



大气污染控制工程

作者：KWL

目录

第一章 概论	1	2.3 烟气体积及污染物排放量计算	10
1.1 大气与大气污染	2	2.4 燃烧过程硫氧化物的形成	11
1.2 大气污染物及其来源	2	2.5 燃烧过程中颗粒污染物的形成	12
1.3 大气环境保护的法律法规与标准 . . .	3	2.6 燃烧过程中其他污染物的形成	12
第二章 燃烧与大气污染	5	第三章 大气污染气象学	14
2.1 燃料的性质	6	3.1 大气圈层结构及气象要素	15
2.2 燃料燃烧过程	7		

第一章 概论

内容提要

- 大气污染
- 一次污染物
- 二次污染物
- 光化学烟雾
- 二次颗粒物
- 环境空气功能区
- 空气质量指数

1.1 大气与大气污染

大气污染的定义及其分类

定义 1.1.1 (大气污染)

如果大气中的物质达到一定浓度，并持续足够的时间，以致对公众健康、动物、植物、材料、大气特性或环境美学产生可测量的不利影响，这就是大气污染。



空气污染三要素：

- (a) 污染源
- (b) 污染物浓度
- (c) 对人和生物的危害

按照影响范围，大气污染大致可分为四类：

1. 局部地区污染
2. 地区性污染
3. 广域性污染
4. 全球性污染

大气污染研究的主要内容是：污染源和控制方法。

污染源分为人为源 (Anthropogenic sources) 和自然源 (Natural sources)。

基本控制方程：

$$\text{Total Emissions} = \text{Population} \times \text{Activity level} \times \text{Emission factor}$$

全球性大气污染问题

全球性大气污染问题包括温室效应、臭氧层破坏和酸雨等三大问题。

1.2 大气污染物及其来源

大气污染物

定义 1.2.1 (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。



大气污染物按其存在形态可概括为两大类：气溶胶状态污染物和气体状态污染物。

一次污染物与二次污染物

定义 1.2.2 (一次污染物)

一次污染物是指直接从污染源排放到大气的污染物质，包括气溶胶状态和气体状态污染物。



定义 1.2.3 (二次污染物)

二次污染物是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历一系列化学或光化学反应而生成的新污染物质。



会导致二次污染物形成的一次污染物称为前体物，主要包括硫氧化物 (SO_x)、氮氧化物 (NO_x)、碳氧化物 (CO、 CO_2)、挥发性有机化合物 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 化合物) 和氨等。

二次污染物包括光化学烟雾 (photochemical smog) 和二次颗粒物 (secondary particles) 等。

定义 1.2.4 (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、挥发性有机化合物之间发生一系列光化学反应而生成的蓝色烟雾 (有时带些紫色或者黄褐色)，主要成分有臭氧 (O_3)、过氧乙酰硝酸酯 (PAN)、酮类和醛类等。



定义 1.2.5 (二次颗粒物)

二次颗粒物是大气中气态污染物经过一系列的物理、化学或光化学过程而形成的颗粒物，包括硫酸盐、硝酸盐、凝结的有机物、重金属粒子等。



大气污染物的来源和排放量

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。

人为源按污染源的空间分布可分为：

1. 点源
2. 面源
3. 线源

在大气污染及其控制研究中，通常根据污染形成原因，将大气污染分为：① 煤烟型污染，即煤炭燃烧产生的大气污染，主要污染物包括烟尘、 SO_2 、 NO_x 和重金属等；② 机动车尾气污染，即机动车燃用汽油、柴油、天然气和液化石油气等化石燃料造成的低空大气污染，主要污染物包括 NO_x 、CO 和碳氢化合物 (HC)；柴油车还会排放黑烟 ③ 生产性污染，即工业企业生产过程引起的大气污染，如金属冶炼、建材生产、石油化工等造成的大气污染，其污染物类型取决于生产原料和生产工艺条件；④ 面源污染，因道路扬尘、裸露土壤、餐饮油烟、秸秆和垃圾焚烧等形成的污染，面源污染的特点是大多以无组织方式排放、释放面积大或数量多但单一污染源强度不大。

1.3 大气环境保护的法律法规与标准

环境空气质量标准

该标准将环境空气功能区划分为两类：一类区为自然保护区、风景名胜区和其他需要特殊保护的区域；二类区为居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区。一类区适用一级浓度限值，二类区适用二级浓度限值。

该标准规定了SO₂、NO₂、CO、O₃、PM₁₀、PM_{2.5}，以及TSP、NO_x、铅(Pb)和BaP的浓度限值。同时，还提出了环境空气中镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、六价铬(Cr(VI))和氟化物的参考浓度限值。

