# 空气污染学

# (第3版)

张新民 编著



言 序

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

笰	1章	空气污染学	(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)
笰	32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	饱合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	著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)
笰	₹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)

2

# 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:

排放源(1) → 大气(2) → 混合及化学转换 (emission source) (pollutant) (atmosphere) (mixing and chemical transformation) (receptors)

### 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 /100 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。

化学成分	体积浓度(ppm)
	$78.08\%  imes 10^{6}$
氧(O2)	$20.95\%  imes 10^{6}$
氩(Ar)	$0.93\%  imes 10^{6}$
二氧化碳(CO <sub>2</sub> )	332
氖(Ne)	18
氦(He)	5.2
甲烷(CH4)	1.65
氪(Kr)	1.1
氢(H <sub>2</sub> )	0.58
氧化亚氮(N <sub>2</sub> O)	0.33
一氧化碳(CO)	0.1
氙(Xe)	0.08
臭氧(O3)	0.025
二氧化氮(NO <sub>2</sub> )	0.001
一氧化氮(NO)	0.006
二氧化硫(SO <sub>2</sub> )	0.002
硫化氢(H2S)	0.002
氨(NH3)	0.006

表 1-1 对流层空气的自然背景组成



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<sub>x</sub>) SO<sub>2</sub> SO<sub>3</sub>

- (2)一氧化碳(CO)
- (3)氮氧化物(NO<sub>x</sub>):NO,NO<sub>2</sub>

```
(4)碳氢化合物(H_v C_x)
```

```
(5)氯气(Cl<sub>2</sub>)
```

```
(6)氯化氢(HCl)
```

```
(7)氟化物气体(HF及 SiF<sub>4</sub>)
```

```
(8)氯化烃类(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>)
```

粒状物(particulates):

(1) 悬浮微粒(suspended solids) 粒径在 10 μm 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 0.001~1 µm。

(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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、盐酸(HCI)等微小液滴之烟雾。

(5)霭(mist):凝结之液体微粒 粒径约在 0.1~10 μm。

(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 µm。

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<sub>3</sub>),过氧乙酰硝酰酯

(PAN)).

- 3)恶臭物质(odors)
  - (1)氨气(NH<sub>3</sub>)
  - (2)硫化氢(H<sub>2</sub>S)
  - (3)硫化甲基((CH<sub>3</sub>),S)
  - (4)硫醇类(RSH)
  - (5)甲基胺类((CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> NH<sub>3-x</sub>, 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<sup>-</sup>)
  - (2)氯气(Cl<sub>2</sub>)
  - (3)氯化氢(HCI)
  - (4)氨气(NH<sub>3</sub>)
  - (5)硫化氢(H,S)
  - (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<sub>x</sub>)
```

