3.4	甲醛污染净化技术	222
8.3.5	小结	225

第9章 汞蒸气净化 / 226

9.1	汞蒸气的主要来源	226
-----	----------------	-----

9.2 燃煤过程中汞蒸气的形态分布及排放状况 226

9.2.1 燃煤过程中汞蒸气的形态分布 226

9.2.2 燃煤过程中汞蒸气的排放状况 227

9.3 燃烧过程中汞的净化技术 227

9.3.1 燃烧前脱汞 227

9.3.2 燃烧中脱汞 228

9.3.3 燃烧后脱汞 228

9.4 烟气中汞蒸气的脱除方法 228

9.5 脱汞设备及优化措施 233

9.6 脱汞技术发展前景 235

第 10 章 恶臭净化 / 236

10.1 恶臭的来源 236

10.2 恶臭的性质、特点和危害 237

10.2.1 恶臭的性质 237

10.2.2 恶臭的特点 238

10.2.3 恶臭的危害 238

10.3 恶臭的控制技术 238

10.3.1 掩蔽法 238

10.3.2 稀释扩散法 239

10.3.3 空气氧化法 239

10.3.4 生物方法 241

10.3.5 光催化方法 244

第 11 章 沥青烟净化 / 246

11.1 沥青烟污染现状 246

11.1.1 沥青烟的产生源 246

11.1.2 沥青烟的组成与性质 247

11.2 沥青烟处理方法及典型处理工艺 247

11.2.1 燃烧法 248

11.2.2 电捕法 249

11.2.3 吸附法 250

11.2.4 吸收法 252

附录 /253

参考文献 /270

第1章

空气污染及其影响

1.1 空气污染和空气污染物

研究空气污染，首先必须了解没有被污染的空气，即通常的清洁空气，也即新鲜空气是怎样的。据不完全统计，干燥清洁的空气、水蒸气和悬浮微粒通常被认为是大气的三个组成部分。地面上干燥清洁空气的组成基本上是不变的，见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 对流层（地面到 15km 高度区域）纯净干空气平均成分

成分		浓度	
N ₂	氮气	78.08%(体积)	0.98kg/m ³
O ₂	氧气	20.95%(体积)	0.30kg/m ³
Ar	氩	0.93%(体积)	3.47g/m ³
CO ₂	二氧化碳	0.034%(体积)	0.67g/m ³
Ne	氖	18μL/L	16.2ng/m ³
He	氦	5μL/L	0.9ng/m ³
CH ₄	甲烷	1.6μL/L	1.15ng/m ³
Kr	氪	1.1μL/L	4.1ng/m ³
H ₂	氢气	0.5μL/L	0.045ng/m ³
N ₂ O	一氧化二氮	0.3μL/L	0.59ng/m ³
CO	一氧化碳	0.2μL/L	0.25ng/m ³
Xe	氙	0.09μL/L	0.53ng/m ³

表 1-2 空气中痕量气体的含量

成分		浓度	
O ₃	臭氧	30~50μL/m ³	0.98μg/m ³
CH	碳氢化合物	10~100μL/L	—
NO _x	氮氧化物	0.01~5μL/L	0.02~12.3μg/m ³
SO ₂	二氧化硫	0.1~2μL/L	0.29~5.8μg/m ³
H ₂ S	硫化氢	2~20μL/L	3.2~30.8μg/m ³
NH ₃	氨	<1μL/L	<0.77μg/m ³
CH ₂ O	甲醛	0~10μL/L	0~13.4μg/m ³
CS ₂	二硫化碳	30nL/m ³	0.102μg/m ³
COS	硫化碳酰	500nL/m ³	1.36μg/m ³
CCl ₄	四氯化碳	100~200nL/m ³	0.69~1.37μg/m ³
CF ₂ Cl ₂	二氟二氯甲烷	230~300nL/m ³	1.24~1.62μg/m ³
CFCl ₃	一氟三氯甲烷	160nL/m ³	0.98μg/m ³
C ₂ H ₆ S	二甲基硫醚	20~150nL/m ³	0.06~0.42μg/m ³
SF ₆	六氟化硫	0.5nL/m ³	3.26μg/m ³
OH ⁻	氢氧根负离子	0.04nL/m ³	—
OH ₂ ⁻	负离子	4nL/m ³	—
气溶胶(硫酸盐、硝酸盐、氯化物等)		20~50μg/m ³	—

