



火电厂烟羽的 传输与扩散



姚增权 著



中国电力出版社

www.cepp.com.cn



火电厂烟羽的传输与扩散

姚增权 著

电力科技专著出版资金资助项目



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书介绍了火电厂烟羽传输和扩散的基本理论、数值计算、现场试验和实验室模拟的方法以及适用于规范性应用的空气质量模式,同时还简要地介绍了近年来国内外开发的一些代表性的空气质量模式系统和相应软件,部分章节中还给出了一些应用实例。书中包含了大量近年来国内外在该领域中的主要研究成果。

该书适用于从事大气环境研究、管理的工程师,尤其是电力行业中从事环境保护的工程师,也可以作为大专院校相关专业教师和研究生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

火电厂烟羽的传输与扩散/姚增权著. - 北京:中国电力出版社, 2002.12

ISBN 7-5083-1258-9

I. 火… II. 姚… III. 火电厂 - 烟雾 - 空气污染模式 - 研究 IV. X511

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 083804 号



中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

江鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2003 年 6 月第一版 2003 年 6 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 19 印张 429 千字

印数 0001—3000 册 定价 43.00 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换)

827158

序

今年 11 月，中国就要踏进企盼已久的世界贸易组织的大门，这对我国来说是一段值得纪念的日子。也正在这个时候，倾注了姚增权教授数年心血的著作——《火电厂烟羽的传输与扩散》一书要出版了。从中国加入世界贸易大家庭必然促进中国的环境保护与国际接轨这一点看，这本书的面世，对于环保界，尤其是电力环保界与国际大气污染控制研究领域的沟通是一件十分有意义的事。

已经过去的 20 世纪既是人类文明得到极大发展的世纪，又是人类由于不良开发建设及生产生活方式对环境产生空前破坏的世纪，同时也是人类与环境污染和生态恶化做斗争的世纪。经过艰苦的努力，在上世纪末，人类才找到最终战胜环境问题的武器——可持续发展的模式。毫无疑问，21 世纪，环境问题仍然是全人类共同面对的重大问题。而对于中国来说，要由世界大国发展为世界强国，坚持采用可持续发展模式的意义更为重大。

1997 年联合国大会特别会议把能源和交通确定为实现可持续发展的核心部门，既说明了能源对可持续发展影响的至关重要性，又说明了以往的能源开发利用方式是难以可持续发展的。对我国而言，人均能源的占有量和目前的使用量都明显低于世界平均水平，能源的需求随着人口和经济增长而增长的趋势是不可阻挡的，这就加重了实现能源可持续发展的迫切性。

根据国际能源机构的预测和我国的能源资源状况，在未来几十年内，化石燃料仍将是主要的能源资源，煤的使用仍将占主导地位。因此，实现煤炭的可持续利用是中国能源可持续利用的基础，而电力是煤炭可持续利用的核心。在煤炭转换为电力比重不断提高的同时，电站燃煤对环境的影响也越来越大，控制燃煤电厂对环境的污染和影响将是长期的、复杂的和艰巨的任务。

根据可持续发展的理论，对于电力排放的大气污染物的控制必须采取综合性的对策。凡事预则立，不预则废，在对火电结构布局调整及电源选址过程中，进行充分的环境论证是非常重要的。我国不仅已开始实施“西电东送”、“西气东输”、“全国联网”等优化能源资源配置的全局性、战略性工程，也有为满足当地经济发展的局部性电力工程，在这些宏观和微观的项目

实施过程中都要不断地对项目产生的大气污染进行科学的评估，以便及早采取有效措施，用最小的代价换取最好的环境效果。要达到这样的目的，大气环境影响评价是非常有效的手段，而环境影响评价的核心是选择科学的、准确的和具有可操作性的大气扩散输送模式及相关参数。当然大气扩散理论的研究不仅仅对电力工业的可持续发展极有价值，而且对国民经济的可持续发展也有着广泛的应用价值。

姚增权教授在电力环保科研部门长期从事大气污染规律的理论和应用研究，并多年来在美国、加拿大等国从事国际交流活动。更难能可贵的是，他一直在科研第一线上孜孜以求、辛勤耕耘，从而成为既有深厚的理论基础又有丰富的实践经验，同时熟悉这一领域的最新进展的专家学者。《火电厂烟羽的传输与扩散》一书，就是综合了他多年从事大气污染研究的成果并广泛参考了世界上一些工业发达国家的研究成果后写成的。该书较系统、全面地介绍了大气污染物的扩散理论、预测模式、烟羽扩散的实验室模拟方法，并简要地介绍了国内外开发的一些代表性的空气质量模式及相应软件，内容丰富，简繁得当，理论与实践结合密切。因此，本书对从事大气环境研究和管理的科技工作者、大专院校大气环境专业的师生及相关人员是有益的。