```
(4)煤尘系数(COH)
```

```
(5)一氧化碳(CO)
```

```
(6)氮氧化物(NO<sub>x</sub>)
```

(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(µg/m³),一种是体积比

例浓度(ppm<sup>①</sup>),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):

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

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

$$V_a = V_p + V_{ca} \tag{1-3}$$

式中, V, 表示污染物体积, V,表示纯空气体积, V, 表示纯空气加污染物之总体积。

另外 ppm 亦有质量比例浓度:

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

$$W_{a} = W_{p} + W_{ca} \tag{1-6}$$

式中,W<sub>p</sub>表示污染物质量,W<sub>a</sub>表示纯空气质量,W<sub>a</sub>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:

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

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

 $R = 0.082 \ 08 \ atm \cdot m^3 / (kg \cdot mol \cdot K)$ 

$$pV_{p} = n_{p}RT$$
(1-8)

$$n_{p} = \frac{W_{p}}{M_{p}}$$
(1-9)

式中,V。为气体污染物之体积,W。为气体污染物之质量,M。为气体污染物之分子量。

$$pV_{p} = \frac{W_{p}}{M_{p}}RT$$
(1-10)

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

$$\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{p}}} = \rho_{\mathrm{p}} \tag{1-12}$$

式中  $\rho_{\rm p}$  为气体污染物之密度(density)。

$$\rho_{\rm p} = \frac{\rm pM_{\rm p}}{\rm RT} \, \frac{\rm pM_{\rm p}}{\rho_{\rm p}\,\rm RT} = 1 \tag{1-13}$$

今推导质量浓度(µg/m³)与体积比例浓度之转换关系如下:

$$\frac{\mathbf{W}_{p}}{\mathbf{V}_{a}}(\mu g/m^{3}) = \left(\frac{\rho_{p} \mathbf{V}_{p}}{\mathbf{V}_{a}}\right) \left(\frac{p\mathbf{M}_{p}}{\rho_{p} \mathbf{RT}}\right)$$
(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<sup>-6</sup>。

$$\frac{W_{p}}{V_{a}} = \left(\frac{V_{p}}{V_{a}}\right) \left(\frac{pM_{p}}{RT}\right)$$
(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

$$\frac{W_{p}}{V_{a}} = \left(\frac{V_{p}}{V_{a}}ppm\right)\left(\frac{pM_{p}}{RT}\right)$$
(1-16)

$$\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}} = \left(\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}} \mathrm{ppm}\right) \left(\frac{1}{1 \ \mathrm{ppm}}\right) \left(\frac{\mathrm{pM}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{RT}}\right)$$
(1-17)

$$\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}} = \left(\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}}\right) \left(\frac{1}{10^{6}}\right) \left(\frac{\mathbf{p}\mathbf{M}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{RT}}\right) \tag{1-18}$$

今在 p = 1 atm ,T = 25 = 25 + 273 = 298 K下:

$$\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}} = \left(\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}}\right) \left(\frac{1}{10^{6}}\right) \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot \mathbf{M}_{\mathrm{p}}}{\left(0.082 \ 08 \ \frac{\text{atm} \cdot \mathbf{m}^{3}}{\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298 \text{ K})}\right)$$
(1-19)

$$\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}} = \left(\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{p}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{a}}}\right) \left(\frac{1}{10^{6}}\right) \left(\frac{\mathbf{M}_{\mathrm{p}}}{24.5 \,\frac{\mathrm{m}^{3}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}}}\right) \tag{1-20}$$

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

$$\frac{W_{p}}{V_{a}} = \left(\frac{V_{p}}{V_{a}}\right) \left(\frac{1}{10^{6}}\right) \left(\frac{M_{p}\left(\frac{kg}{kg \cdot mol}\right)}{24.5 \frac{m^{3}}{kg \cdot mol}} \cdot \frac{10^{9} \ \mu g}{kg}\right)$$
(1-21)

$$\frac{W_{p}}{V_{a}} = \left(\frac{V_{p}}{V_{a}}\right) \left(\frac{1}{10^{6}}\right) \frac{M_{p}}{24.5} \times 10^{9} (\mu g/m^{3})$$
(1-22)

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

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

$$\frac{W_{p}}{V_{a}}\left(\frac{\mu g}{Nm^{3}}\right) = \frac{V_{p}}{V_{a}}(ppm)\frac{M_{p}}{22.4}(10^{3})$$
(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(µg/m<sup>3</sup>);(3)质量浓度(µg/Nm<sup>3</sup>)各为若干?

解 (1)(2.5%) 
$$\left(\frac{1 \text{ ppm}}{10^6}\right) = 25\ 000\ \text{ppm}$$
  
(2) $\frac{\mu g}{m^3} = \frac{(\text{ppm})(M_p)}{24.5}$ (10<sup>3</sup>)  
CO分子量为 12 + 16 = 28  
 $\left(\frac{25\ 000 \times 28}{24.5}\right)$ (10<sup>3</sup>) = 2.86 × 10<sup>7</sup>  $\mu$ g/m<sup>3</sup>

6

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

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

【例 1-2】 今某空气品质监测站(25 ,1 atm),测出小时二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的质量浓度为 400 µg/m<sup>3</sup> 试求:(1)体积比例浓度(ppm);(2)质量浓度(µg/Nm<sup>3</sup>)各为若干?

解 (1) 
$$ppm = \frac{(\mu g/m^3) \cdot 24.5}{M_p \cdot 10^3}$$
  
NO<sub>2</sub> 分子量为 14 + 16 × 2 = 46  
 $\frac{400 \times 24.5}{46 \times 10^3} = 0.213 \text{ ppm}$ 

故 NO2 体积比例浓度为 0.213 ppm。

(2) 
$$\frac{\mu g}{Nm^3} = \frac{(ppm)(M_p)}{22.4} \times 10^3$$
  
 $\frac{0.213 \times 46}{22.4} \times 10^3 = 437 \ \mu g/Nm^3$ 

故 NO<sub>2</sub> 质量浓度为 437 µg/Nm<sup>3</sup>。

## 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:

 $dI = -\sigma I dx$ 

(1-25)

式中, I为光线强度(intensity),  $\sigma$ 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:

$$dI = -\sigma I dx$$
边界条件为 
$$\begin{cases} x = 0 , I = I_0 \\ x = d , I = I \end{cases}$$

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

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{0}^{d} -\sigma dx \qquad (1-27)$$

$$\ln I \Big|_{I}^{I} = -\sigma x \Big|_{0}^{d} \qquad (1-28)$$

$$\ln \left[ \prod_{I_0} = -\sigma X \right]_0 \tag{1-28}$$

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

$$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_0} = \exp(-\sigma \mathbf{d}) \tag{1-30}$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \mathbf{e}^{-\sigma \mathbf{d}} \tag{1-31}$$

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

$$I = I_0 e^{-(a+s)d}$$
(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% ( $I = 0.02 I_0$ ),则此时光线 所经之距离  $L_v$  称之为能见度:

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

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

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

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

$$L_v = \frac{3.9}{\sigma}$$
(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 
$$L_v = \frac{3.9}{\sigma}$$
  $L_v = 3$   
故  $\sigma = \frac{3.9}{3} = 1.3$   
又 $\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma d)$   $d = 1$ 

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

 $I = 0.27 I_0$ 

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:  $p = p_0 \exp(- \frac{z_g}{RT})$   $\rho = \rho_0 \exp(- \frac{z_g}{RT})$ 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  $\rho_0$  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<sup>3</sup>,海平 面气压为 101 300 N/m<sup>2</sup>。

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,哪一个是果?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<sub>2</sub>)日平均值标准为 0.1 ppm,试求其在 25 下为
   多少 μg/m<sup>3</sup>?
- 1-2 香烟的一氧化碳(CO)浓度约 500 ppm,试求 1 atm ,25 时,其体积百分比(%)及质量浓度(μg/m<sup>3</sup>)各为多少?
- 1-3 试推导在 1 atm 及 20 时,体积比例浓度(ppm)及质量浓度(µg/Nm<sup>3</sup>)间的转换公式。
- 1-4 机车排放废气中二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的浓度约  $3.5 \times 10^4 \mu g/m^3$ (1 atm 65 时),试求其体积比 例浓度(ppm)及质量浓度( $\mu g/Nm^3$ )各为多少?
- 1-5 以流量 0.2 L/min 的二氧化硫(SO<sub>2</sub>),浓度为 1 ppm 及另外 0.5 L/min 的纯氮气(N<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>)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<sub>0</sub> = 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<sub>0</sub> = exp(- Kcd),其中 K = 1.1(ppm<sup>-1</sup>英里<sup>-1</sup>),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<sub>2</sub>)浓度(ppm)时,光径长度为 0.5 英里,试求当 I/I<sub>0</sub> = 0.5 时,二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的浓度为多少 ppm?
- 1-9 煤尘系数 COH(coefficient of haze)定义为 COH = 100 lg(I<sub>0</sub> / I), I<sub>0</sub> 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<sub>0</sub> = 40% 时,其 COH 为多少?
- 1-10 以滤纸收集空气中微粒物质,一般以 $\frac{COH}{1\ 000\ ft}$ 表示其空气的清洁程度, $\frac{COH}{1\ 000\ ft}$  =  $\frac{10^5}{vt} lg(\frac{I_0}{I})$ 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 $\frac{COH}{1\ 000\ ft}$ 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 µm时的能量:

 $E = h\nu$ 

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

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

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

対于 1 mol 气体  $E = 6.62 \times 10^{-34} (J \cdot s) \cdot \left(\frac{c(m/s)}{\lambda(m)}\right) \cdot \left(\frac{6.023 \times 10^{23} (个分子)}{g \cdot mol}\right)$  $E = 6.62 \times 10^{-34} (J \cdot s) \cdot \left(\frac{3 \times 10^8 (m/s)}{10^{-6} (m)}\right) \cdot \left(\frac{6.023 \times 10^{23} (个分子)}{g \cdot mol}\right)$ 

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

故 1 mol 气体分子吸收光能在波长为 1 µm 时,有 120 kJ 的能量。

光化学反应初始化学式可用下式表示:

 $A + h\nu \longrightarrow A^*$ 

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)

$$A^* \xrightarrow{l} B_1 + B_2 + \dots$$

(2)直接反应(direct reaction)

$$\mathbf{A}^* + \mathbf{B} \xrightarrow{2} \mathbf{C}_1 + \mathbf{C}_2 + \dots$$

(3)冷光反应(fluorescence reaction)

$$A^* \xrightarrow{3} A + h\nu$$

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

$$A^* + M \xrightarrow{4} A + M$$

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  $\phi$  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<sup>\*</sup> 该物质浓度呈消减状态,正号表 示反应进行时 B<sub>1</sub> 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  $\phi_2$  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) $F\left(\frac{p}{(cm^2 \cdot s)}\right)$ ,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( $\lambda$ ) $\left(\frac{p}{cm^3 \cdot s}\right)$ 

其定义为光辐射线照射的单位体积、单位时间的光子数目。

 $dF = I_{(\lambda)} d\lambda$  $\frac{dF}{d\lambda} = I_{(\lambda)}$ 

即日照通量对波长的一次微分式称之为光辐射密度。

3. 光化学反应速率常数

今以光解反应(photolysis reaction)即第1种光化学反应途径的一次反应速率常数 K<sub>A</sub>(又称 解离反应速率常数)为例,其可表示成下式

 $\mathbf{K}_{\mathrm{A}} = \int_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} \sigma_{\mathrm{A}}(\lambda , \mathbf{T}) \phi_{\mathrm{A}}(\lambda , \mathbf{T}) \mathbf{I}_{(\lambda)} d\lambda$ 

式中 , $\sigma_A(\lambda, T)$ 为 A 分子在温度 T 及波长  $\lambda$  下吸收光子的截面积 , $\phi_A(\lambda, T)$ 为 A 分子吸收光 能波长  $\lambda$  及在温度 T 下的光子产生率。

由上式可知在不同的波长范围内有不同的 K<sub>A</sub> 值 ,今将上式连续积分式写成离散的数值 和(积分的极限定义):

 $\mathbf{K}_{\mathrm{A}} = \Sigma \sigma_{\mathrm{A}} (\lambda_{\mathrm{i}} , \mathbf{T}) \overline{\phi}_{\mathrm{A}} (\lambda_{\mathrm{i}} , \mathbf{T}) \overline{\mathbf{I}}_{(\lambda_{\mathrm{i}})} \Delta \lambda$ 

1.

式中,上标符号 代表在  $\Delta \lambda = |\lambda_2 - \lambda_1|$ 时,在中心值  $\lambda_i = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ 时的平均值。

一般波长  $\lambda$  在 0.3 ~ 0.4  $\mu$ m 区域时 ,光辐射通量 F 最大值约为 2 × 10<sup>16</sup> p/(cm<sup>2</sup>·s)(一日内 持续 4 ~ 6 h),其值随季节、纬度、时间不同而异。同样地 , $\sigma_A$ 、 $\phi_A$  亦随波长变化而变化。

#### 2-3 基本光化学循环反应

由于人为制造的空气污染物中以汽车机车及燃烧设备所造成的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)为最多, 其中由燃料本身含有氮元素而形成的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)称之为 Fuel NO<sub>x</sub>,而由空气中的氮气而 形成的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)称之为 Thermal NO<sub>x</sub>,而此氮氧化物 NO<sub>x</sub> 为 NO<sub>2</sub>(二氧化氮)及 NO(一氧 化氮)之总和量,氮氧化物在光化学反应中占有极重要的角色,今以其为探讨对象,以了解其如 何衍生二次污染物臭氧(O<sub>x</sub>)的光化学反应。

在基本光化学反应循环中有三个化学物质,分别为二氮化氮(NO<sub>2</sub>),一氧化氮(NO),臭氧 (O<sub>4</sub>),其光化学反应如下:

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{\kappa_1} NO + O$$
 (2-1)

(2-1)式为光解反应,且为一次反应(first order reaction),其中O代表激发态氧原子。

$$O + O_2 + M \xrightarrow{\kappa_2} O_3 + M$$
 (2-2)

(2-2)式为激发态氧原子与大气中氧分子( $O_2$ )及惰性气体( $N_2$ )又称第三体(M)进行直接并碰撞 去能光化学反应 激发态的氧原子(O)与氧分子( $O_2$ )结合成臭氧( $O_3$ )后便将多余的振动能量 (vibrational energy)传递到第三体(M)分子中 而形成稳定状态的臭氧分子( $O_3$ ),此式为二次反 应(second order reaction)。

$$O_3 + NO \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2$$
(2-3)

(2-3)式中臭氧(O<sub>3</sub>)将一氧化氮(NO)氧化成二氧化氮(NO<sub>2</sub>)并形成氧分子(O<sub>2</sub>),此式为二次反应,(2-1),(2-2),(2-3)三式形成所谓的基本光化学循环式,由此三式可看出没有任何一物质消失或累积,故俗称虚循环(null cycle),但一般称之为稳定状态 SS(steady state),若以短时间来观察此三种光化学反应式可知因各物质的反应速率常数值不同,故在短时间造成某些物质浓度累积或消失。

今将(2-1)、(2-2)、(2-3)三式中由化学动力论(chemistry kinetics)写出各化学物质的反应速 率方程式如下:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO_2] + k_3[O_3] NO]$$
(2-4)

由(2-1)、(2-2)、(2-3)三式可知其含有 4 个未知数(NO<sub>2</sub>, NO ,O ,O<sub>3</sub>)但只有三个化学反应式故以 数学观点来看是无解,故必须将其中一个物质视为浓度固定(常数),如此便可解出其他三个物 质的浓度(三个方程式,三个未知数),因此必须借用拟稳态假设(pseudo-steady state approximation)又称 PSSA 即假设激发态氧原子(O)产生(2-1 式)及消失(2-2 式)的速率相当快,造成激发 态氧原子(O)的浓度为常数(稳态),即 $\frac{d[O]}{dt} = 0$ ,故将激发态氧原子之化学反应速率方程式写 为

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 [NO_2] - k_2 [O \mathbf{I}O_2 \mathbf{I}M]$$
(2-5)

由 PSSA 理论可知 $\frac{d[O]}{dt} = 0$ ,即  $k_1[NO_2] = k_2[OIO_2IM]$  $[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2[O, IM]}$ (2-6)

由式(2-6)可知  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $[O_2$ ] [M] 在大气中一定条件下时为常数,故激发态氧原子(O)的浓度若为常数则二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的浓度亦为常数,故此时二氧化氮(NO<sub>2</sub>)亦为稳态,即 $\frac{d[NO_2]}{dt} = 0$ ,(2-4)式可改写成

$$0 = -k_{1}[NO_{2}] + k_{3}[O_{3}] INO]$$

$$[O_{3}]_{s} = \frac{k_{1}[NO_{2}]}{k_{3}[NO]}$$
(2-7)

(2-7)式中臭氧(O<sub>3</sub>)的浓度随二氧化氮(NO<sub>2</sub>)与一氧化氮(NO)的比值而异,若[NO<sub>2</sub>]/[NO] 值固定则臭氧(O<sub>3</sub>)浓度亦固定,故(2-1)、(2-2)、(2-3)三式又称为光滞状态关系式(photostationary state relation)。

欲求解臭氧(O<sub>3</sub>)浓度的解析解时由(2-7)式可知此方程式有三个未知数,必须再配合二个 方程式才能求解臭氧(O<sub>3</sub>)的稳态浓度值,此二方程式如下所示。

(1)氮原子(N)质量守恒式(mass conservation)

 $[NO] + [NO_2] = [NO]_0 + [NO_2]_0$ 

(2-8)

式中 [NO ]及[NO2 ] 表示任一时间两个物质的浓度 [NO] 及[NO2] 表示初始时间的浓度。

(2) 臭氧(O3)化学计量守恒式(chemistry stoichiometric conservation)

 $[O_3]_0 - [O_3] = [NO]_0 - [NO]$ 

式中 [O<sub>3</sub>]及[NO]表示任一时间两个物质的浓度 [O<sub>3</sub>] 及[NO] 表示初始时间二物质的浓度。

(2-9)

将由(2-8)式中[NO<sub>2</sub>]=[NO]<sub>3</sub>+[NO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-[NO]及(2-9)式中[NO]=[NO]<sub>3</sub>-[O<sub>3</sub>]<sub>3</sub>+[O<sub>3</sub>]代入 (2-7)式中可得

$$[O_3]_s = \frac{k_1 \{[NO]_3 + [NO_2]_3 - [NO]_3 + [O_3]_3 - [O_3]\}}{k_3 \{[NO]_3 - [O_3]_3 + [O_3]\}} \quad ([O_3] = [O_3]_s)$$

将上式重新组合可得

 $k_{3}\{[O_{3} | I | NO ]_{0} - [O_{3} | I | O_{3} ]_{0} + [O_{3} ]_{1}^{2} = k_{1}\{[NO_{2} ]_{0} + [O_{3} ]_{0} - [O_{3} ]\} \\ k_{3}[O_{3} ]_{1}^{2} + [O_{3} ]_{1}^{2} k_{3}[NO ]_{0} - k_{3}[O_{3} ]_{0} + k_{1} \} - k_{1}\{[NO_{2} ]_{0} + [O_{3} ]_{0}^{2} \} = 0 \\ [O_{3} ]_{1}^{2} + \left\{[NO ]_{0} - [O_{3} ]_{0} + \frac{k_{1}}{k_{3}}\right\}[O_{3} ]_{2} - \frac{k_{1}}{k_{3}}\{[NO_{2} ]_{0} + [O_{3} ]_{0}^{2} \} = 0$ 

解上式,因其为一元二次方程式,故由 x<sup>2</sup> + bx + c = 0 可知

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^{2} - 4c}}{2}$$

$$\Rightarrow \qquad b = \left\{ [NO]_{b} - [O_{3}]_{b} + \frac{k_{1}}{k_{3}} \right\}$$

$$c = -\frac{k_{1}}{k_{3}} \{ [NO_{2}]_{b} + [O_{3}]_{b} \}$$

$$x = [O_{3}]$$

即

$$\begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}_{s} = \frac{-1}{2} \left\{ \begin{bmatrix} NO \end{bmatrix}_{0} - \begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}_{0} + \frac{k_{1}}{k_{3}} \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \left( \begin{bmatrix} NO \end{bmatrix}_{0} - \begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}_{0} + \frac{k_{1}}{k_{3}} \right)^{2} + 4 \frac{k_{1}}{k_{3}} \left( \begin{bmatrix} NO_{2} \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}_{0} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(2-10)

(2-10)式即为臭氧(O<sub>3</sub>)浓度的稳态解析解,此式可由光化学烟雾室(photochemical smog chamber)经由实验方法加入一定量初始的[NO], [NO<sub>2</sub>], [O<sub>3</sub>], 求取在达到平衡状况下的臭氧(O<sub>3</sub>)浓度值。

【例 2-1】 今利用光化学烟雾室实验,只加入二氧化氮[NO<sub>2</sub>],经光化学反应后此时是否 会有臭氧[O<sub>3</sub>]产生?其臭氧(O<sub>5</sub>)平衡浓度如何表示?

解 由式(2-10)可知当[O<sub>3</sub>] = 0及[NO] = 0时

$$\begin{bmatrix} \mathbf{O}_3 \ \mathbf{l}_{ss} = \frac{1}{2} \left\{ \left( \left[ \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_3} \right]^2 + 4 \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_3} \begin{bmatrix} \mathbf{NO}_2 \ \mathbf{l}_3 \end{bmatrix} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_3} \right\}$$

由此可知只要有二氧化氮( $NO_2$ )存在,即使没有一氧化氮(NO)或臭氧( $O_3$ )的存在,一样会产生臭氧( $O_3$ )的平衡浓度。

【例 2-2】 已知基本光化学循环反应中 $\frac{k_1}{k_3}$  = 0.01 ppm,当(1)[NO<sub>2</sub>], = 0.1 ppm及(2) [NO<sub>2</sub>], = 1.0 ppm,在[O<sub>3</sub>], = [NO], = 0时,求[O<sub>3</sub>],各为多少 ppb(1 ppm=1 000 ppb)?

由 2-1 例题可知 解 (1)[O<sub>3</sub>]<sub>s</sub> =  $\frac{1}{2}$ [(0.01<sup>2</sup> + 4 × 0.01 × 0.1)<sup>1/2</sup> - 0.01] = 0.027 ppm = 27 ppb(2)[O<sub>3</sub>]<sub>s</sub> =  $\frac{1}{2}$ [(0.01<sup>2</sup> + 4 × 0.01 × 1.0)<sup>1/2</sup> - 0.01]

= 0.095 ppm = 95 ppb

由此可知[NO,],增加10倍,臭氧(O,)平衡浓度不一定增加10倍,此为非线性的关系。

【例 2-3】 今于光化学烟雾室中,同时以[O,] = 1 ppb,[NO] = 900 ppb,[NO,] = 100 ppb 注入烟雾室中试推求其臭氧(O,)平衡浓度为多少 ppb?

解 由(2-10)式可知

$$\begin{bmatrix} O_3 \ ]_s = \frac{-1}{2} \left\{ \begin{bmatrix} NO \ ]_0 - \begin{bmatrix} O_3 \ ]_0 + \frac{k_1}{k_3} \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \left\{ \left( \begin{bmatrix} NO \ ]_0 - \begin{bmatrix} O_3 \ ]_0 + \frac{k_1}{k_3} \end{bmatrix}^2 + 4 \frac{k_1}{k_3} (\begin{bmatrix} NO_2 \ ]_0 + \begin{bmatrix} O_3 \ ]_0 \end{bmatrix} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ \hline E \mathfrak{H} : \begin{bmatrix} NO \ ]_0 = 900 \text{ ppb} = 0.9 \text{ ppm} \end{bmatrix}$$

 $[NO_2]_0 = 100 \text{ ppb} = 0.1 \text{ ppm}$ 

$$[O_3]_0 = 1 \text{ ppb} = 10^{-3} \text{ ppm}$$

代入上式可得

$$\begin{bmatrix} O_3 \end{bmatrix}_{s} = \frac{-1}{2} (0.9 - 10^{-3} + 0.01) + \frac{1}{2} [(0.9 - 10^{-3} + 0.01)^2 + 4 \times 0.01 \times (0.1 + 10^{-3})]^2$$
  
= 1.1 × 10<sup>-3</sup> ppm = 1.1 ppb

故 $\left[\frac{NO_2}{NO_3}\right]$ 浓度比值愈低则臭氧平衡浓度 $\left[O_3\right]_3$ 变化很小(1 ppb $\approx 1.1$  ppb)。

【例 2-4】 试比较伦敦型与洛杉矶型光化学烟雾发生的原因、背景状况及危害情形。 解 如表 2-1 所列之说明比较:

表 2-1

比较项目	伦敦型(还原型)	洛杉矶型(氧化型)
	发生年代较早 ,出现烟雾是煤烟与雾	发生年代较晚 ,是光化学反应生成
1/1/1/	混在一起	的二次污染物
所使用的主要燃料	煤(工厂)	石油(汽机车)
主要污染物	烟尘、SO2、硫酸雾等	氮氧化物、碳氢化物、臭氧、PAN等
发生时的温度	4 以下	24 以上
发生时的湿度	85%以上	70%以下
风速	静风	2~3 m/s以下
发生季节	冬季	夏、秋季
反应类型	热	光化学 + 热
化学作用	还原	氧化
发生时间	日、夜间	日间
日照通量	弱	强
对人体的作用	刺激上呼吸道	刺激眼睛 ,呼吸器官

#### 2-4 一氧化碳与氮氧化物的大气化学

观察大气臭氧(O<sub>3</sub>)污染之现象,并非单纯之基本光化学反应,今若考虑含碳之物质(carbon-containing species)如一氧化碳(CO)时,其反应如下:

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{4a} O + O_2$$
  $\lambda > 315 \text{ nm}$   
 $\xrightarrow{4b} O(^1D) + O_2$   $\lambda < 315 \text{ nm}$ 

上式反应 4a 中产生之 O 称之为基态氧原子(ground state),而反应 4b 中产生之 O(<sup>1</sup>D)称之 为激态氧原子(excited state 或 singlet oxygen), $O(^{1}D)$ 无法降阶至 O 之状态,因此 O(<sup>1</sup>D)大部分与 N<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 碰撞,进而移去多余能量并降能(quenching)至基态氧原子。

 $O(^{1}D) + M \xrightarrow{5} O + M$ 

此反应 5 产生之 O 将与 O<sub>2</sub> 反应生成 O<sub>3</sub>,但是通常 O(<sup>1</sup>D)亦将与水分子(H<sub>2</sub>O)反应产生两 个氢氧自由基(hydroxyl radicals):

 $O(^{1}D) + H_{2}O \xrightarrow{6} 2OH$ 

OH·自由基对于氧原子无反应性,OH·自由基较易倾向与大气中之主要物质反应,例如碳氢化合物(hydrocarbons), 醛类(aldehydes), 一氧化碳(carbon monoxide)等。

一氧化碳(CO)将与氢氧自由基(OH·)反应生成氢原子:

 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 

然而反应 7 产生之 H·将快速与 O<sub>2</sub> 反应生成过氧氢自由基(HO<sub>2</sub>·) 因此考虑反应 4 *5 6* ,7 整合成如下之反应:

$$CO + OH \cdot \xrightarrow{7} CO_2 + HO_2 \cdot$$

HO2·将与 NO 反应生成 NO2,并产生 OH·自由基之反应如下:

$$HO_2 \cdot + NO \xrightarrow{8} NO_2 + OH$$

最后 OH·与 NO<sub>2</sub> 将再反应生成 HNO<sub>3</sub> (nitric acid):

$$OH \cdot + NO_2 \xrightarrow{9} HNO_3$$

表 2-2 为大气 NO, NO2、CO 之综合反应机制。

反应机制	反应速率常数 <sup>a</sup> (k)
$1. NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$	视光照强度而定
$2.O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34}$ (T/300) <sup>-2.3</sup> cm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$3.O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1.430 / \text{T}) \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$4.O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D) + O_2$	$0.002 \ 8 k_1$

表 2-2 CO 与 NO, 之大气化学

反应机制	反应速率常数 <sup>a</sup> (k)
$5.O(^{1}D) + M \longrightarrow O + M$	$2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$6.O(^{1}D) + H_{2}O \longrightarrow 2OH$	$2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
7. $CO + OH \xrightarrow{O_2} CO_2 + HO_2 \cdot$	$2.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ b}$
$8.HO_2 \cdot + NO \longrightarrow NO_2 + OH \cdot$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240 / \text{ T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
9. OH $\cdot$ + NO <sub>2</sub> $\longrightarrow$ HNO <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

a Baulch et al.(1980), b Atkinson and Lloyd(1984); T 为大气温度(K)。

将 PSSA 应用于此反应机制时,可以下列 9 个反应式代表(R 代表反应速率方程式): [O]<sub>s</sub>:R<sub>1</sub> - R<sub>2</sub> + R<sub>5</sub> = 0  $k_1k_1[NO_2] - k_2[OIO_IN] + k_5[MIO(^1D)] = 0$ [O(<sup>1</sup>D)]<sub>s</sub>:R<sub>4</sub> - R<sub>5</sub> - R<sub>6</sub> = 0  $k_4[O_3] - k_5[MIO(^1D)] - k_6[H_2OIO(^1D)] = 0$ [OH·]<sub>s</sub> 2R<sub>6</sub> - R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> - R<sub>9</sub> = 0 [HO<sub>2</sub>·]<sub>s</sub>:R<sub>7</sub> - R<sub>8</sub> = 0  $2k_6[H_2OIO(^1D)] - k_9[OH·INO_2] = 0$ [O<sub>3</sub>]<sub>s</sub>:R<sub>2</sub> - R<sub>3</sub> - R<sub>4</sub> = 0

 $k_2[O I O_2 I M] - k_3[O_3 I NO] - k_4[O_3] = 0$ 

因此有 4 个未知数及 4 个方程式 利用  $R_7 - R_8 = 0$  于[OH·]。之反应式中将[HO<sub>2</sub>·]。消去, 因此求解以上反应式可得

$$\begin{bmatrix} O \end{bmatrix}_{s} = \frac{k_{1} \begin{bmatrix} NO_{2} \end{bmatrix} + k_{5} \begin{bmatrix} M \blacksquare O(^{T}D) \end{bmatrix}}{k_{2} \begin{bmatrix} O_{2} \blacksquare M \end{bmatrix}}$$
$$\begin{bmatrix} O(^{T}D) \end{bmatrix}_{s} = \frac{k_{4} \begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}}{k_{6} \begin{bmatrix} H_{2}O \end{bmatrix} A}$$
$$\begin{bmatrix} OH \cdot \end{bmatrix}_{s} = \frac{2k_{6} \begin{bmatrix} H_{2}O \blacksquare O(^{T}D) \end{bmatrix}}{k_{9} \begin{bmatrix} NO_{2} \end{bmatrix}} = \frac{2ak_{4} \begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}}{k_{9} \begin{bmatrix} NO_{2} \end{bmatrix}}$$
$$\begin{bmatrix} O_{3} \end{bmatrix}_{s} = \frac{k_{2} \begin{bmatrix} O_{2} \blacksquare O \blacksquare M \end{bmatrix}}{k_{3} \begin{bmatrix} NO \end{bmatrix} + k_{4}} = \frac{k_{1} \begin{bmatrix} NO_{2} \end{bmatrix}}{k_{3} \begin{bmatrix} NO \end{bmatrix} + k_{4} a}$$
