



第3版

空气污染学

AIR POLLUTION

张新民 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

空气污染学

(第3版)

张新民 编著



版权合同:天津市版权局著作权合同登记图字第 02-2006-72 号

本书由新文京开发出版股份有限公司授权天津大学出版社独家出版

图书在版编目(CIP)数据

空气污染学/张新民编著. —天津:天津大学出版社,
2006.10

ISBN 7-5618-2239-1

I. 空... II. 张... III. 空气污染—研究
IV. X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 122148 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
网 址 www.tjup.com
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 9.75
字 数 261 千
版 次 2006 年 10 月第 1 版
印 次 2006 年 10 月第 1 次
印 数 1—3 000
定 价 15.00 元

序 言

近年来中国台湾环保教育品质不断地提升,然而空气污染学理论及防治技术的推广仍未广泛有效地落实,对大专院校学生及企业界空气污染防治专责人员而言,急需一本专业教材作为知识课程及技术训练之用,有鉴于此,笔者鼓起勇气,尝试在教学经验中去整理国内外相关资料,并配合本身实际经验而完成本书《空气污染学》的出版。

笔者本着学习的精神,希望能为环保教育贡献一份心力。本书内容以阐述空气污染物形成机制及排放到大气中的物理及化学反应之过程原理,并对空气污染物的控制技术学理论及应用加以阐释说明,希望能提供一精简有效的学习范本,以促使从业人员及学习者有效地吸收应用。

因本书涉及范围极为广泛,惟笔者才疏学浅及仓促付梓,疏漏谬误之处在所难免,尚祈先进贤达赐予指正是幸,并以此书献给我最敬爱的父母家人及求学时之师长,感激亲人及师长们的培育之恩。

张新民 谨识

目 录

第1章 空气污染物	(1)
1-1 空气污染系统	(1)
1-2 对流层空气的自然背景组成	(1)
1-3 空气污染物种类及定义	(2)
1-4 空气污染物浓度单位定义	(3)
1-5 空气污染物对光线的吸收与散射	(6)
1-6 大气特性	(7)
习题	(9)
第2章 大气光化学反应	(10)
2-1 光化学反应动力论	(10)
2-2 光化学反应速率影响因子	(11)
2-3 基本光化学循环反应	(12)
2-4 一氧化碳与氮氧化物的大气化学	(16)
习题	(19)
第3章 气象学与大气污染	(20)
3-1 绪论	(20)
3-2 太阳辐射	(20)
3-3 风的循环	(21)
3-4 风速剖面	(24)
3-5 温降倾率	(25)
3-6 饱和水蒸气气团温降倾率	(31)
3-7 位温的推导及应用	(32)
3-8 逆转层高度	(35)
3-9 大气稳定度分类	(37)
3-10 烟流形态分类	(39)
3-11 蔷薇风花图	(42)
3-12 空气污染的地形效应	(43)
习题	(45)
第4章 液相大气化学	(46)
4-1 吸收平衡与亨利定律	(46)
4-2 液相化学平衡	(47)
4-3 酸沉降	(52)
习题	(53)
第5章 大气污染物传输扩散模式	(54)

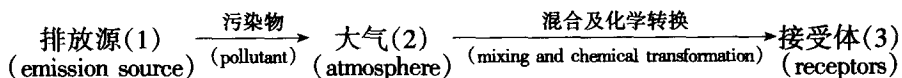
5-1 非反应性污染物的扩散行为	(54)
5-2 烟囱排放烟流在大气中的传输扩散	(58)
5-3 大气湍流传输扩散数学模式	(61)
5-4 高斯公式解的应用	(64)
5-5 烟囱有效高度计算法	(67)
5-6 高烟囱烟流触地问题	(68)
习题	(75)
第6章 粒状物质污染物	(76)
6-1 微粒物质来源及特性	(76)
6-2 粒状物直径定义	(77)
6-3 微粒物质粒径分布探讨	(79)
6-4 微粒沉降运动特性	(83)
习题	(88)
第7章 粒状物控制	(90)
7-1 重力沉降室	(90)
7-2 旋风分离器	(95)
7-3 袋滤式集尘器	(99)
7-4 静电集尘器	(105)
习题	(110)
第8章 气状物控制	(112)
8-1 焚化法处理挥发性有机物废气	(112)
8-2 吸附控制法	(121)
8-3 吸收控制法	(129)
习题	(147)
参考文献	(149)
附录	(150)