对姚增权教授著作的出版表示热烈祝贺！

王志新

2001年11月8日于北京

前言

环境问题是 20 世纪人类所面临的三大挑战之一，这越来越引起世界各国的重视。联合国环境规划署曾在 20 世纪 70 年代中期指出，“通过环境管理，能够解决人类所面临的最大挑战——经济发展和环境问题”。从 20 世纪 80 年代中期起，我国政府陆续制定了一系列加强环境保护的法规和政策，如 1986 年国务院环境保护委员会、国家计委、国家经委颁布了《建设项目环境保护管理办法》，全国人民代表大会于 1987 年 9 月 5 日通过了《中华人民共和国大气污染防治法》，并于 1995 年 8 月 5 日和 2000 年 4 月 29 日分别进行了两次修订，1998 年 11 月 29 日，国务院发布了《建设项目环境保护管理条例》。然而，尽管国家在环境保护方面不断增加投入，但是由于经济的高速发展，环境污染仍在不断加剧，其中大气污染越来越被人们所关注。

中国是一个以煤炭为主要燃料的国家，煤炭的年产量已达到十几亿吨，其中有 40% 以上用于发电。全国电力行业发电量的 80% 以上来自于矿石燃料。燃煤排放的烟尘、二氧化硫和氮氧化物是主要的大气污染物。近 20 年来，我国电力系统投入了大量的人力和财力对火电厂的烟气污染进行治理，效果十分显著，但其排放量很大，火电厂对大气的污染依然严重。

作为一个从事大气环境研究多年的科技工作者，深感让更多的环境科技工作者和环境管理工程师们掌握大气污染物的传输和扩散原理，了解空气污染研究的现状和最新进展，熟悉估算污染状况的各种方法是十分有益的。这不仅对开展火电厂的环境影响评价、制定电力发展规划十分必要，而且对改进环境管理、制定更恰当的污染控制策略也是必要的。鉴于近 20 年来大气环境研究的重大进展，空气质量模式正处于更新换代的过程中，作者希望通过本书，尽可能地将大气扩散计算中的一些新理论、新知识和新方法介绍给读者。但是，由于作者的水平所限，书中难免出现错误和缺陷，欢迎读者批评指正。

全书共分九章。第一章叙述了火电厂排放的主要大气污染物的种类，它们对人类和动植物的危害以及火电厂大气污染控制方法。第二章介绍了与大气扩散有关的微气象学原理、与大气扩散计算有关的大气边界层参数的计算方法和一些最新研究成果。第三章讨论了烟气抬升理论，给出了各种稳定度下的烟气抬升计算公式，还讨论了烟羽穿透逆温层问题，湿烟羽的抬升、多烟羽的合并以及含颗粒物烟羽的抬升等问题。第四章叙述了大气扩散理论，对流边界层中的扩散、稳定边界层中的扩散、特殊环境中的扩散以及大气污染物的沉降与化学变化等模式。第五章介绍了各种环境条件下的实用局地空气质量模式，其中大部分为近年来国外出现的新一代空气质量模式。第六章简单地讨论了大气扩散的数值模拟方法并给出了一个应用实例。第七章介绍了大气扩散的实验室模拟设备、仪器，大气扩散模拟相似理论和实验方法。第八章介绍了现场实验方法，其中包括气象参数的测量仪器

和方法，现场扩散实验的方法，此外，还给出了现场实验资料的分析计算方法。第九章介绍了近年来国内外开发的一些代表性的空气质量模式及相应软件。

在本书申请电力出版基金过程中，曾得到中国环境科学研究院任阵海院士、清华大学力学系朱之墀教授和国家电力公司科技环保部王志轩副主任的支持和帮助，中国环境科学研究院的俞学曾研究员仔细阅读了本书的初稿并提出了宝贵的意见，对本书的修改定稿颇有裨益，在此一并感谢！