从表 1-1 看到，空气主要由 N₂、O₂、CO₂ 和 Ar 等气体组成，其余只占大约 0.004%。水蒸气由于受到地理位置、风向、空气以及温度等因素的影响，其在大气中的含量会发生改变。在干旱地区有时能低到 0.02%，在潮湿地带却可高达 6%。大气中因自然因素（如火山爆发）所造成的悬浮微粒的含量及相关化学成分都是在改变的。

从表 1-2 中可以看到，目前认为引起空气污染的物质在大气中含量很少，如 CO、NH₃、SO₂、NO_x、H₂S、Cl₂、CH、CH₂O、O₃ 等均在百万分之一以下。其中 O₃ 起源于高空大气层（臭氧层）；CO、NH₃、H₂S 和 CH₂O 等是地面有机物分解和腐解的产物；NO_x 是雷雨时产生；SO₂、硫酸盐、硝酸盐、氯化物等主要是火山和温泉的排出物。由于它们含量很少，对人体和环境没有什么明显影响。

当然，还有其他一些物质，如 SO₃、酸雾、粉尘、放射性物质、汞蒸气等，它们只有在空气中达到或超过一定浓度时才会对生物产生危害，称之为空气污染。

进入大气中污染物是从哪里来的？它包括些什么物质？在大气中是怎么变化和运动的？对人群健康有什么危害？对大气污染如何防治等？这些问题都是大家很关心的。

1.2 空气污染物来源

1.2.1 污染物的种类

空气污染按其形成原因可分为自然污染和人为污染两大类。两者相比，人们对人为污染更为关注。空气污染物可分为一次污染物和二次污染物。直接从排放源进入大气中的各种气

体、蒸气及尘粒叫做一次污染物。二次污染物是一次污染物在大气中相互作用或与空气中的原有成分发生反应生成的一系列新的大气污染物，如二氧化硫、硫化氢被氧化而生成的三氧化硫、硫酸、硫酸盐，一氧化氮被氧化而生成的二氧化氮、硝酸、硝酸盐，氮氧化物、碳氢化合物和烟尘在阳光作用下生成的光化学烟雾等都是二次污染物。常见的空气污染物主要有硫化物、氮化物、卤化物、碳氧化物、碳氢化合物、氧化剂等。

空气污染物的详细分类见表 1-3。

表 1-3 空气污染物的分类

分 类	主 要 污 染 物
烟尘	飘尘(<10μm)、降尘(>10μm)
硫化物	二氧化硫、三氧化硫、二硫化碳、硫氧化碳、硫酸雾、硫化氢、硫酸盐、含硫卤化物
氮化物	一氧化氮、二氧化氮、氨、硝酸盐
卤化物	卤素气体、氯化氢、氟化氢
碳氧化物	一氧化碳、二氧化碳
碳氢化合物	醛、酮、醚、苯、多环芳烃、含氰气体、氢氰酸、卤化氢、氯碳酸、二噁英、胺类
光化学烟雾	NO _x 与 CH 因光反应生成的蓝色烟雾
氧化剂	臭氧、过氧乙酰硝酸酯
汞蒸气	汞
沥青烟	炭黑、碳氢化合物
气溶胶状态污染物	固体粒子、液体粒子在空气中的悬浮体
放射性物质	铯 89、铯 90、铯 137、碘 131、碳 14、钷 239、钡 140、铈 140 和钷 239 等