第 1 章 空气污染物

1-1 空气污染系统

空气污染(air pollution)可以简单地定义成某些物质(substances)以气态(gases)、液滴(liquid drops)或固体颗粒(solid particles)形态存在于大气中,且其浓度超过自然背景水平(normal ambient levels)并产生对人类、动植物及生态体系的可测知效应(measurable effect),则此等物质称为空气污染物(air pollutants)。

空气污染问题可以简单地以三种成分描述之:



1-2 对流层空气的自然背景组成

最接近地面的大气层,称之为对流层(troposphere),其高度离地面 10 ~ 12 km,其温度随高度的增加而下降,此温度下降率称之为温降倾率(ambient temperature lapse rate),值约为 $-0.66^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$,大气层各层温降与高度变化如图 1-1,而在对流层的干净自然背景组成如表 1-1 所示。

表 1-1 对流层空气的自然背景组成

化学成分	体积浓度(ppm)
氮(N_2)	$78.08\% \times 10^6$
氧(O_2)	$20.95\% \times 10^6$
氩(Ar)	$0.93\% \times 10^6$
二氧化碳(CO_2)	332
氖(Ne)	18
氦(He)	5.2
甲烷(CH_4)	1.65
氪(Kr)	1.1
氢(H_2)	0.58
氧化亚氮(N_2O)	0.33
一氧化碳(CO)	0.1
氙(Xe)	0.08
臭氧(O_3)	0.025
二氧化氮(NO_2)	0.001
一氧化氮(NO)	0.006
二氧化硫(SO_2)	0.002
硫化氢(H_2S)	0.002
氨(NH_3)	0.006

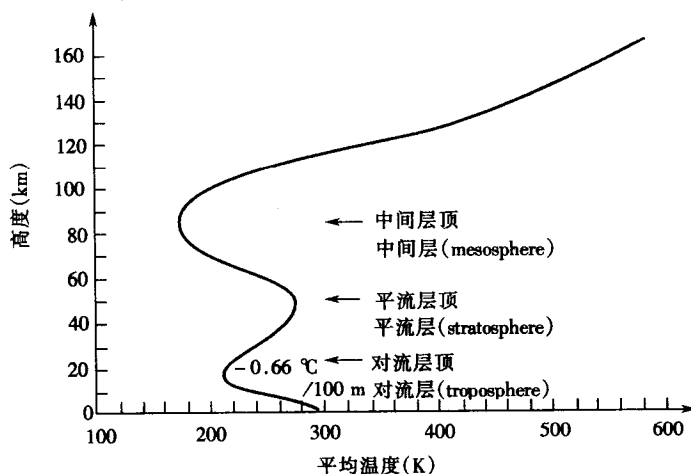


图 1-1 大气层温度—高度变化说明

1-3 空气污染物种类及定义

1. 空气污染物

是指空气中足以直接或间接妨害公众健康之物质或足以引起公众厌恶之恶臭物质。

2. 排放标准 (emission standards)

是指排放废气所容许混存各种空气污染物之最高浓度或总量。

3. 空气污染物种类

1) 原生性污染物 (primary pollutants)

气状物 (Gaseous):

- (1) 硫氧化物 (SO_x): SO_2 , SO_3
- (2) 一氧化碳 (CO)
- (3) 氮氧化物 (NO_x): NO , NO_2
- (4) 碳氢化合物 (H_xC_x)
- (5) 氯气 (Cl_2)
- (6) 氯化氢 (HCl)
- (7) 氟化物气体 (HF 及 SiF_4)
- (8) 氯化烃类 ($\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$)

粒状物 (particulates):

- (1) 悬浮微粒 (suspended solids): 粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 以下之粒子。
- (2) 金属熏烟 (fume): 含金属氧化物之固体微粒, 粒径约在 $0.001 \sim 1\ \mu\text{m}$ 。
- (3) 黑烟: 以碳粒为主要成分之暗灰至黑色之烟。
- (4) 酸雾 (acid fog): 含硫酸 (H_2SO_4)、硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl) 等微小液滴之烟雾。

(5) 雾(mist): 凝结之液体微粒, 粒径约在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

(6) 落尘(dust): 能随重力逐渐落下而引起公众厌恶之物质, 粒径大于 $10 \mu\text{m}$ 。

2) 二次污染物(secondary pollutants)