姚增权

2002年1月于南京

符号说明

本书中公式和符号很多,有的同一个符号在不同的章节中具有不同的含义。为了避免混淆,一般在公式的后面都列出了所用符号的含义,这种情况下,符号含义应以公式后面列出的说明为准,这里列出的仅是书中常用符号的含义。通常情况下,上面带横线的符号,表示无横线符号所代表量的平均值;右上角带撇的符号一般表示无撇符号所代表量的脉动值;下标 0 通常表示地面的值;黑体字符表示矢量或张量。

c 瞬时浓度, g/m^3
 c_v 比定容热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
 c_p 比定压热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
 d 风廓线的位移高度, m
 f 柯氏参数, $f=2\Omega\sin\varphi$, $1/\text{s}$
 g 重力加速度, m/s^2
 h 边界层厚度, m
 Δh 烟羽的抬升高度, m
 h_e 烟囱的有效高度, m
 h_i 平衡边界层高度, m
 h_s 烟囱的几何高度, m
 k 卡门常数, $k=0.4$
 k^+ 太阳的短波辐射能, W/m^2
 k_m 涡旋动量黏性系数, m^2/s
 k_T 空气的热扩散率, $\text{kJ}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$
 p 大气压力, Pa
 q 空气的比湿, g/g 或 kg/kg
 q^* 特征比湿尺度, g/g 或 kg/kg
 q_{sat} 饱和比湿, g/g 或 kg/kg
 r 烟羽半径, m
 s 稳定度参数, $(g/\theta) \partial \theta / \partial z$, $1/\text{s}^2$
 t 时间, $1/\text{s}$
 u 瞬时风速沿 x 方向的分量, m/s
 u_* 摩擦速度, m/s
 u_c 烟羽中心线的水平速度, m/s

u_e 卷入速度, m/s
 u_g 地转风速沿 x 方向的分量, m/s
 u_i 瞬时风速的 i 分量, m/s
 u_m 边界层中的平均风速, m/s
 v 瞬时风速沿 y 方向的分量, m/s
 v_d 干沉降速度, m/s
 v_g 地转风速沿 y 方向的分量, m/s
 v_w 湿沉降速度, m/s
 w 瞬时风速沿 z 方向的分量, m/s
 w_* 垂直对流速度, m/s
 w_c 烟羽中心线的上升速度, m/s
 w_f 自由对流速度, m/s
 w_h 边界层顶的垂直速度, m/s
 z 地面以上的高度, m
 z' 烟羽的抬升高度, m
 z_i 混合层厚度, m
 z_s 近地层顶的高度, m
A 帕斯奎尔稳定度类别, 极不稳定
B 帕斯奎尔稳定度类别, 中等不稳定
C 帕斯奎尔稳定度类别, 弱不稳定
 $\bar{C}$ 平均浓度, g/m^3
D 帕斯奎尔稳定度类别, 中性
 $D(z)$ 高度 z 处的风向, $(^\circ)$
E 帕斯奎尔稳定度类别, 弱稳定
 E^+ 地球表面接受的太阳辐射能, W/m^2