$$a = \frac{1}{1 + \frac{k_{5} \begin{bmatrix} M \end{bmatrix}}{k_{6} \begin{bmatrix} H_{2}O \end{bmatrix}}}$$

以化学动力学方式写出 NO2、NO4 CO 之反应速率方程式如下:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -R_1 + R_3 + R_8 - R_9$$
$$\frac{d[NO]}{dt} = R_1 - R_3 - R_8$$
$$\frac{d[CO]}{dt} = -R_7$$

续表

取代以上之反应速率式使用 PSSA 假说于自由基之浓度得

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_1 k_4 a\{2k_7[CO]/k_9 - 3[NO_2]\}}{k_3[NO] + k_4 a}$$
$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{k_1 k_4 a\{[NO_2] - 2k_7[CO]/k_9\}}{k_3[NO] + k_4 a}$$
$$\frac{d[CO]}{dt} = \frac{-2k_1 k_4 k_7 a[CO]/k_9}{k_3[NO] + k_4 a}$$

求解以上三个速率方程式时,以 PSSA 假设于臭氧之浓度,则可求得

$$[O_3]_{s} = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO] + k_4 a}$$

由表 2-2 可知  $k_3$  [NO ]  $\gg k_4 a$ ,因此[O<sub>3</sub>] 之浓度将成为[O<sub>3</sub>]  $= \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$ 。因此一般定性化 CO/NO<sub>x</sub> 之关系可以下式表示:

$$NO_2 \stackrel{\text{ID}}{=\!\!=\!\!=} NO + O_3 \tag{2-11}$$

$$\frac{NO_2}{HO_2} \xrightarrow{h\nu} NO+O_3$$
(2-12)

$$\begin{array}{c} \text{NO}_2 & & & \text{NO} + \text{O}_3 \\ \text{CO} + \text{OH} \cdot & & & \text{HO}_2 \cdot \\ & & & & & \text{HO}_2 \cdot \end{array} \end{array}$$
(2-13)

光解 NO<sub>2</sub> 产生 NO 及 O 其 O 原子将快速与 O<sub>2</sub> 分子形成臭氧(O<sub>3</sub>),臭氧与 NO 反应生成 NO<sub>2</sub>,其以(2-11)式简化表示之。基本光化循环之特征时间相当短,因此其为稳态且快速之循 环反应。若考虑 CO 反应结果时则(2-12)式可代表其特性。再将 HO<sub>2</sub>·之反应写成可逆形式 时,可分成快循环及慢循环,如(2-13)反应式,快循环为 NO<sub>2</sub> 之可逆循环(reversible cycle),慢循 环为 HO<sub>2</sub>·之可逆循环,其将产生 OH·自由基。

 $CO/NO_x$ 反应机制是一个连锁反应(chain reaction),以 OH·自由基为连锁之介质(chain carrier),其连锁步骤之长短可以 L<sub>c</sub>(chain length)表示之,L<sub>c</sub> 代表连锁反应步骤终结之主要反应,即

$$L_{\rm C} = \frac{R_8}{R_9} = \frac{R_7}{R_9} = \frac{k_7 [CO]}{k_9 [NO_7]}$$

CO-OH 循环是慢反应且足以代表 CO 的稳定状态之描述,由于臭氧浓度[O<sub>3</sub>]正比于 [NO<sub>2</sub>] [NO] 因此 CO 循环加强[NO 转化成[NO<sub>2</sub>],也代表增加 O<sub>3</sub> 的浓度。因此改变[NO<sub>2</sub> 转化成 [NO ]的独立路径步骤 將控制臭氧生成的浓度。

CO/NO<sub>x</sub> 反应系统显示许多主要特征 ,OH·自由基扮演氧化角色 ,HO<sub>2</sub> ·自由基则加强[NO] 转化成[NO<sub>2</sub>]之速率 ,此简单机制可说明在大气中 NO<sub>x</sub> 系统的光化学反应更加复杂相似之机 制的成因与结果。

## 习 题

- 2-1 试以普朗克定律计算出波长在 2 µm 时 5 mol 气体分子吸收的量能。
- 2-2 一次化学反应速率方程式 $\frac{dc}{dt} = -kc$ ,试求当浓度减少一半时的时间。
- 2-3 二次化学反应速率方程式 $\frac{dc}{dt} = kc^2$ ,试求当浓度减少一半时的时间。

- 2-5 一光化学烟雾室中[O<sub>3</sub>] = 5 ppb [NO] = 90 ppb 溴氧平衡浓度为多少 ppb?
- 2-6 一光化学烟雾室中只加入[NO], = 500 ppb 时,试求其经过光化学反应后的臭氧平衡浓度。
- 2-7 试比较当[O<sub>3</sub>] = 0 时 (1)[NO] = 60 ppb [NO<sub>2</sub>] = 10 ppb 与(2)[NO] = 600 ppb [NO<sub>2</sub>] = 100 ppb 时 其臭氧平衡浓度各为多少 ppb?
- 2-8 请解释说明何谓 PSSA?
- 2-9 何谓 Thermal NO<sub>x</sub> 及 Fuel NO<sub>x</sub>?
- 2-10 请说明基本光化学反应的现象。

# 第3章 气象学与大气污染

#### 3-1 绪 论

由污染源排放出的空气污染物具有受气象或地形上的原因而被传送、分散或集中的现象。 这种现象的原因概略可分成下列 4 项。

(1)空气的流动(风)将污染物自上风处吹送到下风处,一般称之为传输。

(2)空气中紊流的速率扰动使污染物向四面八方散布称之为湍流扩散(eddy diffusion)。

(3)由污染物本身的浓度梯度(concentration gradient)之作用使污染物向四面八方散布,称 之为分子扩散(molecular diffusion)。

(4)因地形与风场之联合作用使得污染物呈现累积(accumulation)或分散(dispersion)之现象。

另外由于粒状污染物的大小、形状及质量会影响粒状污染物微粒沉降或悬浮于空气中。

一般气象条件中风速(wind speed)、风向(wind direction)、逆转层(inversion layer)、稳定度 (stability)、温降倾率等会影响污染物的浓度分布,这种物理作用配合大气光化学反应,将使得 空气污染物的变化更趋复杂。

#### 3-2 太阳辐射

在大气层最外层与太阳辐射线垂直处所接受的辐射能量通量称之为太阳常数(solar constant) 约为8.16 J/(cm<sup>2</sup>·min)。入射太阳辐射线强度最大者为波长0.4~0.8 µm 之间即为可见 光之光谱,其能量平衡如图 3-1。



大气层中的 H<sub>2</sub>O 及 CO<sub>2</sub> 可让短波的太阳辐射线穿透照射到地球表面 ,而反射成长波(4~ 12 µm)的辐射线被 H<sub>2</sub>O 及 CO<sub>2</sub> 分子吸收而转为分子热能 ,称之为"温室效应"。另一方面由于 工业大量排放悬浮微粒使得入射太阳辐射线被微粒反射回太空而无法照射到地球表面而有降 低大气温度之效应。

由于太阳照射到地球表面的日照度(单位面积之太阳辐射能量)不同,产生大气层局部的 温度差而产生风的循环现象,影响日照度的因素有地理位置、季节、时间、地表上大气成分等因 素。反射度(albedo)为入射辐射线经地表反射的百分率。

#### 3-3 风的循环

区域性风场(local wind)以地形主导其风场的变化,其中以海陆风(sea-land breeze)为最显 著的例子。海风(sea breeze)乃是由于陆地上白天受太阳照射因地表热容较海洋热容小,故陆 地温度较海洋温度高,致使陆地上面的空气温度亦较海面上空气温度为高,因而造成陆地上面 空气上升而海面上同陆地高度的空气密度亦较陆上空气为高,因而由温度差形成密度差,进而 产生压力梯度,使得海面上的空气补进陆地上的上升热空气的空间(流体连续性质),形成所谓 的海风,如图 3-2 所示。



图 3-2 白天的海风及夜间的陆风

同样地,夜间亦会形成陆风(land breeze),即夜晚时因陆地热容小,大量放出辐射热致使陆 地温度低于海洋,因而造成陆地上空之空气较海洋上空之空气温度小,于是陆地上的空气因温 度差产生密度差进而成为压力梯度将陆地上的空气推向海洋,而海洋上空的空气亦上升冷却 降到陆地的陆风所遗留之空间(流体的连续性质),如图 3-2 所示。

另外由地形所造成的风称为谷风(mountain valley wind),亦即在夜间时由于谷底的温度较

高,而两旁山峰的温度较低,造成空气在夜间时向谷底吹送。相反地白天时谷底的空气受太阳 辐射而成为暖空气上升向山峰吹送。但由于热力湍流而干扰上坡风的强度,故风速较夜间为 弱,如图 3-3 所示。



图 3-3 夜间谷风及日间山风

由地球自转所产生的风称为自转风(geostrophic wind),其形成的原因为相对运动所产生的现象。在不考虑地球自转时空气是由高压区向低压区流动称之为压力梯度风(pressure gradient wind),如图 3-4 所示。



当压力梯度风受地球自转的效应时会因力的平衡产生一虚拟力(dummy force)称之为科氏力  $F_c$ (Coriolis force)。受其的影响而形成的自转风如图 3-5 所示。

当压力梯度力  $F_p$  与科氏力  $F_c$  相同大小且方向相反时,此时的自转风就会平行等压线 (isobars)。如图 3-6 所示。



在接近地球表面时一般在 300 m 到 500 m,称之为行星边界层,由于地表的摩擦力 F<sub>f</sub>影响,使得自转风愈靠近地面时,风速、风向受摩擦力的效应远大于科氏力的效应,如图 3-7 所示。



图 3-7 行星边界层内的自转风

一般高气压涡漩为顺时针旋转并向下(地表)流动,且气流向外流出,如图 3-8 所示,其将 抑制污染物的扩散行为。



图 3-8 高气压涡漩运动情形

而低气压涡漩为逆时针旋转并向离开地表之上方流动,且气流向内流入低气压涡漩内,如 图 3-9 所示。



图 3-9 低气压涡漩运动情形

另外由于在行星边界层内,因不同的高度造成的摩擦力亦不同,使得在同一地点不同高度 所测得之风向会有所不同,如图 3-10 所示。



图 3-10 行星边界层内不同高度所产生的风向改变

#### 3-4 风速剖面

由于地表的粗糙度效应,使得气体流动时的动能消耗小于摩擦力,因此离地表愈远时,动能消耗愈少,形成的风速愈大,故称此现象为风速剖面(wind velocity profile)。在行星边界层内 几百米内的高度,一般可用指数定律(power law)描述,如图 3-11 所示。

$$\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{v}_1} = \left(\frac{\mathbf{z}}{\mathbf{z}_1}\right)$$
$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{n}}{2 - \mathbf{n}}$$

式中,P为大气稳定度及地表粗糙度的函数。极不稳定度 n = 0.20 仲性稳定度 n = 0.25;弱稳定度 n = 0.33;强稳定度 n = 0.50。建筑区 P = 0.4 郊区 P = 0.28;乡村、海洋 P = 0.16。

另亦有所谓的对数律(logarithmic law):

$$\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{v}_{*}} = \frac{1}{\kappa} \ln\left(\frac{\mathbf{z}}{\mathbf{z}_{0}}\right)$$
$$\mathbf{v}_{*} = \sqrt{\frac{\tau_{0}}{\rho_{0}}}$$



式中, $v_*$ 为表面摩擦速度,约为0.3 m/s; $\tau_0$ 为表面剪应力,约为0.1 N/m; $\rho_0$ 为空气密度,为1.206 kg/m<sup>3</sup>;  $\kappa$  为 Von Karman 常数,约0.4; $z_0$  为地表粗糙度长度(roughness length), 平滑地  $z_0 = 10^{-5}$  m 草地  $z_0 = 0.05$  m,住宅区  $z_0 = 2$  m,商业区  $z_0 = 5 \sim 10$  m。

由于风速剖面之影响,故气象局所测出之风速、风向皆以统一标准在平行地表垂直高度 10 m处所测得之值,因 10 m时此地表粗糙效应的影响已经减弱很多。

#### 3-5 温降倾率

由于大气中的温度与高度间的变化影响空气污染物的垂直运动及扩散行为,因此必须了 解温度与高度间的改变率以有效预测空气污染物的运动行为,今以静压方程式(hydrostatic equation)及热力学第一定律(the first law of thermodynamics)推导大气温降倾率方程式。

在一静止的流体中,在空间中任取一固定体积元素(control volume),分析其各作用力并平衡之,便可推导出静压方程式。

 $dp = -\rho g dz$ 



图 3-12 静止流体中固定体积元素的受力示意图

假设此固定体积元素其边长各为 dx ,dy ,dz ,且此固定体积受重力场之力  $F_g$ (重力) 在 x 处受压力为  $p_x$  ,在 x + dx 处受压力为  $p_x + \frac{dp_x}{dx} dx$  因此固定体积在 x 方向所受之合力为零(静止状态),依静力平衡原理可知:

$$\Sigma F_{x} = 0$$

$$p_{x} dy dz - \left( p_{x} + \frac{dp_{x}}{dx} \right) dy dz = 0$$

故

 $\frac{d p_x}{d x} = 0$ 

 $p_x = 常数(即 x 方向所受压力大小相同 ,方向相反)$ 

又因在 y 处所受之压力为  $p_y$ ,在 y + dy 处所受压力为  $p_y + \frac{dp_y}{dy}$  dy ,由静力平衡可知在 y 方向为静止不动 ,故合力为零 ,即

$$\sum F_{y} = 0$$
  
$$p_{y} dx dz - \left( p_{y} + \frac{dp_{y}}{dy} dy \right) dx dz = 0$$

故  $\frac{dp_y}{dy} = 0$ 

 $p_{y} = 常数(即 y 方向所受压力大小相同 ,方向相反)$ 

另在 z 处所受之压力为  $p_z$ ,所受的重力为  $F_g(F_g = W = mg)$ ,在 z + dz 处所受之压力为  $p_z$ +  $\frac{dp_z}{dz}dz$  故由静力平衡可知在 z 方向为静止不动,故合力为零,即

$$\Sigma F_z = 0 \tag{3-1}$$

$$p_z dxdy - \left(p_z + \frac{dp_z}{dz}dz\right)dxdy - F_g = 0$$
(3-2)

$$p_z dxdy - \left(p_z + \frac{dp_z}{dz}dz\right) dxdy - mg = 0$$
 (m 为质量) (3-3)

$$p_z dxdy - \left(p_z + \frac{dp_z}{dz}dz\right) dxdy - \rho \overline{V}g = 0$$
(3-4)

式中,g为重力加速率,o为固定体积之密度。

$$\overline{V} = dxdydz$$
 ( $\overline{V}$ 为固定体积之体积大小) (3-5)

$$p_z dxdy - \left(p_z + \frac{dp_z}{dz}dz\right) dxdy - \rho g dxdydz = 0$$
(3-6)

$$-\frac{dp_z}{dz}dzdxdy - \rho gdxdydz = 0$$
(3-7)

$$-\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_z}{\mathrm{d}z} - \rho \mathbf{g} = 0 \tag{3-8}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_z}{\mathrm{d}z} = -\rho g \tag{3-9}$$

$$dp_z = -\rho g dz$$

(3-9)、(3-10)式中负号(-)代表压力随高度的增加而减小,亦代表压力增加的方向与高度 增加的方向相反。一般皆写成 dp =  $-\rho_g dz$ 或  $\Delta p = -\rho_g \Delta z$ ,如图 3-13 所示。

热力学第一定律描述一个封闭系统(closed system)的能量守恒(energy

conservation)之方程式,今介绍如下。 所谓的封闭系统可由一个引擎活 塞系统来描述。

当一活塞圆柱(piston cylinder)内充 满汽油与空气混合物(如图 3-14),其混 合物具备的热力学能为  $U_1$ ,当用火星 点燃后产生热能 Q 將活塞自 x 位置推 移到 x + dx 位置(如图 3-15),此时活塞 (或封闭系统)对外界做功 W,并改变此



(3-10)



封闭系统的热力学能成为 U<sub>2</sub>(故所谓封闭系统即为固定量的独立系统,并无质量自外界流入 或流出,只有能量进出此系统)。将此活塞圆柱之封闭系统用能量守恒的方式表示可写成 Q



图 3-14 封闭系统示意图

图 3-15 封闭系统做功示意图

 $= \Delta U + W$ ,即外界输入系统的热能将转变为系统本身热力学能的改变量( $\Delta U = U_2 - U_1$ )及系统对外界所做的功。因此习惯上将外界输入封闭系统之热能定为正号(+)而封闭系统对外界所做的功亦定为正号(+)。



今将此热力学第一定律应用于一个封闭系统的空气气团(air parcel),其描述如图 3-16 所 示。则此能量守恒式可写为  $\partial Q = dU + \partial W$ ,式中  $\partial Q$  代表热能 Q 输入封闭系统会因加热的方 式不同 热能的大小也会不同(亦即是热能 Q 是随路径不同而不同),同样地  $\partial W$  代表功 W 自 封闭系统输出到外界时亦会因做功的不同而功的大小也会不同,故以  $\partial$  表示量的差值时代表 此函数为路径函数(path function)。而式中 dU 代表热力学能的改变量为末状态与初状态的差 值 称之为状态函数(state function)而以数学符号 d 代表其差数。

今介绍气体双原子分子的热力学能 其形式如下所示。

1)直线传送动能(translation kinetic energy)



图 3-17 直线传送动能

2) 振动能(vibrational energy)



图 3-18 振动能

3)第一种旋转能(rotational energy of the first kind)



图 3-19 第一种旋转能

4) 第二种旋转能(rotational energy of the second kind)



图 3-20 第二种旋转能

5)位能(potential energy)



图 3-21 位能

另外介绍一种能量名词称之为焓 H ,其代表任一封闭系统(或任一物质)的热力学能及势 能之总和 ,亦是其内在及外在的总能量(指在一固定形态时)。一般以 H = U + pV 来表示其物 理量 ,式中 p 表示压力 ,V 表示体积。在本文中以小写英文字代表单位质量的物理量 ,亦即以 固定质量或封闭系统来描述其物理行为。

热力学第一定律推导如下。

对一封闭系统而言: 初始能量 + 输入能量 = 最终能量 + 输出能量 (energy initial) (energy in) (energy final) (energy out) (3-11) $E_1$ + 0 =  $E_2$ +  $E = U + \frac{mv^2}{2} + mgz$ (3-12)式中,U为热力学能(internal energy),  $\frac{mv^2}{2}$ 为动能(kinetic energy), mgz为位能(potential energy), Q 为热能(heat energy),W 为功(work)。  $Q = (E_2 - E_1) + W$ (3-13)Q =  $(U_2 - U_1) + \frac{m}{2}(v_2^2 - v_1^2) + mg(z_2 - z_1) + W$ (3-14)假设此封闭系统忽略其动能及位能则  $Q = (U_2 - U_1) + W$ (3-15)若系统以微小量作改变时(微分观念)则  $\delta \mathbf{O} = \mathbf{d}\mathbf{U} + \delta \mathbf{W}$ (3-16)将上式积分可得全部的改变量  $\int \delta \mathbf{Q} = \int d\mathbf{U} + \int \delta \mathbf{W}$ (3-17) $\mathbf{Q} = \mathbf{U} + \mathbf{W}$ (3-18)此即为在一个引擎活塞封闭系统下所推导出之能量守恒方程式 亦称之为热力学第一定律。 大气温降倾率(temperature lapse rate)方程式推导如下。 令一干空气气团(dry air parcel)为一封闭系统 则  $\delta \mathbf{O} = \mathbf{d}\mathbf{U} + \delta \mathbf{W}$ (热力学第一定律) (3-19)dH = dU + d(pV) (焓的定义) (3-20)(焓亦可在定压情况下,由温度差求出)  $dH = C_{p}dT$ (3-21)C。为比定压热容。  $\delta \mathbf{O} = \mathbf{d}\mathbf{U} + \delta \mathbf{W}$ (3-22) $\delta \mathbf{Q} = [\mathbf{dH} - \mathbf{d(pV)}] + \delta \mathbf{W}$ (3-23) $\delta \mathbf{Q} = [\mathbf{d}\mathbf{H} - (\mathbf{p}\mathbf{d}\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{d}\mathbf{p})] + \delta \mathbf{W}$ (3-24) $\delta Q = [dH - (pdV + Vdp)] + pdV$ (3-25) $\delta W = pdV$  (表示活塞对外做功的大小)  $\delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV$ (3-26) $\delta Q = dH - Vdp$ (3-27)式中,  $V = \frac{\overline{V}}{m}$  (单位质量之体积 specific volume)。  $V = \frac{\overline{V}}{m} = \frac{1}{\rho} (\rho$ 为密度)

 $\delta Q = dH - Vdp$ 

(3-28)

$$\delta \mathbf{Q} = \mathbf{d}\mathbf{H} - \frac{1}{\rho}\mathbf{d}\mathbf{p} \tag{3-29}$$

$$dH = C_p dT \tag{3-30}$$

假设此气团在绝热过程(adiabatic process)中,即

$$\delta Q = 0$$
 (无热能进出此干空气气团) (3-31)

$$\delta \mathbf{Q} = \mathbf{d}\mathbf{H} - \frac{1}{\rho}\mathbf{d}\mathbf{p} \tag{3-32}$$

$$\delta \mathbf{Q} = \mathbf{C}_{\mathbf{p}} \mathbf{dT} - \frac{1}{\rho} \mathbf{dp} \tag{3-33}$$

$$\delta \mathbf{Q} = \mathbf{0} \tag{3-34}$$

$$C_{p}dT = \frac{1}{\rho}dp \qquad (3-35)$$

由静压方程式可知

$$dp = -\rho g dz \tag{3-36}$$

$$C_{p}dT = \frac{1}{\rho}(-\rho g dz)$$
(3-37)

$$C_{p}dT = -gdz \qquad (3-38)$$

$$\left(-\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dz}}\right)_{\mathrm{a}} = \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{C}_{\mathrm{p}}} \tag{3-39}$$

 $\vec{x} \ \ \textbf{T}, g = 9.806 \ \text{m/s}^2 = 32.17 \ \text{ft/s}^2 \text{ o } C_p = 1.005 \ \text{kJ/(kg· )} = 0.24 \ \text{Btu/(1b}_m \cdot \text{`F )} \text{ o }$  $\left( -\frac{dT}{dz} \right)_a \approx \frac{1}{100 \ \text{m}} = \frac{5.4 \ \text{`F}}{1 \ 000 \ \text{ft}}$ 

令  $\Gamma = \left( - \frac{dT}{dz} \right)_{a}$ 称之为干绝热温降倾率。

另因  $dU = C_v dT(C_v )$  为定体积状况时的比热,又称比定容热容)

$$\Rightarrow \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_p - C_v = R$$

$$(3-40)$$

$$\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{a} = \frac{g/C_{v}}{C_{p}/C_{v}} = \frac{g\left(\frac{K}{C_{v}}\right)}{\frac{C_{p}}{C_{v}}R} = \frac{g\left(\frac{C_{p}-C_{v}}{C_{v}}\right)}{xR} = \frac{g(x-1)}{\kappa R}$$
(3-41)

$$C_{v} = 0.718 \text{ kJ/(kg·K)} \qquad R = 0.068 \text{ 6 cal/(g·K)}$$

$$\kappa = \frac{C_{p}}{C_{v}} = 1.4$$

$$\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{a} = \frac{g(\kappa - 1)}{\kappa R} \approx \frac{1}{100 \text{ m}} = \frac{5.4 \text{ }^{\circ}\text{F}}{1 000 \text{ ft}} ( 热功当量 1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \right) \qquad (3-42)$$

如图 3-22 所示。

故

故



#### 3-6 饱和水蒸气气团温降倾率

空气中含水汽成分将造成温降倾率极大的变化,一般以相对湿度(relative humidity)RH =  $\frac{W}{W} \times 100\%$ 表示,代表在某容积中,水汽量(W)与同一容积在同一温度饱和时水汽量(W)之比,或某温度气压与该温度饱和时气压之比。另有比湿度(specific humidity),表示单位质量空气中之水汽质量数,即每公斤空气中水汽之克数。另一湿度单位称之为绝对湿度(absolute humidity),表示单位体积中之水汽质量(g/m<sup>3</sup>)。

在空气中含有饱和水蒸气(saturated water vapor)时则比定压热容( $C_p$ )将被修正为  $C_p$ ,即  $C_p = (1 - w)C_{p+22} + wC_{p,w,\overline{M}}$  (3-43) 水蒸气质量

此时气团不再是以绝热程序进行能量交换,此时气团上升时,水蒸气将会放出潜热 h<sub>g</sub>于干空 气团中,由此其温降倾率的推导如下。

$$\delta Q = dU + \delta W$$
 (热力学第一定律) (3-44)  
 $\delta Q = d(H - pV) + \delta W$  (3-45)

$$\delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV \qquad (3-46)$$

$$\delta Q = dH - Vdp \tag{3-47}$$

- 
$$h_{fg}dw = C_p dT - \frac{1}{\rho} dp$$
 (放热现象) (3-48)

$$-h_{fg}\frac{dw}{dz} = C_p \frac{dT}{dz} - \frac{1}{\rho}\frac{dp}{dz} \qquad (dp = -\rho g dz)$$
(3-49)

$$-h_{fg}\frac{dw}{dz} = C_p \frac{dT}{dz} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{-\rho g dz}{dz}\right)$$
(3-50)

$$-h_{fg}\frac{dw}{dz} = C_p \frac{dT}{dz} + g$$
(3-51)

- 
$$h_{fg}\frac{dw}{dz} = C_p \left(\frac{dT}{dz}\right)_{sat} + g$$
 (3-52)

式中  $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{sat}$ 表示在饱和水蒸气状态下。

$$\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{sat} = \frac{g}{C_p} + \frac{h_{fg}}{C_p}\frac{dW}{dz}$$
(3-53)

式中 , $C_{p}$  为在湿空气状态之比定压热容。

同理当含水蒸气团下降时  $\partial Q = h_{g}$ (吸热现象)

$$\left(-\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dz}}\right)_{\mathrm{sat}} = \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{C}_{\mathrm{p}}} - \frac{\mathrm{h}_{\mathrm{fg}}}{\mathrm{C}_{\mathrm{p}}}\frac{\mathrm{dw}}{\mathrm{dz}}$$
(3-54)

由上式可知 $\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{sat}$ 受 $\frac{dw}{dz}$ 影响。

## 3-7 位温的推导及应用

$$\delta Q = dU + \delta W$$
 (热力学第一定律) (3-55)

$$pV = nRT$$
 (埋想气体定律) (3-56)  
 $d(nV) = nRdT$  (3-56)

$$d(pV) = \operatorname{iRd} I \qquad (3-57)$$

$$d(pV) = \frac{W_a}{M_a} \operatorname{Rd} T \qquad \begin{pmatrix} W_a \ b \in \mathbb{J} \\ M_a \ b \in \mathbb{$$

$$d(pV) = pdV + Vdp \qquad V = \frac{nRT}{p} = \frac{W_a}{M_a} \frac{RT}{p} \qquad (3-59)$$

$$pdV + Vdp = \frac{1}{M_a}RdT$$
  $v = \frac{V}{W_a} = \frac{1}{M_a}\frac{RT}{p}$  (3-60)

$$dU = C_v dT \qquad (3-61)$$

$$dU = -\delta W \tag{3-62}$$
  
$$\delta W = ndy = d(ny) = ydn \tag{3-63}$$

$$o w = pav = a(pv) - vap$$
(3-63)

$$\delta W = \frac{1}{M_a} R dT - v dp$$
(3-64)

$$\delta W = \frac{-1}{M_a} RT \frac{dp}{p} + \frac{R}{M_a} dT$$
(3-65)

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{R \frac{T}{M_{\mathrm{a}}p}}{C_{\mathrm{v}} + \frac{R}{M_{\mathrm{a}}}} \tag{3-66}$$

$$\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{T}} = \frac{\left(\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{M}_{\mathrm{a}}}\right)\frac{\mathrm{dp}}{\mathrm{p}}}{C_{\mathrm{v}} + \left(\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{M}_{\mathrm{a}}}\right)} \tag{3-67}$$
方程式两边同时积分 则可推导气温与气压之关系式:

$${}^{T_2}_{T_1} \frac{dT}{T} = \frac{\frac{R}{M_a}}{C_v + \frac{R}{M_a}} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$
(3-68)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\frac{R}{M_a}}{C_v + \frac{R}{M_a}} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-69)

$$\diamondsuit \quad R = \frac{R}{M_a} \tag{3-70}$$

则 
$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V + R} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
 (3-71)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-72)

$$\Leftrightarrow \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-73)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_p - C_v}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-74)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\frac{C_p}{C_v} - \frac{C_v}{C_v}}{\frac{C_p}{C_v}} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-75)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \ln \frac{p_2}{p_1}$$
(3-76)  
$$T_{--} \left( p_1 \right)^{\frac{\kappa - 1}{p_1}}$$

$$\frac{\mathbf{I}_2}{\mathbf{T}_1} = \left(\frac{\mathbf{p}_2}{\mathbf{p}_1}\right)^{\kappa} \tag{3-77}$$

此式为任何两点高度位置时,由其温度及压力可由任三项已知数推出任一项未知数。

今令一干燥气团(封闭系统)依绝热程序自空中任一高度时的压力( $p_1$ )及温度( $T_1$ )时降 到地面时 压力为  $p_2 = 1\ 000\ mbar$  此时干气团降到地面的温度( $T_2$ )称之为位温  $\theta$ 。

$$T_{2} = T_{1} \left(\frac{p_{2}}{p_{1}}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$T_{2} = \theta$$

$$\theta = T_{1} \left(\frac{p_{2}}{\kappa}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$(3-78)$$

$$(3-78)$$

$$b = \Gamma_1(\frac{1}{p_1})$$
  
 $p_2 = 1\ 000\ mbar$ 

$$\theta = T_1 \left(\frac{1\ 000}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{3-80}$$

干空气在理想状况时  $\kappa = 1.4$  则

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa} = 0.288$$
  

$$\theta = T \left(\frac{1\ 000}{p}\right)^{0.288}$$
(3-81)

此式为干气团(封闭系统)自任一高度时温度为 T ,压力为 p ,降到地面时(绝热情况)的温度。 一般用来判定烟囱所排放的烟流是否能够自空中降到地面的可能性的判断依据。

由于在大气边界层内(高度差不大)时,位温可用干绝热温降倾率(Γ)及高度(z)来计算:

$$\theta = T\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$
(3-82)

 $p_0 = 1 \ 000 \ \text{mbar}$ 

$$\theta = T\left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)}$$
(3-83)

对上式两边以 dz 微分得

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{dT}{dz} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)} - T\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right) \frac{1}{p_0} \frac{dp}{dz} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)-1}$$
(3-84)

方程式两边同除以 $\theta$ 得

 $\int_{a} p = \rho RT$ 

$$\frac{1}{\theta}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} = \frac{1}{\mathrm{T}}\frac{\mathrm{d}\mathrm{T}}{\mathrm{d}z} - \left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)\frac{1}{\mathrm{p}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} \tag{3-85}$$

将

$$\begin{cases} \frac{dp}{dz} = -\rho g \\ \frac{(\kappa - 1)g}{\kappa} = \Gamma \end{cases} \not(\Lambda \perp \Xi) \\ \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T} \left( \frac{dT}{dz} + \Gamma \right) \\ \theta \approx T(\exists z \exists g T \land \forall t, \theta \approx T) \end{cases}$$
(3-86)

故

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} \approx \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + \Gamma \tag{3-87}$$

积分上式 
$$d\theta \approx \int dT + \int \Gamma dz$$
 (3-88)

$$\theta \approx T + \Gamma z$$
 (3-89)

)

故气团由某一高度(z)之温度(T)经干绝热程序(dry a diabatic process)可推算出位温大小。

【例 3-1】 某一污染气团(polluted air parcel)由烟囱排出在离地面高度 100 m 时温度为 15 此时地面实际温度为 20 ,问此污染气团是否可能降到地面?

$$β = T + Γz

= 15 + 1/100 × 100 = 16$$

16 < 20 故污染气团可能降到地面。

【例 3-2】 一高山上有一登山队在此扎营生火,产生一烟流(plume),登山队员经仪器测出 此高山气温为 10 ,气压为 900 mbar,问此烟流若降到海平面高度时其温度为多少?

$$\mathbf{\hat{H}} \quad \theta = T\left(\frac{1\ 000}{p}\right)^{0.288}$$
$$T = 10 + 273 = 283\ K \quad p = 900\ mbar$$
$$\theta = (283)\left(\frac{1\ 000}{900}\right)^{0.288} = 291.7\ K = 18.7$$

## 3-8 逆转层高度

逆转层高度(inversion layer height)在空气污染中又称之为最大混合高度(maximum mixing depth),其由气团本身的热浮力(thermal buoyant force)所造成,简单地说最大混合高度(MMD),就是气团能在垂直方向运动的最大高度,亦是污染物能与周围空气进行混合稀释的范围,若此 混合稀释空间愈大则污染物的浓度将愈低,有助于减轻空气污染事件的发生。今推导说明于 后。

符号定义:

因周围

$$\rho g = -\frac{dp}{dz}$$
  
合力 = 重力 + 浮力  
 $\Sigma F_z = -mg + \rho g V$   
气团加速度(a) = 合力  
气团质量

$$a = \frac{d\vec{v}}{dt}$$

$$a = \frac{\Sigma F_z}{m} = \frac{-mg + \rho g V}{m} = -g + \frac{\rho g}{\rho'}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -g + \frac{\rho g}{\rho'}$$

$$\Re \rho g = -\frac{dp}{dz} (t \Lambda \perp \vec{z}t)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -g + \frac{1}{\rho'} \left(-\frac{dp}{dz}\right)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -g - \frac{1}{\rho'} \left(\frac{dp}{dz}\right)$$

$$\Re \vec{z} = -g + \frac{\rho}{\rho'} g$$

$$d\vec{v} = (\rho - \rho')$$

由原式

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = g\left(\frac{\rho - \rho'}{\rho'}\right)$$

另由理想气体定律(ideal gas law)可知:

pV = nRT  

$$p = \frac{n}{V}RT(周围空气)$$

$$p = \frac{W_{a}}{M_{a}}\frac{RT}{V} \qquad \left(n = \frac{W_{a}}{M_{a}}\right)$$

$$p = \frac{W_{a}}{V}\frac{R}{M_{a}}T$$

$$p = \rho RT \qquad \left(\rho = \frac{W_{a}}{V}, R = \frac{R}{M_{a}}\right)$$

因气团亦与周围空气具有相同的压力 故气团亦可写出其理想气体公式:

 $p = \rho' RT \qquad (\rho' 为气团密度, T 为气团温度)$  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{\rho - \rho'}{\rho}\right)g = \left(\frac{\frac{p}{RT} - \frac{p}{RT}}{\frac{p}{RT}}\right)g \qquad (3-90)$ 

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{RT - RT}{RT}\right)g$$
(3-91)

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{T - T}{T}\right)g$$
(3-92)

由上式可知热温度差造成气团产生加速度(热浮力)运动。

由图 3-23 可知当气团在 A 点时由于温度 T (气团)> T(周围空气) 故 $\frac{dv}{dt}$ >0,即气团向上运动,达到 B 点时 T (气团)= T(周围空气),故 $\frac{dv}{dt}$ =0,即气团停止运动,当气团在 C 点时,因 T'(气团)< T(周围空气),故 $\frac{dv}{dt}$ <0,即气团向下运动又回到 B 点, $\frac{dv}{dt}$ =0后



图 3-23 最大混合高度形成原因之一说明



图 3-24 最大混合高度形成 原因之二说明

即不再运动,此时表示气团自地面上升至多只能上升到 B 点,此自地面上升运动到停止运动时的最大高度,称之为最大混合高度,它是以干绝热温降倾率( $\Gamma$ )与环境空气温降倾率 ( $\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{env}$ )两条线的交点离地面高度称之为最大混合高度。同样地由图 3-24 可知气团自地面上升到 B 点后即不可能继续上升到 C ,以干绝热温降倾率( $\Gamma$ )与环境空气温降倾率 ( $\left(-\frac{dT}{dz}\right)$ )之交点离地面的高度称之为最大混合高度。

### 3-9 大气稳定度分类

大气稳定度的分类,是以其温降倾率 $\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{env}$ 与干绝热温降倾率( $\Gamma$ )比较,若 $\Gamma < \left(-\frac{dT}{dz}\right)_{env}$ 时代表气团可自由地做垂直运动,而不会被周围空气抑制其垂直运动行为,此种状况称之为不稳定(unstable),如图 3-25 所示。同样地 若 $\Gamma > \left(-\frac{dT}{dz}\right)_{env}$ 时代表气团垂直运动行为被周围空气所抑制,此时的大气状况称之为稳定(stable),如图 3-26 所示。