光化学烟雾(photochemical smogs): 经光学反应所产生的气体、液体、固体之污染物。

(1) 光化学雾: 经光化学反应所产生之微粒状物质而悬浮于空气中能造成视程障碍者。

(2) 光化学性高氧化物: 经光化学反应所产生之强氧化物(臭氧(O_3), 过氧乙酰硝酸酯(PAN))。

3) 恶臭物质(odors)

(1) 氨气(NH_3)

(2) 硫化氢(H_2S)

(3) 硫化甲基($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)

(4) 硫醇类(RSH)

(5) 甲基胺类($(\text{CH}_3)_x \text{NH}_{3-x}$, $x = 1, 2, 3$)

(6) 其他挥发性之有机溶剂

4) 有毒气体(toxic gases)

(1) 氟化物(F^-)

(2) 氯气(Cl_2)

(3) 氯化氢(HCl)

(4) 氨气(NH_3)

(5) 硫化氢(H_2S)

(6) 甲醛(HCHO)

(7) 氰化氢(HCN)

(8) 其他含 Pb、Hg、As 等气体物质

4. 空气品质监测站(air quality monitoring station)

监测项目:

(1) 悬浮微粒

(2) 落尘

(3) 硫氧化物(SO_x)

(4) 煤尘系数(COH)

(5) 一氧化碳(CO)

(6) 氮氧化物(NO_x)

(7) 光化学性高氧化物(O_3 、PAN)

(8) 恶臭物质

(9) 气象(meteorology)

1-4 空气污染物浓度单位定义

一般空气中物质含量以浓度表示时, 有两种单位, 一种是质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 一种是体积比

例浓度(ppm^①),此两种单位可利用理想气体定律(ideal gas law)互相转换。首先定义体积比例浓度(ppm):

$$\text{体积百万分率(parts-per-million by volume, ppm)} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \times 10^6 \quad (1-1)$$

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ 份体积之污染物}}{10^6 \text{ 份体积之纯空气加污染物}} \quad (1-2)$$

$$V_a = V_p + V_{ca} \quad (1-3)$$

式中, V_p 表示污染物体积, V_{ca} 表示纯空气体积, V_a 表示纯空气加污染物之总体积。

另外 ppm 亦有质量比例浓度:

$$\text{质量百万分率(ppm)} = \left(\frac{W_p}{W_a} \right) \times 10^6 \quad (1-4)$$

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ 份质量之污染物}}{10^6 \text{ 份质量之纯空气加污染物}} \quad (1-5)$$

$$W_a = W_p + W_{ca} \quad (1-6)$$

式中, W_p 表示污染物质量, W_{ca} 表示纯空气质量, W_a 表示纯空气加污染物之总质量。空气污染中常以体积比例浓度表示。

由理想气体定律可知:

$$pV = nRT \quad (1-7)$$

式中, p 为压力(atm), V 为气体体积(m^3), n 为摩尔数, R 为理想气体常数, T 为温度(K)。

$$R = 0.08208 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$$

$$pV_p = n_p RT \quad (1-8)$$

$$n_p = \frac{W_p}{M_p} \quad (1-9)$$

式中, V_p 为气体污染物之体积, W_p 为气体污染物之质量, M_p 为气体污染物之分子量。

$$pV_p = \frac{W_p}{M_p} RT \quad (1-10)$$

$$\frac{W_p}{V_p} = \frac{pM_p}{RT} \quad (1-11)$$

$$\frac{W_p}{V_p} = \rho_p \quad (1-12)$$

式中, ρ_p 为气体污染物之密度(density)。

$$\rho_p = \frac{pM_p}{RT}, \frac{pM_p}{\rho_p RT} = 1 \quad (1-13)$$

今推导质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)与体积比例浓度之转换关系如下:

$$\frac{W_p}{V_a} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \left(\frac{\rho_p V_p}{V_a} \right) \left(\frac{pM_p}{\rho_p RT} \right) \quad (1-14)$$

① ppm 在国标中现已不用,为保持本书的原貌,依然保留。1 ppm 相当于 10^{-6} 。

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{pM_p}{RT} \right) \quad (1-15)$$

将 $\frac{V_p}{V_a} \times \frac{1 \text{ ppm}}{10^{-6}}$ 可转换为 ppm 的单位 $\frac{V_p}{V_a}$ (ppm), 则

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \text{ ppm} \right) \left(\frac{pM_p}{RT} \right) \quad (1-16)$$