从上表可见，污染物种类非常多，但实际工作中经常遇到的主要有以下五大类：含硫化化合物、含氮化合物、碳的氧化物、碳氢氧化物以及卤素化合物。

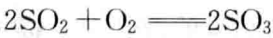
1.2.2 含硫化化合物

大气污染物中的含硫化合物包括硫化氢（H₂S）、二氧化硫（SO₂）、三氧化硫（SO₃）、硫酸（H₂SO₄）、亚硫酸盐（SO₃²⁻）、硫酸盐（SO₄²⁻）和有机硫气溶胶，其中最主要的污染物为 SO₂、H₂S、H₂SO₄ 和硫酸盐，SO₂ 和 SO₃ 总称为硫的氧化物，以 SO_x 表示。

SO₂ 的主要天然源是微生物活动产生的 H₂S，进入大气的 H₂S 都会迅速转变为 SO₂。

含硫化合物的其他天然源有火山爆发，排出物主要是 SO₂ 和 H₂S，也有少量的 SO₃ 和 SO₄²⁻；海水的浪花把海水中的 SO₄²⁻ 带入大气，估计约有 90% 又返回海洋，10% 落在陆地；沼泽地、土壤和沉积物中的微生物作用产生的 H₂S。

SO₂ 的人为源主要是含硫的煤、石油等燃料燃烧及金属矿冶炼。煤、石油燃烧时硫的反应为氧化反应：



燃烧产物主要是 SO₂，约占 98%，SO₃ 只占 2% 左右。

1.2.3 含氮化合物

大气中以气态存在的含氮化合物主要有氨（NH₃）及氮的氧化物，包括氧化亚氮（N₂O）、一氧化氮（NO）、二氧化氮（NO₂）、四氧化二氮（N₂O₄）、三氧化二氮（N₂O₃）

及五氧化二氮 (N_2O_5) 等。其中对环境有影响的污染物主要是 NO 和 NO_2 ，通常统称为氮氧化物 (NO_x)，其他还有亚硝酸盐、硝酸盐及铵盐。

NO 和 NO_2 是对流层中危害最大的两种氮的氧化物。 NO 的天然来源有闪电、森林或草原火灾、大气中氮的氧化及土壤中微生物的硝化作用等。 NO 的人为源主要为化石燃料的燃烧 (如汽车、飞机及内燃机的燃烧过程)，也来自硝酸及使用硝酸等的生产过程，氮肥厂、炸药厂、有色及黑色金属冶炼厂的某些生产过程等。

氨不是重要的污染气体，主要来自天然源，它是有机废物中的氨基酸被细菌分解的产物。氨的人为源主要是在煤的燃烧和化工生产过程中产生的，在大气中的停留时间估计为 1~2 周。在许多气体污染物的反应和转化中，氨起着重要的作用，它可以和硫酸、硝酸及盐酸作用生成铵盐，在大气气溶胶中占有一定比例。

1.2.4 碳的氧化物

一氧化碳 (CO) 是低层大气中最重要的污染物之一。 CO 的来源有天然源和人为源。理论上，来自天然源的 CO 排放量约为人为源的 25 倍。 CO 可能的天然源有火山爆发、天然气、森林火灾、森林中放出的萜烯的氧化物、海洋生物的作用、叶绿素的分解、上层大气中甲烷 (CH_4) 的光化学氧化和 CO_2 的光解等。 CO 的主要人为源是化石燃料的燃烧，以及炼铁厂、石灰窑、砖瓦厂、化肥厂的生产过程。在城市地区人为排放的 CO 大大超过天然源，而汽车尾气则是其主要来源。大气中 CO 的浓度直接和汽车的密度有关，在大城市工作日的早晨和傍晚交通最繁忙， CO 的峰值也在此时出现。汽车排放 CO 的数量还取决于车速，车速越高， CO 排放量越低。因此，在车辆繁忙的十字路口， CO 浓度常常更高。 CO 在大气中的滞留时间平均为 2~3 年，它可以扩散到平流层。