若大气处于稳定时,则空气污染物不易在垂直方向做稀释混合的运动,很容易产生空气污染事件,一般将大气稳定度分为6种情况,如图 3-27 所示。

通常一日内大气的温降倾率,呈现不同的类型,而且稳定度尚需视太阳辐射能的强弱以及 地表粗糙度、风速和云层遮掩天空的比例而定,故稳定度是极为复杂的函数,它受许多变数影 响。今以一简单的一日内温降倾率变化情形描述之,如图 3-27 所示。

在凌晨4点时,夜晚地表将热能辐射到大气形成逆转,在上午9点时,太阳辐射热能进入 大气层及照射到地表时为弱辐射强度,在下午2点时,太阳辐射热能进入大气层及地表时属强 辐射强度条件,使大气呈现不稳定情形,到下午4点时,太阳辐射能减弱,地表温度亦渐降低属 弱辐射能强度。

一般逆转条件可分为三种。



①辐射逆转(radiative inversion),即在夜晚时,地表的热能以辐射方式输送到大气层,致使地表冷却,如图 3-28 的 AM.4 时所产生的状况。

②沉降逆转(subsidence inversion),即是由反旋风(anticyclone)之高气压空气沉降形成,当空 气降到较低的高度时,由于压缩空气产生热能,使得空气温度上升而形成两种不同的温降倾 率,而产生逆转情况。

③锋面逆转,乃是由于冷锋面与热锋面交会时产生温降倾率改变,故产生逆转现象,同样 地,海风也会使冷空气在热空气的下方而形成逆转情况。

### 3-10 烟流形态分类

由于烟囱排放出之烟流受大气中的机械湍流(mechanical turbulence)及热力湍流(thermal turbulence)的交互作用,使得烟流展现不同的几何形态,今分别介绍如下。

1.烟圈形烟流(looping plume type)(图 3-29)

当大气为不稳定状态时,亦为超绝热状况(superadiabatic condition)。 热力涡流的尺度相当 大,使得烟流随着涡流旋转,并传送烟流至下风处,此时机械涡流并不显著而产生如图 3-30 所 示之烟流轨迹。



图 3-30 大型涡流将烟流传输移流现象

2.圆锥形烟流(coning plume type)(图 3-31)

其发生于当环境空气温降倾率 $\left(-\frac{dT}{dz}\right)_{env}$ 为次绝热状况时(subadiabatic condition),即接近中性稳定度( $\Gamma$ )时,由于大型热力涡流无法产生,只有小尺度的机械涡流将烟流旁的干净空气 渗入烟流内,并将烟流内污染物渗出到外界的干净空气,使得烟流被逐渐拉扯变大,并与周围 干净空气进行混合稀释的作用,而在烟流中心高浓度污染物亦因浓度梯度(concentration gradient)作分子扩散的行为。其作用如图 3-32 所示。



图 3-32 小型涡流将烟流拉扯混合稀释作用

3. 扇形烟流(fanning plume type)(图 3-33)

其发生于逆转状况,为强稳定大气条件,此时烟流因无法做垂直方向运动,故烟流集中于 逆转层,由于大气属稳定状况,此时热力涡流被抑制,机械涡流亦无法产生作用,使得烟流沿最 大混合深度自上风处移流到下风处。



4. 熏烟形烟流(fumigation plume type)

其发生于逆转层高度位于烟囱上方,而在逆转层下方烟流可做垂直方向运动,其由机械涡 流将烟流做稀释混合的作用,使得烟流在最大混合深度内呈现满布烟流的现象,称之为熏烟形 烟流(如图 3-34)。此情况极易造成空气污染事件发生。



5. 屋顶形烟流(lofting plume type)

其发生于烟囱高度位于逆转层之上时,故所排放出之烟流将被机械涡流稀释混合,因烟流 只能在最大混合深度之上做垂直运动故称之为屋顶形烟流(如图 3-35)。此种情况可避免空气 污染事件的发生,故一般皆希望烟囱愈高愈好,以免产生对地面之人类环境品质造成不良影 响。



6.集烟形烟流(trapping plume type)

其发生于烟囱高度在二逆转层之间,使得烟流被局限于上下二逆转层内并由机械涡流将 其混合稀释而成为集烟形态(如图 3-36),或由烟流本身的浓度梯度而产生扩散现象。



## 3-11 蔷薇风花图

为了详细了解大气层中污染物传输扩散原因,在气象学中的风速及风向频率分布是一个 有参考价值的数据,一般是将风向360度均分为16等分,每个等分间相距22.5度,并以一个月 内每小时所测得之风速及风向,将风速分为平静风(小于某一风速)等几组。同时,以等间距 (interval)归类,统计出各风向及风速的发生频率,最后再以同心圆表示某风向所占全部风向的 频率,而风速以条柱状之长短表示发生风速的频率,即完成当月份的风花图,由此风花图可清 楚表示某一风向风速发生的最大几率,以供环境影响评估及空气污染事件判定之用。表 3-1 及图 3-37 即是统计风速、风向及绘制风花图的例子。

年	月	E	时	风向(degree)	风速(m/s)
1992	1	1	1	143	1.6
1992	1	1	2	135	1.6
1992	1	1	3	142	1.5
1992	1	1	4	149	1.4
1992	1	1	5	157	1.4
1992	1	1	6	182	1.3
1992	1	1	7	207	1.4
1992	1	1	8	225	1.7
1992	1	1	9	290	0.9
1992	1	1	10	347	1.8
1992	1	1	11	360	3.3
1992	1	1	12	8	3.3
1992	1	1	13	15	3.4
1992	1	1	14	22	3.6
1992	1	1	15	25	2.7
1992	1	1	16	31	1.9
1992	1	1	17	45	1.1
1992	1	1	18	96	1.2
1992	1	1	19	123	1.8
1992	1	1	20	135	2.7
1992	1	1	21	128	2.5
1992	1	1	22	120	2.4
1992	1	1	23	112	2.3
1992	1	1	24	102	1.5

表 3-1 风向风速记录值



图 3-37 表 3-10 之风花图

3-12 空气污染的地形效应

边界层(boundary layer)之定义为流体在流经物体表面时,受到物体表面及流体本身的黏滞 性之影响,使得流体速度在垂直方向产生大小不同的分布状况,流体愈靠近物体表面时摩擦力 愈大,则流体将动能转换成摩擦力,因而流速愈小,此时流场的变形速率(deformation rate)较 大相对应的黏性切应力(viscous stress)也较大,而此变化区域,称之为边界层,如图 3-38 所示。



图 3-38 边界层形成原理

在了解边界层之形成原因后,另外要介绍所谓的边界分离(boundary layer separation)现象。 在物体表面附近出现与主流方向相反的回流(back flow)现象,造成这种分离现象的机制为逆 压梯度的产生所致 $\left(\frac{dp}{dx} > 0\right)$ ,即主区的动能无法提供给边界层内的流体,而造成分离的现象, 如图 3-39 所示。

由于边界层分离效应使得在地面上的建筑物在面风向的背面产生空穴(cavity),并有回流的现象,使得污染物回冲扩散于空穴中,无法随主流区的风场运动,因而不断地累积污染物质,



图 3-39 边界层分离现象

而产生高浓度的现象, 故一般烟囱设立的高度准则为大于邻近最高建筑物的 2.5 倍, 以防止回 冲累积的现象, 如图 3-40 所示。





在城市中常发生热岛效应,其形成的原因为当白天时城市吸收大量的太阳辐射能,使得空 气污染物随着热空气上升到某一高度时,逐渐冷却向城市边缘下降,再流进城市中心而形成一 个独立循环对流系统,此时将城市整个覆罩于尘埃之中,除非有强大的风力才能除此循环系统,此即为热岛效应,如图 3-41 所示。



图 3-41 热岛效应说明

## 习 题

- 3-1 请说明地转风形成之原因。
- 3-2 请推导出大气干绝热温降倾率  $\Gamma = 1$  /100m。
- 3-3 请说明科氏力  $F_c$  形成的原因。
- 3-4 请依下列之平均温度坡降,将大气稳定度予以分类:
  (1)地面温度70 °F,于1800英尺时为82 °F。
  (2)地面温度70 °F,于2200英尺时为62 °F。
  (3)地面温度22 °F,于1500英尺时为6。
  (4)地面温度32 °F,于600英尺时为20。
- 3-5 某郊区在离地表 10 m 时,风速为 9 m/h,试求在离地表 80 m 时之风速为多少 m/s?
- 3-6 在一固定点地面空气温度为 72 °F, 而该月份正常之最大地表温度为(1)92 °F, (2)86 °F, 在 1800 英尺时,测出空气温度为 68 °F,试求(1), (2)之最大混合层深度为多少英尺?
- 3-7 在一固定点地面空气温度为 20 ,而该月份正常最大地表温度已知为 32 ,并于 750 m
   时,测得空气温度为(1)16 ;(2)22 。试求(1)、(2)之最大混合层深度各为多少 m?
- 3-8 某日大气温降倾率至地面在空中 700 m 时均维持一定值,而在地面之压力为 1 020 mbar 及温度为 18 ,经无线电观测指出在某高度 z 时,压力为 980 mbar,温度为 12 ,试求 (1)大气温降倾率多少 /m?(2)观测高度 z 为多少 m?(3)位温温降倾率为多少 /m?
- 3-9 置于 20 m 高之无线电观测气球 ,测知其位置之压力为 1 020 mbar 及温度为 13 ,当探空 气球上升时 ,由位置 1 至 9 ,其传回之压力(p)及温度(T)如下:

$$(1)p = 1010 \text{ mbar}, T = 12$$

- (2)p = 1 000 mbar, T = 11
- (3)p = 990 mbar , T = 14
- (4)p = 978 mbar , T = 15
- (5)p = 940 mbar , T = 13
- (6)p = 890 mbar ,T = 10
- (7)p = 800 mbar , T = 8
- (8)p = 750 mbar , T = 7
- (9)p = 700 mbar , T = 6
- 试求(1)以上(1)~(9)位置之高度为多少 m?
  - (2)以 p 及 T 为横坐标 高度为纵坐标 画出其图形。
- 3-10 请解释烟囱排放各种烟流形态之原因。

# 第4章 液相大气化学

在大气中的颗粒及液滴常会进行化学反应,然而要进行化学反应时一个基本主要的步骤 是气液间的平衡传质现象,常参与气液相间的反应物质有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>及自由基(free radicals)等 化学物种,严格来说异相反应(heterogeneous reaction)包括气—液相,气—固相,液—固相等不同 相(phase)间的化学反应,然而大气中的微粒表面常覆盖一层液体,而微粒本身若含有金属元 素或其化合物时,金属常扮演着催化剂的角色,使得化学反应更趋复杂。

本章将讨论简单常见的空气污染化学反应,如气态 SO\_ 转化成液态 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,气态 NO<sub>x</sub>转化成液态 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,气态 NO<sub>x</sub>转化成液态 HNO<sub>3</sub>等众所关心的酸沉降(acid deposition)的化学反应之形成及结果,在烟囱放出气态 SO<sub>2</sub> 后经氧化(经由 OH 自由基)成为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(气态),然而亦会经由 H<sub>2</sub>O 溶解平衡后产生液态 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ,因此液相大气化学反应亦导致另一种形态的环境污染问题,同理 NO<sub>x</sub> 亦可经与 H<sub>2</sub>O 溶解平衡后产生 HNO<sub>3</sub>(液态),若 CO<sub>2</sub> 在大气中含量过高亦会促使雨水溶解吸收 CO<sub>2</sub> 而产生酸雨 的现象,因此液相大气化学反应是研究空气污染所必须了解的现象。

4-1 吸收平衡与亨利定律(Henry s law)

一个平衡吸收反应可由下列反应表示:

 $A(g) + H_2 O = A \cdot H_2 O$ 

A(g) = A(aq)

式中 ,A 代表被水吸收的物质 ,g 代表气态 ,aq 代表液态。

然而亨利定律可将此吸收平衡反应式量化为下式:

 $[\mathbf{A} \cdot \mathbf{H}_2 \mathbf{O}] = \mathbf{H}_{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{A}}$ 

式中  $[A \cdot H_2 O]$ 代表水溶解 A物质后的平衡浓度 单位一般以 M摩尔浓度表示之 $\left(M = \frac{mol}{T}\right)$ ;

 $H_A$  代表 A 物质的平衡比例常数 ,单位一般以 $\frac{mol}{L \cdot atm}$ 表示 ; $p_A$  代表 A 物质在气相中的分压 ,单位 一般以 atm 表示。

事实上,亨利常数 H<sub>A</sub> 与化学平衡常数 K<sub>A</sub> 是相同的。表 4-1 为一般大气中气体的亨利常数(在 298 K 时)。

亨利常数亦会受温度的影响而有大小不同的数值,以 Vant Hoffs 方程式描述之:

$$\frac{\mathrm{dln}\,\mathrm{H}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\,\mathrm{T}} = \frac{\Delta\,\mathrm{H}}{\mathrm{R}\mathrm{T}^2}$$

式中  $\Delta$ H 为焓 ,单位为 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ( $\Delta$ H 为负值),T 为绝对温度(K),R 为理想气体常数,R = 0.082  $\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{g} \cdot \text{mol} \cdot K}$ 。

	亨利常数 $H_A\left(\frac{mol}{L \cdot atm}\right)$
$O_2$	$H_{A} = 1.3 \times 10^{-3}$
NO	$H_A = 1.9 \times 10^{-3}$
$C_2 H_4$	$H_A = 4.9 \times 10^{-3}$
O <sub>3</sub>	$H_{A} = 9.4 \times 10^{-3}$
NO <sub>2</sub>	$H_{\rm A} = 1 \times 10^{-2}$
N <sub>2</sub> O	$H_A = 2.5 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	$H_A = 3.4 \times 10^{-2}$
SO <sub>2</sub>	H <sub>A</sub> = 1.24
HNO <sub>2</sub>	H <sub>A</sub> = 49
NH <sub>3</sub>	$H_A = 62$
HCI	$H_A = 2.5 \times 10^3$
HNO <sub>3</sub>	$H_{A} = 2.1 \times 10^{5}$

表 4-1 数种气体溶于水之亨利常数值(298 K)

资料源:Schwartz(1983),Martin(1984)。

积分 Van t Hoffs 方程式可得

 $\ln \frac{H_{A}(T_{2})}{H_{A}(T_{1})} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}\right)$ 

如以 SO<sub>2</sub> 为例其温度 T 自 293 K 降到 273 K 时, 亨利常数 H<sub>A</sub> 自 1.24 增到 3.28。 亨利常数受限于平衡反应的焓值影响, 表 4-2 为气体溶解于水中的焓值。

气体	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
CO <sub>2</sub>	$\Delta H = -4.846$
NH <sub>3</sub>	$\Delta H = -8.17$
SO <sub>2</sub>	$\Delta H = - 6.247$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ΔH= - 14.5
O <sub>3</sub>	$\Delta H = -5.04$

表 4-2 数种气体溶于水中之焓值(298 K)

资料源 Beutier Renon(1978);Martin(1981);Kirk ,othmer(1981);Liljestrand ,Morgan(1981)。

## 4-2 液相化学平衡

水解离平衡反应:

H<sub>2</sub>O <del>──</del>H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> 解离平衡反应常数为

 $K_{w} = \frac{[H^{+} IOH^{-}]}{[H O]} K_{w} (25) = 1.82 \times 10^{-16} M$ 对于纯水[HO]=55 M代入 Kw时可将其写成  $K_{w} = [H^{+}] OH^{-} = 10^{-14} M^{2}$  $pH = - \log[H^+]$ pH = 7.0(25)【例 4-1】 今以 CO, 与 H, O 平衡为例求解平衡后水中[H<sup>+</sup>]浓度。 解  $CO_{2}(g) + H_{2}O \equiv CO_{2} \cdot H_{2}O$  $CO_2 \cdot H_2 O = H^+ + HCO_3$  $HCO_3^- = H^+ + CO_3^2$  $K_{hc} = \frac{[CO_2 \cdot H_2O]}{p_{CO}}$  $\mathbf{K}_{cl} = \frac{\left[\mathbf{H}^{+} \ \mathbf{I} \ \mathbf{H} \mathbf{CO}_{3}^{-} \right]}{\left[\mathbf{CO}_{2} \cdot \mathbf{H}_{2} \mathbf{O}\right]}$  $\mathbf{K}_{c2} = \frac{\left[\mathbf{H}^+ \ \mathbf{I} \mathbf{CO}_3^{2^-}\right]}{\left[\mathbf{H} \mathbf{CO}_3^{2^-}\right]}$ 利用 K<sub>hc</sub>, K<sub>c1</sub>, K<sub>c2</sub>将[HCO<sub>3</sub>], [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]化简为[H<sup>+</sup>]的函数:  $[CO_2 \cdot H_2O] = K_{hc} p_{CO_1}$  $[HCO_3^{-}] = \frac{K_{c1}[CO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} = \frac{K_{hc}K_{c1}p_{CO_2}}{[H^+]}$  $[CO_{3}^{2}] = \frac{K_{c2}[HCO_{3}^{2}]}{[H^{+}]} = \frac{K_{hc}K_{c1}K_{c2}p_{CO_{2}}}{[H^{+}]^{2}}$ 由于三个物质[HCO; ],[CO; 2],[H+]需要有三个方程式才可求解,因而必须配合电中性方程 式:  $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ 因此将 $\left[OH^{-}\right] = \frac{K_w}{[H^{+}]}$ ,及 $\left[HCO_3^{-}\right]$ ,[CO<sub>3</sub><sup>-</sup>]代入电中性方程式求解:  $[H^{+}] = \frac{K_{w}}{[H^{+}]} + \frac{K_{hc} K_{cl} p_{CO_{2}}}{[H^{+}]} + \frac{2 K_{hc} K_{cl} K_{c2} p_{CO_{2}}}{[H^{+}]^{2}}$ 

 $\left[ H^{\scriptscriptstyle +} \right]^{\!\!8}$  - (  $K_{\scriptscriptstyle w} + \, K_{\scriptscriptstyle hc} \, K_{\scriptscriptstyle cl} \, \, p_{\scriptscriptstyle CO_2}$  )[ $H^{\scriptscriptstyle +}$ ]- 2 $K_{\scriptscriptstyle hc} \, K_{\scriptscriptstyle cl} \, \, K_{\scriptscriptstyle c2} \, p_{\scriptscriptstyle CO_2} = 0$ 

上式为三次方非线性方程式,一般是以试误法(try and error)求解,式中  $CO_2 = 330$  ppm,温度在 10 求解之[H<sup>+</sup>]= 10<sup>-56</sup> M, pH = 5.6,此为自然无污染雨水的正常 pH 值。

【例 4-2】 以 SO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 平衡为例求解平衡后水中[H<sup>+</sup>]浓度。

$$\begin{split} & K_{u_{0}} = \frac{[SO_{2} \cdot H_{2} O]}{p_{SS_{2}}} \\ & K_{u_{1}} = \frac{[H^{+} I HSO_{1}^{-}]}{[ISO_{2} \cdot H_{2} O]} \\ & K_{u_{2}} = \frac{[H^{+} I SO_{2}^{-}]}{[ISO_{2}^{-}]} \\ & \exists J \\ & \exists J \\ & K_{u_{1}} = \frac{K_{u_{1}}[SO_{2} \cdot H_{2} O]}{[H^{+}]} = \frac{K_{u_{1}} K_{u_{1}} P_{SS_{2}}}{[H^{+}]} \\ & [ISO_{1}^{-}] = \frac{K_{u_{1}}[SO_{2}^{-} \cdot H_{2} O]}{[H^{+}]} = \frac{K_{u_{1}} K_{u_{1}} P_{SS_{2}}}{[H^{+}]} \\ & [SO_{2}^{+}] = \frac{K_{u_{1}}[HSO_{1}^{-}]}{[H^{+}]} = \frac{K_{u_{1}} K_{u_{1}} K_{u_{2}} P_{SS_{2}}}{[H^{+}]} \\ & ICO_{1}^{-}] = \frac{K_{u_{1}}[HSO_{1}^{-}]}{[H^{+}]} \\ & ICO_{1}^{-}] = \frac{[H^{+}]}{K_{u}} \\ & JCO_{1}^{-}] = \frac{[H^{+}]}{K_{u}} \\ & JCO_{2}^{-}] \\ & JCO_{1}^{-}] = \frac{[H^{+}]}{K_{u}} \\ & JCO_{2}^{-}] \\ & JCO_{2}^{-}] \\ & IFO_{1}^{-}] \\ & ICO_{1}^{-}] \\ & ICO_{2}^{-}] \\ & ICO_{2}^{-}]$$

)

]

$$\begin{split} \Xi \frac{p_{N_{2}}}{p_{N_{2}}} \gg 10^{-5} \ \mathcal{M}[NO_{3}^{\circ} ] \gg [NO_{2}^{\circ} ], \\ & \Delta te het # \Xi (TH^{+}) \longrightarrow [OH^{-}] + [NO_{3}^{\circ}] + [NO_{3}^{\circ}] \\ & HNO_{3}(aq) \longrightarrow H^{+} + NO_{3}^{\circ} K_{a3}^{\circ} = 15.4 \ M(25^{\circ}) \\ & HNO_{2}(aq) \longrightarrow H^{+} + NO_{2}^{\circ} K_{a3}^{\circ} = 15.4 \ M(25^{\circ}) \\ & K_{a3}^{\circ} = \frac{[H^{+} INO_{3}^{\circ}]}{[HNO_{3}(aq)]} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{[H^{+} INO_{3}^{\circ}]}{K_{a3}} \\ & [H^{+}] = [NO_{3}^{\circ}] \\ & [H^{+}] = [NO_{3}^{\circ}] \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{[NO_{3}^{\circ}]^{\frac{1}{4}}}{K_{a3}} \\ & [NO_{3}^{\circ}] = \left[\frac{K_{1}^{2} p_{NO_{2}}^{3}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{K_{1}^{2} p_{NO_{3}}^{3}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{H^{+} INO_{3}^{\circ}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{K_{1}^{2} p_{NO_{3}}^{3}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{H^{+} INO_{3}^{\circ}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{K_{2} p_{NO}}{K_{a3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right]^{\frac{1}{2}}} \\ & [HNO_{3}(aq)] = \frac{\left[\frac{K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right]^{\frac{1}{2}}} \\ & [NO_{3} INO_{3}^{\circ}] = (K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right]^{\frac{1}{2}} \\ & [HNO_{2}(aq)] = \frac{\left(\frac{K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ & [NO_{2}^{\circ}] = \frac{\left(\frac{K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ & [NO_{2}^{\circ}] = \frac{\left(\frac{K_{2} p_{NO} p_{NO_{3}}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left[\frac{K_{1}^{2} p_{NO_{3}}}{K_{1} p_{NO_{3}}}\right]^{\frac{1}{4}}} \\ \end{array}$$

由以上 4 个例题可知,单一物质的溶解平衡物质浓度及 pH 值较易求解,若遇上多物质时则数学方程式渐趋复杂,而且本章只讨论化学平衡反应,对其他如化学反应动力学等尚未加以 探讨,因此对于有兴趣的读者应自行参考其他大气化学有关书籍。

另外介绍一些在大气中的液相水之形态及性质如表 4-3 所示。

五(cloud)	$0.1 \sim 1.0 \left( \frac{\mathrm{cm}^3  \mathrm{K}}{\mathrm{m}^3  \mathrm{空气}} \right)$
雾(fog)	$0.05 \sim 0.5 \left( \frac{cm^3  水}{m^3  空气} \right)$
气悬胶(aerosols)	$10 \sim 100 \left(\frac{\mu g}{m^3}\right)$

表 4-3 在大气中的液相水性质

	半径(µm)	pH	离子强度*
霭(haze)	0.03 ~ 0.3	1~8	1
云(cloud)	10	3~6	$10^{-3} \sim 10^{-2}$
雨(rain)	200 ~ 2 000	4 ~ 5	10 - 4
雾(fog)	10	2~6	$10^{-3} \sim 10^{-2}$

\* 离子强度(ionic strength)I =  $1/2 \sum c_i z_i^2$ ,  $z_i$ 为离子 i 的电荷数,  $c_i$ 为离子 i 的摩尔浓度。

### 4-3 酸沉降

酸雨(acid rain)广义而言为描述脱离大气之酸性物质,精确的名词为酸沉降(acid deposition),其包含湿式及干式沉降(wet and dry deposition)。湿式沉降包括酸性雨、雾、雪等,此等酸 性水流经地表造成动植物的变化,其影响包括 pH、化学因素、土壤缓冲能力、鱼、树及其他水生 生物。干式沉降包括酸性气体与微粒,由于气流将其带入建筑物、汽车、家庭里及树上等,同时 亦可由雨水冲刷进入地表,因此干式沉降若加上湿式沉降将造成更大之酸性危害,其影响范围 超过几千公里。

科学家发现美国酸沉降主要物质为 SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 约 2/3 SO<sub>2</sub> 及 1/4 NO<sub>x</sub> 由电厂燃烧石化燃料产生,其酸度介于硫酸及硝酸之间。酸沉降影响包括降低能见度(visibility)、损害森林(forest)、危害生物(living)、破坏物体(material)、损害人体健康(health)。硫酸盐、硝酸盐微粒(aerosol)导致能见度降低及影响公众健康,其细小微粒能传输至室内空气中并穿透至人体肺泡增加 致病率,例如气喘及气管炎。

酸沉降对于水域生态影响最大,美国主要湖泊之 pH 值约 6~8,土壤及水质之中和酸性缓 冲能力(buffering capacity)愈强 酸沉降将无法减少水质的 pH 若缓冲能力愈小则促使土壤释出 (release)铝化合物(aluminum),其为水生生物之高毒性物质。酸沉降造成树叶变褐色及掉落, 其亦减损土壤降解能力及植物生长能力。酸沉降造成涂装物(paints)脱落及建筑物景观破坏, 对于文化及景观资源损失严重。

硫酸盐微粒降低能见度 50% ~ 70%, 硝酸盐微粒降低能见度 20% ~ 30%, 降低 SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 之排放量是目前美国致力执行清空法案(Clean Air Act)之主要执行工作,加州环保署以总量管 制计划(Air Quality Management Plan)进行污染泡(bubble)之减量措施及交易抵换经济诱因,预 计十年后将减少现有之 SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 排放量 50% 以上,其附加效益包括降低臭氧(ozone)浓度, 进而减少人类死亡率及呼吸器官疾病。

## 习 题

- 4-1 假设大气中二氧化碳浓度为 330 ppm 时,试求在 25 ,1 atm 时,雨水之 pH 值为多少?
- 4-2 假设大气中二氧化硫浓度为 60 ppm ,在 25 ,1 atm 时 ,试问其在雨水中的 pH 值为多少 (与二氧化碳 330 ppm 平衡时)?
- 4-3 假设大气中氨浓度为 10 ppb 在 25 ,1 atm 时,试问雨水中的 pH 值为多少(与大气中二 氧化碳 330 ppm 平衡时)?
- 4-4 请解释何谓质子平衡条件?何谓电子平衡条件?
- 4-5 请计算当大气中二氧化碳为 330 ppm、二氧化硫为 60 ppb、二氧化氮为 120 ppb 时,求雨水 中 pH 值为多少?
- 4-6 当二氧化硫浓度为 120 ppm(25 ,1 atm)时,试求其溶解到 10 L 的纯水中时,此水中的 pH 值为多少?质量浓度(μg/L)为多少?
- 4-7 当氨气浓度为 100 ppm(25 ,1 atm)时,试求其溶解到 10 L pH = 4.3 的溶液中时,平衡后 之 pH 值为多少?
- 4-8 当二氧化碳在大气中分压为 10<sup>-3.6</sup> atm 时,试求在 25 及 1 atm 下,雨水之 pH 值为多少 (不考虑其他气体存在时)?

# 第5章 大气污染物传输扩散模式

#### 5-1 非反应性污染物的扩散行为

扩散(diffusion)现象的描述,以费氏定律(Fick s law)来说明量化扩散的行为。今以单一方向扩散为例说明费氏定律的质量传送(mass transfer)如下:



图 5-1 扩散现象示意图

今空间中有 A, B 二种分子存在时,假设有一平面 S 存在,则 A 分子自平面左方扩散通过 S 平面的质量通量速率为 J<sub>A</sub>, J<sub>A</sub> 值的大小是由 S 平面左右二方的浓度梯度 $\left(\frac{dc_A}{dx}\right)$ 控制, $\frac{dc_A}{dx}$ 愈 大则 J<sub>A</sub> 愈快,其比例常数 D<sub>AB</sub>称为分子质量扩散系数亦称质量扩散度(diffusivity),式中负号 (-)代表质量扩散速率方向与浓度梯度 $\left(\frac{dc_A}{dx}\right)$ 方向相反。

上式若改为三维扩散(three dimensional diffusion)行为则成为(如图 5-2 所示)

$$J_{A} = - D_{AB} \left( \frac{\partial c_{A}}{\partial x} + \frac{\partial c_{A}}{\partial y} + \frac{\partial c_{A}}{\partial z} \right)$$

他表示自单位体积中通过三方向的质量扩散速率。

以上 Fick s law 是描述物质在流场为静止状态下,完全以分子的扩散行为主导之效应。

今若考虑在一维流场(one dimensional flow)之状况下扩散行为的描述,必须多考虑传输 (transportation)的物理作用,并将此两种独立物理作用(扩散及传输)以数学式表现为相加的效 应,而产生所谓的传输扩散方程式,此方程式表现出质量守恒(mass conservation)的基本原理。 今以在流场空间中任意取一体积元素其各边长为 dx、dy、dz,此体积一般称之为控制体积 (control volume),以 C.V 简写表示,并将此控制体积在 x 方向中点取一平面 S,其由 dydz 所构



图 5-2 三维扩散示意图

#### 成,对此控制体积做扩散及传输的质量守恒式,其说明推导如下(如图 5-3 所示)。



控制体积(C.V)

图 5-3 一维流场质量传输扩散示意图

一维流场的质量传输扩散方程式: 设 N<sub>x</sub> = 质量扩散速率,在控制体积的中心位置;  $N_{x-\frac{1}{2}dx} = 质量流入 C.V 的扩散速率(在位置 x - \frac{1}{2}dx);$  $N_{x+\frac{1}{2}dx} = 质量流出 C.V 的扩散速率(在位置 x + \frac{1}{2}dx);$  $\frac{N_x}{dvdz}$  = 质量通量速率(mass flux rate),在中心位置;  $\frac{N_{x-\frac{1}{2}dx}}{dydz}$  = 流入 C.V 的质量通量流率(在 x -  $\frac{1}{2}dx$  位置);  $\frac{N_{x+\frac{1}{2}dx}}{dydz}$  = 流出 C.V 的质量通量流率(在 x +  $\frac{1}{2}$ dx 位置)。 故求出因扩散作用,而在控制体积的质量变化改变率为(扩散流入速率-扩散流出速率,

**EJ** 
$$N_{x-\frac{1}{2}dx} - N_{x+\frac{1}{2}dx}o$$

N<sub>x</sub> 可由 Fick s 定律求出 即

$$\frac{N_x}{dydz} = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$
(5-1)

$$N_{x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} dy dz$$
(5-2)

另由泰勒级数展开式(Taylor s series):

$$f(w) = f(a) + f(a)(w - a)$$
 (5-3)

$$N_{x+\frac{1}{2}dx} = N_x + \left[\frac{\partial}{\partial x}(N_x)\right] \left(x + \frac{1}{2}dx - x\right)$$
(5-4)

$$\Rightarrow \quad \mathbf{w} = \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{d} \mathbf{x} , \mathbf{x} = \mathbf{a}$$

$$N_{w} = N_{a} + \left[\frac{\partial}{\partial x}(N_{a})\right](w - a)$$
(5-5)

$$N_{x+\frac{1}{2}dx} = N_x + N_x \left( x + \frac{1}{2}dx - x \right)$$
(5-6)

由 Fick s law可知  $N_x = - D \frac{\partial c}{\partial x} dy dz$  代入(5-6)式可得

$$N_{x+\frac{1}{2}dx} = \left\{ -D\frac{\partial c}{\partial x} + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(-D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{1}{2}dx\right) \right\} dydz$$
(5-7)

$$N_{x+\frac{1}{2}dx} = \left\{ -D\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] dx \right\} dy dz$$
(5-8)

同理利用泰勒级数展开式可求出 N<sub>x-</sub>1/2dx。

$$N_{x-\frac{1}{2}dx} = N_x + N_x \left( x - \frac{1}{2}dx - x \right)$$
(5-9)

$$N_{x-\frac{1}{2}dx} = \left\{ -D\frac{\partial c}{\partial x} + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(-D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{-1}{2}dx\right) \right\} dydz$$
(5-10)

$$N_{x-\frac{1}{2}dx} = \left\{ -D\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] dx \right\} dy dz$$
(5-11)

故质量净流速率(扩入-扩出)为

$$N_{x-\frac{1}{2}dz} - N_{x+\frac{1}{2}dx} = \left\{ -D\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] dx \right\} dy dz$$
(5-12)

$$-\left\{-D\frac{\partial c}{\partial x}-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right]dx\right\}dydz$$
(5-13)

$$\mathbf{N}_{\mathbf{x}-\frac{1}{2}d\mathbf{x}} - \mathbf{N}_{\mathbf{x}+\frac{1}{2}d\mathbf{x}} = \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}} \right) \right] d\mathbf{x} \right\} d\mathbf{y} d\mathbf{z}$$

同理亦可推求因传输进入控制体积及流出控制体积的质量净流率(传入-传出)。

设 c = 浓度(
$$\overline{k}$$
量);  
u = 流速( $\frac{K}{E}$ );  
cu =  $\overline{k}$ 基( $\frac{K}{E}$ );  
cu =  $\overline{k}$ 量( $\frac{K}{E}$ );  
cu =  $\overline{k}$ 量( $\overline{k}$ )=  $\overline{k}$ ]=  $\overline{k}$ ]  
 $\overline{k}$ =  $\overline{k}$ ]=  $\overline{k}$ ]  
cu dydz 为流经 dydz 平面的质量流率(mass flow rate)( $\overline{k}$ ];  
cu dydz 为流经 dydz 平面的质量流率(mass flow rate)( $\overline{k}$ ];

 $cu_x dy dz$ 为在 x 位置(中心)时的质量流率;

$$cu_{x+\frac{1}{2}dx}dydz$$
为在 x +  $\frac{1}{2}dx$  位置时的质量流率(流出);

$$cu_{x-\frac{1}{2}dx}dydz$$
为在 x -  $\frac{1}{2}dx$ 位置时的质量流率(流入),

故可求出因传输作用而在控制体积的质量变化率(传输流入速率-传输流出速率)为

$$\operatorname{cu}_{x-\frac{1}{2}dx} dy dz - \operatorname{cu}_{x+\frac{1}{2}dx} dy dz \qquad (5-14)$$

由泰勒级数展开式(1阶)可知:f(w)=f(a)+f(a)(w-a)

♀ f(a) = cu<sub>x</sub>dydz, a = x, w = x - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx f(w) = cu<sub>x - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx</sub>dydz 故 cu<sub>x - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx</sub>dydz = cu<sub>x</sub>dydz + [<sup>∂</sup>/<sub>∂x</sub>(cu<sub>x</sub>dydz)](x - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx - x) ♀ f(w) = cu<sub>x + <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx</sub>dydz, w = x + <sup>1</sup>/<sub>2</sub>dx, x = a

$$\operatorname{cu}_{x+\frac{1}{2}dx} dy dz = \operatorname{cu}_{x} dy dz + \left[\frac{\partial}{\partial x} (\operatorname{cu}_{x} dy dz)\right] \left(x + \frac{1}{2} dx - x\right)$$
(5-16)

故控制体积内的质量净流率(传入-传出)为

$$cu_{x-\frac{1}{2}dx}dydz - cu_{x+\frac{1}{2}dx}dydz$$
$$= \left\{ cu_{x}dydz + \left[\frac{\partial}{\partial x}(cu_{x}dydz)\right]\left(-\frac{1}{2}dx\right)\right\} - \left\{ cu_{x}dydz + \left[\frac{\partial}{\partial x}(cu_{x}dydz)\right]\left(\frac{1}{2}dx\right)\right\}$$
(5-17)

$$\Rightarrow \operatorname{cu}_{x-\frac{1}{2}dx} dy dz - \operatorname{cu}_{x+\frac{1}{2}dx} dy dz = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} (\operatorname{cu}_x dy dz) \right] dx$$
(5-18)

故将扩散作用及传输作用同时考虑时,则此两种独立物理作用可同时相加而得总净质量流率 的改变量:

(传入-传出)+(扩入-扩出)=控制体积内质量改变率

$$\left\{ \left[ -\frac{\partial}{\partial x} (\operatorname{cudyd} z) \right] dx \right\} + \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] dx dy dz \right\} = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx dy dz$$
(5-19)

方程式二边同除 dxdydz 则

\_

⇒ - 
$$u \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}$$
 (因 u 及 D 皆为常数) (5-20)

$$\Rightarrow - u \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$
(5-21)

式中 $\frac{\partial c}{\partial t}$ 为控制体积中之浓度随时间的改变率,若此控制体积的浓度变化为稳定状态(steady state)时则 $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ ,传输扩散方程式变为

$$u\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$$
(5-22)

$$u\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
(5-23)

此式为稳定状态的一维传输扩散质量守恒式。

今将此定理延伸至三维流场及三维扩散时 其方程式成为

$$u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z} = D_x\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$
(5-24)

式中, u 为 x 方向流速, D<sub>x</sub> 为 x 方向质量扩散系数; v 为 y 方向流速, D<sub>y</sub> 为 y 方向质量扩散系数; w 为 z 方向流速, D<sub>,</sub> 为 z 方向质量扩散系数。

#### 5-2 烟囱排放烟流在大气中的传输扩散

烟流在大气中的传输扩散行为若以数学方程式描述时受限于下列几项假设条件: (1)风场为单一方向水平流动(one dimensional flow):

u = 常数

 $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ 

 $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ 

(2)风场在流动方向的传质速率远大于在流动方向的扩散速率:

- 
$$u \frac{\partial c}{\partial x} >> D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

因 v=0 w=0 故

(3)烟流在任一固定位置(local steady state)任何时间的浓度皆相同:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{0}$$