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \text{ ppm} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \left(\frac{pM_p}{RT} \right) \quad (1-17)$$

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \left(\frac{pM_p}{RT} \right) \quad (1-18)$$

今在 $p = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ 下:

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot M_p}{\left(0.08208 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298 \text{ K})} \right) \quad (1-19)$$

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \left(\frac{M_p}{24.5 \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{mol}}} \right) \quad (1-20)$$

$$1 \text{ kg} = 10^9 \mu\text{g}$$

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \left(\frac{M_p \left(\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{mol}} \right) \cdot 10^9 \mu\text{g}}{24.5 \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{mol}}} \right) \quad (1-21)$$

$$\frac{W_p}{V_a} = \left(\frac{V_p}{V_a} \right) \left(\frac{1}{10^6} \right) \frac{M_p}{24.5} \times 10^9 (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1-22)$$

$$\frac{W_p}{V_a} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \left(\frac{V_p}{V_a} \text{ ppm} \right) \left(\frac{M_p}{24.5} \right) (10^3) \quad (1-23)$$

另外有一种法规常用的质量浓度单位 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$), 此处的 N 表示在 $T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 0 + 273 = 273 \text{ K}$ 时的质量浓度, 此时将 $T = 273 \text{ K}$ 代入则转换公式成为

$$\frac{W_p}{V_a} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3} \right) = \frac{V_p}{V_a} (\text{ppm}) \frac{M_p}{22.4} (10^3) \quad (1-24)$$

【例 1-1】今某机车排放一氧化碳(CO)浓度为 2.5% 试求: (1) 体积比例浓度(ppm); (2) 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); (3) 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) 各为若干?

解 (1) $(2.5\%) \left(\frac{1 \text{ ppm}}{10^6} \right) = 25 \text{ 000 ppm}$

(2) $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{(\text{ppm})(M_p)}{24.5} (10^3)$

CO 分子量为 $12 + 16 = 28$

$$\left(\frac{25 \text{ 000} \times 28}{24.5} \right) (10^3) = 2.86 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

故 CO 质量浓度为 $2.86 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$$(3) \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3} = \frac{(\text{ppm})(M_p)}{22.4} (10^3)$$

$$\left(\frac{25\,000 \times 28}{22.4} \right) (10^3) = 3.13 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$$

故 CO 质量浓度为 $3.13 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

【例 1-2】今某空气品质监测站 (25°C , 1 atm), 测出小时二氧化氮 (NO_2) 的质量浓度为 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 试求: (1) 体积比例浓度 (ppm); (2) 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) 各为若干?

解 (1) $\text{ppm} = \frac{(\mu\text{g}/\text{m}^3) \cdot 24.5}{M_p \cdot 10^3}$

NO_2 分子量为 $14 + 16 \times 2 = 46$

$$\frac{400 \times 24.5}{46 \times 10^3} = 0.213 \text{ ppm}$$

故 NO_2 体积比例浓度为 0.213 ppm 。

$$(2) \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3} = \frac{(\text{ppm})(M_p)}{22.4} \times 10^3$$

$$\frac{0.213 \times 46}{22.4} \times 10^3 = 437 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$$

故 NO_2 质量浓度为 $437 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

1-5 空气污染物对光线的吸收与散射

弥得顿 (Middleton) 推导出光线强度与距离的关系式如下所示:

$$dI = -\sigma I dx \quad (1-25)$$

式中, I 为光线强度 (intensity), σ 为消光系数 (extinction coefficient), x 为光线透过距离, 式中负号 (-) 表示光强强度随距离的增加而减小, 并与其光线强度成一次方比例。

解此一阶常微分方程式时, 必须利用分离变量法及积分法并配合边界条件 (boundary conditions) 求解:

$$dI = -\sigma I dx$$

$$\text{边界条件为} \begin{cases} x=0, I=I_0 \\ x=d, I=I \end{cases}$$

$$\frac{dI}{I} = -\sigma dx \quad (1-26)$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^d -\sigma dx \quad (1-27)$$

$$\ln I \Big|_{I_0}^I = -\sigma x \Big|_0^d \quad (1-28)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma (d-0) \quad (1-29)$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma d) \quad (1-30)$$

$$I = I_0 e^{-\sigma d} \quad (1-31)$$

式中, $\sigma = a + s$, a 为吸光系数, s 为散射系数。

$$I = I_0 e^{-(a+s)d} \quad (1-32)$$

若光线强度由 I_0 经透过距离 L_v 后光线强度减弱为原来的 2% ($I = 0.02I_0$), 则此时光线所经之距离 L_v 称之为能见度:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma d$$

$$\frac{I}{I_0} = 0.02 \text{ 时 } d = L_v$$

$$\ln 0.02 = -\sigma L_v$$

$$L_v = \frac{-\ln 0.02}{\sigma}$$

$$L_v = \frac{3.9}{\sigma} \quad (1-33)$$

【例 1-3】某一光线能见度为 3 英里, 若今光线穿过 1 英里时其光线强度为原光线强度的百分之几?