E_b	大气因浮力产生的能量通量, m^2/s^3	Re	雷诺数
E_r	大气因切变消耗的能量, m^2/s^3	R_E	欧拉自相关函数
F	帕斯奎尔稳定度类别, 中等稳定	R_f	通量理查森数
F_b	烟羽的浮力通量, m^4/s^3	R_h	大气的相对湿度
F_d	干沉降通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	R_i	梯度理查森数
F_m	烟羽的动量通量, m^4/s^2	R_L	拉格朗日自相关函数
F_w	湿沉降通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	R_n	净太阳辐射, W/m^2
Fr	弗罗德数	R_m	等温净辐射通量, W/m^2
G	帕斯奎尔稳定度类别, 很稳定	S	污染物的源或汇, $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
G_0	土壤热通量, W/m^2	S_E	欧拉谱密度函数
G_H	传导热通量, W/m^2	S_i	第 i 种污染物的源或汇, $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
H	感热通量, W/m^2	S_L	拉格朗日谱密度函数
H_m	地面最大热通量, W/m^2	S_q	水汽的源或汇, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
H_s	烟羽的感热, J/s	S_T	热的源或汇, $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
K_{ij}	涡旋扩散系数张量分量, m^2/s	T	热力学温度, K
K_x	涡旋扩散系数 x 分量, m^2/s	T_*	温度尺度, K
K_y	涡旋扩散系数 y 分量, m^2/s	T_1	陆面温度, K
K_z	涡旋扩散系数 z 分量, m^2/s	T_L	拉格朗日时间尺度, s
L	莫宁—奥布霍夫长度, m	T_r	参考高度 z_r 处的温度, K
L^+	来自大气的净长波辐射能, W/m^2	T_s	近地层顶的温度, K
L^-	地球表面对空间的长波辐射能, W/m^2	T_v	湿空气的虚温, K
L_v	湿空气的莫宁—奥布霍夫长度, m	T_w	水面温度, K
M	烟羽的有效垂直动量通量, m^4/s^2	U	水平平均风速, m/s
M'	烟羽的垂直动量通量, m^4/s^2	V_v	烟羽的体积通量, m^3/s
N	云量	X	无量纲距离, $X = ux/Uz_i$
P	烟羽的穿透系数	α	常数
Pr	普朗特数	β	常数
Q_m	瞬时点源污染物排放量, g	β_h	稳定条件下的温度廓线常数
Q_l	线源污染物排放率, $\text{g}/(\text{m} \cdot \text{s})$	δ	太阳倾角, rad
Q_p	连续点源的污染物排放率, g/s	δ_{ij}	克罗内克尔张量, $i = j$ 时, $\delta_{ij} = 1$, 否则, $\delta_{ij} = 0$
R	气体常数, 干空气 $R = 287.04 \text{m}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$	ϵ	湍能耗散率, m^2/s^3
R_a	烟羽的速度与风速比, $R_a = w_0/U$	ϵ_{ijk}	交变张量。只要 $i、j、k$ 中有两个相等, 则 $\epsilon_{ijk} = 0$; 当 $i、j、k$ 不相等且成顺时针排列时, $\epsilon_{ijk} = 1$,
R_b	总体理查森数		

呈逆时针排列时, $\epsilon_{ijk} = -1$

γ 比热比, $\gamma = c_p/c_v$ 或饱和曲线斜率

γ_h 不稳定条件下的温度廓线常数

γ_w 水面上的温度梯度, K/m

γ_θ 陆面上稳定层中的位温梯度, K/m

η Kolmogoroff 微长度尺度, m

φ 纬度, rad

φ_m 速度梯度的无量纲函数

φ_h 温度梯度的无量纲函数

λ 水蒸气的潜热, J/g

λE 潜热通量, W/m²

μ 空气动力黏性系数, kg/(m·s)

ν 空气运动黏性系数, m²/s

ν_q 空气中水汽分子扩散率, m²/s

θ 位温, K

θ_r 参考高度 z_r 处的位温, K

θ_s 近地层顶的位温, K

θ_* 特征位温尺度, K

θ_v 虚位温, K

ρ 空气密度, kg/m³

ρ_a 环境大气的密度, kg/m³

ρ_s 烟气的密度, kg/m³

ρ_p 颗粒物密度, kg/m³

ζ 无量纲高度, $\zeta = z/L$

σ 斯蒂芬—波尔兹曼常数

σ_b 烟羽浮力引起的附加扩散参数, m

σ_q 比湿标准差, g/g 或 kg/kg

σ_T 温度标准差, K

σ_u 水平纵向风速标准差, m/s

σ_v 水平横向风速标准差, m/s

σ_w 垂直风速标准差, m/s

σ_y 水平横向浓度分布标准差, m

σ_z 垂直浓度分布标准差, m

σ_γ 垂直风向标准差, rad

σ_θ 位温标准差, K

σ_φ 水平风向标准差, rad

τ 切应力或特征时间, N/m²、s

ν Kolmogoroff 速度, m/s

ψ 太阳高度角, rad

ψ_m 风廓线形状函数

ψ_h 温度廓线形状函数

ω Brunt-Vaisala 频率, s⁻¹

Γ 温度递减率, K/m

Γ_d 干空气的绝热递减率, 0.0098K/m

Γ_s 湿空气的绝热递减率, K/m

Λ 局地莫宁—奥布霍夫长度, m

Ω 地球自转角速度, s⁻¹

目 录

序

前言

符号说明

第一章 火电厂排入大气的污染物	(1)
-----------------------	-----

第一节 煤在燃烧过程中形成的大气污染物	(2)
第二节 气态污染物的化学变化及二次污染物的形成	(3)
第三节 大气污染物对生物及人体健康的危害	(6)
第四节 火电厂烟气污染控制技术概况	(10)