(4)流体具不可压缩性质(incompressible)即体积不变化:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \begin{pmatrix} \mathbf{V} = \mathbf{u}\mathbf{i} + \mathbf{y}\mathbf{j} + \mathbf{w}\mathbf{k} \\ \nabla = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial \mathbf{y}} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix}$$

(5)烟流在传输扩散时无化学反应及去除机制的发生或其他污染源加入产生的影响。

在上述假设条件之下传输扩散方程式为

$$u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z} = D_x\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$
(5-25)

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$
(5-26)

式中 ,u  $\frac{\partial c}{\partial x}$ 表示在 x 方向的传输质量速率 ,D<sub>y</sub>  $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ 表示在 y 方向的扩散质量速率 ,D<sub>z</sub>  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ 表示 在 z 方向的扩散质量速率。

整个方程式的意义为 x 方向传输的质量由 y 及 z 方向扩散的质量所平衡。求解此二阶偏 微分方程式可得

$$c = Kx^{-1} \exp\left\{-\left(\frac{y^2}{D_y} + \frac{z^2}{D_z}\right)\frac{u}{4x}\right\} \quad (i \boxplus \mu)$$
(5-27)

此处 K 为常数。

在统计学中的常态分布(normal distribution)函数形式为

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

在本节将会推导出传输扩散方程式的解(浓度),亦会呈现常态分布函数的形式,又称之为 高斯分布(Gaussian distribution),说明了大气中污染物的扩散传输现象其分布分散的原理亦遵 循统计学中所谓的常态分散原则,此现象亦是自然界的基本现象,所以当我们在学习传输扩散 数学模式时,是很容易了解其发生的情况及过程,因为我们每天都会接触到常态分布的自然法 则,如图 5-4 所示。

高斯常态分布:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{x}-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$
(5-28)

式中,<sup>µ</sup>为平均值(mean),<sup>¬</sup>为标准偏差(standard deviation),x为变数(variable),f(x)为密度函数(density function)。







图 5-5 双变数密度函数 f(y,z)高斯 分布示意图

图中 :f(x)在  $\mu \pm \sigma$  之间占有密度函数曲线下总面积的 68.26% ;f(x)在  $\mu \pm 1.645\sigma$  之间 占有密度函数曲线下总面积的 95% ;f(x)在  $\mu \pm 2\sigma$  之间占有密度函数曲线下总面积的 95.44%。

双变数所组成的密度函数 f(x,z)在每一维度上皆成高斯常态分布(如图 5-5 所示):

$$f_{(y,z)} = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z} \exp\left[\frac{-(y-\mu_y)^2}{2\sigma_y^2} + \frac{-(z-\mu_z)^2}{2\sigma_z^2}\right]$$
(5-29)

式中, $\mu_y$ 为y轴的平均值, $\mu_z$ 为z轴的平均值,y,z为y、z轴变数, $\sigma_y,\sigma_z$ 为y、z轴的标准偏差, f<sub>(y,z)</sub>为密度函数。

认识高斯常态分布后,再回到传输扩散方程式所求得的浓度解 c(通解),以边界条件及质量守恒条件求解常数 K 值如下(如图 5-6 所示)。

地面点源 K 值推导:

$$c = Kx^{-1} \exp\left\{-\left[\frac{y^2}{D_y} + \frac{z^2}{D_z}\right]\frac{u}{4x}\right\} \quad (i \equiv H)$$
(5-30)

Q 为点源质量流率(mass flow rate)(g/s),即

$$Q = \int_{0}^{1} \int_{-\infty}^{\infty} Kux^{-1} \exp\left[-\left(\frac{y^{2}}{D_{y}} + \frac{z^{2}}{D_{z}}\right)\frac{u}{4x}\right] dydz$$
(5-31)



#### 图 5-6 求解 K 值示意图

$$\hat{\mathbf{y}} = \frac{\mathbf{y}}{\sqrt{\mathbf{D}_{\mathbf{y}}}} \ \mathbf{z} = \frac{\mathbf{z}}{\sqrt{\mathbf{D}_{\mathbf{z}}}}$$

由标准积分表可知:

$$\int_0 \exp(-a^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$$

错误函数(error function)如图 5-7 所示,即

$$\begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} e^{-\eta^{2}} d\eta = \operatorname{erf}(x) \\ e^{-\eta^{2}} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ \int_{0}^{y} e^{-\eta^{2}} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ \int_{0}^{y} \exp(-a^{2}x^{2}) dx \\ = \int_{0}^{y} \frac{1}{a} \exp(-a^{2}x^{2}) d(ax) \\ = \frac{1}{a} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{y} \exp(-a^{2}x^{2}) d(ax) \right] \\ = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \operatorname{erf}(-) = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \\ \boxed{\Delta} \int_{-1}^{y} f \cdot dv = 2 \int_{0}^{y} f \cdot dv \, \frac{1}{2} \int_{-1}^{y} (\pi x)^{\frac{1}{2}} \int_{-1}^{y} e^{-\eta^{2}} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} d\eta =$$

(5-32)

$$Q = Kux^{-1}\sqrt{D_y}\sqrt{D_z}\left(\frac{\pi x}{u}\right)^2 \left[2\left(\frac{\pi x}{u}\right)^2\right] = 2\pi K \sqrt{D_y}\sqrt{D_z}$$
(5-34)

$$\Rightarrow \mathbf{K} = \frac{\mathbf{Q}}{2\pi \sqrt{\mathbf{D}_{\mathbf{y}} \mathbf{D}_{\mathbf{z}}}} \tag{5-35}$$

另一种点源(point source)排放的方式是以高烟囱排放,其与地面点源不同之处在于高烟 囱排放烟流,若烟流不触地时,其浓度为地面点源烟流浓度之半,高烟囱若无地面反射作用 (reflection),其浓度解之 K 值亦应为地面点源之半(如图 5-8 所示)。

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mathbf{Q}}{2\pi \sqrt{\mathbf{D}_{y} \mathbf{D}_{z}}} \right)$$
(5-36)

$$c = Kx^{-1} \exp\left[-\left(\frac{y^{2}}{D_{y}} + \frac{z^{2}}{D_{z}}\right)\frac{u}{4x}\right]$$
(5-37)
  
Q
(5-37)
  
(5-37)

$$c = \frac{Q}{4\pi\sqrt{D_yD_z}}x^{-1}\exp\left[-\left(\frac{y}{D_y} + \frac{z}{D_z}\right)\frac{u}{4x}\right]$$
(5-38)



图 5-8 高烟囱排放示意图

 $\Rightarrow \quad \sigma_{y} = \sqrt{2D_{y}t}$   $\qquad (5-39)$   $\sigma_{z} = \sqrt{2D_{z}t}$   $\qquad (5-40)$ 

$$t = \frac{x}{u} \tag{5-41}$$

式中  $\frac{x}{u}$ 为烟流的生命期 t(life time)  $\sigma_y$ 为烟流的扩散标准偏差(y 方向)  $\sigma_z$ 为烟流的扩散标准偏差(z 方向)。

式(5-41)中 x 为烟流在 x 方向移动之距离 代入式(5-38)可得

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2}\right)\right]$$
(5-42)

此式以烟囱出口顶为坐标系统的原点。

关于上式的详细推导过程将在下节简述说明,但从本节简单的介绍中可以了解烟流在大 气中浓度的分布展现出常态分布的特性,亦为烟流在离开污染源后便不断地以均平(smoothing)的特质做扩散的行为,越远离点源的烟流其浓度分布越趋平坦,由此可知烟流浓度的分布 是以统计学中的常态分布的行为法则为主导,但不要忘记此烟流浓度解析解是在许多假设条 件下才能推导出来的。

## 5-3 大气湍流传输扩散数学模式

本节主要在说明大气中的湍流(turbulence)对烟流所产生的浓度分布效应,其主要说明当烟流在扩散时受涡流(eddy)将烟流本身的污染物带出烟流之渗出(extrainment)效应及涡流将烟流外干净空气渗入(entrainment)烟流内的作用,此主导烟流内的污染物浓度分布的物理作用称为湍流扩散作用,其浓度的公式解所展现的特性亦为常态分布的分散特质,其推导说明如下。

推导涡流扩散方程式涉及"混合长度"理论(mixing length theory)及"梯度传送"(gradient

transfer) 因此必须有良好的流体力学及工程数学背景,今略其原理进行说明。

费氏扩散公式如下:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathbf{K}_{xx} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial x^2}\right) + \mathbf{K}_{yy} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial y^2}\right) + \mathbf{K}_{zz} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial z^2}\right)$$
(5-43)

式中, t为时间, c为浓度,  $K_i$ 为涡流扩散系数(i = x, y, z)。

式(5-43)代表浓度场之变化只随时间而变,其为 Lagrangian method(control mass),一般在测 量浓度场时皆以时间及空间位置表示,即 Eulerian method(场的观念),故 Lagrangian 与 Eulerian 可以数学式相连接。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (-4t)$$
↓ ↓ (5-44)

(total = local + advective)

若某一固定位置为稳态则

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \tag{5-45}$$

即

$$dt = u \frac{\partial c}{\partial x} = K_{xx} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + K_{yy} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) + K_{zz} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$
(5-46)

 $(5_{-}45)$ 

模式基本假设:

(2)连续点源排放(continuous point source release);

(3)风速所造成的传质速率远大于涡流扩散传质速率 即

$$\mathbf{u} = \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}} \ge \mathbf{K}_{\mathbf{x}\mathbf{x}} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}^2} \right)$$

(4)任何局部位置的浓度为稳态,即

$$\mathbf{u} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{K}_{yy} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial y^2} \right) + \mathbf{K}_{z} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial z^2} \right)$$

对每一个 puff(烟圈)而言 利用移动坐标转换(如图 5-9 所示):

 $\vec{x} = x - ut$  (只见到 puff 做扩散)

此时移动坐标为(x',y,z,t'),而固定坐标为(x,y,z,t),则此 puff 的浓度

c = c(x, y, z, t) = c(x', y, z, t')

由链锁定则(chain rule)

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t'} \frac{\partial t'}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t'} - u \frac{\partial c}{\partial x'} \quad H (U^{tb} \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x'}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t'} - u \frac{\partial c}{\partial x'} + u \frac{\partial c}{\partial x'} = \frac{\partial c}{\partial t'}$$

$$8$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t'} - u \frac{\partial c}{\partial x'} + u \frac{\partial c}{\partial x'} = \frac{\partial c}{\partial t'}$$

$$(5-48)$$



t' = 生命期(life time)

图 5-9 大气湍流扩散方程式推导示意图

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_{xx} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + K_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$
(5-49)

假设  $K_{xx} = K_{yy} = K_{zz} = K_{e}$ (均质扩散 homogeneous diffusion)

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = K_{e} \Big[ \frac{\partial^{2} c}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} c}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} c}{\partial z^{2}} \Big]$$
(5-50)

求解上式可得

$$c_{(x,y,z,t)} = \frac{Q}{(\sqrt{2\pi\sigma})^3} \exp\left[\frac{-R^2}{2\sigma^2}\right]$$
(5-51)

式中 , 为扩散系数(dispersion coefficient)。

$$\mathbf{R}^{2} = \mathbf{x}'^{2} + \mathbf{y}^{2} + \mathbf{z}^{2} \,_{\rho} \sigma^{2} = 2 \,\mathbf{K}_{e} \,\mathbf{t}'$$
(5-52)

$$c_{(x,y,z,t)} = \frac{Q}{(\sqrt{2\pi})^3 \sigma^3} \exp\left[-\frac{(x-ut)^2 + y^2 + z^2}{2\sigma^2}\right]$$
(5-53)

将所有放出 puff 用线性合成法(superposition)求出任何时间 t 时烟流的浓度分布( $t \ge t'$ )即

$$c_{(x,y,z,t)} = \int_{t=0}^{t=t} \frac{Qdt'}{(\sqrt{2\pi}\sqrt{2K_{e}(t-t')})^{3}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x-u(t-t'))^{2}+y^{2}+z^{2}}{2K_{e}(t-t')}\right]$$
(5-54)

$$\sigma^2 = 2K_e(t - t')$$
 (5-55)

当 t→ 时可得稳态解

$$c_{(x,y,z,t)} = \frac{Q}{4\pi K_{e} R} \exp\left[\frac{-u}{2K_{e}} (R - x)\right]$$
(5-56)

若 u→0 则

$$c \rightarrow \frac{Q}{4\pi K_e R}$$
,  $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 

使用窄烟流假设(slender plume assumption)(见图 5-10):

$$\left|\frac{d\sigma}{dt}\right| \ll |\mathbf{u}| \Longrightarrow \sigma \ll ut$$

$$\mathbf{R} = \left[x^{2} + y^{2} + z^{2}\right]^{\frac{1}{2}} = x\left(1 + \frac{y^{2} + z^{2}}{x^{2}}\right)^{\frac{1}{2}} = x + \frac{1}{2}\frac{y^{2} + z^{2}}{x}$$
(5-57)
$$\mathbf{R} - x = \frac{1}{2}\frac{y^{2} + z^{2}}{x}, x = ut, \sigma = \sqrt{2K_{e}t}$$

由(5-56)式得

$$c_{(x,y,z,t)} = \frac{Q}{(\sqrt{2\pi\sigma})^2 u} \exp\left[-\frac{(y^2 + z^2)}{2\sigma^2}\right]$$
(5-58)

故此解(5-58)式只适用于:①窄烟流假设:②同高斯常态分布 中高烟囱点源排放;③实际上它为统计分布,故只适用于平均浓度 计算。



图 5-10 窄烟流假设示意图

#### 5-4 高斯公式解的应用

应用高斯浓度解时,由于所需考虑的情况不同,高斯解所展现的公式亦有不同,由高烟囱 点源烟流发展之状况,说明高斯公式解的应用状况如下。





图 5-11 中 H 为烟囱有效高度(stack effective height),  $H = h + \Delta h$ , h 为烟囱本身高度,  $\Delta h$  为烟流离开烟囱口时因热浮力及惯性力的作用所升高的高度(plume rise), u 为风速, 当烟流失 去热浮力作用及惯性力之后,便依风场方向水平流动, 当烟流扩散触及地面时( $x_c$ ),将产生烟 流反射作用,此反射作用又称之为镜面反射(mirror reflection),其将地面视为镜子,因此有所谓 的虚点源(virtual point source)的产生, 一般皆以真实烟囱底部视为坐标系统的原点, 当烟流依 风向水平流动时其烟柱中心线(plume center line)亦在 z = H 的高度水平延伸,此中心线的浓度 为在任何下风处距离 x 时其 y, z 平面的最高浓度处,亦为常态分布之平均值(众数)的位置。 由前节所推导出之高斯公式解其坐标系统乃以烟囱出口端视为原点,而本节将以烟囱底 部地面为坐标系统的原点,其公式如下:

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{(z-H)^2}{\sigma_z^2}\right)\right]$$
(5-59)

上式为烟流浓度为实点源所致 亦表示烟流不触地时所表示的浓度解。

若烟流触地所产生镜面反射的效果,乃是由虚点源所贡献的污染烟流浓度,其中以 x,y,z 为坐标时,高斯公式浓度解为

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_{y} \sigma_{z}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{y^{2}}{\sigma_{y}^{2}}\right] \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^{2}}{2\sigma_{z}^{2}}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^{2}}{2\sigma_{z}^{2}}\right] \right\}$$
(5-60)

上式中 c =  $\frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{y^2}{\sigma_y^2}\right] \exp\left[\frac{-(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]$ 为虚点源所贡献的浓度 在 z 方向距离为 z -

(- H) = z + H,故将实点源与虚点源利用线性合成(linear superposition)法,可得烟流触地后,因 镜射作用而产生的高斯浓度解。

若欲求高烟囱点源烟流(plume)着地浓度 则 z=0 时 高斯公式成为下式:

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$
(5-61)

此处 u 为离地表 10 m 高度时所测之风速。

 $\sigma_y, \sigma_z$ 为y,z方向的扩散尺度(扩散系数),由 P-G 曲线求出(图 5-12 图 5-13)。

另 1969 年 Turner 氏提出修正,其以地面点源排放在大草原上,离点源 100~1 000 m 间在 不同的稳定度下做实验,每隔 3 min 采样一次,求取浓度(c)分布再推求变异数( $\sigma_v^2, \sigma_z^2$ )。



图 5-12 P-G曲线图中 oz-x 关系曲线

在高斯公式中  $\sigma_y$  及  $\sigma_z$  可用图 5-9 及图 5-10 应用下风距离 x 位置时求出 ,将其代入高斯 公式可求解任何一空间位置的浓度 ,另 Martin 氏提出公式求解  $\sigma_y$  及  $\sigma_z$  ,其公式如下:

$$\sigma_{y} = ax^{b}$$
(5-63)  
$$\sigma_{z} = cx^{d} + f$$
(5-64)

b = 0.894

本式中 x 单位为 km ,a、c、d、f 可依表 5-1 求出 ,由此表可知  $\sigma_y$  及  $\sigma_z$  除为下风距离的函数外 , 也为稳定度的函数 ,在实际应用公式时 ,尚须考虑地表粗糙度、高烟囱点源及采样时间等限制 , 一般皆以再做实验 ,以求取符合实际状况的  $\sigma_y - \sigma_z$  值才能使高斯烟流模式更具有意义。



图 5-13 P-G曲线图中 oy-x 关系曲线

拍空曲	x < 1 km					x≥1 km		
心足反	а	с	d	f	а	с	d	f
А	213	440.8	1.941	9.27	213	459.7	2.094	- 9.6
В	156	106.6	1.149	3.3	136	108.2	1.098	2.0
С	104	61.0	0.911	0	104	61.0	0.911	0
D	68	33.2	0.725	- 1.7	68	44.5	0.516	- 13.0
Е	50.5	22.8	0.678	- 1.3	50.5	55.4	0.305	- 34.0
F	34	14.35	0.740	- 0.35	34	62.6	0.180	- 48.6

表 5-1 Martin 氏公式中各系数对照值

另因采样时间的不同将造成  $\sigma_v$ ,  $\sigma_z$  值的偏差,因此 Gifford 氏便提出相关修正公式如下:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p \tag{5-65}$$

式中 <sub>σ2</sub> 为 10 min 标准偏差 ,p 为 0.25 ~ 0.3 ,t<sub>2</sub> 为 10 min ,t<sub>1</sub> 为 1 ~ 3 h <sub>σ1</sub> 为 t<sub>1</sub> 时间标准偏差。 另 Nonhebel 氏提出相关修正公式如下:

$$\frac{c_2}{c_1} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^r \tag{5-66}$$

式中,r为0.17~0.2,t1为10min,c1为10min浓度,c2为t2时浓度。

## 5-5 烟囱有效高度计算法

烟囱排放出烟流上升的主因来自于烟流本身的热浮力(thermal buoyant force)及惯性力(inertial force)两种力所造成的上升状况,一般烟流上升高度 △h(plume rise)的经验公式 u 可整合 如下式:

$$\Delta h = \frac{Ex^{b}}{\overline{u}^{a}}$$
(5-67)

公式中各项参数可对照表 5-2 求出。

参考来源	稳定度	а	b	Е	条件
热浮力主导					
ASME(1973)	Neutral and unstable	1	0	7.4( $Fh_s^2$ ) <sup>1/3</sup>	
	Stable	1/3	0	2.9( F / S <sub>1</sub> ) <sup>1/3</sup>	
Briggs(1969					
1971 ,1974)	Neutral and unstable	1	2/3	$1.6F^{1/3}$	$F < 55$ , $x < 49  F^{5/8}$
		1	0	$21.4F^{3/4}$	$F < 55$ , $x \ge 49 F^{5/8}$
		1	2/3	$1.6F^{1/3}$	$F \ge 55$ , $x < 119 F^{2/5}$
		1	0	$38.7 F^{3/5}$	$F \ge 55$ , $x \ge 119 F^{2/5}$
	Stable	1/3	0	2.4(F/S <sub>2</sub> ) <sup>1/3</sup>	
		0	0	$5  F^{1/4}  S_2^{-3/8}$	
		1	2/3	$1.6F^{1/3}$	
惯性力主导					

表 5-2 烟流上升公式相关参数对照值

续表

参考来源	稳定度	а	b	Е	条件
ASME(1973)	All	1.4	0	$dV_s^{1.4}$	$V_s > 10 \ m/s$
					$V_s > \overline{u}$
					$\Delta T < 50 K$
Briggs(1969)	Neutral	2/3	1/3	$1.44(dV_s)^{2/3}$	$V_s / \overline{u} \ge 4$
		1	0	$3  \mathrm{dV}_{\mathrm{s}}$	$V_s / \overline{u} \ge 4$

表 5-2 内各符号定义如下。

d 烟囱直径(m);

 $\Delta T$  温度差(K) $\Delta T = T_s - T_a$ ;

F:浮力通量参数,

$$F = \frac{gd^2 V_s (T_s - T_a)}{4T_s} (m^4 / s^3)$$

式中, $T_s$ 为在烟囱排放口烟流之温度(K), $T_a$ 为在烟囱排放口高度的温度(K),g为重力加速度(g = 9.807 ( $m/s^2$ ),p为大气压力(kPa), $p_0$ 为 101.3  $kPa_o$ 

 $V_s$ :烟囱排放口烟流之排气速度(m/s);

$$\mathbf{S}_{1} = \left[ \left( \frac{g}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \cdot \left( \frac{p}{p_{0}} \right)^{0.29} \right] (1/s^{2})$$

$$\left[ g \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]$$
(5-69)

$$\mathbf{S}_{2} = \left[ \frac{g \frac{\partial}{\partial z}}{T_{a}} \right] (1/s^{2})$$
(5-70)

表 5-2 中 ,S<sub>1</sub> 及 S<sub>2</sub> 二项参数可由表 5-3 求得。

稳定度	大气温降倾率 <mark>∂T</mark> ( /100 m)	潜温降倾率 <u>∂∂</u> ( /100 m)
А	< - 1.9	< - 0.9
В	- 1.9~ - 1.7	- 0.9~ - 0.7
С	- 1.7~ - 1.5	- 0.7~ - 0.5
D	- 1.5~ - 0.5	- 0.5 ~ - 0.5
Е	- 0.5~1.5	0.5~2.5
F	>1.5	>2.5

#### 表 5-3 温降倾率与稳定度对照值

 $\Xi : \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} + \Gamma_{\circ} \quad \Gamma = 0.986 \quad /100 \text{ m}_{\circ}$ 

### 5-6 高烟囱烟流触地问题

由高烟囱排放出之烟流触地时的定义为当烟流边界(地面)浓度为中心线浓度的 10% 时,称之为烟流触地,依据高斯常态分布可知当烟流中心线到地面的高度 H 为 2.15<sub>σ</sub> 时,烟流触
地的浓度为中心线的 10%, 可由下式说明:

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left[\frac{-(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right]$$
(5-71)

 $z - H = 2.15\sigma_z$ 代入上式可得沿中心线地面浓度  $c_1$ :

$$c_{1} = \frac{Q}{2\pi u \sigma_{y} \sigma_{z}} \exp\left(-\frac{y^{2}}{2\sigma_{y}^{2}}\right) \exp\left[\frac{-(2.15\sigma_{z})^{2}}{2\sigma_{z}^{2}}\right]$$
(5-72)

$$= \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp(-2.311\ 25)$$
 (5-73)

$$= \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot (0.099)$$
(5-74)

$$=\frac{0.1Q}{2\pi u\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$$
(5-75)

将 z = H 代入式(5-71)得烟流中心线浓度 c<sub>0</sub> 为

$$c_0 = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$$
(5-76)

故  $c_1 = 0.1c_0$ 

即 z-H=2.15 $\sigma_z$ (在地面烟流浓度 c<sub>1</sub>)为 z=H(中心线烟流浓度 c<sub>0</sub>)时浓度的 10%。

另外有一个有趣的现象值得加以探讨,当沿烟流中心线下风处地面(x,0,0)移动时,地面 浓度 c(x,0,0)开始时因镜面反射作用会逐渐升高,直到一距离时(x<sub>m</sub>,0,0),其地面浓度会有 最大值 c<sub>max</sub>,此时 c<sub>max</sub>可由微积分原理中一次微分加以推导求出如下。

高斯烟流模式:

$$c = \frac{Q}{2\pi u\sigma_y\sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left(\frac{-(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(\frac{-(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\}$$
(5-77)

当烟流触地时 z=0 则上式成为

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$
(5-78)

若沿中心线之地面浓度,依高斯常态分布而言为最高浓度处,即 y=0则公式成为

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$
(5-79)

利用一次微分原理可得

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{Q}}{\pi \mathrm{u}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left[ \frac{1}{\sigma_{\mathrm{y}} \sigma_{\mathrm{z}}} \exp\left(\frac{-\mathrm{H}^{2}}{2\sigma_{\mathrm{z}}^{2}}\right) \right]$$
(5-80)

当浓度 c 为最大值时  $\frac{dc}{dx} = 0$  则

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{Q}}{\pi \mathrm{u}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left[ \frac{1}{\sigma_{\mathrm{y}} \sigma_{\mathrm{z}}} \exp\left(\frac{-\mathrm{H}^{2}}{2\sigma_{\mathrm{z}}^{2}}\right) \right] = 0$$
(5-81)

由于  $\sigma_{v}$  及  $\sigma_{z}$  为 x 之函数 故微分结果如下所示:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \frac{Q}{\pi u} \left\{ \frac{1}{\sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right) \left[ \frac{H^2}{\sigma_z^3} \frac{\mathrm{d}\sigma_z}{\mathrm{d}x} - \frac{1}{\sigma_z} \frac{\mathrm{d}\sigma_z}{\mathrm{d}x} - \frac{1}{\sigma_y} \frac{\mathrm{d}\sigma_y}{\mathrm{d}x} \right] \right\} = 0$$
(5-82)

当  $\frac{dc}{dx} = 0$ 时,则

$$\left[\frac{H^2}{\sigma_z^3}\frac{d\sigma_z}{dx} - \frac{1}{\delta_z}\frac{d\sigma_z}{dx} - \frac{1}{\delta_y}\frac{d\sigma_y}{dx}\right] = 0$$
(5-83)

(5-84)

即

假设  $\sigma_{y} \approx \sigma_{z}$  时 则上式成为

 $\frac{\mathrm{H}^2}{\sigma_z^2} = 1 + \frac{\sigma_z}{\sigma_y} \frac{\mathrm{d}\sigma_y}{\mathrm{d}\sigma_z}$ 

$$\frac{\mathrm{H}^2}{\sigma_z^2} = 2 \tag{5-85}$$

$$H^2 = 2\sigma_z^2 \tag{5-86}$$

$$H = \sqrt{2}\sigma_z \tag{5-87}$$

$$\sigma_z = \frac{H}{\sqrt{2}} \tag{5-88}$$

将  $H = \sqrt{2}\sigma_z$  代入镜面反射之高斯公式地面浓度公式:

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[\frac{-(\sqrt{2}\sigma_z)^2}{2\sigma_z^2}\right]$$
(5-89)

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp(-1)$$
(5-90)

$$c = \frac{0.117 \ 1Q}{u\sigma_y \sigma_z} = c_{max}$$
(5-91)

故烟流触地后最大浓度为  $c_{max} = \frac{0.117 \ 1Q}{u\sigma_y\sigma_z}$ 。

若已知有效烟囱高度 H 时 ,即可由  $H = \sqrt{2}\sigma_z$  中求出 $\sigma_z$  ,再对照图 5-12 找出 x ,即为发生地 面最大浓度  $c_{max}$ 时的下风距离  $x_m$  ,再由图 5-14 求得  $\sigma_y\sigma_x$  ,代入(5-91)公式求解  $c_{max}$ 之地面最大 浓度。

另若已知  $c_{max}$ 及下风距离  $x_m$  时可由图 5-14 求出稳定位置 ,再由图 5-12 找出  $\sigma_z$  的值后代 入  $H = \sqrt{2}\sigma_z$  ,求出有效烟囱的设计高度。

当烟囱排放烟流中含有大量的微粒时,高斯公式解将被修正,其原因结果如下所述(如图 5-15 所示)。

由于烟流中含有大量微粒,故造成烟流逐渐向地面沉降,即因微粒的终端速度 $v_t$ 所造成, 此烟流又称 tilt plume,其自由降落的距离为 $v_t t$ ,t为自烟囱口排出烟流到下风处 x 距离的时间,而整个烟流中心线高度 H 逐渐降低为 H -  $v_t t = H - v_t x/u$ ,故原高斯烟流模式修正为下式:

$$c = \frac{Q}{2\pi u\sigma_y\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-\left(H-v_t\frac{x}{u}\right)}{\sigma_z}\right)^2\right]$$
(5-92)

上式假设微粒着地后不反弹 故计算降落在地面上的微粒质量通量为



图 5-14 下风处最大浓度位置  $x_m = \sigma_y \sigma_z$ 相关曲线



图 5-15 烟流中含有大量微粒时示意图

 $W = \frac{质量输送率}{面积} = \frac{(体积流率)(浓度)}{n} = (终端速度) \cdot (浓度) = (v_t) \cdot (c) \quad (5-93)$ 

沿烟流中心线在地面的微粒沉降率

$$W = \frac{Qv_{t}}{2\pi u\sigma_{y}\sigma_{z}} exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{H-\left(\frac{x \cdot v_{t}}{u}\right)}{\sigma_{z}}\right]^{2}\right\}$$
(5-95)  
Stoke  $\Xi \not{\equiv}_{\Rightarrow} v_{t} = \frac{d_{p}^{2} g(\rho_{p} - \rho_{g})}{18u}$ 

式中,g为重力加速度,μ为气体黏滞系数,d<sub>p</sub>为微粒直径,ρ<sub>p</sub>为微粒密度,ρ<sub>g</sub>为气体密度。 【例 5-1】 今有一火力发电厂烟囱有效高度 80 m,排放二氧化硫(SO<sub>2</sub>)质量流率为 200 g/s,风速为 5 m/s,当时天气状况为 C 级稳定度,试求(1)距烟囱下风处 500 m 时 (2)距烟囱下 风处 1 000 m 时,其二氧化硫(SO<sub>2</sub>)浓度在沿中心线地面各为多少 μg/m<sup>3</sup>?

解 H = 80 m

 $Q = 200 \ g/s = 200 \times 10^6 \, \mu \, g/s$ 

 $u=5\ m/s$ 

C 级稳定度

(1)x = 500 m

查图 5-12 可得  $\sigma_z = 33$  m ,查图 5-13 可得  $\sigma_y = 56$  m。

由高斯公式可知(即地面反射作用产生时)

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

沿中心线地面浓度时 y=0,z=0 则高斯公式成为下式:

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{0}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{(-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\}$$
$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right]$$
$$= \frac{200 \times 10^6}{\pi \times 5 \times 56 \times 33} \exp\left(-\frac{-80^2}{2 \times 33^2}\right)$$
$$= 3.65 \times 10^2 \,\mu g/m^3$$

$$(2)x = 1\ 000\ m$$

查图 5-12 可得  $\sigma_z = 63 \text{ m}$ ,查图 5-13 可得  $\sigma_y = 114 \text{ m}$ 。 故高斯公式在沿中心线地面浓度为

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$
$$= \frac{200 \times 10^6}{\pi \times 5 \times 114 \times 63} \exp\left(-\frac{80^2}{2 \times 63}\right)$$
$$= 7.92 \times 10^2 \,\mu g/m^3$$

【例 5-2】 请将例题 5-1 的条件下分别求出当沿中心线下风处旁(y 方向)(1)50 m(2)100 m 时计算(1)(2)的地面二氧化硫(SO<sub>2</sub>)浓度各为多少 µg/m<sup>3</sup>?

解 (1)x = 500 m, y = 50 m时  $\sigma_z = 33 m, \sigma_y = 56 m$   $c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$   $= \frac{200 \times 10^6}{\pi \times 5 \times 56 \times 33} \cdot \exp\left(-\frac{-50^2}{2 \times 56^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{80^2}{2 \cdot 32^2}\right)$   $= 2.45 \times 10^2 \mu g/m^3$ (2)x = 1 000 m, y = 100 m时  $\sigma_z = 63 m, \sigma_y = 114 m$ 

$$c = 7.92 \times 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-100^2}{2 \cdot 114^2}\right) = 5.69 \times 10^2 \,\mu \,g/m^2$$

【例 5-3】 今有一高烟囱污染源排放二氧化硫(SO<sub>2</sub>),有效烟囱高度 50 m,质量流率为 150 g/s,风速为 6 m/s,当时天气状况为 E 级稳定度,试求距烟囱下风处(1)500 m(2)1 500 m 时,其 二氧化硫(SO<sub>2</sub>)浓度沿中心线地面各为多少 µg/m<sup>3</sup>?(注:请以 Martin 氏公式求解)

M = 50 m $Q = 150 \text{ g/s} = 150 \times 10^{6} \,\mu \text{g/s}$ u = 6 m/sE 级稳定度 (1)x = 500 m = 0.5 km由 Martin 氏公式可知  $\sigma_{\rm v} = ax^{\rm b}$  $\sigma_z = cx^d + f$ 由表 5-1 可求出当 x≤1 km 时, E 级稳定度 a = 50.5b = 0.894c = 22.8d = 0.678f = -1.3 $\sigma_{\rm v} = (50.5) \cdot (0.5^{0.894}) = 27.2 \text{ m}$  $\sigma_{z} = (22.8) \cdot (0.5^{0.678}) - 1.3 = 13.0 \text{ m}$ 由高斯公式求解 v=0 ,z=0 时  $c = \frac{Q}{\pi u \sigma_v \sigma_z} exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$  $=\frac{150\times10^{6}}{\pi\times6\times27.2\times13.0}\cdot\exp(-\frac{50^{2}}{2\times13.0^{2}})$  $= 13.8 \ \mu g/m^3$ (2)x = 1500 m = 1.5 km 时 由表 5-1 可求出当 x≥1 km 时, E 级稳定度 a = 50.5b = 0.894c = 55.4d = 0.305f = -34.0 $\sigma_{\rm v} = 50.5(1.5)^{0.894} = 72.56 \text{ m}$  $\sigma_z = 55.4(1.5)^{0.305} - 34.0 = 28.69 \text{ m}$ 由高斯公式 求解 y=0,z=0时