解 因 $L_v = \frac{3.9}{\sigma} \quad L_v = 3$

故 $\sigma = \frac{3.9}{3} = 1.3$

$$\text{又 } \frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma d) \quad d = 1$$

故 $\frac{I}{I_0} = \exp(-1.3 \times 1)$

$$I = 0.27I_0$$

故光线强度为原来的 27%。

1-6 大气特性

空气和海水在物理特性上最主要的不同点在于前者是可压缩的, 后者是不可压缩的。也就是说, 空气被施与较大的压力时, 体积就会变得较小, 当然密度就会相对变大, 而海水不太会。因此大气里的空气, 在下面的承受上面空气的质量较多, 压力较大, 密度自然较大; 越到下面密度越大, 所以压力增加的速率自然也越快。大气的下层只要一点点的体积, 其质量就和上层很大的体积相同了, 故大气的密度及气压都与高度成指数函数(几何函数)关系。而在海水则不是, 其压力和高度只是成线性的关系(亦即成简单正比关系)。

所以大气的总质量大约集中在最底层的对流层中, 这就是我们一般所称的大气厚度。用数学表示, 密度(ρ)和气压(p)与高度(z)的关系如下:

$$p = p_0 \exp(-zg/RT) \quad \rho = \rho_0 \exp(-zg/RT)$$

式中, z 为离海平面之高度, R 为理想气体常数, T 为气体温度, p_0 及 ρ_0 分别为参考压力及密度(海平面)。

当 $p = p_0 \exp(-1)$ 或 $\rho = \rho_0 \exp(-1)$ 时之高度称为特征厚度(scaling height)。

所以气压是这样随高度变化的。比方说, 在 100 毫巴的高度, 其气压及密度都只有地面(平均海平面)的十分之一, 换句话说, 90% 的大气质量是集中在这 100 毫巴的高度之下。那大致就是大气厚度了——也大致等于大气的特征厚度。地表空气平均密度为 1.225 kg/m^3 , 海平面气压为 $101\,300 \text{ N/m}^2$ 。

到底是什么影响了气候的变迁? 答案是非常复杂的。比方说, 即使太阳的辐射强度不变, 地球上的状况就会影响到地球的能量收支, 而能量收支的改变又影响地球上的状况, 这是一个非线性的体系。例如大气的云或积雪的覆盖面增加, 会增高反射率, 使得地表接收到比较少的太阳辐射。但后者会使得大气的气温下降, 气温下降的结果是积雪和卷云增多, 再减少太阳到达地面的辐射能量。如此一再反馈则冰河期就出现了。

加上大气与海洋及水的世界的非线性交互作用使得情况更加复杂。大气温度上升时, 水汽更容易被蒸发, 大气中的水汽增加了, 助长了温室效应, 大气的温度更高。加上地球上的生态环境也会一起发生变化, 而氮、氧、二氧化碳、水汽、甲烷等又是生态环境的因果循环结果, 也使得问题复杂化。目前有一点是肯定的: 大气的二氧化碳和气温间有非常密切的比例关系。过去 16 万年来大气的二氧化碳含量和气温的变化情形, 两者的变化趋势几乎是完全同步的。可是哪一个是因, 哪一个果? 答案就不是很明显了。

其他影响气候变迁的重要因素还有地球公转轨道的变化、地球自转轴的进动、地壳变动及其导致的火山爆发、生物活动(特别是人类活动)等因素。先谈地球公转轨道的变化。地球的轨道从高偏心率的椭圆到低偏心率的椭圆(接近正圆)间变化不停, 大致每 10 万年完成一个周期。目前是在低偏心率的情况下。但在地球较接近太阳的一月与比较远离太阳的七月, 在太阳的辐射量上还是有 7% 的差异。在高偏心率的情况下, 两者会相差到 20%, 气温的差异就会明显起来。