第二章 污染气象学	(20)
-----------------	------

第一节 大气边界层	(20)
第二节 大气边界层内的风廓线	(38)
第三节 大气边界层内的温度分布	(42)
第四节 大气边界层内的湍流特征	(44)
第五节 大气边界层的厚度	(48)
第六节 风玫瑰	(53)
第七节 近地层大气的能量平衡	(55)

第三章 烟羽的抬升	(61)
-----------------	------

第一节 烟羽所遵守的守恒方程	(61)
第二节 烟羽的特征量	(68)
第三节 卷入速度与闭合假定	(70)
第四节 烟羽抬升轨迹	(72)
第五节 烟羽的终极抬升	(76)
第六节 烟羽对逆温层的穿透	(82)
第七节 多源烟羽的抬升	(85)
第八节 烟囱的下洗	(87)
第九节 湿烟羽和冷却塔水汽的抬升	(87)
第十节 含颗粒物烟尘的抬升	(98)

第四章 污染物在大气中的传输与扩散 (101)

第一节 描述大气扩散的两种方法	(101)
第二节 湍流扩散理论	(107)
第三节 对流边界层中的扩散	(114)
第四节 稳定边界层中的扩散	(121)
第五节 特殊环境中的扩散	(124)
第六节 大气污染物的沉降与化学变化	(136)
第七节 酸雨	(147)
第八节 污染物的远距离传输	(149)

第五章 实用局地空气质量模式 (154)

第一节 高斯模式	(154)
第二节 对流边界层中的 PDF 模式	(162)
第三节 稳定边界层中的扩散模式	(169)
第四节 沿海熏烟模式	(171)
第五节 建筑物尾迹中的扩散模式	(179)
第六节 复杂地形上的扩散模式	(181)
第七节 长期平均浓度的计算	(187)
第八节 模式预测的不确定性和模式评价	(188)
第九节 空气质量模式在电厂环境影响评价中的应用	(193)

第六章 大气扩散的数值模拟 (197)

第一节 欧拉体系中的有限差分法	(197)
第二节 拉格朗日体系中的数值模拟	(203)
第三节 数值模式在电力生产中的应用	(221)

第七章 烟羽扩散的实验室模拟 (229)

第一节 模拟设备和测量仪器	(229)
第二节 相似准则	(235)
第三节 烟羽扩散的模拟方法及数据分析技术	(246)
第四节 火电厂环境影响模拟试验实例	(251)

第八章 大气扩散现场试验 (254)

第一节 气象观测	(254)
第二节 大气扩散现场试验	(260)
第三节 数据的分析方法	(263)

第九章 国内外空气质量模式及软件简介 (272)

参考文献 (285)

第一章



火电厂排入大气的污染物

电力工业是国民经济的基础产业。为了满足国民经济发展和人民生活水平提高的需要,近十几年来,我国的电力生产有了飞速发展。据资料统计,全国发电装机容量和发电量,到2000年底分别达到了319GW和1369TW·h,已跃居世界第2位。由于中国人口基数很大,人均电力依然远远低于西方发达国家。2000年底,我国人均装机容量仅为0.252kW;人均用电量1064kW·h,其中生活用电132kW·h,不到世界平均水平的一半。今后几十年,仍需加快电力生产的发展。中国是煤炭资源大国,火力发电占总发电量的81%,其中煤电又占火力发电的95%。据资料统计,2000年全国发电总耗煤量约为6亿t,占煤炭产量的60%。

用煤炭作燃料发电,一个重要问题就是会对环境造成严重污染,尤其是对大气环境的污染,这越来越受到人们的关注。

众所周知,大气主要是由氮气(N_2)、氧气(O_2)及一些惰性气体组成的,另外还有少量的氢气(H_2)、二氧化碳(CO_2)等,成分比较固定。近年来,污染已使一些气体含量发生变化。如果某种物质在大气中的含量明显地超过正常背景值,就认为它是空气污染物。火电厂排放的空气污染物主要有烟尘、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)等,此外,有的煤还可能含有氟化物、重金属等,它们在煤燃烧过程中也会产生某些空气污染物。

近年来,火电厂在烟尘控制方面应用了一些比较先进的技术,如静电除尘器和布袋除尘器等高效除尘设备,使烟尘的排放得到了有效控制。比如,1980年,全国电力行业50MW及以上机组的烟尘排放总量为399万t,到2000年底,尽管火电装机容量增加了5倍以上,但全国6MW及以上机组的烟尘排放量反而降到了320万t左右。不过,值得注意的是,采用高效除尘器以后,排放的烟尘中含 $10\mu m$ 以下微细颗粒物的比例明显地增加了。这种微细的漂尘对人体健康极为有害,应给予更大的关注。