$$c = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$
$$= \frac{150 \times 10^6}{\pi \times 6 \times 72.56 \times 28.69} \cdot \exp\left(\frac{-50^2}{2 \times 28.69^2}\right)$$
$$= 8.37 \times 10^2 \,\mu \text{g/m}^3$$

【例 5-4】 请由例 5-1 及例 5-3 各已知条件下 求出最大地面浓度为多少 µg/m<sup>3</sup> ? 距烟囱 下风处多少 m?

解 (1)例 5-1 条件如下:

 $Q = 200 \times 10^6 \,\mu\,g/s$ 

 $u=5\ m/s$ 

C 级稳定度

H = 80 m

由高斯地面最大浓度发生时的必要条件可知

$$\sigma_{z} = \frac{H}{\sqrt{2}} = \frac{80}{\sqrt{2}} = 56.6 \text{ m}$$

由图 5-12 可知下风距离为 x = 860 m。另由图 5-13 可知在 860 m 时  $\sigma_y = 96$  m。故代

入高斯地面最高浓度公式 
$$c_{max} = \frac{0.117Q}{u\sigma_y\sigma_z}$$
 即

$$c_{\max} = \frac{0.117 \times 200 \times 10^{\circ}}{5 \times 56.6 \times 96 \text{ m}} = 8.6 \times 10^{2} \,\mu\,\text{g/m}^{3}$$

(2)例 5-3 条件如下:

H = 50 m  
Q = 
$$150 \times 10^{6} \mu g/s$$
  
u = 6 m/s  
E 级稳定度

由高斯地面最大浓度发生时的必要条件可知:

$$\sigma_{z} = \frac{H}{\sqrt{2}}$$
$$\sigma_{z} = \frac{50}{\sqrt{2}}$$

$$\sigma_{\rm z} = 35.4 \,{\rm m}$$

由 Martin 氏公式可知  $\sigma_z = (55.4) \cdot (x^{0.305}) - 34 = 35.4$ 

$$55.4 x^{0.305} = 69.4$$

$$x = 2.1 \text{ km}$$

故最大地面浓度在距烟囱下风距离为 2 100 m。

$$\sigma_{y} = (50.5) \cdot (2.1^{0.894}) = 98 \text{ m}$$

$$c_{\max} = \frac{0.117 \text{ Q}}{u\sigma_{y}\sigma_{z}}$$

$$= \frac{0.117 \times 150 \times 10^{6}}{6 \times 98 \times 35.4} = 8.43 \times 10^{2} \,\mu \text{ g/m}^{3}$$

【例 5-5】 某一火力发电厂排放二氧化硫(SO<sub>2</sub>)的质量流率为 150 g/s ,今假设风速 5 m/s , 希望在下风处 1 000 m地面浓度不超过 250  $\mu$ g/m<sup>3</sup> ,则需有效烟囱高度为多少 m?

解  $c_{max} = 250 \ \mu g/m^3$ 

由地面最大浓度高斯公式可知

$$c_{max} = \frac{0.117 Q}{u\sigma_y \sigma_z}$$
  

$$\sigma_y \sigma_z = \frac{0.117 Q}{uc_{max}}$$
  

$$= \frac{0.117 \times 150 \times 10^6}{5 \times 250} = 14\ 040\ \text{m}^2$$

查图 5-14 可知在 x = 1 000 m 时与  $\sigma_y \sigma_z = 14$  040 m<sup>2</sup> 相交于稳定度 B 与 C 之间,距 B 稳定度占 BC 间的 17% 比例,故在查图 5-12 在 x = 1 000 m 处 BC 间距离距 B 稳定度的 17% 比例的位置求得  $\sigma_z = 100$  m,故由公式可知 :H = $\sqrt{2}\sigma_z$ ,即 141.4 m。

## 习 题

- 5-1 一烟囱有效高度 200 m,以 800 g/s 的质量流率排出二氧化硫(SO<sub>2</sub>),在烟囱顶部的平均风 速为 5 m/s,大气稳定度为 B级,试计算在下风处(1)0.5 km;(2)1 km;(3)1.5 km;(4)2 km;(5)2.5 km;(6)3 km;(7)3.5 km;(8)4 km时,烟流中心线地面的浓度各为多少 μg/m<sup>3</sup>?
- 5-2 请将习题 5-1 之结果,以纵坐标为浓度,横坐标为下风距离,画出图形。
- 5-3 试以  $\sigma_v = ax^p \mathcal{D} \sigma_z = bx^r$  推导出  $x_{max}\mathcal{D} c_{max}$ 的公式。
- 5-4 请以 Martin 氏公式重新计算习题 5-1 的结果。
- 5-5 查烟囱下风处二氧化硫(SO<sub>2</sub>)地面浓度为 100 μg/m<sup>3</sup>,风速 4 m/s,质量排放率 60 g/s 时,则烟囱有效高度最低为多少 m?
- 5-6 在一油井下风处 200 m 处的硫化氢(H<sub>2</sub>S)浓度为 50 ppb ,风速为 3 m/s ,试求此油井排放 硫化氢(H<sub>2</sub>S)的质量流率为多少 g/s?
- 5-7 有二座火力发电厂,各有一支烟囱,其中一个厂位在你的东北方向 0.5 km,以每小时燃烧 含硫量 1%的燃料油 1 500 kg,另一厂位在你的西北方向 1 km,以每小时燃烧含硫量 0.9%的燃料油 1 800 kg,若二厂的烟囱有效高度皆为 50 m,今以北风风速 4 m/s 及大气 稳定度 B 级下,试求你所在位置的地面浓度为多少 μg/m<sup>3</sup>?
- 5-8 一玻璃制造工厂烟囱有效高度为 150 m,在大气稳定度 C级,风速 6 m/s的状况下排放二氧化硫(SO<sub>2</sub>),若在下风处地面浓度不超过(1)150 μg/m<sup>3</sup>;(2)1 800 μg/m<sup>3</sup>时,求二氧化硫(SO<sub>2</sub>)的最高容许排放率各为若干 g/s?
- 5-9 一营火晚会燃烧木材产生 5 g/s 的氮氧化物(NO<sub>x</sub>),大气状况为 E 级稳定度,风速为 2 m/s,试求在下风处 10 m 中心线地面一氧化氮(NO)的浓度为若干 μg/m<sup>3</sup>?
- 5-10 由公式 △h = Ex<sup>b</sup>/ū<sup>a</sup>,试由 Briggs 提出在中性稳定度时,烟囱口直径 1 m,排气温度 80 ,大气温度 15 排气速度 6 m/s,平均风速 4 m/s,在下风距离 200 m时,烟流上升高 度为多少 m?

# 第6章 粒状物质污染物

### 6-1 微粒物质来源及特性

一般粒状物可分为悬浮微粒及落尘两种,在  $1 \sim 20 \ \mu m$  之间的微粒,易随空气流动,超过 20  $\mu m$  的微粒有较明显的沉降速率,在小于 0.1  $\mu m$  的微粒,其行为类似气体分子呈现布朗运动 (Brownian motion)的特性。

微粒物质可造成视线障碍(visibility degradation),主要的原因为散射(scattering)及吸收(ab-sorption)两种作用,微粒物质依本身的物理化学特性可概略区分如表 6-1 所示。

	-
微粒(particulate matter)	在标准状况下 除未结合水之外 任何存于大气中或气流中之固态或液态之颗粒
气旋胶(aerosol)	微小之固体或液体颗粒散布在气体介质中
粉尘(dust)	大于胶体颗粒之固体颗粒 ,可暂时浮游于空气中
飞灰(fly ash)	在排气中之细小灰粒 ,可能含未燃燃料
雾(fog)	可见之悬浮液滴
燻烟(fume)	由于凝结、升华或化学反应形成之颗粒物,主要指小于1,4m之微粒
霭(mist)	大小足以由空气中沉降的小液滴
颗粒(particle)	单独的固体或液体颗粒
烟(smoke)	燃烧所形成的微粒
煤烟(soot)	碳颗粒凝聚体所形成的微粒

表 6-1 粒状物质名词定义

微粒的来源可分为两种,自然来源及人为来源,自然界的来源如风扬起之土砂颗粒,风化的岩矿物质,海浪溅出的泡沫水滴,植物之花粉孢子等,而人为来源有工业制造及探掘营建等工程所导致的微粒物质,而其中人为污染之微粒常具有毒性及致癌性,易造成空气污染现象,为人们所关切重视的课题。微粒的大小为公共卫生学上所关注影响人体健康的课题, $1 \sim 3 \mu m$ 的微粒会滞留在肺泡  $3 \sim 5 \mu m$ 的微粒会沉着在呼吸道及支气管  $5 \sim 10 \mu m$ 会截留在呼吸系统上部(鼻腔),而大于 10  $\mu m$ 易于沉降于地面 0.1 ~ 1  $\mu m$ 者甚少沉着于肺泡,小于 0.1  $\mu m$ 之微粒,进入肺泡后将随呼出之空气一同离开肺泡,故 1 ~ 5  $\mu m$ 之微粒易造成尘肺症。表 6-2 说明大部分工业污染源排放微粒的种类及除尘设备。

工业程序	排放源	粒状物质	除尘设备
炼铁及炼钢厂	鼓风炉、炼钢炉、热水器	氧化铁、灰尘烟	旋风机、滤袋室、静电集尘器
灰铁铸造厂	熔铁炉、抖出系统、铸心	氧化铁、烟、油灰、金属燻烟	洗尘器、干式离心集尘器
非铁金属类	熔炉及火炉	烟、金属燻烟、油脂	静电集尘器、袋滤式集尘器
~`++P++C	供化刘五件器 法迟林化	/出化刘约小 况本	旋风机、静电集尘器、洗尘器、
口油旋烁	催化剂再生器、污泥灭化	1隹16们初土、北伙	滤布室
水泥业 按察 工编器 全属处理系统		对雨粒乃生生地方小	滤布、静电集尘器、机械式
小泥业	<i>版</i> 缶、干燥品、金属处理系统	1%秋秋12001在17670火土	集尘器
硫酸盐纸浆	回收炉、石灰窑、熔槽	化学灰尘	静电集尘器、文式洗尘器
制酸厂、磷酸、硫酸	加热单元、岩石加酸研磨机	酸雾、灰尘	静电集尘器、筛式除雾器
焦炭制造厂	高温炉操作 ,淬冷材料处理	煤及焦煤灰 煤焦油	静电集尘器、旋风机
玻璃与玻璃纤维	火炉 成型与养成处理	酸雾 ,氧化碱灰尘 ,烟雾质	袋滤式集尘器、后燃烧器

表 6-2 工业污染排放粒状物种类及除尘设备

资料源:W Jost et al.Z. Phys. Chem. N.F., 1965。

污染物经由除尘设备后 其去除率可由下式表示:

$$\eta_0 = \frac{C}{A} = \frac{C}{B+C} = \frac{A-B}{A}$$

式中,A为流入废气中污染物的浓度(质量),B为流出处理后气体中污染物的浓度(质量),C 为控制设备所减少废气的浓度(质量)。

#### 6-2 粒状物直径定义

本节将介绍目前各种粒径大小的定义及应用,由于在探讨微粒大小时其应用的方向不同, 故而有许多不同名词定义,读者只需理解即可。

粒径大小(particle size)之定义如下(如图 6-1 所示)。

(1)投影直径(projected diameter)d<sub>p</sub>:

一不规则颗粒 经光线投影出的面积等于一圆球直径(d,),所投影的面积。

(2)等似直径(equivalent diameter)d<sub>e</sub>:

一圆球直径(d\_) 其体积等于此不规则颗粒体积。

(3)沉降直径(sedimentation diameter)d<sub>d</sub>:

在一特定流场中,一圆球直径( $d_d$ ),其沉降速度等于此不规则颗粒之沉降速度(若此圆球与颗粒具相同密度时称 Stoke 's diameter)。

(4)气动直径(aerodynamic diameter)d<sub>a</sub>:

若一圆球直径( $d_a$ ),其密度为 $1 g/cm^3$ ,在空气中的沉降速度等于此不规则颗粒之沉降速度(又称 equivalent aerodynamic size)。

(5)马丁氏直径(Martins diameter)d<sub>M</sub>:

将不规则颗粒的投影面积以平行视线的方式将投影面积割分成二相等面积时之长度

(6-1)

(d<sub>M</sub>).

(6)费尔氏直径(Feret's diameter)d<sub>F</sub>:

将不规则颗粒的投影面积以平行视线的方式取最大长度(d<sub>F</sub>)。

(7)最长直径(longest diameter)d1:

将不规则颗粒的投影面积,不考虑方向性,取最大长度(d,)。

(8)最短直径(shortest diameter)d<sub>s</sub>:

将不规则颗粒的投影面积,不考虑方向性, 取最短长度(d, )。



图 6-1 (1)~(8)之粒径图示

(9)球形率(sphericity)\$\phi\_s:

 $\phi_s = \frac{5颗粒有相同体积之圆球表面积}{颗粒之表面积}$ 

例如一立方体,边长 1 的颗粒,具球形率 
$$\phi_s$$
 推导如下。

### 6-3 微粒物质粒径分布探讨

由探讨粒径分布,可以了解微粒物质的特性,进而寻求去除微粒物质的方法,今介绍粒径分布(particle size distribution)如下。

微粒样品,可视为含有各种不同粒径大小的颗粒所组成,而且假设其粒径分布连续,故可利用区间(微分)观念,将其粒径 d<sub>p</sub> 至 d<sub>p</sub> + d d<sub>p</sub> 予以分析。

N(d<sub>p</sub>)为累积的数目分布函数,即粒径小于或等于 d<sub>p</sub>的粒子数目,N为其粒子总数。

$$n(d_p) = \frac{dN(d_p)}{dd_p}$$
(6-2)

 $n(d_p)$ 为单位粒径的粒子数目函数(比函数 specific function)。

$$N(d_p) = \int_0^{d_p} n(d_p) dd_p$$
(6-3)

$$N = \int_{0}^{\infty} n(d_p) dd_p$$
 (6-4)

 $n(d_p)/N$  表示在粒径  $d_p$  时粒子数目占全部粒子数的百分比(几率密度函数 p.d.f)。 N( $d_p$ )/N 表示在小于等于粒径  $d_p$  时的粒子数占全部粒子数的百分比(累积密度函数 c.d.f)。

$$\int_{0} \frac{n(d_p)}{N} dd_p = 1$$
(6-5)

假设 Y 为颗粒的特性函数(如表面积、质量、体积等)

则 
$$Y = \int_0^{\infty} Y(d_p) n(d_p) dd_p$$
(6-6)

如 
$$m = \int_{a}^{b} m(d_p)n(d_p)dd_p$$
 (6-7)

式中 ,m( $d_p$ )为粒径  $d_p \cong d_p + dd_p$ 间的质量 ,m 为全部微粒的总质量。

若某一收集微粒的集尘设备,其效率为 $\eta_{0,m}(\eta_{0,m})$ 为整体效率(overall efficiency)),而且在某 一粒径 d<sub>p</sub> 至 d<sub>p</sub> + dd<sub>p</sub> 间的收集效率为 $\eta_{e}(\eta_{p})$ 为分级效率(grade efficiency)),则

$$\eta_{0,m} = \frac{\int_{0}^{0} \eta_{g} m(d_{p}) n(d_{p}) dd_{p}}{\int_{0}^{0} m(d_{p}) n(d_{p}) dd_{p}}$$
(6-8)

此处亦可表示为离散代数的关系式:

$$\eta_{0,m} = \frac{\sum \eta_i \mathbf{m}_i \mathbf{n}_i}{\sum \mathbf{m}_i \mathbf{n}_i}$$
(6-9)

式中 ,m<sub>i</sub> 为特定粒径范围内粒子的平均质量 ,n<sub>i</sub> 为特定粒径范围内粒子的数目 ,η<sub>i</sub> 为特定粒径范围内粒子的数目 ,η<sub>i</sub> 为特定粒径范围内粒子的平均收集效率。

亦可依各区间所得之质量分数求得总收集效率

$$\eta_0 = \frac{\sum (\overline{\beta} \underline{\beta})_d \eta_g}{\sum (\overline{\beta} \underline{\beta})_d} = \sum (\overline{\beta} \underline{\beta} \underline{\beta}) (\eta_g)$$
(6-10)

粒径区间 d <sub>p</sub> (µm)	平均粒径(μm)	质量百分比(%)	累积质量百分比(%)	分级收集效率(%)
小于 1	0.5	0.2	0.2	9
1 ~ 3	2	0.8	1.0	15
3 ~ 5	4	1.2	2.2	28
5 ~ 7	6	12.5	14.7	36
7~9	8	18.6	33.3	52
9~11	10	24.3	57.6	69
11 ~ 13	12	26.8	84.4	75
13 ~ 15	14	10.3	94.7	80
大于 15	16	5.3	100	85

表 6-3 例 6-1 表

**f**  $\eta_{0,m} = 0.2\% \times 9\% + 0.8\% \times 15\% + 1.2\% \times 28\%$ 

【例 6-1】 试以下表资料求出整体质量收集效率  $\eta_{0.m}$ 。

$$+\ 12.5\%\ \times 36\%\ +\ 18.6\%\ \times 52\%\ +\ 24.3\times 69\%$$

$$+26.8\% \times 75\% + 10.3\% \times 80\% + 5.3\% \times 85\%$$

= 59.81%

粒径分布(particle size distribution)中的专有名词介绍如下。

(2)粒径中位数(median):将粒子的数目分为一半时的直径。

(3)粒径平均数(mean):所有粒子直径的算术平均值(或几何平均值)。

$$d_{\text{mean}} = \frac{1}{N} \int_{0}^{0} d_{p} n(d_{p}) dd_{p}$$

$$d_{\text{mean}} = \frac{1}{N} \sum n_{i} (d_{p}) d_{p}$$
(6-12)

(4)粒径变异数  $\sigma^2$  (variance) 描述粒径分布的特性  $\sigma^2$  愈大表示粒径分布很广(各粒径间 差异大)  $\sigma^2$  愈小表示粒径分布很集中。

(5)粒径标准偏差  $\sigma$ (standard deviation) 描述有效粒径范围的大小的一种尺度。

$$\sigma^{2} = \frac{1}{N} \int_{0}^{0} (d_{p} - d_{mean})^{2} n(d_{p}) dd_{p}$$
(6-13)

$$\frac{n(d_p)}{N} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(d_p - d_{mean})^2}{2\sigma^2}\right]$$
(6-14)

上式又称为常态分布或高斯分布(如图 6-1)。

若  $n(d_p)/N$  为纵坐标,而  $ln d_p$  为横坐标,所得之密度分布图形为常态分布时,又称之为 对数—常态分布(log-normal),如图 6-2 所示(又称半对数分布 semi-log)。

 $\diamondsuit \omega = \ln d_{p}$  (6-15)

$$n(\omega) = n(\ln d_p) = \frac{dN(\ln d_p)}{d \ln d_p}$$
(6-16)

$$\frac{n(\omega)}{N} = \frac{1}{\sigma_{\omega} \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\omega - \omega_{m})^{2}}{2\sigma_{\omega}^{2}}\right]$$
(6-17)



图 6-1 粒径常态分布曲线

图 6-2 粒径对数分布曲线

式中 , $\omega_m$  为 ln d<sub>p</sub> 的算术平均值 , $\sigma_\omega$  为 log-normal 的标准偏差。

$$n(d_p) = \frac{dN}{dd_p}$$
(6-18)

$$n(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{d\ln d_p} = dN \cdot \frac{d_p}{dd_p}$$
(6-19)

$$dN = n(d_p) \cdot dd_p \tag{6-20}$$

$$dN = \frac{n(\omega)}{d_p} \cdot dd_p$$
(6-21)

$$\Rightarrow n(d_p)dd_p = \frac{n(\omega)}{d_p} \cdot dd_p$$
(6-22)

$$\Rightarrow n(d_p) = \frac{n(\omega)}{d_p}$$
(6-23)

$$\Rightarrow \frac{n(d_p)}{N} = \frac{\frac{n(\omega)}{N}}{\frac{d_p}{d_p}}$$
(6-24)

$$\frac{n(\omega)}{N} = \frac{n(\ln d_p)}{N} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{\ln\left(\frac{d_p}{d_g}\right)}{2\ln\sigma_g}\right]$$
(6-25)

$$\sigma_{g} = \exp(\sigma_{\omega}) \qquad d_{g} = \exp(d_{m}) \qquad (6-26)$$

式中 , ${
m d}_{
m g}$ 为粒径几何平均 , ${
m d}_{
m m}$ 为粒径算术平均 , ${
m \sigma}_{
m g}$ 为分布的几何标准偏差。

其绘制于对数概率图(log-probability)上时为一直线。

$$\sigma_{\rm g} = \frac{\mathbf{d}_{84.1}}{\mathbf{d}_{50}} = \frac{\mathbf{d}_{50}}{\mathbf{d}_{15.9}} \tag{6-27}$$

$$d_{\rm m} = d_{\rm g} \exp\left[\frac{\ln^2 \sigma_{\rm g}}{2}\right] \tag{6-28}$$

$$\sigma_{\rm g} = d_{\rm m} [\exp(\ln^2 \sigma_{\rm g}) - 1]^{\frac{1}{2}}$$
(6-29)

 $\frac{n(d_p)}{N}$ 曲线图之众数直径 d<sub>mo</sub>之定义为下式:  $d_{mo} = d_g \left(1 + \frac{\sigma_g^2}{d_m^2}\right)^{-1}$ (6-30) 中位数直径(median size)依质量或数目所做出的粒径分布图,其关系如下:

 $\ln \bar{d}_{g \cdot \text{number}} = \ln \bar{d}_{g \cdot \text{number}} + 3\ln^2 \sigma_g$ (6-31)

式中, āgemass 为质量中位数直径, āgemanber 为数目中位数直径。

$$\ln \bar{d}_{g\text{-dia}} = \ln \bar{d}_{g\text{-number}} + \ln^2 \sigma_g$$
(6-32)

式中 $\bar{d}_{g \cdot da}$ 为直径中位数直径(DMD)。

$$\ln \bar{d}_{g:sur} = \ln \bar{d}_{g:number} + 2\ln^2 \sigma_g$$
(6-33)

式中  $\bar{d}_{g-su}$ 为面积中位数直径(SMD)。

中位数直径可依下列公式说明之:

$$\mathbf{d}_{\mathbf{m}\cdot\mathbf{w}} = \left[\frac{\sum\limits_{i}^{N} (\mathbf{n}_{i} \mathbf{d}_{pi}^{\mathbf{m}+\mathbf{w}})}{\sum\limits_{i}^{N} (\mathbf{n}_{i} \mathbf{d}_{pi}^{\mathbf{w}})}\right]^{\frac{1}{\mathbf{m}}}$$
(6-34)

式中,m为动量级次,w为权重。

平均直径(average particle size) 即 w=0, m=1时

$$\mathbf{d}_{1\,0} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \mathbf{n}_{i} \mathbf{d}_{pi}}{\sum_{i=1}^{N} \mathbf{n}_{i}} = \sum \mathbf{f}_{i} \mathbf{d}_{pi}$$
(6-35)

式中,f<sub>i</sub>为i区间频率次数。

表面积平均直径(surface mean) 即 w=0, m=2 时

$$d_{2,0} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} n_{i} d_{pi}^{2}}{\sum_{i=1}^{N} n_{i}}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\sum_{i=1}^{N} f_{i} d_{pi}^{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(6-36)

体积平均直径(volume mean),即 w=0, m=3 时

$$d_{3,0} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} n_{i} d_{pi}^{3}}{\sum_{i=1}^{N} n_{i}}\right]^{\frac{1}{3}} = \left[\sum_{i=1}^{N} f_{i} d_{pi}^{3}\right]^{\frac{1}{3}}$$
(6-37)

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$
(6-38)

式中,N为颗粒总数目,ni为区间i粒径di时之颗粒数目。

$$d_{1,i} = \frac{\sum n_i d_{pi}^2}{\sum n_i d_{pi}} = \frac{\sum f_i d_{pi}^2}{\sum f_i d_{pi}}$$
(6-39)

舒特氏平均直径(Sauter mean diameter),也叫 体积 表面积 平均直径(volume/surface),即 w=2,m

=1时

$$d_{12} = \frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i d_{pi}^2} = \frac{\sum f_i d_{pi}^3}{\sum f_i d_{pi}^2}$$
(6-40)

德氏平均直径(De Brouc kere diameter),也叫质量平均直径(mass mean),即 w=3,m=1时

$$d_{1,3} = \frac{\sum n_i d_{pi}^4}{\sum n_i d_{pi}^3} = \frac{\sum f_i d_{pi}^4}{\sum f_i d_{pi}^3}$$
(6-41)

对于对数常态分布之粒径亦可由下式定义各种粒径大小:

$$\ln d_{m,w} = \ln \bar{d}_{g,x} + \frac{m + 2w - 2x}{2} \ln^2 \sigma_g$$
(6-42)

式中,d<sub>m,w</sub>为几何平均直径(mean value),d<sub>g,x</sub>为几何中位数直径(median value)。

x = 0 for number 
$$\overline{d}_{g0} = 数目中位数直径(NMD)$$
,  
x = 1 for diameter  $\overline{d}_{g1} = 直径中位数直径(DMD)$ ,  
x = 2 for surface  $\overline{d}_{g2} = 表面积中位数直径(SMD)$ ,  
x = 3 for volume(mass),  $\overline{d}_{g3} = 质量中位数直径(MMD)$ 。

以上由几何中位数可求取几何平均数,其定义如下:

w=0,m=1(平均数目直径)

w=0,m=2(平均表面积直径)

w=0,m=3(平均体积直径)

### 6-4 微粒沉降运动特性

本节将介绍微粒在沉降运动过程中的特性,由此过程及结果可应用于除尘设备的设计,也 让读者更能掌握了解微粒沉降时所表现的物理现象。微粒沉降时的最终速度 v<sub>t</sub>(terminal velocity)(又称终端速度)的推导公式如下所述。

当一微粒向地面沉降时,其所受的各分力如图 6-3 所述。

 $\vec{F}_{g} = \rho_{p} \vec{V}g$  $\vec{F}_{h} = \rho_{f} \vec{V}g$ 

$$b_{\rm b} = \rho_{\rm f} Vg$$

$$\vec{F}_{\rm D} = \frac{1}{2} C_{\rm D} \rho_{\rm f} A_{\rm p} v^2$$
 (Newton 's drag force)

式中, $F_b$ 为颗粒承受的浮力(buoyant force), $\bar{v}$ 为颗粒体 积, $\rho_p$ 为颗粒密度, $F_g$ 为颗粒质量, $\rho_f$ 为流体密度,g为 重力加速度,v为颗粒沉降速度, $F_D$ 为颗粒受流体之拖 曳力(drag force), $C_D$ 为拖曳系数(drag coefficient), $A_p$ 为 颗粒投影面积(截面积)。

若合力等于零 则颗粒以一等速度 v, 运动:

 $\Sigma \vec{F} = 0$  (v = v<sub>t</sub>)

 $\vec{F}_{g} = \vec{F}_{b} + \vec{F}_{D}$ 

酸粒  
向下  
沉降  
切应力  
$$F_{\rm D}$$
  
切应力  
 $F_{\ell}$   $F_{\rm b}$   $(动能)$ 

图 6-3 微粒沉降受力分析图

(6-43) (6-44)

$$\rho_{\rm p} \overline{\rm V}g = \rho_{\rm f} \overline{\rm V}g + \frac{1}{2} C_{\rm D} \rho_{\rm f} A_{\rm p} v_{\rm t}^2$$
(6-45)

令颗粒为圆形颗粒 ,则

$$\overline{\mathbf{V}} = \frac{1}{6} \pi d_{p}^{3} , \mathbf{A}_{p} = \frac{\pi d_{p}^{2}}{4}$$

$$(\rho_{p} - \rho_{f})\overline{\mathbf{V}}\mathbf{g} = \frac{1}{2} C_{D} \rho_{f} \mathbf{A}_{p} \mathbf{v}_{t}^{2}$$
(6-46)

$$(\rho_{\rm p} - \rho_{\rm f}) \left(\frac{\pi}{6} d_{\rm p}^{3}\right) g = \frac{1}{2} C_{\rm D} \rho_{\rm f} \left(\frac{\pi}{4} d_{\rm p}^{2}\right) v_{\rm t}^{2}$$
(6-47)

$$v_{t}^{2} = \frac{2(\rho_{p} - \rho_{f})\left(\frac{\pi}{6}d_{p}^{3}\right)g}{C_{D}\rho_{f}\frac{\pi}{4}d_{p}^{2}}$$
(6-48)

$$v_{t}^{2} = \frac{\frac{4}{3}(\rho_{p} - \rho_{f})d_{p}g}{C_{D}\rho_{f}}$$
(6-49)

式中 , $d_p$  为颗粒直径 , $v_t$  为最终沉降速度。

若考虑流场强度变化时(牛顿拖曳系数与雷诺数之关系)因

$$Re_{p} = \frac{d_{p} \psi_{f}}{\mu} \left( \frac{颗粒惯性力量}{流体黏滞力量} \right)$$

式中,<sup>μ</sup>为流体黏滞系数(dynamic viscosity)。

. (1)微粒子  $Re_p < 1$  (Stoke's or streamline flow region):

$$C_{\rm D} = \frac{24}{\text{Re}_{\rm p}} \qquad \text{Re}_{\rm p} = \frac{d_{\rm p} v_{\rm t} \rho_{\rm f}}{\mu}$$
$$v_{\rm t} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{g}{C_{\rm D}} \frac{\rho_{\rm p} - \rho_{\rm f}}{\rho_{\rm f}}} d_{\rm p} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{g}{24} \text{Re}_{\rm p} \frac{\rho_{\rm p} - \rho_{\rm f}}{\rho_{\rm f}}} d_{\rm p} \qquad (6-51)$$

$$= \sqrt{\frac{4}{3} \frac{g}{24} \frac{d_{p} v_{t} \rho_{f} \rho_{p} - \rho_{f}}{\mu} d_{p}}$$
(6-52)

$$=\sqrt{\frac{gd_{p}^{2}v_{t}(\rho_{p}-\rho_{f})}{18\mu}}$$
(6-53)

$$v_{t}^{2} = \frac{gd_{p}^{2}v_{t}(\rho_{p} - \rho_{f})}{18\mu}$$
(6-54)

$$v_{t} = \frac{gd_{p}^{2}(\rho_{p} - \rho_{f})}{18\mu} \Longrightarrow \text{Stoke 's law}$$
(6-55)

(2)中粒子  $1 \leq \text{Re}_p \leq 500$ (Allen 's formular):

$$C_{\rm D} = \frac{24}{Re_{\rm p}} + \frac{3}{\sqrt{Re_{\rm p}}} + 0.34 \ , Re_{\rm p} = \frac{d_{\rm p} v_{\rm t} \rho_{\rm f}}{\mu}$$
(6-56)

代入通式 
$$v_t = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{g}{C_D} \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f}} d_p$$
 (6-57)

$$v_{t} = \left\{\frac{4}{225} \frac{\rho_{p} - \rho_{f}}{\rho_{f} \mu}\right\}^{\frac{1}{3}} d_{p}$$
(6-58)

(3)粗粒子  $500 < \text{Re}_p \leq 2 \times 10^5$  (Newton's formular):

$$C_{\rm D} = 0.4 \quad \text{Re}_{\rm p} = \frac{d_{\rm p} v_{\rm t} \rho_{\rm f}}{\mu}$$
 (6-59)

$$v_{t} = \sqrt{\frac{4g(\rho_{p} - \rho_{f})}{3C_{D}\rho_{f}}} d_{p} = \sqrt{\frac{4g(\rho_{p} - \rho_{f})}{1.2\rho_{f}}} d_{p}$$
(6-60)

$$v_{t} = \sqrt{3.3 \ g \frac{\rho_{p} - \rho_{f}}{\rho_{f}} d_{p}}$$
(6-61)

【例 6-2】 某一不规则颗粒,于空气中之终端速度  $v_t = 0.25 \text{ cm/s}(\text{Re}_p < 1)$ ,空气密度  $\rho_f = 0.001.2 \text{ g/cm}^3$ ,空气黏滞系数  $\mu = 0.066 \text{ kg/(m·h)}$ ,颗粒密度  $\rho_p = 1.5 \text{ g/cm}^3$ 。试求(1)sedimentation diameter (2)aerodynamic diameter (3)Stoke 's diameter 各为多少?

解 (1) v<sub>t</sub> = 
$$\frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_f)}{18\mu}$$
 (Stoke 's law)  
v<sub>t</sub> = 2.5 cm/s  
 $\mu = 0.066\left(\frac{kg}{m \cdot h}\right) \cdot \left(\frac{10^3 g}{kg}\right) \cdot \left(\frac{1 m}{10^2 cm}\right) \cdot \left(\frac{1 h}{3 600 s}\right)$   
 $\mu = 1.833 \times 10^{-4} \frac{g}{cm \cdot s}$   
 $\rho_p = 1.5 g/cm^3$   
 $\rho_f = 0.001 2 g/cm^3$   
 $g = 980 cm/s^2$   
 $d_s = d_p$   
 $2.5 = \frac{(980) \cdot (d_s)^2 \cdot (1.5 - 0.001 2)}{(18) \cdot (1.833) \cdot (10^{-4})}$   
 $d_s = 2.3688 \mu m$   
(2)  $\rho_p = 1 g/cm^3$   
 $d_a = d_p$   
 $2.5 = \frac{(980) \cdot (d_s)^2 \cdot (1 - 0.001 2)}{(18) \cdot (1.833) \cdot (10^{-4})}$   
 $d_a = 2.902 9 \times 10^{-3} cm$   
 $d_a = 29.029 \mu m$   
(3)  $\rho_p = 1.5 g/cm^3 ( 圆球密度 = 颗粒密度 )$   
 $故 d_{stoke} = d_p$   
 $d_{stoke} = 23.688 \mu m$ 

因  $d_p < 5 \mu m$  的粒子 , $d_p$  接近大气中气体分子的平均自由路径(mean free path) $\lambda$ ,造成颗粒

易于滑过气体分子, $\lambda = 6.5 \times 10^{-6}$  cm(20 ,1 atm),故其沉降速度大于 Stoke 公式所预测之值, 故必须应用克宁汉校正因数(Cunningham correction factor):

$$K_{\rm C} = 1 + \frac{2\lambda}{d_{\rm p}} \left[ 1.26 + 0.4 \exp\left(\frac{-0.55 \, d_{\rm p}}{\lambda}\right) \right]$$
(6-62)

$$\lambda = \frac{\mu}{0.499\rho_{\rm f} u_{\rm m}} \tag{6-63}$$

$$u_{\rm m} = \left[\frac{8R_{\rm u}T}{\pi M}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6-64}$$

式中 ,d<sub>p</sub> 为微粒直径( $\mu$ m), $\lambda$  为平均自由路径(m), $\mu$  为气体黏滞系数 $\left(\frac{\text{kg}}{\text{s}\cdot\text{m}}\right)$ , $\rho_{f}$  为气体密度  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^{3}}\right)$ , $u_{m}$  为气体平均分子速度(m/s),M 为气体分子量,T 为温度(K), $R_{u}$  为理想气体常数。 在 25 ,1 atm 时:  $\lambda = 0.067 \ \mu$ m

$$u_m = 467 m/s$$

当  $d_p > 1 \mu m$ 时:

$$K_{\rm C} = 1 + \frac{(9.73 \times 10^{-3}) \cdot (T^{\frac{1}{2}})}{d_{\rm p}}$$
(6-65)

式中,T为温度(K),d,为微粒直径(µm)。

当  $d_p < 1 \mu m$ 时,可由图 6-4 查出  $K_c$ 值,亦可由下式求出  $K_c$ 值:

$$v_t = K_C v_{t, Stole}$$
 (Stoke-Cunningham 公式) (6-66)



若颗粒介于层流(laminar flow)及湍流(turbulent flow)之间时(Rep介于 2 000~105)则

$$C_{\rm D} = 0.22 + \frac{24}{\mathrm{Re}_{\rm p}} [1 + 0.15(\mathrm{Re}_{\rm p})^{0.6}]$$
(6-67)

在 Stoke 's flow 时密度的变化可由下式推求

$$v_t(\rho_p) = v_t\rho_p(\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3)$$
 (6-68)

一般可由实验结果,做成对照图加以应用,如图 6-5 所示。



图 6-5 常温常压下之粒径—终端速度曲线( $\rho_p$ 单位为 g/cm<sup>3</sup>)

【例 6-3】 一有效烟囱高度 H = 150 m,排放微粒直径  $d_p = 30 \ \mu m$ ,微粒密度  $\rho_p = 1.3$  g/cm<sup>3</sup> 废气微粒排放量 Q = 5 g/s ,风速 u = 4 m/s ,大气稳定度为 D 级 ,试求(1)下风处 1 km 处 之沉降率 W 为若干 g/(m<sup>2</sup>·s)?(2)一天排放废气 8 h ,则 1 km 下风处一天沉降量为若干 g/m<sup>2</sup>?

解 (1)W= v<sub>t</sub> c

$$c = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{H - \left(\frac{x v_t}{u}\right)}{\sigma_z}\right]^2\right\}$$
$$v_t = \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_f)}{18 u}$$

D 级稳定度, x = 1 000 m。查图 5-12 可得  $\sigma_z$  = 31 m, 查图 5-13 可得  $\sigma_y$  = 75 m。

$$\mu = 0.066 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{h}}$$

$$v_{t} = \frac{(9.8) \cdot (30 \times 10^{-6})^{2} \cdot (1\ 300 - 1.2)}{(18) \cdot \left(\frac{0.066}{3\ 600}\right)} = 0.035 \text{ m/s}$$

$$W = \frac{(0.035) \cdot (5)}{(2\pi) \cdot (4) \cdot (75) \cdot (31)} \cdot \exp\left\{\frac{-1}{2}\left[\frac{150 - \left(\frac{(1\ 000) \cdot (0.035)}{4}\right)}{31}\right]^{2}\right\}$$

$$= 5.084 \times 10^{-7} \left(\frac{g}{m^{2} \cdot s}\right)$$

$$(2)5.084 \times 10^{-7} \left(\frac{g}{m^{2} \cdot s}\right) \cdot (8) \cdot (60) \cdot (60) \left(\frac{s}{d}\right) = 0.015 \left(\frac{g}{m^{2}}\right)$$

习 题

6-1 一微粒样本粒径分布如下:

粒径(µm)	1	3	5	7	10	20
累积质量(%)	2	10	30	60	90	100

试求(1)其粒径分布是否为对数常态分布;(2)粒径几何标准偏差及几何平均值各为多 少?

- 6-2 一密度为 1.5 g/cm<sup>3</sup> 的球状微粒自高空降落 于 25 的大气,试求(1)当粒径 10 μm 时的 终端速度为多少 cm/s?(2)若有一水平风速为 3 m/s 时,其垂直与水平距离比率为多少?
- 6-3 试求(1)1 atm 及 30 下空气分子之平均速度为多少 m/s?(2)1 atm 及 300 K 时的平均自 由路径 λ 为多少 m?(3)以(2)题之条件求当微粒为 0.6 μm 时之克宁汉校正因子 K<sub>c</sub> 为多 少?
- 6-4 一有效烟囱高度 150 m,排放出密度 1.6 g/cm<sup>3</sup> 之微粒,其微粒直径 d<sub>p</sub> = 50 μm,质量排放 率为 4.5 g/s,风速 3 m/s,大气稳定度为 C 级,试求(1)100 m 至 6 000 m 之下风距离沉降 率为多少 g/(m<sup>2</sup>·s)?(2)最大沉降率发生时的下风距离为多少 m?
- 6-5 一微粒样本之数目分布如下表:

$d_p(\mu m)$	$\Delta N(d_p)/N$
0~3.0	0.059
0.5~0.7	0.055
0.7~0.9	0.056
0.9~1.0	0.055
1.0~2.0	0.195
2.0~3.0	0.165
3.0~5.0	0.095
5.0~7.0	0.100
7.0~8.0	0.080

20.0 ~ 50.0

$d_p(\mu m)$	$\Delta N(d_p)/N$
8.0~10.0	0.050
10.0~20.0	0.055

0.030

续表

计算(1)几何平均直径;(2)几何标准偏差;(3)n(w)/N;(4)n(d<sub>p</sub>)/N;(5)算术平均直径; (6)算术标准偏差;(7)众数直径(mode)。并请以 n(w)/N 为纵坐标,w 为横坐标作图,及 以 n(d<sub>p</sub>)/N 为纵坐标,d<sub>p</sub> 为横坐标作图。

- 6-6 一直径 0.5 μm,密度 1.5 g/cm<sup>3</sup> 的圆球微粒,在重力场作用下自由降落,空气压力 1 atm,温度 300 K时 (1)计算终端速度为多少 cm/s;(2)试求达此终端速度之 95% 及 99% 所需之时间为多少?
- 6-7 一活性炭之颗粒大小的质量分布如下:

粒径 dp(µm)	质量分率(%)
10 ~ 20	10
20 ~ 30	40
30 ~ 40	15
40 ~ 50	20
50 ~ 60	5
60 ~ 70	5
70 ~ 80	5

试由对数—几率图计算(1)几何平均直径;(2)几何标准偏差;(3)算术平均直径;(4)算术 标准偏差。

- 6-8 试说明各种粒径之定义。
- 6-9 请解释常态分布及对数常态分布的区分。

# 第7章 粒状物控制

## 7-1 重力沉降室

利用粒状物(particulates)本身重力下降的原理 将粒状物于废气流(waste gas stream)中脱 离,而达到去除粒状物之原理,一般在去除大于粒径 100  $\mu$ m 的颗粒,首先以柱塞流模式(plug flow model)来设计重力沉降室(gravity settling chamber)如下所述。

进流废气在沉降室入口处时,以一柱状均匀混合物为模式的元素体,当此柱状元素体自入口处流向出口处时,柱状元素体随水平移动距离的增加而逐渐下降,此柱状元素体向下移动的 速度,以终端速度 v<sub>t</sub> 表示,亦即柱状元素体下降速度为等速运动(外力合为零),柱状元素体的 轨迹为直线,如图 7-1 所示,当柱状元素体要完全降到沉降室底部之集尘戽时所需的时间,称 之为理论停留时间 T(theory detention time),亦即为去除率达 100% 之沉降时间。