空气质量指数分级及其浓度限值

空气质量指数(air quality index, AQI)是我国定量描述空气质量状况的量纲为1的指数。参与空气质量指数评价的污染物为PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂、O₃、CO。针对单项污染物还规定了空气质量分指数(IAQI)。

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633-2012)，空气质量指数划分为0~50、51~100、101~150、151~200、201~300和大于300六个级别，对应于空气质量的六个级别(优、良、轻度污染、重度污染、中度污染、重度污染、严重污染)。

第二章 燃烧与大气污染

内容提要

- 燃料最重要的属性
- 煤的分类
- 煤的工业分析
- 煤的元素分析
- 煤中硫的形态
- 煤的成分表示方法

2.1 燃料的性质

定义 2.1.1 (燃料)

燃料是指用以产生热量或动力的可燃性物质。



燃料按物理状态分为固体燃料、液体燃料和气体燃料三类。

燃料最重要的属性是热值和组成(杂质)。

热值决定燃料的消耗量；杂质决定污染物的来源。

煤

煤的可燃成分主要是碳、氢以及少量氧、氮和硫等一起构成的有机聚合物。

煤的分类

(1) **褐煤**: 最低品位的煤，是由泥煤形成的初始煤化物，形成年代最短。

(2) **烟煤**: 形成年代较褐煤长，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，且氧含量低，水分和挥发分含量一般不高，适宜工业上的一般应用。在空气中，比褐煤更能抵抗风化。

(3) **无烟煤**: 含碳量最高、煤化时间最长的煤。有明亮的黑色光泽，机械强度高。碳含量一般高于 93%，无机物含量低于 10%，因而着火困难，储存稳定，不宜自燃。无烟煤成焦性极差。

煤的工业分析

煤的工业分析包括测定煤中的水分、灰分、挥发分和固定碳，以及估计硫含量和热值，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。

(2) **灰分**: 灰分是煤中不可燃物质的总称，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。

(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 1200K 的炉中加热 7min 而测定。主要由氢气、碳氢化合物、一氧化碳及少量的硫化氢组成。在相同的热值下，煤中的挥发分越多，就越容易燃着，火焰持续时间越长，越容易燃烧完全。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，这时分解的大量碳分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。煤中的碳不以单质状态存在，而是与氢、氮、硫、氧等组成有机化合物。

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、硫和氧等的量。

煤中硫的形态

煤中主要含有四种形态的硫：黄铁矿硫、硫酸盐硫、有机硫和单质硫。

人们一般把硫划分为硫化铁硫、有机硫和硫酸盐硫三种。硫化铁硫和有机硫能燃烧放出热量，称为挥发硫；硫酸盐硫不参加燃烧，是灰分的一部分，但在高温下硫酸盐硫会分解形成金属氧化物，并释放出二氧化硫。

煤的成分表示方法

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。

(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），用上标 "ar" 表示。

(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烧分析时的样品成分，用上标 "ad" 表示。

(3) 干燥基：以去掉全部水分的燃料作为 100% 的成分，用上标 "d" 表示。灰分含量常用干燥基表示。

(4) 干燥无灰基：以去掉全部水分和灰分的燃料作为 100% 的成分，用上标 "daf" 表示。干燥无灰基避免了水分和灰分的影响，可用于元素分析。

石油

石油经过蒸馏、裂化和重整等，可生产出汽油、柴油、溶剂、化学产品和燃料油。

天然气

天然气中的硫化氢 (H_2S) 具有腐蚀性。

非常规燃料

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；必须考虑可能导致的空气污染问题。

2.2 燃料燃烧过程

影响过程及燃烧产物

定义 (燃烧)

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。



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：燃料燃烧必须保证供应与燃料燃烧相适应的空气量。空气供应不足，燃烧就不完全；空气量过大，会降低炉温，增加排烟热损失。

(2) 温度条件：燃料只有达到着火温度，才能与氧作用而燃烧。温度高于着火温度且燃烧过程的放热速率高于向周围的散热速率，使温度维持在较高水平才能让燃烧持续进行。

(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。在所要求的燃烧反应速率下，停留时间取决于燃烧室的大小和设计。反应速率随温度升高而加快，故较高温度下燃烧所需要的时间较短。燃烧室越小，在可利用时间内氧化一定量的燃料的温度越高。

(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。混合不充分将导致不完全燃烧产物的产生。对蒸汽相的燃料，湍流可加速热体燃料的蒸发；对固体燃料的燃烧，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，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，必须认真考虑这些因素。