二氧化碳 (CO_2) 是动植物生命循环的基本要素，通常它不被看作是大气的污染物。在自然界它主要来自海洋的释放、动物的呼吸、植物体的燃烧和生物体腐烂分解过程等。大气中的 CO_2 受两个因素制约：一是植物的光合作用，每年春夏两季光合作用强烈，大气中的 CO_2 浓度下降，秋冬两季作物收获，光合作用减弱，同时植物枯死腐败数量增加，大气中 CO_2 浓度增加，如此循环；二是 CO_2 溶于海水，以碳酸氢盐或碳酸盐的形式贮存于海洋中，实际上海洋对大气中的 CO_2 起调节作用，保持大气中 CO_2 的平衡。 CO_2 性质稳定，在大气中的滞留时间 5~10 年。就整个大气而言，长期以来 CO_2 浓度是保持平衡的，但是近几十年，由于人类使用矿物燃料的数量激增、自然森林遭到大量破坏，全球 CO_2 浓度平均每年增高 0.2%，已超出自然界能“消化”的限度。 CO_2 无毒，虽然 CO_2 增加对人没有明显的危害，因此一般不被看作大气污染物，但其对人类环境的影响，尤其对气候的影响是不容低估的，最主要的即“温室效应”。

大气中 CO_2 和水蒸气能允许太阳辐射 (近紫外和可见光区) 通过而被地球吸收，但是它们却能强烈吸收从地面向大气再辐射的红外线能量，使能量不能向太空逸散，而保持地球表面空气有较高的温度，造成“温室效应”。温室效应的结果，使南北两极的冰加快融化，海平面升高，风、云层、降雨、海洋潮流的混合形式都可能发生变化，这一切将带来严重环境问题。现已知除 CO_2 外， N_2O 、 CH_4 、氯氟烃等 15~30 种气体都具有温室效应的性质。

1.2.5 含卤素化合物

存在于大气中的含卤素化合物很多，在废气治理中接触较多的主要有氟化氢 (HF)、氯化氢 (HCl) 等。

1.2.6 碳氢化合物 (HC)

碳氢化合物统称烃类,是指由碳和氢两种原子组成的各种化合物。为便于讨论,把含有O、N等原子的烃类衍生物也包括在内。碳氢化合物主要来自天然源,其中量最大的为甲烷(CH_4),其次为植物排出的萜烯类化合物,这些物质排放量虽大,但分散在广阔的大自然中,对环境并未构成直接的危害。不过随着大气中 CH_4 浓度增加,会强化温室效应。碳氢化合物的人为源主要来自燃料的不完全燃烧和溶剂的蒸发等过程,其中汽车尾气是产生碳氢化合物的主要污染源,浓度为 $2.5\sim 1200\text{mL/m}^3$ 。

在汽车发动机中,未完全燃烧的汽油在高温高压下经化学反应会产生百余种碳氢化合物,典型的汽车尾气成分主要有烷烃(甲烷为主)、烯烃(乙烯为主)、芳香烃(甲苯为主)和醛类(甲醛为主)。

在大气污染中较重要的碳氢化合物有四类:烷烃、烯烃、芳香烃、含氧烃。

(1) 烷烃 又称饱和烃,通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。烃类中 CH_4 所占数量最大,但它化学活性小,故讨论烃类污染物时,提到的城市地区总碳氢化合物浓度,是指扣除 CH_4 的浓度或称非甲烷烃类的浓度。其他重要的烷烃有乙烷、丙烷和丁烷。

(2) 烯烃 是不饱和烃,通式为 C_nH_{2n} 。因为分子中含有双键,故烯烃活泼得多,容易发生加成反应,其中最重要的是乙烯、丙烯和丁烯。乙烯对植物有害,并能通过光化学反应生成乙醛,刺激眼睛。烯烃是形成光化学烟雾的主要成分之一。