$$T = \frac{H}{v_t}$$

以水平移动速度  $v_h$  (horizontal velocity)亦可算出理论停留时间  $T = \frac{L}{v_h}$  ,L 为沉降室的水平 长度(length),故沉降终端速度  $v_t$  可由下式求出:



图 7-1 柱塞流重力沉降室

今若设计一重力沉降室时,其设计停留时间为  $t_d$  (designed detention time),若  $t_d$  大于 T 则 表示废气中的粒状物有足够的时间沉降到室底部,若  $t_d$  小于 T 表示整个柱状元素体无法完全 沉降到室底部,因此柱状元素体沉降到室底部的长度 y 与入口处柱状元素体长度 H(室深度) 的比例称为去除率( $\eta$ )即

$$\eta = \frac{y}{H} \times 100\% \tag{7-1}$$

$$y = v_t t_d$$
 (7-2)  
H = v\_t T (7-3)

$$\eta = \frac{y}{H} \times 100\% = \frac{v_t t_d}{v_t T} \times 100\% = \frac{t_d}{T} \times 100\%$$
(7-4)

$$t_{d} = \frac{L}{V_{h}}$$
(7-5)

$$T = \frac{H}{V_t}$$
(7-6)

$$\eta = \frac{t_{\rm d}}{T} \times 100\% \tag{7-7}$$

$$\frac{L}{v_{L}}$$

$$\eta = \frac{\Psi_{h}}{\frac{H}{V_{c}}} \times 100\% \tag{7-8}$$

$$\eta = \frac{v_t L}{v_h H} \times 100\%$$
(7-9)

$$\eta = \frac{v_t LW}{v_h HW} \times 100\% \tag{7-10}$$

式中 Q 为进流废气流量 A 为废气入口处的截面积。

$$Q = v_h HW$$
(7-12)

$$\eta = \frac{\mathrm{v_t LW}}{\mathrm{O}} \times 100\% \tag{7-13}$$

式中 , $v_t$  亦可由 Stoke 公式求出  $\left(v_t = \frac{d_p^2 \rho_p g}{18\mu}\right)$  , $v_h$  值一般在 3 ~ 30 cm/s 间 ,长宽比  $\left(\frac{L}{W}\right)$  在 3 ~ 5 之间。

【例 7-1】 一重力沉降室高度 3 m ,长度为 12 m ,宽为 4 m ,废气流量为 5 m<sup>3</sup>/s ,微粒密度  $\rho_{p} = 2 \text{ g/cm}^{3}$  ,废气黏滞系数为 0.062 kg/(m · h) ,试求理论可去除最小粒径为多少  $\mu$ m?

解 由 Stoke 公式可求出理论去除粒径

$$d_{p} = \left[\frac{18\mu v_{t}}{\rho_{p}g}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{18\times0.062v_{t}}{2\times9.8}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\eta = \frac{v_{t}LW}{Q}$$

当去除率为100%时

$$1 = \frac{v_t L W}{Q}$$

$$v_{t} = \frac{Q}{LW}$$

$$= \frac{5}{12 \times 4} = 0.10 \text{ m/s}$$

$$d_{p} = \left[\frac{(18) \cdot (0.062 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{h}} \cdot (0.10 \text{ m/s})) \cdot (\frac{1}{3} \frac{\text{h}}{600 \text{ s}})}{(2 \text{ g/cm}^{3}) \cdot (\frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}}) \cdot (\frac{10^{6} \text{ cm}^{3}}{1 \text{ m}^{3}}) \cdot (9.8 \text{ m/s})}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 3.98 \times 10^{-5} \text{ m} = 39.80 \text{ }\mu\text{m}$$

故可去除最小粒径约40 μm。

【例 7-2】 试以柱塞流模式(plug flow model)设计重力沉降室 ,其效率  $\eta = 90\%$  ,废气流量 Q=6 m<sup>3</sup>/s。

解 η =90%  
Q = 6 m<sup>3</sup>/s  
L  
W = 4
H = 3 m  
v<sub>h</sub> = 0.2 m/s
η = 
$$\frac{t_d}{T} \times 100\% = \frac{L/v_h}{H/v_t} \times 100\%$$
90% =  $\frac{L/v_h}{H/v_t} \times 100\%$ 
v<sub>t</sub> =  $\frac{0.9Hv_h}{L}$ 
L = 4W
v<sub>t</sub> =  $\frac{0.9 \times 3 \times 0.2}{4W} = \frac{0.135}{W}$ 
η =  $\frac{v_t LW}{Q} \times 100\%$ 
90% =  $\frac{0.135}{W} \times 4W \times W}{6} \times 100\%$ 
W = 10 m
L = 4W = 40 m

因由宽度 10 m 太大 故采用两个并联沉降室并重新核验结果如下:

$$W = \frac{10}{2} = 5 m$$
  
L=4W=4×5=20 m  
Q= $\frac{6}{2}$ =3 m<sup>3</sup>/s

$$\eta = \frac{v_t LW}{Q} \times 100\% = \frac{\frac{0.135}{5} \times 20 \times 5}{3} \times 100\% = 90\%$$

故采用两个并联重力沉降室,每个沉降室长20 m,宽5 m,高3 m,废气水平流速0.2 m/s。 另再介绍完全混合流模式(well mixed flow model),其为在一沉降室中所有废气中的粒状 物皆因湍流作用而完全均匀混合分布于沉降室内(室高 H),当废气水平移动 dx 距离时,其所 需时间为 $\frac{dx}{v_h}$ ( $v_h$  为废气水平流速),此时对位于沉降室任何一高度位置 y 的颗粒而言,亦因终 端速度  $v_t$  作用向下沉降,故沉降时间为 $\frac{y}{v_t}$ ,即 t =  $\frac{dx}{v_h} = \frac{y}{v_t}$ (相同运动时间),故在此 t 时间内,在 高度 y 以下的颗粒皆沉降到沉降室底部,而不会再扬起(reentrainment),此时去除之颗粒数目 为 dP<sub>N</sub>,原颗粒数目为 P<sub>N</sub>,故去除率为 $\frac{dP_N}{P_N}$ ,亦为 $\frac{y}{H}$ ,故 $\frac{dP_N}{P_N} = \frac{y}{H} = \frac{-v_t dx}{v_h H}$ ,式中负号表示沉降距 离 y 方向向下,即表示 dx 增加时颗粒数目减少,如图 7-2 所示。



图 7-2 完全混合重力沉降室

$$\frac{\mathrm{dP}_{\mathrm{N}}}{\mathrm{P}_{\mathrm{N}}} = \frac{-\mathrm{v}_{\mathrm{t}}\mathrm{dx}}{\mathrm{v}_{\mathrm{h}}\mathrm{H}} \tag{7-14}$$

边界条件:

- (1)x = 0  $P_{N} = P_{NO}$ ;
- (2) $x = L P_{N} = P_{NL}(L$ 为沉降室长度)。

积分(7-14)式可得

 $\int_{P_{NO}}^{P_{NL}} \frac{dP_N}{P_N} = \int_0^L \frac{-v_t dx}{v_h H}$ (7-15)

$$\ln \frac{P_{\rm NL}}{P_{\rm NO}} = \frac{-v_{\rm t}}{v_{\rm h}H} (L - 0)$$
(7-16)

$$\ln \frac{P_{\rm NL}}{P_{\rm NO}} = \frac{-v_{\rm t}L}{v_{\rm h}H}$$
(7-17)

$$P_{\rm NL} = P_{\rm NO} \exp\left(\frac{-v_{\rm t}L}{v_{\rm h}H}\right)$$
(7-18)

故去除效率

$$\eta = \frac{P_{NO} - P_{NL}}{P_{NO}}$$
(7-19)

$$\eta = 1 - \frac{P_{NL}}{P_{NO}}$$
(7-20)

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-v_t L}{v_h H}\right) \tag{7-21}$$

令沉降室宽度为 W 则

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-v_t LW}{v_h HW}\right)$$
(7-22)

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-v_t LW}{Q}\right) \tag{7-23}$$

式中 Q 为废气流量。

【例 7-3】 废气流量 Q=5 m<sup>3</sup>/s ,废气黏滞系数  $\mu = 0.065 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{h}}$ ,去除效率  $\eta = 90\%$ ,颗粒  $\rho_{\text{p}} = 2 \text{ g/cm}^3$  粒径 60  $\mu$ m ,试利用完全混合流(complete mixed flow)模式,设计此重力沉降室的 长、宽各为多少?

解 H=3 m(室高)  
<sup>L</sup>/<sub>W</sub>=4(长度比)  
 v<sub>h</sub>=0.3 m/s(水平流速)  
 Q=5 m<sup>3</sup>/s  
 η=0.9  
 η=1 - exp(
$$\frac{-v_t LW}{Q}$$
)  
 0.9=1 - exp( $\frac{-v_t \cdot 4W \cdot W}{5}$ )  
 0.1 = exp( $\frac{-4v_t W^2}{5}$ )  
 v<sub>t</sub> =  $\frac{d_{\mu}^2 \rho_p g}{18\mu}$   
 =  $\frac{(60 \times 10^{-6})^2 \cdot (2 \text{ g/cm}^3) \cdot (\frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3}) \cdot (\frac{\text{kg}}{10^3 \text{ g}}) \cdot (9.8 \text{ m/s}^2)}{(18) \cdot (0.065 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{h}}) \cdot (\frac{\text{h}}{3 600 \text{ s}})} = 0.22 \text{ m/s}$   
 0.1 = exp[ $\frac{-(4) \cdot (0.22) \cdot (W^2)}{5}$ ]  
 W<sup>2</sup> = 13.1  
 W=3.6 m  
 故 W为4 m  
 L为4 × 4 = 16 m

H为3m

### 7-2 旋风分离器

旋风分离器(cyclone)是利用离心力的原理将颗粒依惯性力向壁面(wall)撞击,而滑落至底部集尘斗排出,其构造如图7-3所示。

设计旋风分离器的理论模式称之为径向混合流模式(radial mixing flow model),其以旋风 分离器水平面(horizontal cross section)为设计模型,如图 7-4 所示。

模式中假设旋转区(sector)半径为 R<sub>0</sub>,旋转角度为 dθ,故旋转之总面积为 $\frac{d\theta}{2\pi} \cdot \pi R_0^2 = \frac{d\theta}{2}$ R<sub>0</sub><sup>2</sup>,假设颗粒因旋转移动到 dR 内的区域时其颗粒数目为 dn',而此时旋转移动高度为 dL,在  $\pi R_0^2 \cdot dL$  水平面总体积内的颗粒数目浓度为 N,故在 $\frac{d\theta}{2}R_0^2 \cdot dL$  体积内的颗粒数目为 n' =  $\frac{d\theta}{2}R_0^2$ NdL 而在 dr 区域体积内之颗粒数目为 dn' =  $\frac{d\theta}{2}[R_0^2 - (R_0 - dR)^2]$ N·dL,在此径流混合 模式中假设颗粒进入 dR 区域内即因撞壁而去除,故在 $\frac{d\theta}{2}R_0^2 \cdot dL$  区域内去除颗粒的去除率为  $\frac{-dn'}{n'}$ (负号表示减少率),即

$$\frac{-\mathrm{dn'}}{\mathrm{n'}} = \frac{\frac{\mathrm{d}\theta}{2} [R_0^2 - (R_0 - \mathrm{dR})^2] N \cdot \mathrm{dL}}{\frac{\mathrm{d}\theta}{2} R_0^2 \mathrm{N} \mathrm{dL}}$$
(7-24)

$$\frac{-dn'}{n'} = \frac{2R_0 dR - (dR)^2}{R_0^2} \approx \frac{2dR}{R_0}$$
(7-25)

另径向速度可由下式表示:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{R}}{\mathrm{d}t} = \frac{\tau u_{\mathrm{T0}}^2}{\mathbf{R}_0} \Big[ 2(n+1)\tau \Big(\frac{u_{\mathrm{T0}}}{\mathbf{R}_0}\Big)^2 t \Big]^{\frac{2n+1}{2n+2}}$$
(7-26)

式中  $\mu_{m} = \frac{Q}{AB}$ 表示位置在  $R_0$  时之切线速度(tangential velocity) Q 为废气进流量  $\pi = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu}$ 称之 为释放时间(relaxation time) t 为颗粒移动时间 n 为气流特性参数。

将 $\frac{dn'}{n'}$ 积分时间自 t =0 到 t = t 此时间称之为残留时间(residence time)(颗粒数目自 n<sub>0</sub> 减为 n'):

$$\int_{n_0}^{n'} \frac{dn'}{n'} = -\frac{2\tau u_{T0}^2}{R_0^2} \Big[ 2(n+1)\tau \Big(\frac{u_{T0}}{R_0}\Big)^2 \Big]^{\frac{2n+1}{2n+2}} \int_{0}^{t} t^{\left(\frac{2n+1}{2n+2}\right)} dt$$
(7-27)

$$\eta_{i} = 1 - \exp\left\{-2\left[2(n+1)\tau_{i}\left(\frac{u_{T0}}{R_{0}}\right)^{2}t\right\}^{\frac{1}{2n+2}}$$
(7-28)

式中  $\eta_i$  表示在某一粒径 d<sub>p</sub> 时其分级收集效率(grade efficiency)。



图 7-3 旋风分离器构造

$$t = \frac{V_s}{Q}$$
(7-29)  

$$V_s = \pi \left( S - \frac{A}{2} \right) (D_0^2 - D^2) / 4$$
(7-30)

式中, N<sub>s</sub> 为旋转有效体积。

表 7-1 为各学者专家所提出的设计构造比例表。



图 7-4 旋风分离器水平切面图

(流量切线进入式)						
项目	符号说明	Stairmand 氏	Swift 氏	Lappie 氏		
$\mathbf{D}_0$	主体直径	1.0	1.0	1.0		
А	入流高度	0.5	0.44	0.5		
В	入流宽度	0.2	0. 21	0.25		
S	出流管高度	0.5	0.5	0.6		
D	出流口直径	0.5	0.4	0.5		
$H_1$	圆柱高度	1.5	1.4	1.75		
$H_2$	整体高度	4.0	3.9	3.75		
G	集尘斗直径	0.375	0.4	0.4		
N <sub>i</sub>	进流速度头	6.40	9.24	8.0		

旋风分离器所需之动力可由废气进流速度头 N<sub>i</sub> (inlet velocity heads)表示:

 $\Delta P = 0.\ 003\rho_{\rm f} u_{\rm T0}^2 \cdot N_{\rm i} \tag{7-31}$ 

式中  $\rho_{\rm f}$  为废气密度(lb/ft<sup>3</sup>)  $\mu_{\rm m}$ 为入流废气切线速度(ft/s)。

 $N_i = 16 AB / D^2$ 

(7-32)

另再介绍一种旋风分离器设计模式。假设当颗粒进入旋风分离器后 经有效旋转次数 N<sub>R</sub> 后 颗粒经由旋转时的径向速度 v<sub>R</sub> 向壁面接近到一定距离时 将视该颗粒可撞击到壁面而被 去除 若进流废气颗粒的位置皆在此去除区域内时 则去除效率为 100% 其可由图 7-5 说明。

$$R_0 = \frac{D_0}{2}$$
(7-33)

$$R_{\rm B} = R_0 - B$$
 (7-34)

式中  $R_a$  为颗粒可被去除的最小半径 B 为入流废气口宽度  $R_B$  为旋风分离器主体圆心与入流口内端之距离  $D_0$  为旋风分离器主体直径。

$$\eta_{g} = \frac{R_{0} - R_{d}}{R_{0} - R_{B}}$$
(7-35)

式中 R<sub>0</sub> - R<sub>d</sub> 为可被去除颗粒之区域 n<sub>g</sub> 为颗粒的分级效率。

当颗粒进入旋风分离器后,作螺旋运动时,会产生三种速度,分别为径向速度 $v_R$ 及切线速度 $v_{tan}$ 和终端速度 $v_t$ 在水平坐标上的运动分别为 $v_R$ 及 $v_{tan}$ ,而 $v_R$ 可由水平方向拖曳力及离心力平衡求出球形颗粒之拖曳力可简化为 $F_D = 3\pi\mu v_R d_n$ ,式中 $\mu$ 为气体黏滞系数,而离心力为



图 7-5 旋风分离器水平运动及俯视剖面图

$$F_{\rm C} = \rho_{\rm p} \left( \frac{\pi d_{\rm p}^3}{6} \right) a_{\rm c} \ a_{\rm c} \ \beta_{\rm B} 心加速度 \ a_{\rm c} = \frac{V_{\rm tan}^2}{R} \ b \, b \, B \, F_{\rm D} = F_{\rm C} \, \overline{\rm O} \, \overline{\rm X} \, B$$
$$v_{\rm R} = \frac{\rho_{\rm p} d_{\rm p}^2 v_{\rm tan}^2}{18\mu R}$$
(7-36)

若颗粒水平移动距离为  $R_0 = R_d$  时,所需时间为 t,则

 $v_{\rm R} = \frac{R_0 - R_{\rm d}}{t}$ (7-37)

$$\frac{R_0 - R_d}{t} = \frac{\rho_p d_p^2 v_{tan}^2}{18\mu R}$$
(7-38)

一般视入流废气速度 v<sub>i</sub> 等于 v<sub>tan</sub> 故上式成为

$$\frac{R_0 - R_d}{t} = \frac{\rho_p d_p^2 v_i^2}{18\mu R}$$
(7-39)

$$R_{0} - R_{d} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} v_{i}^{2} t}{18 \mu R}$$
(7-40)

$$t = \frac{2\pi R N_R}{v_i}$$
(7-41)

$$R_{0} - R_{d} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} v_{i}}{9\mu}$$
(7-42)

$$\eta_{g} = \frac{R_{0} - R_{d}}{R_{0} - R_{B}}$$
(7-43)

$$\eta_{g} = \frac{R_{0} - R_{d}}{B}$$

$$(7-44)$$

$$\frac{\rho_{\rm p}d_{\rm p}^2\pi N_{\rm R}v_{\rm i}}{9\mu}$$

$$\eta_{\rm g} = \frac{-\rho\mu}{\rm B} \tag{7-45}$$

$$\eta_{g} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} v_{i}}{9 \mu B}$$

$$(7-46)$$

故可由  $\eta_g = 50\%$  时求出截点粒径(cut off size)d<sub>p.50</sub>为

$$0.5 = \frac{\rho_{\rm p} d_{\rm p.50}^2 \pi N_{\rm R} V_{\rm i}}{9\mu B}$$
(7-47)

$$d_{p.50} = \left[\frac{9\mu B}{2\pi\rho_{p}N_{R}V_{i}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(7-48)

$$\mathbf{d}_{\mathrm{p.50}} = \left[\frac{9\mu\mathbf{B}\cdot\mathbf{B}\cdot\mathbf{A}}{2\pi\rho_{\mathrm{p}}N_{\mathrm{R}}v_{\mathrm{i}}\mathbf{B}\mathbf{A}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(7-49)

式中 A 为入流废气口高度。

$$d_{p.50} = \left[\frac{9\mu B^2 A}{2\pi\rho_p N_R Q}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(7-50)

 $Q = v_i B A$ 

 $N_R$  一般约在 4~6 转。

$$\begin{split} \Re & \eta_{g} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} v_{i}}{9 \mu B} \\ Q = v_{i} BA \\ \eta_{g} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} v_{i} BA}{9 \mu B^{2} A} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} Q}{9 \mu B^{2} A} \\ = \frac{\left(2 \frac{g}{cm^{3}}\right) \left(\frac{10^{-3} \text{ kg}}{g}\right) \left(\frac{10^{6} \text{ cm}^{3}}{m^{3}}\right) (5 \times 10^{-6})^{2} (\pi) (5) (5)}{(9) (0.075 \ 1) \left(\frac{1 \ h}{3 \ 600 \ s}\right) (0.3)^{2} (0.6)} = 0.387 \ 3 = 38.73\% \end{split}$$

【例 7-5】 依例题 7-4 之条件,试求去除粒径为 10 µm 时之去除效率为多少?

$$\mathfrak{M} \quad \eta_{g} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} v_{i} BA}{9\mu B^{2} A} = \frac{\rho_{p} d_{p}^{2} \pi N_{R} Q}{9\mu B^{2} A}$$

$$= \frac{\left(2 \frac{g}{cm^{3}}\right) \left(\frac{10^{-3} \text{ kg}}{g}\right) \left(\frac{10^{6} \text{ cm}^{3}}{m^{3}}\right) (10 \times 10^{-6})^{2} (\pi) (5) (5)$$

$$= 1.549 = 154.9\%$$

 $\eta_{\rm g} = 100\%$ 

故去除率为100%。

#### 7-3 袋滤式集尘器

袋滤式集尘器(bag house filter),一般广泛使用于去除粒径在1μm以上之颗粒,其去除机制(mechanisms)有下列几种作用情形。

(1)惯性冲击(inertial impaction):当载流气体(carried gas)流经滤布时,当流线(stream line)改变方向,此时气流上的颗粒因惯性作用,而脱离流线撞击到滤布上,而被留置在滤布上

(7-51)

的作用称之为惯性冲击机制加图7-6所示。

(2)直接截留(direct interception):当载流气体的流线接近滤布时,气流上的颗粒半径大于气流与滤布间的距离时,此时颗粒会因范德瓦尔力(Vanderwall force)的吸引而被附着在滤布上的作用,称之为直接截留机制,如图7-6所示。

(3)重力沉降(gravity settling):当颗粒大且重时,因重力作用而沉降于滤布上的作用,称 为重力沉降机制,如图7-6所示。

(4) 布朗扩散(Brownian diffusion) :当颗粒粒径很小时,因具有布朗运动(Brownian motion) 而扩散附着于滤布上的作用,称之为布朗扩散机制,如图7-6所示。

(5)静电吸附(electrostatic absorption):当颗粒表面与滤布表面具有不同的电荷时,产生静电吸引力,使颗粒被吸附在滤布上的作用,称之为静电吸附机制,如图7-6所示。一般袋滤式 集尘器构造图,如图7-7所示。



图 7-6 袋滤式集尘器滤袋去除微粒机制

以上(1)~(5)简称为筛滤(sieving)作用,另外还有所谓的阻留(straining)作用,即颗粒粒 径大于各滤布线条间的距离时,而被阻挡下来的作用。

控制袋滤式集尘器效率的环境因子有下列几点。

(1)废气中的相对湿度大小:当相对湿度增加时,亦会增加颗粒与滤布间的吸附力,一般 相对湿度在35%~55%间效果较显著。

(2)颗粒之粒径大小 根据惯性冲击理论 ,当颗粒粒径增加时 ,亦增加颗粒本身的惯性力 ,则较易冲击到滤布上 增加去除效率。

(3) 气流速度:当气流速度愈大时,则颗粒的惯性愈大,惯性冲击的效果愈好,则去除效率 亦将增加。



图 7-7 袋滤式集尘器构造

(4)废气中颗粒负载量(dust loading):当在高颗粒负载量时,则捕集微粒的团聚(agglomerate)效应支架显著增加,去除效率亦会增加。

当(3)与(4)二者效应增加时,此时拖曳力及弹回(bouce-off)效应亦会增加,将降低去除效率,这是必须考虑的问题。

一般在设计袋滤集尘器时,数学模式的设计,还不如实验结果及实际经验设计的结果,而 系统分析(system analysis)主要是以气体露点(dew point)、气体温度(temperature)、设备维修能 力(maintainability),经济性(economics)为主要考虑的设计因子,一般首要考虑的二个因子为 选择适当的滤袋材质及决定气布比(air to cloth ratio),另外压力降(pressure drop)亦是需决定 的能量需求量。今分别简单介绍如下。

(1) 气布比 A/C :气布比一般以平均流速 v<sub>a</sub>(m/s) 表示 即

$$v_a = \frac{Q}{A} \tag{7-52}$$

式中 Q 为废气体积流速(volumetric flow rate)( $m^3/s$ ),A 为织滤布面积( $m^2$ ), $v_a$  一般在 0.3 ~ 1.8(m/min)。

一般滤袋年久会产生所谓的渗漏(seepage)或针孔产生(pinhole generation)现象,故选择 滤布材质时可以表 7-2 作为参考依据。

	操作	操作温度		空气		抵抗力			
织 布	( °	F)	支座燃性	穿透性*	织 布				
	长期	短期		cfm/ft <sup>2</sup>		摩擦	矿酸	有机酸	碱
棉	180	225	会	10 ~ 20	纤维素	G	Р	G	G
羊毛	200	250	不会	20~60	蛋白质	G	F	F	Р
尼龙 §	200	250	会	15 ~ 30	聚氨化合物	Е	Р	F	G
奥龙§	240	275	会	20~45	聚丙烯腈	G	G	G	F
达克龙 §	275	325	会	10 ~ 60	聚酯	E	G	G	G
多元丙烯	200	250	会	7~30	烯属烃	Е	E	Е	Е
龙美司 §	425	500	不会	25 ~ 54	聚氨化合物	E	F	E	G
玻璃纤维	550	600	会	10 ~ 70	玻 璃	P—F	E	E	Р
铁氟龙 §	450	500	不会	15~65	聚氟乙烯	F	E	E	Е

表 7-2 各种滤布特性值

\* cfm/ft<sup>2</sup> 在 0.5 in. 水柱压力下 P=劣 F=尚可 G=良好 E=优良 ; § 杜邦公司注册商标 资料源 :EPA AP-51。

袋滤式集尘器压力降  $\Delta p$  可由达西定律(Darcy 's law)描述 压力降  $\Delta p$  大小正比于气流速 度  $v_a$  亦可视为气布比(A/C),一般压力降  $\Delta p$  分解成三个阶段。

(1)干净滤袋之压力降 
$$\Delta p_0 \left(\frac{N}{m^2}\right)$$
:  
 $v_a = \left(\frac{K_0}{\mu}\right) \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta X_0}\right)$ 
(7-53)

式中  $K_0$  为在  $\Delta p_0 = \frac{1}{2}$  in-H<sub>2</sub>O 时之达西系数测量值(m<sup>2</sup>)  $\mu$  为废气黏滞系数(m/(kg · s))  $v_a$  为气流速度(m/s)  $\Delta X_0$  为滤袋线条厚度(直径)(m)。

(2)滤袋清除尘块后之压力降  $\Delta p_r \left( \frac{N}{m^2} \right)$ :

$$v_{a} = \left(\frac{K_{r}}{\mu}\right) \left(\frac{\Delta p_{r}}{\Delta X_{r}}\right)$$
(7-54)

式中 K<sub>r</sub> 为清除滤袋尘块之达西系数测量值(m<sup>2</sup>) 若  $\Delta p_r$  大于  $\Delta p_0$  则 K<sub>r</sub> 值包括 K<sub>0</sub> 值。  $\Delta X_r$  为 滤袋清除尘块后之厚度。

(3)过滤期间滤袋之压力降  $\Delta p_r\left(\frac{N}{m^2}\right)$ :

$$v_{a} = \left(\frac{K_{f}}{\mu}\right) \left(\frac{\Delta p_{f}}{\Delta X_{f}}\right)$$
(7-55)

式中  $K_f$  为过滤期间滤袋之达西系数测量值(m<sup>2</sup>)  $\Delta X_f$  为过滤期间之滤袋之厚度(m)。 故总压力降 $\Delta p = \Delta p_r + \Delta p_f$  (7-56)

$$\Delta p_{\rm r} = V_{\rm a} \mu \left( \frac{\Delta X_{\rm r}}{K_{\rm r}} \right) \tag{7-57}$$

$$\Delta \mathbf{p}_{\mathrm{f}} = \mathbf{V}_{\mathrm{a}} \boldsymbol{\mu} \left( \frac{\Delta \mathbf{X}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{K}_{\mathrm{f}}} \right) \tag{7-58}$$

$$\Delta p = V_a \mu \left[ \frac{\Delta X_r}{K_r} + \frac{\Delta X_f}{K_f} \right]$$
(7-59)

在设计送风机(fan)的系统能量需求时,可使用  $\Delta p_{sys}$ 表示。 $\Delta p_{sys} = aQ + bQ^2$ ,式中 a、b 为 系统压力曲线之回归系数 Q 为送风机体积流率 aQ 为系统本身无尘块时之压力降( $\Delta p_r$ ), $bQ^2$ 为送风管道(duct)之压力降  $\Delta p_d$ , $\Delta p_{sys} = \Delta p_r + \Delta p_d$ 。在不同时间及流量系统压力之变化如图 7-8 所示。



图 7-8 袋滤式集尘器操作循环过程系统压力曲线及送风 机特性曲线随操作时间及流量变化说明

一般管状滤袋直径在 5~12 in 之间,长度在 5~30 ft 之间,数量约在 9~32 个滤袋,滤袋
 长度(L)与滤袋直径(D)之比值(L/D)在 20 左右较恰当,一般清洁滤袋的方法有下列几种。

(1)人工清洁法:是用人持工具利用敲打法去除滤袋上的尘块。

(2)机械清洁法: 是利用机械原理将滤袋予以振动或予以振动及旋转后 将滤袋上之尘块 去除的方法。

(3)逆流空气法:是利用干净空气依反废气流的方向压缩滤袋,使尘块去除的方法。

(4)逆流喷射法:是利用高压气体依反废气流方向吹落滤袋上尘块的方法。

【例 7-6】 某炼钢厂操作 6 个冶炼炉,每个冶炼炉每日操作 9 h,生产 300 t 的钢材,原料 使用量为钢材产量的 109%,经检验结果可知污染源尘粒最大排放率为 7.4 $\left(\frac{lb}{h \cdot t}\right)$ ,每个冶炼 炉的排气量为 63 000 scfm(干基,温度 70 °F,压力 29.92 in-H<sub>2</sub>O高)。而废气离开管道温度为 1 200 °F,然而环保主管机关要求该厂排放标准为 0.010 grains/acf(温度在 450 ~ 600 °F,湿度 在 10% 体积比的条件下) 若你是位环境工程师,请设计一套可行的袋滤式除尘系统。

解 以单一冶炼炉为计算基准:

烟囱排放废气量 Q<sub>1</sub> = (63 000) ·  $\left(\frac{1\ 200\ +460}{70\ +460}\right)$  ·  $\left(\frac{1}{1\ -0.\ 01}\right)$  = 219 245 acfm 最大质量通量排放率 E = (7.4) · (300) · (1.09) = 2 420 lb/h 最大尘粒负荷 C =  $\frac{(2\ 420\) \cdot (7\ 000\)}{(219\ 245\) \cdot (60\)}$  = 1.29 grains/acf (1 lb = 7 000 grains) 穿透率 P = (0.010) ·  $\left(\frac{450\ +460}{1\ 200\ +460}\right) / 1.29$  = 4.25 × 10<sup>-3</sup>

去除率 $\eta = 1 - P = 0.995 8$ 

根据袋滤式集尘器手册可知,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 尘粒负荷在 1.0 grain/acf 时,A/C 气布比在 2.1 ft/min,可选用玻璃纤维滤袋,且可耐温达 500 °F,使用逆流空气冲除尘块的流速为 2 ft/min。 能量回收系统(气体冷却)的设立 :废气的温度自 1 200 °F降到 500 °F,以使滤袋能承受高 温负荷 ,废气组成如下 密度  $\rho_f = 0.080 \ 8 \frac{lb}{ft^3}$ (在 32 °F时) 热容系数 C<sub>p</sub> = 0.25  $\frac{Btu}{lb \cdot °F}$ , 废气质量流率 M = (219 245) · (0.080 8) ·  $\left(\frac{460 + 32}{460 + 1 200}\right) = 5 250 \frac{lb}{min}$ 尘粒质量流率 m =  $\frac{2 \ 420}{60} = 40 \frac{lb}{min}$ 热能回收率 q = (5 250) · (0.25) · (1 200 - 500) = 918 750  $\frac{Btu}{min}$ (1)若以空气稀释降温到 100 °F时 则 稀释冷却空气质量流率 A =  $\frac{918 \ 750}{0.25(500 - 100)} = 9 \ 187.5 \frac{lb}{min}$ 稀释冷却空气体积流量 V = (9 187.5) ·  $\left(\frac{460 + 500}{460 + 32}\right) \cdot \left(\frac{1}{0.080 \ 8}\right) = 221 \ 866 \ acfm$ 故进入袋滤式集尘器的气体总体积流率为

Q = 221 866 + (219 245)  $\cdot \left(\frac{460 + 500}{460 + 1\ 200}\right) = 348\ 658\ \text{acfm}$ 

(2)设计一热交换器(heat exchanger),其所需各出入口温度为1 200 - 100 = 1 100 °F及 500 - 100 = 400 °F,故取对数平均温度差(log-mean temperature difference) $\Delta T_{LM} = \frac{1 100 - 400}{\ln \frac{1 100}{400}} =$ 

式中 A 为热传流率 
$$\left(\frac{Btu}{min}\right)$$
 A 为热传面积(ft<sup>2</sup>) h 为热传系数  $\left(\frac{Btu}{min \cdot ft^2 \cdot {}^\circ F}\right)$ 。  
此处 h = 10  $\frac{Btu}{h \cdot ft^2 \cdot {}^\circ F}$   
q = 918 750  $\frac{Btu}{min}$   
A =  $\frac{q}{h\Delta T_{LM}}$   
=  $\frac{918 750}{\left(\frac{10}{60}\right) \cdot (692)}$  = 7 966 ft<sup>2</sup>

故以热交换器将废气温度降到 500 °F 时,其进入袋滤式集尘器的总体积流量为 348 658 - 221 866 = 126 792 acfm。
$$Q = 126\ 792 + \left(\frac{918\ 750\left(\frac{Btu}{min}\right)}{1\ 000\ \frac{Btu}{lb}}\right) \cdot \left(\frac{1}{0.\ 026\ \frac{lb}{ft^3}}\right) (acfm)$$
  
(水的蒸发热能为 1 000  $\frac{Btu}{lb}$ ,水蒸气密度为 $\frac{0.\ 026\ lb}{ft^3}$ )  
Q = 162 129 acfm

(3)袋滤式集尘器滤布面积 A(ft<sup>2</sup>):

$$A = \frac{Q}{v_a} = \frac{162 \ 129}{2} = 81 \ 065 \ ft^2$$

(4)设定每个滤袋直径1 ft ,长度 36 ft ,而每个区间室(compartment)有 90 个滤袋 ,故需  $\frac{81.065}{(\pi) \cdot (1) \cdot (36) \cdot (90)} = 8(个)区间室。$ 

#### 7-4 静电集尘器

静电集尘器(electrostatic precipitator)收集微粒有效粒径为 0.1 微米(μm),其以静电力(electrostatic force)为收集微粒的主要物理作用:

 $F_e = qE_p$ 

(7-60)

式中  $F_{e}$ 为静电力(N) q为电荷量(Charge)(C)  $E_{p}$ 为电场强度(potential gradient)(V/m)。 要使微粒带有电荷 则必须使静电集尘器的放电电极(active electrode)与收集电极(passive electrode)间具有 20~80 kV 的电位差,以促使气体离子化(ionized),此时负离子气体便附着在 微粒表面,使微粒带负电荷,正离子气体因静电吸引力而回负电极,因微粒带有负电荷,由静电吸引力之作用而漂移(migration)到正电极板上被正电荷中和而去除。为了使放电电极能有效 达到充电的效果,一般允许电晕放电(corona-discharge)的闪电率在 100(sparks/minute)或 1 (spark/minute)以下,视废气特性而定。

对于粒径大于  $l\mu m$  的微粒 其极限电荷量(limited charge)可由下式求出:

$$q = P \pi \varepsilon_0 E_c d_p^2 \tag{7-61}$$

式中 A 为极限电荷量(C)  $P = \frac{3D}{D+2}$  D 为微粒的介电常数(dielectric constant)  $\varepsilon_0$  为容电常数

(permittivity)  $\mathcal{E}_0 = 8.85 \times 10^{-12} \left( \frac{C}{V \cdot m} \right) E_c$  为电荷电场强度 $\left( \frac{V}{m} \right) d_p$  为粒径大小(m)。

大多数物质微粒介电常数在2~8间 表7-3为常使用物质之介电常数表。

物质名称	介电常数值 D*	
空气(Air)	1.000 6	
铝(Al)	4. 50 ~ 8. 40	
氯化铵(NH <sub>4</sub> Cl)	7	
碳酸钙(CaCO3)	6. 14	

表 7-3 物质介电常数对照值

氧化亚铁(FeO)	14. 20	
石英(Quartz)	3. 75 ~4. 10	
氯化钠(NaCl)	6. 12	
硫(S)	4	
二氧化钛(TiO <sub>2</sub> )	14 ~ 110	
水(H <sub>2</sub> O)	80	
玻璃(Glass)	3.8 ~ 6.0	

\*D 值随温度、压力、湿度、电频不同而变化。

微粒带电后因静电力作用而漂移到收集电极板上,其漂移速度(migration velocity)在理论 上是由静电力  $F_p$  与拖曳力  $F_p$  平衡所得之速度:

$$F_{\rm D} = \frac{3\pi\mu d_{\rm p}\omega}{K_{\rm C}} \tag{7-62}$$

式中  $\mu$  为废气黏滞系数(kg/(m·s))  $\omega$  为漂移速度(m/s)  $K_c$  为克宁汉校正因数。

 $d_p > 1 \mu m$ 时

$$K_{c} = 1 + \frac{(9.73) \cdot (10^{-3}) \cdot (T^{\frac{1}{2}})}{d_{p}}$$
(7-63)

 $d_{p} < 1\mu m$ 时可由图 6-4 查出 K<sub>C</sub> 值。

$$\mathbf{F}_{e} = q\mathbf{E}_{p} = \mathbf{P}\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\varepsilon}_{0}\mathbf{E}_{c}\mathbf{d}_{p}^{2}\mathbf{E}_{p} \tag{7-64}$$

$$\sum \mathbf{F} = \mathbf{0} \tag{7-65}$$

$$F_{\rm D} = F_{\rm e}$$
 (7-66)

$$\frac{3\pi\mu d_{p}\omega}{K_{c}} = P\pi\varepsilon_{0}E_{c}d_{p}^{2}E_{p}$$
(7-67)

$$\omega = \frac{K_{\rm C} P \varepsilon_0 E_{\rm c} E_{\rm p} d_{\rm p}}{3\mu} \tag{7-68}$$

上式漂移速度  $\omega$  被限制在 Stoke 流体状态下之球形微粒 其粒径约在 1~100  $\mu$ m 间。

当带电荷微粒漂移到收集电极板(passive electrode)时,其收集效率取决于微粒本身的电阻系数特性在工业程序中产生的微粒电阻系数(electric resistant coefficient)可概略分成三类:

①小于  $5 \times 10^{3}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) ②介于  $5 \times 10^{3} \sim 2 \times 10^{10}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) ③大于  $2 \times 10^{10}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

第一类微粒易带电也易沉降到收集电板上,但也易于失去原电荷,而与收集电极带上同电性,进而被排斥回到原气流中,故此类微粒很难收集。第三类微粒会在收集电极板上造成放电现象,又称之为逆电晕(backcorona)或逆离子化(backionization),其原因为此类微粒在收集电压板上形成一不导电层,若此逆电晕太强时会造成正离子的产生,阻碍放电电极的功能,尤其当微粒电阻系数大于10<sup>11</sup>(Ω·cm)时,此现象更为明显。

由实验可知,第二类微粒最易被去除收集,其最不易失去电荷或产生逆电晕的现象。一般可由改变气流温度、水分含量及化学组成等方式来减轻逆电晕现象,在低温时,固体微粒可吸收水分,一般在20%以下的含水量可使微粒电阻系数维持在2×10<sup>11</sup>(Ω・cm)以下,故一般水 泥旋窑在静电集尘器中皆装设一气体增湿系统,以降低微粒电荷系数。另外气流状态亦是一 影响收集效率的因素,若气流流速过大将产生湍流而将收集电极板上的微粒再扬起(reentrainment)而回到原气流中,其他影响收集效率的因素有气流绕流(bypassing)过收集区及微粒堆积 在收集电极板上呈现不均匀现象。

经由化学调整法可降低微粒电荷系数,如添加 SO<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 或 Cl<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 皆可达到降低微 粒电阻系数的目的,且加入的化学物质会被微粒吸收,而不致造成污染排放的问题,但须注意 如加入 Cl<sub>2</sub> 会造成腐蚀的问题。

一般在收集电极板上的微粒堆积厚度达 1/4 英吋左右时,即利用敲打(rapping)的方式将 其震落而收集。静电集尘器内部单元如图 7-9 所示,其外部构造如图 7-10 所示。







图 7-10 静电集尘器外部单元构造(平行板式)

为防止静电集尘器因静电火花(spark)产生尘爆(dust explosion)现象,一般皆装置节气阀 (damper)以便引进惰性气体(inert gas),使其微粒浓度降到最低爆炸极限 LEL(lower explosive limit)的25%范围以下,或装置泄爆口的安全装置,另外静电集尘器本身亦须进行安全接地系统,以减低静电爆炸的可能性。

理论特定微粒收集效率为100%时所需的气流通道长度(L)可由废气停留时间与漂移时间相等时 推导成下式(如图7-11所示)