地球的自转轴就像旋转的陀螺那样, 并不是固定不动的, 而是有一些摇摆, 其周期大约是 2.3 万年。这种自转轴的摇摆, 在天文学上称为进动(或岁差)(precession)。比方说, 现在北半球的夏季, 地球较远离太阳, 当地球比较接近太阳时, 北半球也在比较面对太阳的一边, 于是冬夏的温差会比现在大。

地壳由于岩浆的对流运动而发生漂移的现象, 称为板块运动, 当然直接的反应是局部地方气候的改变。所有空气中的悬浮粒子(称为气溶胶体, aerosols)对大气的温度都会产生影响, 火山灰只是其中的一个事项。据科学家分析, 全球的平均气温在 Pinatubo 火山爆发后的确有下降的趋势。地壳变动的重要后果之一, 是在地壳的缝处产生火山爆发。火山爆发将大量的二氧化碳、二氧化硫、水汽及火山灰送入大气, 二氧化碳、水汽都是强烈的温室效应气体, 两者会导致温室效应的加强。火山灰会遮蔽阳光, 而减少太阳辐射到达地表。所以最后到底大气的温度上升了, 还是下降了, 就看微妙平衡的结果了。总之, 影响大气平均气温的因素很多, 而各种因素也可能在不同的地质年代里扮演不同的主要角色。

习 题

- 1-1 中国台湾环境空气品质中二氧化硫(SO_2)日平均值标准为 0.1 ppm, 试求其在 25 °C 下为多少 $\mu\text{g}/\text{m}^3$?
- 1-2 香烟的一氧化碳(CO)浓度约 500 ppm, 试求 1 atm, 25 °C 时, 其体积百分比(%)及质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)各为多少?
- 1-3 试推导在 1 atm 及 20 °C 时, 体积比例浓度(ppm)及质量浓度($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)间的转换公式。
- 1-4 机车排放废气中二氧化氮(NO_2)的浓度约 $3.5 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 atm, 65 °C 时), 试求其体积比例浓度(ppm)及质量浓度($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)各为多少?
- 1-5 以流量 0.2 L/min 的二氧化硫(SO_2), 浓度为 1 ppm 及另外 0.5 L/min 的纯氮气(N_2)一起输入 10 L 的密闭真空容器内 10 min, 试求此密闭容器内的二氧化硫(SO_2)浓度为多少 ppm?
- 1-6 当能见度为 5 英里时, 则通过 2 英里长度的光线为原光线强度的百分之几?
- 1-7 能见度为 $I/I_0 = 0.02$ 时之距离, 试求当此光线路径为能见度的 15% 及 85% 时, 其光线消减为多少百分比?
- 1-8 公式 $I/I_0 = \exp(-Kcd)$, 其中 $K = 1.1 (\text{ppm}^{-1} \text{英里}^{-1})$, c 为浓度(ppm), d 为光径(英里), 当以此消光原理测出二氧化氮(NO_2)浓度(ppm)时, 光径长度为 0.5 英里, 试求当 $I/I_0 = 0.5$ 时, 二氧化氮(NO_2)的浓度为多少 ppm?
- 1-9 煤尘系数 COH(coefficient of haze)定义为 $\text{COH} = 100 \lg(I_0/I)$, I_0 为原始光源强度, I 为透过滤纸光线强度, 试求当透光率 $I/I_0 = 40\%$ 时, 其 COH 为多少?
- 1-10 以滤纸收集空气中微粒物质, 一般以 $\frac{\text{COH}}{1\,000 \text{ ft}}$ 表示其空气的清洁程度, $\frac{\text{COH}}{1\,000 \text{ ft}} = \frac{10^5}{vt} \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$, 其中 v 为气体流速, t 为抽气时间, 今以 1.6 ft/s 之抽气速度采样, 时间为 1 h, 滤纸透光率为 50%, 试求 $\frac{\text{COH}}{1\,000 \text{ ft}}$ 为多少?