通常把温度 (temperature)、时间 (time) 和湍流度 (turbulence) 称为燃烧过程的“3T”。

燃料燃烧的理论空气量

理论空气量

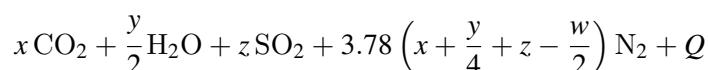
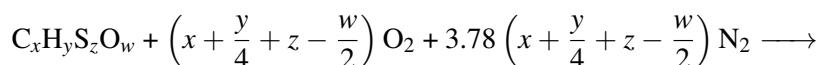
定义 2.2.1 (理论空气量)

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。



理论空气量由燃料的组成决定，可根据燃烧方程式计算求得。建立燃烧反应方程式时，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，燃料中的含氮量也较低，在计算理论空气量时可忽略
 - (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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{O}_w$ ，其中下标 x 、 y 、 z 、 w 分别代表碳、氢、硫、氧的原子数
- 由此可以得到燃料与空气中氧完全燃烧的化学反应方程式：



式中： Q ——燃烧热

那么，理论空气量：

$$\begin{aligned} V_a^0 &= 22.4 \times 4.78 \left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2} \right) / (12x - 1.008y + 32z + 16w) \\ &= 107.1 \left(x + \frac{y}{4} + z - \frac{w}{2} \right) / (12x - 1.008y + 32z + 16w) \quad (\text{m}^3/\text{kg}) \end{aligned}$$

空气过剩系数

燃料完全燃烧时所需要的的实际空气量取决于所需的的理论空气量和“3T”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，“3T”条件的保证程度不可能达到理想化的程度，因此为使燃料完全燃烧，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：

$$\alpha = \frac{V_a}{V_a^0}$$

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。

空燃比

定义 2.2.2 (空燃比 (AF))

单位质量燃料燃烧所需要的空气质量。



汽油 (C_8H_{18}) 的理论空燃比为 15。汽油内燃机的空燃比控制在理论空燃比，未完全燃烧的汽油在三相催化剂的作用下消除 NO_x 。

燃烧产生的污染物

燃烧可能释放出的污染物有：二氧化碳、一氧化碳、硫氧化物、氮氧化物、烟、飞灰、金属及其氧化物、金属盐类、醛、酮和多环芳烃等。

影响因素有燃烧温度、燃料组成、燃烧方式。

热化学关系式

发热量

定义

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 298K 和 101325 Pa) 的热量变化) 称为燃料的发热量。



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，因此大多都按低位发热量计算燃料发热量。

燃烧设备的热损失

- (1) **排烟热损失:** 主要是由于排烟带走了一部分热量造成的
 - (2) **不完全燃烧热损失:** 包括化学不完全燃烧热损失(烟气中含有残余的可燃气体所致)和机械不完全燃烧热损失(灰中含有未燃尽的碳造成的)
 - (3) **炉体散热损失:** 由于锅炉炉壁、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。
- 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。混合不充分时，热量总损失的最小值出现在空气过量一侧。精准位置取决于燃料与空气之间的混合程度以及燃料的特征燃烧速率。

2.3 烟气体积及污染物排放量计算

烟气体积计算

理论烟气体积

定义 2.3.1 (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CO₂、SO₂、N₂、水蒸气(H₂O)。通常把烟气中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

理论水蒸气体积由三部分组成：①燃料中氢燃烧后生成的水蒸气的体积；②燃料中所含的水蒸气的体积；③供给的理论空气量代入的水蒸气的体积。

烟气体积和密度的校正

标准状况下的烟气体积：

$$V_N = V_s \frac{p_s}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T_s}$$

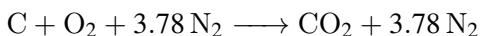
标准状况下的烟气密度：

$$\rho_N = \rho_s \frac{p_N}{p_s} \cdot \frac{T_s}{T_N}$$

过剩空气校正

实际燃烧过程中有过剩空气，实际烟气体积应为理论烟气体积与过剩烟气体积之和。用奥萨特仪测定干烟气中CO₂、O₂和CO的含量，可以确定燃烧设备在运行中的烟气成分和空气过剩系数。

以碳在空气中的完全燃烧为例：



烟气中仅含有CO₂和N₂，若空气过量，则燃烧方程式变为：

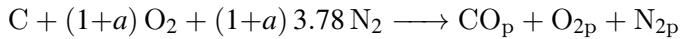


式中: a ——过剩空气中 O_2 的过剩物质的量。根据定义, 空气过剩率为:

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

要计算 α , 必须知道过剩氧的量。

若燃烧完全, 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:



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:

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

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:

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

考虑过剩空气校正后, 实际烟气的体积:

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

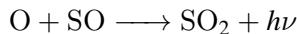
依据给出的空气过剩系数 $\alpha_{折}$ 校正实测的污染物在烟气中的浓度:

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

2.4 燃烧过程硫氧化物的形成

硫的氧化机理

有机硫的分解温度较低; 无机硫的分解温度较高; 含硫燃料燃烧的特征是火焰呈浅蓝色, 这是由于以下反应产生的:



在所有情况下, 它都作为一种重要的反应中间体出现。

SO₂ 和 SO₃ 之间的转化

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 转化的转化率与温度的关系很大。温度越低, 转化率越大。温度低至 383K 时, 几乎全部的 SO_3 都和水蒸气结合生成硫酸蒸气。硫酸蒸气的存在使得烟气的露点(通常称为酸露点)显著升高。硫酸浓度越高, 酸露点越高。烟气露点的升高极易引起管道和空气净化设施的腐蚀。

2.5 燃烧过程中颗粒污染物的形成

碳粒子的生成

由于碳粒子的导电性强，易失去电荷，所以电除尘的效果不佳。

积碳的生成

① 第一阶段：核化过程，即发生气相脱氢反应并产生凝聚相固体碳；② 第二阶段：这些核表面发生非均质反应；③ 第三阶段：较为缓慢的聚团或凝聚过程。

火焰的结构：燃料和空气在燃烧前充分混合产生的火焰称为预混火焰 (premixed flame)；燃料和空气分别进入燃烧区、通过扩散和湍流混合的火焰称为扩散火焰 (diffusion flame)。扩散火焰总比预混火焰产生的碳粒多。

层流火焰 (Laminar flame): $Re < 2200$, 由分子扩散和热传导主导；湍流火焰 (turbulent flame): $Re > 2200$, 湍流的作用显著，但分子扩散仍起作用。

乙炔火焰中生碳反应过程是个生成积碳的典型例子。

影响因素：

- 燃料的分子结构是影响积碳的主导因素
- 积碳的生成与火焰的结构有关
- 提高氧气量可以防止积碳生成
- 压力越低则积碳的生成趋势越小

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，均存在健康风险。

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。

颗粒越细，产生的飞灰越多。

2.6 燃烧过程中其他污染物的形成

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。

NO_x 的形成

(1) 燃料型 NO_x (fuel NO_x): 由燃料中的固定氮生成的 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-NH₂ , 其中 R 为有机基或氢离子

(2) 热力型 NO_x (thermal 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。只在高温下生成。

(3) 瞬时型 NO_x (prompt NO_x): 在低温火焰中由于含碳自由基的存在而生成的第三类 NO_x。

第三章 大气污染气象学

内容提要

1
 2

3

3.1 大气圈层结构及气象要素

大气垂直结构

根据气温在垂直于下垫面(即地球表面)方向上的分布,可将大气圈分为对流层、平流层、中间层、热层和散逸层等五层。

对流层

高度 10 km 左右

主要特征:

- (1) 集中了整个大气质量的 $3/4$ 和几乎全部水蒸气, 主要的大气现象都发生在这一层, 是天气变化最复杂, 对人类活动影响最大的一层。
- (2) 温度随高度增加而降低, 每升高 100 m 平均降温约 0.65°C 。
- (3) 发生强烈的对流运动, 主要是由于下垫面受热不均及其本身特性不同造成的。
- (4) 温度和湿度水平分布不均匀。

大气边界层 (或摩擦层): 对流层下层 1~2 km, 地面阻滞和摩擦作用明显; **近地层**: 地面上 50~100 m 左右的一层, 垂直方向上热量和动量交换少; **自由大气**: 大气边界层以上, 气流几乎不受地面摩擦的影响。

平流层

对流层顶 ~ 50 - 55 km

- 同温层: 对流层顶到 25 - 35 km, 气温 -55°C 左右
- 逆温层: 同温层以上, 气温随高度的增加而增加的气层
- 臭氧层: 20 - 25 km 集中了大部分臭氧

中间层

平流层顶 ~ 50 - 55 km

气温随高度升高而迅速降低, 对流运动强烈。

热层

中间层顶 ~ 800 km

气温随高度升高而增高, 气体分子高度电离 (电离层)

散逸层

气温很高, 空气稀薄; 空气粒子可以摆脱地球引力而散逸。

大气压力总是随着高度的升高而降低。

均质大气层: 80 ~ 85 km (中间层) 以下, 成分基本不变。

主要气象要素

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(防止风和辐射的影响)中观测到的空气温度。