(3) 芳香烃 分子中含有苯环一类的烃。最简单的芳烃是苯及其同系物甲苯、乙苯等。两个或两个以上苯环共有两个相邻的碳原子者,称为多核芳烃(简称PAH),如苯并芘。芳香烃的取代反应和其他反应介于烷烃和烯烃之间。在城市的大气中已鉴定出对动物有致癌性的多环芳烃,如苯并芘、苯并荧蒽和苯并荧蒽等。

(4) 含氧烃 含氧烃主要包括醛(RCHO)、酮(RCOR')两类,汽车尾气中的含氧烃约占尾气中碳氢化合物(HC)的1.5%。大气中含氧烃的最重要来源可能是大气中烃的氧化分解。环境中的醛主要是甲醛,如化学家具的挥发物含有大量的甲醛。

表面上在城市中烃类对人类健康未造成明显的直接危害,但是在污染的大气中它们是形成危害人类健康的光化学烟雾的主要成分。在有 NO 、 CO 和 H_2O 污染的大气中,受太阳辐射作用,可引起 NO 的氧化,并生成臭氧(O_3)。当体系中存在一些HC时,能加速氧化过程。HC(主要是烷烃、烯烃、芳香烃和醛等)和氧化剂(主要是 HO 、 O 和 O_3)反应,除生成一系列有机产物如烷烃、烯烃、醛、酮、醇、酸和水等外,还生成了重要的中间产物——各自的自由基,如烷基、酰基、烷氧基、过氧烷基(包括 HO_2)、过氧酰基和羧基等,这些自由基和大气中的 O_2 、 NO 和 NO_2 反应并相互作用,促使 NO 转化为 NO_2 ,进而形成二次污染物 O_3 、醛类和过氧乙酰硝酸酯等,这些是形成光化学烟雾的主要成分。

1.2.7 污染物的来源

大气中几种主要污染物的来源有三个方面:①燃料燃烧;②工业生产过程;③交通运输。前两类污染源统称固定源,交通工具(机动车、火车、飞机等)则称为流动源。

我国对烟尘、 SO_2 、 NO_x 和 CO 四种量大面广的污染物的统计表明,燃料燃烧产生的大气污染物所占比例最大为70%,工业生产、机动车所占的比例分别是20%、10%。在直接燃烧的燃料中,煤炭、液体燃料(包括汽油、柴油、燃料重油等)、气体燃料(天然气、煤气、液化石油气等)所占比例分别为70.6%、17.2%、12.2%。因此,煤炭直接燃烧是造

成我国大气污染的主要来源。我国的机动车辆发展迅速，汽车尾气已成为我国空气污染的重要来源。

所以，从我国的国情出发，未来 10~20 年烟气污染治理的重点是燃料燃烧（主要是燃煤）废气、生产工艺废气以及汽车尾气，随着人们生活质量的提高，室内空气污染也将日益受到重视，室内空气污染防治也将成为污染治理热点。本节主要论述的是这几类废气及其所含污染物。

1.2.7.1 燃料燃烧废气

(1) 燃煤电厂废气来源与分类 我国 50%左右燃料被电力行业所消耗。在全国发电量中，水电占 20%左右，火电占 80%左右，火电中 90%为燃煤发电机组。燃煤电厂废气的来源与分类见表 1-4。

表 1-4 燃煤电厂废气来源与分类

废气名称	废气来源	废气温度	废气中的主要污染物
烟气	锅炉燃烧	120~190℃	飞灰、SO _x 、NO _x 、CO、CO ₂ 、氟化物、氯化物等
含尘废气	气力输送系统中间灰库排放气	一般低于 80℃	飞灰
含尘废气	煤场、原煤破碎机、输送皮带	常温	飞灰