由于脱硫设备造价昂贵且运行费用较高,只是最近几年才在一些对 SO_2 排放敏感的地区进行脱硫试点,并陆续建成了一些脱硫示范工程。目前,我国电力系统 SO_2 排放还没有得到有效控制。据资料统计,2000年全国电力行业排放 SO_2 800多万吨,占全国排放总量的40%以上。不过近年来,脱硫技术的引进、研究和应用在我国电力行业正如雨后春笋般地开展起来,预计在不久的将来, SO_2 的排放也将得到有效控制。

为控制 NO_x 的排放,近年来新增大机组普遍采用了低 NO_x 燃烧器,使 NO_x 排放的总

体水平已有较明显的降低。但据 2000 年统计资料, 国家电力公司全资和控股的 6MW 及以上机组排放的 NO_x 总量仍达到 425 万 t, 由于其装机容量不足全国火电机组成装机容量的 50%, 可以断言, 全国电力行业 2000 年排放的 NO_x 将比该值的 1 倍还多。

此外, 燃煤电厂还排放大量 CO_2 , 它虽然不是有害气体, 但由它造成的温室效应是全球气候变暖的主要原因之一。如何在发展工业的同时, 不断降低 CO_2 的排放量, 已成为世界各国关注的课题。

前面提到的是燃煤电厂排放的一次污染物。除此之外, 一些污染物排放到大气后, 在传输和扩散过程中, 还会与周围的物质发生化学反应而形成二次污染物。二次污染物对环境的影响也是不容忽视的, 有时甚至更为重要。例如 SO_2 经过化学反应会生成硫酸, NO_x 会形成硝酸, 历史上一些城市污染事件就是由此而引起的。据研究, 近年来世界各地出现的酸雨中, 主要的酸性物质就是硫酸和硝酸。另外一种形式的污染是光化学烟雾, 它是在高温、光照、低湿度条件下, 大气中的有机气体与氮氧化物发生一系列复杂的化学反应的产物, 对眼睛有刺激作用, 还会损害植物。

第一节 煤在燃烧过程中形成的大气污染物

在火电厂中, 煤被研磨成粉状, 与空气混合后通过喷嘴喷入炉膛。煤的颗粒被加热, 煤中所含有的挥发分首先进入燃烧过程。这些挥发分与周围的空气起反应, 消耗部分氧气。当温度升高, 使煤中的环形结构被打破时, 含氮的中间物 (记为 XN) 就进入燃烧过程并开始与氧起反应, 生成 NO_x 。接下来, XN 与 NO_x 以及其他物质继续进行反应, 产生分子氮。在富氧条件下, 有相当一部分的挥发氮会转化成一氧化氮 (NO); 在缺氧条件下, 分子氮的产生会多一些, 一直进行到实现最佳化学计量条件。之后, 过剩的 XN 就不再起反应, 在富氧的第二燃烧区再行燃烧。

在燃烧过程中, NO_x 的形成有两个来源: 一是在高温燃烧时, 空气中的氮分子会与氧起反应, 生成 NO_x , 这种 NO_x 称为热成 NO_x ; 二是燃料中含有氮的化合物, 它们在燃烧过程中也会生成 NO_x , 这部分 NO_x 称为燃料 NO_x 。其中热成 NO_x 的产生与温度有很大关系, 任何燃料在峰值火焰温度区中燃烧都会生成热成 NO_x 。高温和高 O_2 浓度会生成更多的 NO_x , 控制其中的任一因素或是同时控制两者, 就可降低热成 NO_x 的生成量。目前, 新的大功率锅炉都采用低 NO_x 燃烧技术, 可极大地降低热成 NO_x 。

煤和石油这类矿物燃料, 大约含有 0.5% ~ 3% 的氮。 NO_x 总产生量中的 50% ~ 90% 来自于燃料中的氮。不过, 燃料中的氮只有很小一部分转变成 NO_x 。影响燃料中的氮转变成 NO_x 的主要因素是供氧量。由于氧与燃料中的氮起反应所需要的活动能明显地低于它与空气中分子氮起反应所需要的活动能, 因此, 燃料中氮的氧化反应发生得很迅速, 几乎不受燃烧温度的控制。NO 的产生量对燃料—空气平衡比很敏感, 富氧及接近于化学计量条件会导致较高的 NO 产生量。目前还没有经济有效的降低燃料 NO_x 生成量的方法。