第 2 章 大气光化学反应

2-1 光化学反应动力论

在大气中的原子、分子、自由基或离子在进行光化学反应前,首先吸收太阳辐射线提供的光子(photon),而形成激发态(excited state)的原子、分子、自由基或离子,其吸收的光能称为量能(quantum energy),其可经由普朗克定律(Planck's law)计算出在波长 $1\ \mu\text{m}$ 时的能量:

$$E = h\nu$$

式中, h 为普朗克常数(Planck's constant), $h = 6.62 \times 10^{-34}\ (\text{J}\cdot\text{s})$, ν 为光波频率(Hz), E 为量能($\text{kJ}/(\text{g}\cdot\text{mol})$)。

$$c = \lambda\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

式中, c 为光速, $c = 3 \times 10^8\ \text{m/s}$, λ 为波长, $\lambda = 1\ \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}$ 。

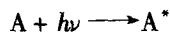
$$\text{对于 } 1\ \text{mol 气体} \quad E = 6.62 \times 10^{-34}\ (\text{J}\cdot\text{s}) \cdot \left(\frac{c(\text{m/s})}{\lambda(\text{m})} \right) \cdot \left(\frac{6.023 \times 10^{23}\ (\text{个分子})}{\text{g}\cdot\text{mol}} \right)$$

$$E = 6.62 \times 10^{-34}\ (\text{J}\cdot\text{s}) \cdot \left(\frac{3 \times 10^8\ (\text{m/s})}{10^{-6}\ (\text{m})} \right) \cdot \left(\frac{6.023 \times 10^{23}\ (\text{个分子})}{\text{g}\cdot\text{mol}} \right)$$

$$E = 120\ \text{kJ}/(\text{g}\cdot\text{mol})$$

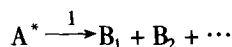
故 $1\ \text{mol}$ 气体分子吸收光能在波长为 $1\ \mu\text{m}$ 时,有 $120\ \text{kJ}$ 的能量。

光化学反应初始化学式可用下式表示:

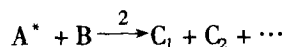


A 分子吸收光能后成为激发态的 A 分子(A^*),继而进行下列 4 种可能的化学反应途径:

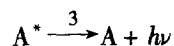
(1) 解离反应(dissociation reaction)



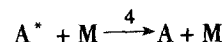
(2) 直接反应(direct reaction)



(3) 冷光反应(fluorescence reaction)



(4) 碰撞去能反应(collisional deactivation reaction)



式中, M 为第三体物种(third body species),其可吸收 A^* 分子的能量,而使 A^* 分子降低能阶成为基态(ground state)的 A 分子。

由以上4种光化学反应途径可知, A^* 分子以几率的方式选择其反应途径, 由此可定义一数学符号为 ϕ , 称之为量子产生率(quantum yield), 当 $i=2$ 及 $\phi_2=0.3$ 时代表在100个 A^* 分子中有30个 A^* 分子进行第2种光化学反应途径(直接反应), 故4种光化学反应途径之量子产生率总和应为1, 即 $\sum_{i=1}^4 \phi_i = 1$ 。

在描述上列4种光化学反应速率时, 必须假设其符合化学动力论(chemistry kinetics)的假设, 即所有的反应皆为基本反应(elementary reaction), 故由光化学初始反应式($A + h\nu \longrightarrow A^*$)可知 A^* 分子的化学反应速率方程式为

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k[A]$$

式中, k 为一次反应速率常数(first order reaction rate constant), $[A]$ 为 A 分子的浓度, $\frac{d[A^*]}{dt}$ 为单位时间内 A^* 分子浓度的改变速率。

由第1种光化学反应途径亦可写出反应速率方程式

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

$$\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A^*]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -\frac{d[B_1]}{dt}$$

上式中假设皆为1次化学反应, 式中负号表示反应进行时 A^* 该物质浓度呈消减状态, 正号表示反应进行时 B_1 该物质浓度呈现增加现象。

另由第2种光化学反应途径可知其反应速率方程式为

$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_2[A^*]$$

$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_2\phi_2[A]$$

式中, $[A^*] = \phi_2[A]$, 是因为100个 A 分子形成的 A^* 亦为100个(光化学初始反应式), 但进行第2种光化学途径时的 A^* 分子数目必须由量子产生率 ϕ_2 决定。

2-2 光化学反应速率影响因子

光化学反应进行的快慢由下列几种因素影响。

1. 日照通量(solar flux)

日照通量或称之为光能辐射通量(actinic irradiance) $F\left(\frac{P}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right)$, 其定义为光辐射线照射的单位面积、单位时间的光子数目。

2. 光辐射密度(actinic irradiance density) $I(\lambda)\left(\frac{P}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}\right)$

其定义为光辐射线照射的单位体积、单位时间的光子数目。