(2) 燃料燃烧废气及其所含主要污染物的发生机制 燃煤与燃油相比，所造成的环境污染负荷要大得多。单位重量燃料煤的发热量比重油低，灰分含量高出 100~300 倍，含硫量虽然可能是煤比重油低，但为获得同等发热量耗煤量大，产生的硫氧化物可能更多。煤的含氮率约比重油高 5 倍，因而 NO_x 的生成量也高于重油。所以，煤燃烧是烟尘、硫氧化物、氮氧化物（NO_x）、一氧化碳（CO）等污染物的主要来源，这些污染物的发生机制描述如下。

① 烟尘是指伴随燃料燃烧所产生的尘。烟尘中含有大量粒状浮游物，如烟黑、飞灰等。目前人们仍不太清楚烟黑等浮游物的污染发生机制，但基本可以认为是燃料中的可燃性碳氢化合物在高温下经氧化、分解、脱氢、环化和缩合等一系列复杂反应而形成的。

② 硫氧化物发生机制。通常 1t 燃料中约含有 5~50kg 硫（0.5%~5%），其组成成分如图 1-1 所示。

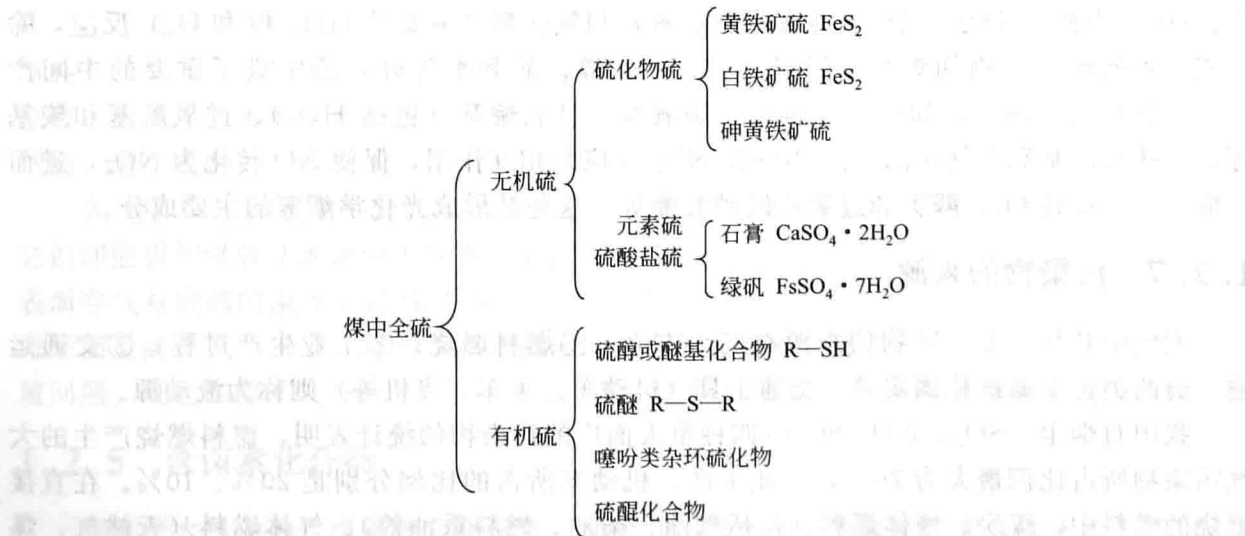


图 1-1 燃料中硫的组成成分

可燃性硫包括元素硫、硫化物硫和有机硫，占到 80%~90%，硫酸盐硫不参与燃烧反应，残存于灰烬中，是非可燃性硫。 SO_2 是可燃性硫燃烧的主产物，其中只有 1%~5% 被氧化成 SO_3 。