在非挥发过程中,有机硫和无机硫作为硫的中间物(记为XS)排放出来。XS基本上是在燃烧过程中按化学计算量转换成二氧化硫或三氧化硫(SO_3)的。然而,这些物质还可能影响到非挥发区中其他物质的反应,如XN转化成NO的过程。然后,煤中的一部分矿物质在非挥发区中蒸发,再凝结,并结合成次微尺度颗粒物。接下来,剩余物质(称作炭)被燃烧。炭的组成与非挥发区中的条件有关,其主要成分是碳与含有不同数量的氮和硫的矿物质。在通常燃烧方式下,炭的燃烧是在以富氧为主的条件下发生的。

一般在锅炉设计时,要求炭的燃烧是完全的,以使能源效率达到最大,并尽可能地减少含碳颗粒物的形成。在炭中剩余的含氮物质,在燃尽过程中将形成NO和 N_2 。含硫物质将氧化成 SO_2 或与矿物质结合在一起。燃烧以后,有一部分灰分和颗粒物将随烟气排入大气,这些颗粒物的尺度谱较宽,最小的不足 $1\mu\text{m}$,大的可能有几百微米。不过,近年来,大型火电厂多采用高效除尘器,如静电除尘器和布袋除尘器,使得较大直径的颗粒大都被清除,从烟囱排出的多为 $10\mu\text{m}$ 以下的尘粒。然而,就对人类健康的危害程度来说,小尺度(平均直径在 $10\mu\text{m}$ 以下,尤其是 $5\mu\text{m}$ 以下甚至 $2.5\mu\text{m}$ 以下)的颗粒物(分别记为 PM_{10} 、 PM_5 和 $\text{PM}_{2.5}$)比大尺度颗粒危害更大,因为大尺度的颗粒物可被呼吸系统的头部区域过滤掉,而尺度越小的颗粒物,越可能深入到肺部区域。

综上所述,矿物燃料在燃烧过程中形成的一次大气污染物主要有硫和氮的氧化物、颗粒物,此外,还可能有一些其他大气污染物,如氟化氢,重金属汞或铅等,这与燃料中所含的其他成分有关。另一种对环境有重要影响的气体排放物就是 CO_2 ,虽然它不属于污染物,但它是一种主要的温室气体,对全球的气候变暖影响很大。

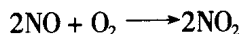
第二节 气态污染物的化学变化及 二次污染物的形成



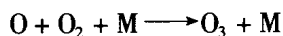
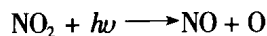
硫和氮的氧化物在大气中都会发生进一步的反应,生成二次污染物。这些二次污染物通常比一次污染物有更大的危害。

一、氮氧化物的大气化学

氮和氧可结合生成几种稳定的化合物,主要有NO和 NO_2 ,合记为 NO_x 。NO为无色、无味气体,与空气比重相近。 NO_2 比空气重,在低浓度下呈桔黄色,高浓度时呈红褐色,有很强的刺激性气味和高氧化率以及强腐蚀性。NO和 NO_2 在空气污染化学中起重要作用。在城市大气中, NO_x 主要来源于燃烧过程,如汽车发动机中的燃烧过程。如前所述,在锅炉的燃烧过程中也会产生 NO_x 。燃烧的燃料不同,排放的 NO_x 数量也不同。煤燃烧时,每1kg的煤可产生10g NO_x ,若以能量计,每 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 产生1.3g NO_x 。石油燃烧时,每1L产生12.5g或每 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 产生1.1g NO_x 。天然气燃烧时,每 1m^3 产生6.2g或每 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 产生0.6g NO_x ^[1]。燃烧中形成的主要是NO,但是燃烧排放的废气中的NO在一定环境下会形成 NO_2 ,即



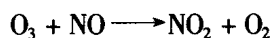
大气中只要有很少量的 NO_2 ，就足以激励一系列包含有机物的复杂的化学反应，形成光化学烟雾。在光照条件下，若存在 NO_2 ，则会发生下述反应：



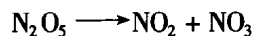
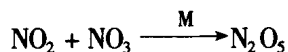
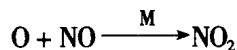
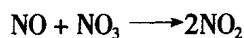
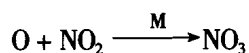
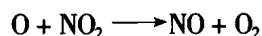
式中 $h\nu$ ——光子；