可以肯定以下三点：a. 只有可燃性硫才参与燃烧过程，被氧化为 SO_2 （少量 SO_3 ）；b. 1t 煤中含硫 0.55%~5%，指单体加含硫化合物折纯计算量之和（即全部折算为 S）；c. 可燃性硫只占 80%~90%，因为可燃性硫中有 1%~5% 被氧化为 SO_3 ，所以燃煤中硫转化为 SO_2 的转化率实测统计为 80%~85%。单位重量燃料所排放二氧化硫量可用 16S 表示，其中 S 为燃料中的含硫率，单位为 %。也就是说含硫量为 1% 的煤，其 SO_2 的产生量是 16~17kg/t。

③ 氮氧化物 (NO_x) 的发生机制。大气中主要的氮氧化物污染物是 NO 和 NO_2 ，大部分来源于化石燃料的燃烧过程。燃烧生成的 NO_x 有两类：一类是在高温燃烧时助燃空气中的 N_2 和 O_2 生成 NO_x ，称为热力型 NO_x ；另一类是燃料中的含氮化合物经高温分解成 N_2 与 O_2 ，再反应生成 NO_x ，由此生成的 NO_x 称为燃料型 NO_x ，其反应机制还不甚清楚。燃料燃烧生成的 NO_x 主要是 NO。

燃料型 NO_x 与燃烧温度、燃烧气体中氧的浓度，气体混合程度以及气体在高温区停留的时间密切相关。为了减少燃料型 NO_x 的生成，应设法降低燃烧温度，减少过剩空气（降低 O_2 的浓度）和缩短气体在高温区停留的时间。

热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 生成量之和即化石燃料燃烧产生的 NO_x 总量。作为地区（或城市市区）的平均值燃煤产生的 NO_x 其排污系数一般为 8~9kg/t。

④ 一氧化碳的发生机制。主要的 CO 人为源是化石燃料的不完全燃烧。由于燃煤锅炉等固定燃烧装置的结构和燃烧技术不断改进，由固定燃烧装置排放的 CO 是较少的。汽车、拖拉机、飞机、船舶等移动污染源是 CO 的主要排放源，移动源的 CO 排放量约为 2.5 亿吨（全世界），占人为源 CO 排放总量 3.59 亿吨的 70%；其中汽车尾气排放的 CO 是主要的，估计为 1.99 亿吨，占人为源排放总量的 55%。

⑤ 燃料油燃烧排放的挥发性有机物 (VOC) 为数很少。排放 VOC 的速率取决于燃烧效率，在锅炉的烟气气流中存在的有机物，包括脂肪烃和芳香烃、酯、醚、醇、羧基化合物、羧酸，还包括所有具有两个或更多个苯环的有机物。

燃料油燃烧排放的痕量元素排放量和油中痕量元素的浓度、燃烧温度、燃料加入方法有关。温度决定了燃料中所含特种化合物的挥发程度。如果锅炉运行或维护不当，VOC 的浓度可增加几个数量级。

1.2.7.2 工业生产源

(1) 煤炭工业源 煤炭加工主要有洗煤、炼焦及煤的转化等，在这些加工中均不同程度地向大气排放各种有害物质，主要有颗粒物、二氧化硫、一氧化碳、氮氧化物及挥发性有机物及无机物。

(2) 石油和天然气工业源

① 石油炼制。石油原油是以烷烃、环烷烃、芳烃等有机化合物为主的成分复杂的混合物。除烃类外，还含有多种硫化物、氮化物等。石油炼制即从原油中分离出多种馏分的燃料油和润滑油的过程。处理 1m^3 原油废气中污染物的量见表 1-5。

② 天然气的处理过程。从高压油井来的天然气通常经过井边的油气分离器去除烃凝结物和水。如果天然气所含 H_2S 量大于 $0.057\text{kg}/\text{m}^3$ ，必须去除 H_2S （“脱臭”）方能使用， H_2S 常用胺溶液吸收以脱除。天然气处理工业中主要的排放源是空压机的发动机和来自脱酸气装置的废酸气。