M —— N_2 、 O_2 或其他能吸收额外振动能量而使形成的 O_3 分子稳定的第 3 种分子。

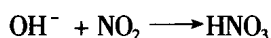
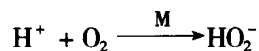
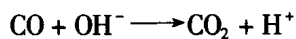
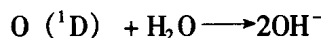
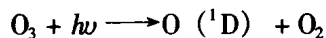
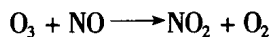
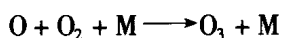
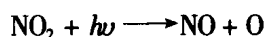
除了上述最后一个反应以外，大气中没有其他重要的 O_3 源。一旦 O_3 形成了，就与 NO 起反应，生成 NO_2 ，即



还会发生其他一些反应，如



在 NO_x 存在的情况下，如果有 CO ，还可能发生下述一系列反应，最终生成硝酸，即

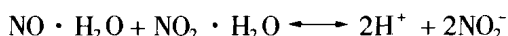
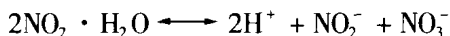
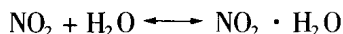
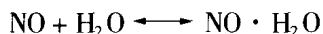


式中 $O(^1D)$ ——单程激励态氧原子；

OH^- ——氢氧根；

HO_2^- ——过氧羟基。

上述这些反应都是指气相 NO_x 的反应过程。如果存在着水，还会有下述液相反应：

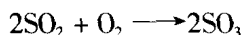


向大气中排放 NO_x 的另一个重要影响是它们吸收电磁能。 NO 可有效地吸收 $0.15 \sim 0.23\mu m$ 波段的电磁能。 NO_2 吸收整个光谱上的辐射能，在短波段的吸收能力最强，最大值发生在 $0.4\mu m$ ，这就使得亮度减小，白色的目标会变成黄色或红褐色。

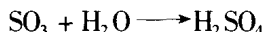
二、硫氧化物的大气化学

SO_2 是无色气体，对辐射吸收能力较弱，吸收范围为 $0.29 \sim 0.40\mu m$ ，峰值为 $0.37\mu m$ 。它的溶解度很大，在 $20^\circ C$ 时，1 个体积的水能溶解 40 个体积的 SO_2 。

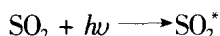
从热力学的观点来看，在空气中， SO_2 与 O_2 结合生成 SO_3 的趋势很强，即



在空气中，一旦形成 SO_3 ，它会立即与空气中的水分结合生成硫酸，即



然而， SO_2 与 O_2 结合生成 SO_3 的反应非常缓慢，以这种方式生成的 SO_3 几乎可以忽略不计。在大气中， SO_2 的氧化是通过另一种方式。 SO_2 吸收太阳辐射的紫外线，形成激励态的 SO_2 分子，记为 SO_2^* ，即



只有波长小于 $218nm$ 的光子才能提供足够的能量使 SO_2 进行光分解。而这种光是不可能穿透到对流层的。如果每一个激励成 SO_2^* 的二氧化硫分子都通过与 O_2 或其他物质的一系列反应而被氧化，那么在对流层的下部，有光线照射时的 SO_2 生命期就只有 $52min$ 。然而，实际上 SO_2 的生命期要长得多。 SO_2^* 的熄灭主要是由于大气中其他种类的气体作用，比如， N_2 使 SO_2^* 熄灭的比率为 45.7% ， O_2 为 41.7% ， H_2O 为 12.2% 。 SO_2 的光氧化并不是 SO_2 氧化的主要来源。

SO_2 与其他大气物质的反应包括：电子激励的 O_2 分子，其他反应物分子和自由基，如 O 、 O_3 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 OH 、 HO_2 、 CH_3O_2 ，以及其他过氧烃如 $CH_3C(O)O_2$ 、酰基过氧基、 H_2COO 和其他由臭氧—烯烃反应生成的中间物。

当 SO_2 从烟囱排出后，其中也许含有少量的 SO_3 ，它将迅速吸收空气中的水分而转换成硫酸。其他的 SO_2 将在气相中被氧化，与 OH 或其他自由基反应，最终生成硫酸 H_2SO_4 ，