$$L = \frac{Sv_g}{\omega}$$
(7-69)

式中 L 为收集电极板长度(m) S 为放电电极与收集电极板间的距离(m)  $S = \frac{t}{2}$  t 为收集电极板间的宽度  $N_s$  为废气流速(m/s)  $\omega$  为微粒漂移速度(m/s)。



图 7-11 收集电极板与放电电极间各尺寸图

另由德奇氏(Deutsch)所提出收集效率与收集面积间的关系式为

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-A\omega}{Q}\right) \tag{7-70}$$

式中  $\eta$  为收集效率 A为收集电极板面积(m<sup>2</sup>) Q为废气体积流率(m<sup>3</sup>/s)。

德奇氏公式的物理意义与重力沉降室中之完全混合流模式所推导的过程相同。

【例 7-7】 某水泥制造厂其微粒特性及静电集尘器设计条件如下,请设计一静电集尘器 (ESP)。

微粒粒径 
$$d_p = 1 \mu m$$
  
微粒电阻系数 3 × 10<sup>10</sup> Ω · cm  
微粒介电常数 D = 6. 14  
入口含尘量  $c_i = 25 \text{ g/Nm}^3$   
出口含尘量  $c_o = 0. 15 \text{ g/Nm}^3$   
处理废气体积流速 Q = 2. 5 × 10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup>/h  
处理废气温度 T = 450 K  
处理废气黏滞系数  $\mu = 0.086 5 \text{ kg/(m · h)}$   
处理废气压力 p = - 500 mmH<sub>2</sub>O  
电场强度  $E_p = 50 \text{ kV/m}$   
收集电极板长度 L = 8 m  
收集电极板高度 H = 7 m  
收集电极板间距离 t = 0. 25 m  
电流密度 i = 0.25 mA/m<sup>2</sup>

解 由出入口含尘量可算出 ESP 的收集效率( $\eta$ )

今将收集电极板分段(bus)设计: 取4段则每段长1= $\frac{L}{4}$ = $\frac{8}{4}$ =2 m 集尘室总宽度为D=nt=(102) · (0.25)=25.5 m 取3个集尘室并联则每个集尘室宽度 d= $\frac{D}{3}$ = $\frac{25.5}{3}$ =8.5 m 静电集尘器所需电流值 I(mA)为 I=Ai I=(11 369 m<sup>2</sup>) ·  $\left(0.25 \frac{mA}{m^{2}}\right)$ =2 842.25 mA 因本静电集尘器为三单元四段式,故需有四台电力设备,每台之电流量为  $\frac{2 842.25}{4}$ =710.56 mA

故取每台之电流量规格为 800 mA(因电力设备规格为固定)。整台静电集尘器之构造, 如图 7-12 所示。



图 7-12 例 7-7 静电集尘器三单元四段式内部构造说明

シ 颕

- 7-1 试以柱塞模式设计一重力沉降室 ,废气处理流量为 5 m<sup>3</sup>/s ,去除微粒粒径为 80 μm ,去除 效率为 98% ,微料密度为 2 g/cm<sup>3</sup> ,废气温度为 310 K。
- 7-2 试以完全混合流模式设计一重力沉降室,废气处理流量为15 m³/s,去除效率为95%,去

除粒径为 100 μm 微粒密度为 2 g/cm<sup>3</sup> 废气温度为 310 K。

- 7-3 试以柱塞流模式设计一重力沉降室,去除效率为95%,废气流量为7m<sup>3</sup>/s,废气温度340 K。
- 7-4 试以完全混合流模式设计一重力沉降室 ,去除效率为92% ,废气流量为4 m<sup>3</sup>/s ,废气温度 340 K。
- 7-5 请依照 Stairmand 氏所提出之旋风分离器构造设计比例值,设计一废气处理流量为6
   m<sup>3</sup>/s,有效旋转数为5,去除微粒粒径为10μm,去除效率为98%,微粒密度为1.5g/cm<sup>3</sup>, 废气温度为330 K,试求此旋风分离器之外部构造各为多少?
- 7-6 某炼铝厂操作4个冶炼炉,每个冶炼炉每日操作8h,该厂每日生产250t铝材,经检测结果可知该厂尘粒排放率为7.6<sup>lb</sup>/<sub>h·t</sub>,每个冶炼炉排气量为58000scfm(干基,温度70°F, 压力29.92 inHg),而废气离开冶炼炉之温度为1100°F,当地环保主管机关要求该厂排放标准为0.015 grains/acf(温度400~500°F,湿度在8%体积比的条件下),请设计一套可行之袋滤式集尘系统。
- 7-7 一密度 2 g/cm<sup>3</sup> 之微粒,以 0.3 ft/s 流速进入 12 ft 长之重力沉降室,计算在稳定流况下, 完全沉降之最小粒径为多少μm?
- 7-8 一旋风分离器之压力损失为 0. 15 lb<sub>f</sub>/in<sup>2</sup> ,且气体以 42 ft/s 之速度进入 3 ft 高 ,10 ft 宽的 入口导管 ,试求所需的风扇能量为多少千瓦?
- 7-9 一静电集尘器气流方向具有 3 m 高及 1.5 m 长之收集电极板 ,充电电极与收集电极板间 距离为 8 cm ,收集微粒之介电常数为 3.5 ,其直径为 4 μm ,废气温度 40 ,废气流速为 1.3 m/s ,试以(1)10 kV ;(2)20 kV ;(3)30 kV ;(4)40 kV ;(5)50 kV 之充电电压分别计算 其收集效率为多少(忽略克宁汉校正因子)?
- 7-10 请依德奇氏公式,求固定流动速度及体积流率下,收集效率增加由(1)90%到99%;(2)
   95%到99.5%时所需之收集电极板面积变化百分率各为多少?

# 第8章 气状物控制

### 8-1 焚化法处理挥发性有机物废气

由工业所产生的挥发性有机物 VOCs(volatile organic compounds)经由科学的方法证实对人体健康、生态环境皆造成毒害及环境污染,由于公众及政府的要求,工业排放 VOCs 必须严格达到排放标准,因此使得许多有效的控制技术相继产生。

由于技术不断地进步,产生了更高的处理效果及更合理的经济效益,本节即在加热式焚化炉(thermal incinerator)及催化式焚化炉(catalytic incinerator)的设计上以质量及能量平衡的原理 (mass and energy balances)找出相关的参数,以便在设计上能够有一致性的步骤及方法,提供给 设计师作为参考。

焚化是工业废气处理中最好的一种方法,而非如其他的处理法(如活性炭吸附)只能收集废气中的污染物,而无法像焚化法般将污染物予以破坏而成为最终处理法(ultimate disposal)。

焚化法的好处 主要在于能够安全且干净地处理任何气体性的有机物而后排放到大气中。

一般工业产生 VOCs 的来源有 溶剂、涂装、干燥的操作工厂约占 60% ;有机化学物制造工 厂约占 15% ;其他的农药厂、清洗业、炼油等石化业约占 25%。

然而更多令人厌恶的 VOCs ,如含氯的碳氢化合物在其处理时较复杂 ,除使用焚化法之外 尚需使用后处理 ,以达去除含氯物质的目的。

通常对于废气中含有复杂的有机混合物时,可用标准的化学元素分析其碳、氢、氧,并利用整体的放热氧化反应(oxidation exothermic reaction):

$$C_{x}H_{y}O_{z} + \left[x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right]O_{2} \longrightarrow xCO_{2} + \frac{y}{2}H_{2}O + \Delta H_{R}$$
(8-1)

当废气中含有氯及硫的化合物时,则其完全燃烧的产物包括酸性成分的 HCl/Cl<sub>2</sub> 或 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, 在高浓度时,其酸性成分需由一个洗涤器(scrubber)单元予以去除,然而将增加焚化系统的成 本,对于氯极低的 VOCs,若成分小于1000 ppm时,则不需使用洗涤法去除。

由反应式可以计算出化学计量系数 x ,y ,z 进而可以推算出所需的空气含量、辅助燃料量 及产生的排气量。

根据热力学定理可以计算出 VOCs 燃烧所需之热能及着火点(ignition point)的温度。

一般含有 VOCs 废气的焚化法有加热式焚化炉(thermal incinerator)或催化煤式焚化炉(catalytic incinerator),催化式焚化炉在低温使用时增加燃烧反应速率,其比加热式焚化炉所需的燃 料更少,因为加热式焚化炉所需的温度较高,且预热废气的热量较多,故加热式热量需求较高。

利用热交换可将能量回收,并提供预热废气或辅助空气量,并可减少辅助燃料的用量,提 高能量使用效率,对于热交换器回收能量的效率,可以用能量回收率(fractional energy recovery) 表示如下:

#### 能量回收率 = 排放气中能量回收量 排放气中最大可回收能量

由上式可知,只有无限大的热交换器才可以得到全部能量回收。

含有 VOCs 的废气,焚化处理方法使其氧含量减少,依据废气中的氧含量,可调节辅助空 气(auxiliary air)及辅助燃料(auxiliary fuel),将废气中的总有机物燃烧去除。

焚化炉在设计及操作上,废气中可燃性气体的浓度扮演了整体的角色,在方程式(8-1)中 所计算出来的化学计量(stoichiometric amount)将是最小的量,由排放气体(emission gas)如  $CO_2$ 、  $H_0$ O等所带出的显热(sensible heat)在操作成本上是多余的。

为了安全的理由,在低燃料区(fuel-lean side)或高燃料区(fuel-rich side)情况下的化学计量,产生了不可接受的燃烧有害物质。

在低燃料区,或愈低的 LEL(lower explosive limit),其定义为对于一定成分的有机化合物在 空气中能产生超过本身之温度,且达到着火点的最低浓度极限值。

一般工业废气中,因其所含 VOCs 是与空气稀释的混合物,故废气的热值(heating value) 低,且其含氧量少,故须将废气与辅助燃料共同燃烧,一般许多的碳氢化合物,它们的 LEL 接近 50 Btu/scf 的热值,若一个制造程序中废气产生超过 50% LEL(大约 25 Btu/scf)时,则必须稀释到低于 25%的 LEL 以符合操作程序的安全性,故一般焚化 VOCs 常常要监测 LEL 的变化情形。

另外一个极端的情况乃是高燃料区或 UEL(upper explosive limit)代表有机物在空气中可燃性的最高浓度,一般利用空气稀释到低于 25%的 LEL 值。

使用焚化法来控制 VOCs 的效率,可定义如下式:

控制效率 = 
$$\frac{\lambda \hat{n} \text{ VOCs} \overline{n} \overline{b} \hat{n} \hat{n} \hat{n} \hat{n}}{\lambda \hat{n} \text{ VOCs} \overline{n} \overline{b} \hat{n} \hat{n} \hat{n}}$$
 (8-3)

由于 VOCs 不完全燃烧而产生不同形态 VOCs 例如:不完全氧化二氯乙烷 将产生氯乙烯。

热力系统	评论		
直接火焰式焚化炉(Direct Flame Incinerator)	建造成本低 操作效率低		
可回收式焚化炉(Recuperative Incinerator)	建造成本及操作效率中等,可回收部分热量		
再生式焚化炉(Regenerative Incinerator)	建造成本及操作效率高 回收热量效率高		
催化式系统	评 论		
混合催化床(Mixed Catalyst Bed)			
单层式(Monolith)	低压力降		
填充床式(Packed Bed)	高压力降		
流化床式(Fluidized Bed)	建造费高,可容忍适度的毒性,更适于处理高浓度 VOCs		

表 8-1 VOCs 焚化技术评论

在选择焚化技术时,必须同时考虑操作成本、维修成本、技术的可行性,及未来由于工厂扩 大,造成废气量增加时的允许操作状况。

(8-2)

# 加热式焚化炉(thermal incinerator)

加热式焚化炉是一个具有绝缘体且使用一个喷嘴燃烧器,将废气成分与供给的空气混合燃烧的装置,如图 8-1 所示。



图 8-1 加热式焚化炉一般流程

当混合物经过火焰时,废气自初温(100  $^{\circ}$ F)加热到需要的反应温度,而此燃烧反应速率所 需之温度及停留时间将影响 VOCs 破坏率(destruction rate)的大小。

破坏率是温度及停留时间的函数,大部分的设计上,停留时间不超过1s,一般标的反应温度是1200°F到2000°F。

由于停留时间在设计上不容易改变 故其所需的反应温度为特定的化学物质及破坏率的 函数。

例如若想达到 99.99%的破坏率 则加热式焚化炉对甲苯(toluene)的温度为 1 341 °F 对氯 甲烷则需 1 596 °F。

对于混合物的燃烧温度预测,一般由焚化炉制造厂商所提供的通则(guide lines)确定。故 一般焚化炉的操作以温度及停留时间作为控制的因数。

在进行燃烧反应时,废气和燃烧空气的混合程度(mixing)或湍流情况(turbulence),在设计 焚化炉时是个临界因子(critical factor),它可确定使燃烧火焰的热量有效地传到废气中,并可作 为调节焚化操作的准则。

加热式焚化炉的能量回收,主要是增加 VOCs 废气温度,并保持废气维持在一定的反应温度及一定的反应时间,达到所需的破坏率,最简单的方法如直接火焰式焚化炉(direct flame incinerator)。

利用出流气体预热进流废气及燃烧空气,其中一级能量回收器(primary energy recovery heat exchanger)可回收出流气体的焓(enthalpy)70%。

一般的回收式焚化炉包括燃烧器(combustion chamber)、废气预热器(waste gas preheater),并 且对于含有低压蒸气时,可使用二级能量回收器(secondary energy recovery heat exchanger),一般 实际上的预热废气,温度大约在 1 200  $^{\circ}$ F以下,以避免在热交换器内燃烧或达到着火点。

一般加热式焚化炉的操作条件如表 8-2 所示。

操作条件	规范值
预热入流废气体积流率 Q <sub>wi</sub> (scfm)	20 000
预热入流废气温度 T <sub>wi</sub> (℉)	100
废气组成	
苯(ppm(V))	1 000
氯甲烷(ppm(V))	1 000
空气(ppm(V))	平衡
微粒成分	忽略
湿气成分	忽略
控制效率(%)	98
能量回收率(%)	70

表 8-2 焚化炉操作规范值

scfm 标准 ft<sup>3</sup>/min。

当废气的热值(heating value)太低时,出流气体能量回收必须更完全地转换,这是在使用超量焓(excess enthalpy)或可再生性的燃烧系统应用上的观念。

一般使用耐高温的陶瓷材料作为炉体的材料,如此才能达到废气的破坏率。

在图 8-2 的再生系统操作上,入流废气首先经过一个被加热的陶瓷床,而入流废气将冷却 陶瓷床的温度达到反应所需之温度。



图 8-2 再生式热焚化炉

若无法达到所希望的温度,则需加入少量的辅助燃料进入燃烧器,然后被加热的气体产生 反应放出热量在燃烧器中,并穿过陶瓷床,因此加热气体达到燃烧气体的出流温度。

利用循环式的程序,可使能量回收达95%,愈高的回收效率,将造成愈高的制造成本。节 省辅助燃料,将使得系统更经济化。 催化式焚化炉(catalytic incinerators)

催化式焚化炉是使用一个活性物质(催化床)进行完全的燃烧反应。

催化能够有效地增加反应速率,比加热式焚化炉达到更低的操作温度,无论如何废气必须 预热到足够的温度(300~900 °F)才能激发氧化反应的进行。

如图 8-3 所示 ,被加热的废气经过催化床后 ,使氧及气态污染物间发生燃烧反应。



图 8-3 催化式焚化炉

催化反应能够破坏废气中的有机化合物,在实际的应用上,由于某些形态化合物的存在,将使催化剂被毒化(poisoning)。

例如气态方面有 :氯、硫等 ,而贵重金属催化剂(如 platinum)、氯化 VOCs 可使催化剂降低 活性(deactivation)。

然而某些金属氧化物催化剂(metal oxide catalyst)会被铅(lead)、砷(arsenic)、磷(phosphorous)等毒化,即使它们的浓度很低,仍会造成催化剂的活性降低,因此须要考虑其他的替代方 法,并考虑经济效益。

粒状物质包括气悬胶(aerosols)能够很快地使催化剂表面被粘附,致使催化剂失去活性。 此失去活性速率(deactive rate)的大小,将根据催化剂的表面积及气体流速分布、粒状物浓度、 粒径分布、粒状物的性质而定。

最恰当的操作条件是体积流率及可燃性成分的浓度维持在固定的常数 改变废气中 VOCs 的浓度及其成分 將影响催化剂的转换率(conversion rate)。

改变生产制造流程,将使含有 VOCs 废气的流量、有机物浓度、化学组成改变,亦会影响催化焚化炉的可行性,因此加热式焚化炉将是被考虑的控制技术。

## 固定床式催化焚化炉(fixed bed catalytic incinerators)

固定床式催化焚化炉,乃是最广泛使用的催化反应器,设计时利用气流平行,非交错渠道 形式,依循气流方向及热胀冷缩等效应得到最小的压力降(pressure drop),以符合经济效益。

第二种固定床催化焚化炉为填充床式反应器 利用圆球形的催化剂填充于圆柱管中,使气

流通过达到焚化的效果,其好处为可以处理废气中含有大量的磷(phosphorous)或矽(silicon)的 化合物,因为此种形式很容易将低活性催化剂再置换成新的催化剂,并继续操作。

以上二种固定床催化焚化炉设计时,须注意最大的反应温度,不可伤害催化剂本身,另外 由燃烧反应所产生的热量是无法传送到催化床之外,故计算时要特别考虑。

流化床式催化焚化炉(fluidized bed catalytic incinerators)

第三种为流化床式催化焚化炉,它是利用气相与固相的接触反应来设计,由于快速的固体 混合,流化床有非常高的固体颗粒间热传效应,且较固定式热传效应为高,由于流体化的催化 剂颗粒互相摩擦,会造成催化剂的损失,故选择催化剂颗粒必须在强度及硬度上做考虑。

技术的比较(technology comparison)

加热式及催化式的焚化法皆可达到控制 VOCs 的排放标准,在固定量的废气及成本之下, 并非每一种焚化法皆可达到排放标准。

选择最好的焚化法时,必须考虑一些品质因子,如破坏率及排放浓度等,其概要如下。

(1)可能造成催化的积垢现象(fouling)而造成系统的毒性,包括重金属(heavy metal)、磷、硫和大部分的卤化物(halogens),有些催化剂已经发展到可以抵抗氯(chlorine)。

(2)如果造成催化剂毒化或造成焚化炉中热值的变动时 将选择加热式系统。

(3)燃料油(fuel oil)将不被考虑为催化焚化法的燃料,因为燃料油可能含有硫及钒(vanadium),将降低催化剂之活性。

(4)加热式焚化炉操作温度大约在 100 °F,高于催化式焚化炉,因而需要更多的辅助燃料, 当废气的热值减少时,则燃料的需求量将增加。

一般而言,催化式焚化及回收加热式焚化法有较高的制造成本(capital costs),然而传统加 热式焚化炉其操作成本(operating costs)较高。故选择焚化法式除考虑经济效益及技术可行性 之外,尚需考虑各种应变状况时操作之容许极限。

# 焚化炉设计程序(incinerator design procedure)

在计算辅助燃料的需求量时,必须在焚化炉及焚化系统上作质量及能量平衡,如在燃烧室 (combustion chamber)或预热器(preheater)上作质能平衡(mass and energy balances)。

对于焚化炉操作在一个稳定状态(steady state)时,其平衡式如下所示:

入流质量流率 - 出流质量流率 = 0(稳态质量平衡) (8-4)

入流能量流率 - 出流能量流率 + 能量产生率 = 0(稳态能量平衡) (8-5)

在设计程序上,对于 VOCs 废气在空气中稀释为 VOCs 混合物,使其含氧量大于 20%,在实际上,辅助燃料及辅助空气质量及能量平衡必须作更多的计算。

【例 8-1】 一般加热式及催化式焚化单元的设计步骤(steps common to thermal and catalytic units)。

步骤 1—设定设计规范

第一步的设计程序是决定焚化炉及废气的详细规格清单(specification),由表 8-2 可知一些 相对的废气资料,对于含有稀释空气的废气,将假设为纯的空气状态。 步骤 2—证实废气中氧含量超过 20%

在废气中的含氧量必须超过 20% (体积比),使得废气的有机物(包括 VOCs)及辅助燃料能 够燃烧,若废气中含氧量少于 20%,则必须加入辅助的空气,以助燃烧的反应进行。 步骤 3—计算混合物的 TEL 及各成分之 LEL

废气中混合物的 LEL 的计算,一般可查文献或利用完整的化学分析法来推算,若废气中的 VOCs 种类超过一种时,则 Grelecki 提供一种近似法(approximation method)来推算,如下式:

$$LEL_{mix} = \frac{1}{\sum_{j}^{N} \frac{X_{j}}{\left(\sum_{j}^{N} X_{i}\right) \cdot LEL_{j}}}$$
(8-6)

式中,X<sub>i</sub>为燃烧成分i的体积流率,X<sub>j</sub>为燃烧成分j的体积流率,LEL<sub>j</sub>为燃烧成分j的最低爆 炸极限值,N为混合物中可燃烧成分的数目。

例如苯(benzene)为 14 000 ppm 和氯甲烷(methyl chloride)为 822 500 ppm 其 LEL<sub>mix</sub>经计算为 23 938 ppm。

步骤 4—计算废气中的体积燃烧热值 -  $\Delta H_{cw}$ (Btu/scf)

在废气中的体积燃烧热值可由下式算出:

$$-\Delta H_{cw} = \sum_{i}^{N} \left[ \left( -\Delta H_{cw} \right)_{i} \cdot X_{i} \right]$$
(8-7)

式中  $(-\Delta H_{cw})_i$  为废气中 i 成分的体积燃烧热值 Btu/scf, N 为废气中有机成分的数目,  $(-\Delta H_{cw})$ 为废气的总体积燃烧热值。

若废气中空气含量占绝大部分,则其燃烧热值为 56.6 Btu/lb。

对于固定式催化床的应用燃烧热,VOCs在空气中必须少于 10 Btu/scf 以避免造成催化床 产生太高的温度,一般设计上因为系统设计不一样,所以只作通则性(guide lines)的考量。

1.加热式单元之详细设计步骤

步骤 5t—设定焚化温度 T。

反应器的设计温度是破坏率、停留时间及化学组成的函数(一般大约在 1 s及 1 600 )。 步骤 6t—计算出流废气经过预热器的温度  $T_{wo}$ 

若自预热器出流的温度(T<sub>w</sub>)高,则热交换器的成本也高,应使T<sub>w</sub>不足以激发废气中的有 机成分达到着火点而产生自燃,但若废气中含有酸性成分时,必须考虑热交换器内的温度必须 维持在露点之上,以避免造成腐蚀现象。

经由计算去简化能量平衡时,可将比热  $C_p$ 、密度  $\rho$ ,假设为纯的空气值,由于温度的改变,故计算时采用平均值的比热,最后对于能量回收率的计算,乃是假设  $Q_w \gg Q_a$ ,或  $Q_w \gg Q_a$ ,在以下的假设情况下:

能量回收率 = 
$$\frac{T_{wo} - T_{wi}}{T_{fi} - T_{wi}}$$
 (8-8)

一般此值约在 0.7 左右 ,而 T<sub>wo</sub>一般在 1 250 °F 左右。

经由一级热交换器(primary heat exchanger)的燃烧气体,其温度为  $T_{fo}$ ,假设  $Q_{fi} = Q_{wo}$ 下计算  $T_{fo}$ :

$$T_{fi} - T_{fo} = T_{wo} - T_{wi}$$
 (8-9)

 $T_{fo}$ 一般控制在酸性露点之上(550 °F)。

当有机成分(包括 VOCs)显著多的时候,T<sub>w</sub>必须低于氧化反应时的温度,其将被证明当废 气低于 LEL 时,由于增加反应物之温度而造成可燃性极限的增加。

一般回收加热式系统有 95% 的能量回收率 ,温度 T<sub>w</sub>约为 1 525 °F ,其反应发生在填充式 陶瓷反应器及热交换器之间。

步骤 7t—计算辅助燃料量 Q<sub>af</sub>

在图 8-1 中,对燃烧室作质量平衡时,设定 Q<sub>a</sub>=0,即可导出

$$(\rho \mathbf{Q})_{\mathrm{af}} + (\rho \mathbf{Q})_{\mathrm{up}} = (\rho \mathbf{Q})_{\mathrm{fi}} \tag{8-10}$$

利用能量平衡去计算热损失  $H_L$ ,并假设参考温度为 77  $F(T_{ref})$ 与利用反应器的温度  $T_i$ ,则依能量平衡式可得

$$H_{L} = 0.1 \times (\rho Q)_{fi} + C_{p} (T_{fi} - T_{ref})$$
(8-11)

当  $T_{ref} = T_{af} = 77$  °F时 则能量平衡能够被写成

$$(\rho Q)_{af} = \frac{(\rho Q)_{wo} \times [C_{p}(1.1T_{fi} - T_{wo} - 0.1T_{ref}) - (-\Delta H_{cw})]}{(-\Delta H_{cw}) - 1.1C_{p}(T_{fi} - T_{ref})}$$
(8-12)

合并步骤 8t 利用试误法(trial and error)可得( $\rho Q$ )<sub>af</sub> = 167 scfm ,(8-12)式中之  $\rho_{wo}$ 、C<sub>p</sub> 为纯空气的性质 对于甲烷则

 $\rho_{\rm af} = 0.040 \ 8 \ \text{lb}/\text{ft}^3$ 

-  $\Delta H_{af} = 21$  502 Btu/lb

 $Q_{af} = 167 \text{ scfm}$ 

步骤 8t—计算经焚化炉的总体积流率 Q<sub>i</sub>

在标准状况下(77 °F,1 atm)

 $Q_{\rm fi} = Q_{\rm wo} + Q_{\rm a} + Q_{\rm af} = 20\ 000 + 0 + 167 = 20\ 167\ scfm$ 

此结果符合前述之假设  $Q_{fi} = Q_{wo}$ 。

由图 8-3 可知一般的催化剂能够忍受激发催化燃烧的温度,故一般被预热的废气温度 T<sub>wo</sub> 必须满足一些限制才能代入方程式中进行计算。

2.催化式单元之详细设计步骤

步骤 5c—设定出流废气温度 T<sub>f</sub>

在催化床中, VOCs 经氧化反应将释放出能量而增加温度, VOCs 的破坏率可由增加温度而 计算出来。

如同焚化法般 不同的化合物有不同的破坏率 不同的催化剂也有不同的破坏率。

同样地在燃烧工程上的通则是当温度在 300 ~ 900 °F时,破坏率在 90% ~ 95% 为预防催化 剂被去活性(deactive),故最大的床温是 1 200 °F,在本例中催化最大的出流温度,假设是 900

F 因为含氯化合物通常需要更多的条件时才能达到高的破坏率。

步骤 6c—计算经过一次热交换器的废气温度 T<sub>w</sub>

在已知  $T_{fs}$ 、 $T_{wo}$ 条件下,如同加热式单元之详细设计步骤 6t 使用方程式(8-8)时,本例可用  $T_{wo} = 66$  °F 相同地作用则  $T_{fo} = 340$  °F 此将高于烟道排放气的酸露点(acid dew point)。 步骤 7c—计算辅助燃料量  $Q_{sf}$ 

辅助燃料的用量 Q<sub>af</sub> ,是利用质量及能量平衡于预热器、燃烧室及催化床的结合上。

此法如同步骤 7t 利用方程式求解之,由本例计算可得

 $Q_{af} = 40 \text{ acfm}$ 

利用(8-13)式代回步骤 5c 及步骤 6c 可将 T<sub>1</sub>及 T<sub>wo</sub>求解出来。

步骤 8c—计算废气入流催化床温度 T<sub>ri</sub>

入流废气对于催化床的温度必须足够高到确定能达到催化燃烧反应 ,故 T<sub>i</sub>用下式求解:

 $\mathbf{T}_{\mathrm{ri}} = \mathbf{T}_{\mathrm{fi}} + \Delta \mathbf{T} \tag{8-13}$ 

式中 △T 为废气流经催化床后所增加之温度 ,T<sub>a</sub>为流出催化床的温度 ,T<sub>a</sub>为废气进入催化床的温度。

利用步骤 7c 计算出辅助燃料量 代入方程式可得

 $T_{ri} = 693 \ ^{\circ}F$ 

此处利用初始值 T<sub>6</sub> = 900 °F 再用试误法 ,一直到满足方程式为止。

若废气在火焰中燃烧则 T<sub>a</sub>将需更多辅助燃料达到加热式焚化的高温,同样地热量损失也较少,催化式焚化则较多。

步骤 9c—计算总废气流量 Q<sub>f</sub>

本例中 Q<sub>i</sub>使用加热式单元详细设计步骤 8t 之方法可得

 $Q_{fi} = 20 \ 167 \ scfm$ 

步骤 10c—计算催化之体积

催化床体积的大小决定于许多因素,包括:反应器的设计、废气的组成及破坏率的大小,但 是对于氯化物的废气,如本例题其空间速度(space velocity)大约为 300ft<sup>3</sup>(气体)/ft<sup>3</sup>(催化剂)· min。

一般若废气的温度为 60°F 而非 77°F 时:

 $V_{# ( n n n + 1 )} = \frac{19 \ 436 \ \frac{\text{ft}^3( 气体)}{\text{min}}}{300 \ \text{min}^{-1}} = 65 \ \text{ft}^3( 催化剂)$ 

故不同的焚化法,有其特别的优点,一般而言,加热式及催化式焚化法,较适合用于被空气 稀释后的 VOCs 废气。

若浓度太高的 VOCs 废气,可采取活性炭吸附法回收 VOCs,以符合经济效益。

本节以热力学观点及质量能量平衡的原理,对焚化系统进行简单化的方式计算,以求得设 计的参数。

当依循本节的设计步骤后,必须作成本估算,才可以选择经济的焚化方法。

对于系统内更细部的设计,必须参考其他相关的资料,以便求得精确的解。

#### 8-2 吸附控制法

吸附(adsorption)系利用吸附剂(adsorbent)固体本身表面之作用力,将吸附质(adsorbate)吸着于吸附剂表面上的一种程序,此种质量传送(mass transfer)的分离方法在空气污染控制上可应用于两个领域:

(1)分离气流中不同成分之气体,如去除空气中之臭味或有毒性之气体。

(2)分离气流中之气体与水蒸气,如干燥气体或降低湿度。

吸附现象可分为物理吸附与化学吸附两种情况。

(1)物理吸附:其主要的作用为范得华力(Vanderwall s force),系由静电吸引力(electrostatic interaction force)及伦敦扩散力(London dispersion force)所形成的物理作用 经由此物理吸附的吸附剂,可经由脱附(desorption)程序,达到再生(regeneration)吸附剂的目的,一般空气污染吸附设备,多属此类现象。

(2)化学吸附:是由于吸附质与吸附剂表面之间因分子轨域重叠作用,而产生化学键 (chemical bonding),此种现象为化学反应作用,一般吸附剂皆无法再生利用。

吸附理论目前有三种等温吸附模式(isothermal adsorption model),今分述如下。

(1)Freundlich 经验方程式(如图 8-4 所示):

 $W_e = Kc_e^{\frac{1}{n}}$ 

(8-14)

式中, $c_e$ 为平衡浓度(mg/L), $W_e$ 为在平衡浓度下之吸附容量 $\left(\frac{\text{mg} W M f}{g W M n}\right)$ ,K, n为常数。





n > 1称为有利性吸附(favorable adsorption)

n = 1 称为直线性吸附(linear adsorption)

n < 1 称为不利性吸附(unfavorable adsorption)

(2)Langmuir 单层吸附方程式(如图 8-5 所示):

$$W_{e} = \frac{abc_{e}}{1 + ac_{e}}$$
(8-15)

式中, $c_e$ 为平衡浓度(mg/L), $W_e$ 为平衡浓度下之吸附容量 $\left(\frac{mg}{g}W附 \overline{M}\right)$ ,a,b为常数。

应用 Langmuir 方程式时须知其假设条件如下:吸附剂表面有分布均匀的吸附位置,但每一吸附位置只能吸附一个吸附质的分子;各吸附位置对吸附质的吸附几率相同;吸附剂表面之吸



图 8-5 Langmuir 单层吸附方程式特性曲性

附最大容量,为单层饱和吸附容量;吸附质被吸附后不会再脱附。

(3)B.E.T多层吸附方程式(如图 8-6 所示):

此方程式是由 Brunauner ,Emmett ,Teller 三人所提出延伸单层吸附模式成为多层分子吸附 模式:

$$W_{e} = \frac{BW_{o}c_{e}}{(c_{s} - c_{e})[1 + (B + 1)c_{e}/c_{s}]}$$
(8-16)

式中, $c_e$ 为平衡浓度(mg/L), $W_e$ 为平衡浓度下之吸附容量 $\left(\frac{mg}{g}$ 吸附质), $W_e$ 为单层饱和吸附容量 $\left(\frac{mg}{g}$ 吸附剂), $W_e$ 为单层饱和吸附容量 $\left(\frac{mg}{g}$ 吸附剂), $c_s$ 为吸附质饱和浓度(mg/L),B为常数。

应用 B.E.T 方程式时须知其假设条件如下:吸附剂表面可吸附多层的吸附质分子;每一 层吸附现象可以 Langmuir 方程式描述,每一层吸附能(adsorption energy)皆相同。



图 8-6 B.E.T 多层吸附方程式特性曲线

上述三种等温吸附模式中,Freundich及Langmuir方程式可用来解释活性炭(非极性)吸附 有机物之特征,而B.E.T方程式可用来解释合成吸附剂(极性)吸附有机物之特性。

在固定床式吸附设备操作一段时间后,吸附剂的吸附容量呈现近饱和状态(saturation state)时,出口废气浓度将与入口废气浓度相近,此现象称之为贯穿(break through),如图 8-7 所示。

吸附塔中在描述吸附的质量传送现象时,常以一传质单元高度(height of mass transfer unit) 或有效吸附高度 Z<sub>e</sub> 来描述,当吸附作用进行时有效吸附高度 Z<sub>e</sub> 以一定速度向吸附床底移 动,直到床底(图 8-7 中之贯穿点 c<sub>3</sub>)再向出口处移动时,有效吸附高度即逐渐消失,此时出口 处浓度迅速上升而接近入口处浓度(因 Z<sub>e</sub> 变小),此过程(c<sub>3</sub> 到 c<sub>i</sub>)在 c-t 图上称之为贯穿曲 线。另有定义贯穿曲线为当出口浓度达入口浓度 5%(c<sub>5</sub> = 0.05 c<sub>i</sub>)称之为贯穿点(break point) 及出口浓度达入口浓度 95%(c<sub>5</sub> = 0.95 c<sub>i</sub>)间之曲线称为贯穿曲线(break through curve),其有效 吸附高度(Z<sub>2</sub>)计算如下:

$$Z_{e} = H \left[ \frac{t_{E} - t_{B}}{F(t_{E} - t_{B}) + t_{B}} \right]$$
(8-17)

式中 , $Z_e$  为有效吸附高度(m) ,H 为吸附剂填充床高度(m) , $t_B$  为贯穿时间 ,即自开始操作到出 口浓度( $c_e$ )达入口浓度( $c_i$ )5% 时之经过时间( $c_e = 0.05c_i$ ), $t_E$  为平衡时间(equilibrium time),



图 8-7 吸附塔贯穿曲线

即自开始操作到出口浓度(c<sub>o</sub>)达入口浓度(c<sub>i</sub>)95%时之经过时间(c<sub>o</sub>=0.95c<sub>i</sub>),c<sub>i</sub>为入口浓度 (kg/m<sup>3</sup>),c<sub>o</sub>为出口浓度(kg/m<sup>3</sup>)。 有效吸附容量(W<sub>a</sub>)计算如下:

$$W_{a} = \frac{(c_{i} - c_{o})U_{o}At_{B}}{HA\rho_{b}}$$
(8-18)

$$W_{a} = \frac{U_{o} t_{B} (c_{i} - c_{o})}{H \rho_{b}}$$
(8-19)

当 
$$c_i - c_o \approx c_i$$
时  
 $W_a = \frac{U_o t_B c_i}{H \rho_b}$ 
(8-20)

式中, $W_a$ 为有效吸附容量 $\left(\frac{kg}{kg}$ 吸附质 $\right)$ ,H为吸附剂填充床高度(m), $\rho_b$ 为吸附剂填充床密度 $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ ,U<sub>a</sub>为流速(空塔) $\left(\frac{m}{min}\right)$ ,A为吸附剂填充床截面积(m<sup>2</sup>)。

假设有效吸附高度中已吸附部分与未吸附部分的比率相近,即在有效吸附高度中有 50% 可有效利用,故有效使用率(E)可表示成下式:

$$E = \frac{H - \left(\frac{Z_e}{2}\right)}{H}$$
(8-21)

$$E = 1 - \frac{Z_e}{2H}$$
(8-22)

假设平衡吸附容量为  $W_{e}\left(\frac{kg}{kg}W附质\right)$ ,可知

$$W_a = W_e E \tag{8-23}$$

$$W_{a} = W_{e} \left( 1 - \frac{Z_{e}}{2H} \right)$$
(8-24)

$$W_{a} = \frac{U_{o} t_{B} c_{i}}{H \rho_{b}}$$
(8-25)

$$\frac{U_o t_B c_i}{H o_b} = W_e \left( 1 - \frac{Z_e}{2H} \right)$$
(8-26)

$$t_{\rm B} = \frac{W_{\rm e}\rho_{\rm b}H}{U_{\rm o}c_{\rm i}} \left(1 - \frac{Z_{\rm e}}{2H}\right) \tag{8-27}$$

$$Z_{e} = 2H \left(1 - \frac{U_{o} c_{i} t_{B}}{W_{e} \rho_{b} H}\right)$$
(8-28)

或

其他有关吸附塔的相关资料如表 8-3 及表 8-4 所示,以活性炭(activated carbon)为吸附剂时,可分为三种类型:

(1)粉末活性炭(powder activated carbon):一般简称 PAC,其粒径小于 325 孔/in(或"目") (0.043 mm)占全部 PAC的 60% ~ 75%。

(2)粒状活性炭(granular activated carbon):一般简称 GAC,其粒径大于 40 孔/in(或"目") (0.420 mm),常用于固定床式吸附塔。

(3)纤维状活性炭(activated coal fiber):系将活性炭织成纤维状不织布,其吸附效果好,但贯穿率高。

	可再		
反计参数	深床式	薄床式	小可再主成
(1)最大设计流速(ft/min)	100	100	100
(2)炭床深度(in)	18 ~ 48	6 ~ 10	< 18
(3)操作浓度(ppm)	500 ~ 5 000	< 5 000	×
(4)塔之单元数	1	< 4	每 5 000(scfm)加设一塔
(5)蒸汽使用量(15 psig)	0.30	0.25	×
(6)活性炭寿命(y)	10	7	1 1
(典型为10年)	10	1	$\overline{3} \sim \overline{2}$

表 8-3 典型吸附塔设计参数规范值

资料源:Courtesy of Vic Manufacturing Co ;psig:1b/in2(表压)。

设计参数	规范值
VOC 沸点( )	20 ~ 175
VOC 分子量 $\left(\frac{lb}{lb - mole}\right)$	50 ~ 200
VOC 浓度(ppm)	500 ~ 5 000
VOC LEL(%)	10 ~ 50
气体空塔流速(ft/min)	80 ~ 100
有效吸附容量(占饱和吸附容量百分比 ,% )	25 ~ 30
有效吸附高度(in)	6~18
吸附床深(ft)	<4

表 8-4 挥发性有机物(VOCs)吸附塔设计参数规范值

	规范值
压力损失( <u>in 水柱</u> ) <u>ft</u> 床深)	б
循环时间(min)	60
再生蒸汽量(15 psig)时 $\left(\frac{lb 蒸汽}{lb 活性炭}\right)$	0.25 ~ 0.35

资料源:Courtesy of Vic Manufacturing Co.

【例 8-2】 请设计一固定床式吸附塔以回收 85% 的甲苯 ,其废气特性如下: 处理废气量 Q = 25 000 scfm 废气中甲苯浓度  $c_i = 10\%$  LEL 排气温度  $T_o = 68$  °F 排气压力  $p_o = 1$  atm 吸附床填充密度  $\rho_b = 35$  lb/ft<sup>3</sup>

	沸点					爆炸低限值
有机化合物		°F	· 分子重	浴脌度(H <sub>2</sub> O) <sup>A</sup>	可燃性 <sup>B</sup>	(%体积比) <sup>C</sup>
脂肪族碳氢化合物						
庚烷	998.4	209	100.2	-	+	1.20
己烷	68.7	156	86.2	-	+	1.20
戊烷	36.1	97	72.2	-	+	1.50
石脑油	142.0	288	—	-	+	0.92
矿油精	194.0	381	—	-	+	< 1.00
汽油类溶剂	193.0	379	—	-	+	1.10
芳香族碳氢化合物						
苯	80.1	176	78.1	-	+	1.40
甲苯	110.6	231	92.1	-	+	1.40
二甲苯	144.4	292	106.2	-	+	1.00
酯类						
乙酸丁酯	126.1	259	116.2	-	+	7.60
乙酸乙酯	777.2	171	88.1	+	+	2.50
卤化物						
四氯化碳	76.8		170	-	-	6.20
二氯乙烷	99.0		210	-	+	NF
二氯甲烷	40.2		104	+	-	NF
四氯乙烯	121.0		250	-	-	NF
三氯乙烯	87.2		189	-	-	NF
三氯乙烷	74.0		165	-	-	NF
氟化物	24 ~ 93		75 ~ 199	-	-	NF
酮类						
丙酮	56.2		133	+	+	2.60

### 表 8-5 挥发性有机化合物 VOCs 物理性质特性表

125

有机化合物	沸	点 『F	分子量	溶解度(H <sub>2</sub> O) <sup>A</sup>	可燃性 <sup>B</sup>	爆炸低限值 (%体积比) <sup>c</sup>
	145.0	1	202			()))))))))
XX [시] 앱이 역구	145.0		293	+	+	
丁酸	79.0		174	+	+	
甲基·导丁基甲酮	114.0		237	+	+	1.80
醇类						
丁醇	116.0		241	+	+	1.40
乙醇	74.0		165	+	+	4.30
丙醇	96.0		203	+	+	2.10

A 表示以 1% 质量比为基准 ,+ 表示可溶 ,- 表示不可溶 ,B :+ 表示可燃 ,- 表示不可燃 ;C :NF 表示不可燃 ;

资料源: Courteay of Vic Manufacturing Co.

解 (1)由表 8-5 可查出甲苯分子量(M<sub>w</sub>)为 92 ,LEL=1.4% ,沸点 110.6 ,故由表 8-4 可 知相关设计参数值。

(2)废气中甲苯入口浓度 c<sub>i</sub> = (1.4%) · (10%) = 0.14% 甲苯分压  $p_t = (1 \text{ atm}) \cdot (0.14\%) = 0.14\%$  atm 甲苯质量负荷 M(lb/min) 废气流量 O = 25 000 scfm  $scfm = ft^3 / min(20)$ ,1 atm) ,1 atm  $\rightarrow$  22.4(L) 0 ,1 atm  $(454 \text{ g} \cdot \text{mol}) \cdot (22.4 \text{ L}) = 10 169.6(\text{L})$ 0 20  $= (20) \cdot (18) + 32 = 68$ °F = 32 °F 0  $\frac{(10\ 169.6\ L) \cdot \left(\frac{10^3\ cm^3}{L}\right)}{\frac{(30.48\ cm)}{c^3}} = 359(\ ft^3)$  $359(\text{ft}^3) \cdot \left(\frac{460+68}{460+32}\right) = 385(\text{ft}^3)$ (即1 atm 68 °F时,1 lb·mol=385 ft<sup>3</sup>)  $\mathbf{M} = (\mathbf{Q}) \cdot (85\%) \cdot \left(\frac{1}{385}\right) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_{t}}{\mathbf{p}_{0}}\right) \cdot (\mathbf{M}_{w})$  $p_0 = 1$  atm = 760 mmHg M = 25 000 scfm·(85%) $\left(\frac{1}{385}\right)\left(\frac{0.149}{1}\right) \times 92$  $M = 7.11 \left( \frac{lb \, \blacksquare \Xi}{\min} \right)$  $M = 426.6 \left( \frac{lb \blacksquare \Xi}{h} \right)$ 

续表



(3)因设计规范循环时间为1h(表 8-4),故以1h为基准量,再经由活性炭供应厂商 提供之吸附曲线图(如图 8-8),可查出甲苯分压:

Q(acfm)=25 000(acfm)  $A = \frac{25 \ 000 \ \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}}{90 \ \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}} = 278 \ \text{ft}^2$ 由表 8-4 可知吸附床高度不得超过 4 ft ,故 H = 4 ft ,则活性炭体积 \(\nabla\) 为 \(\nabla\) = 278 \times 4 = 1 112 \(\text{ft}^3\) 活性炭质量 W = (1 112 \(\text{ft}^3\)) \cdot (\frac{35 \(\text{lb}\)}{\(\text{ft}^3\)}\)) = 38 920 \(\text{lb}\) 有效吸附高度 Z\_e = \frac{135.4(\(\text{ft}^3\))}{278(\(\text{ft}^2\))} = 0.5 \(\text{ft} = 6 \) in

(5)由表 8-4,可知 Z<sub>e</sub>在 6~18(in)之间,为增加吸附容量,则应设计 Z<sub>e</sub> = 18(in),故设计 4 个并联活性炭吸附塔,每塔截面积约为 150 ft<sup>2</sup>,每塔半径取 7 ft(2 个吸附塔为操作之用,另 2 个 为再生→干燥→备用),则每塔面积 A= $\pi$ r<sup>2</sup> =  $\pi$ (7)<sup>2</sup> = 154 ft<sup>2</sup>,此时有效吸附高度

$$Z_{e} = \frac{135.4(ft^{3})}{154(ft^{2})} = 0.88(ft) = 11$$
 in

(6)每一吸附塔所需活性炭量为

W=(π)·(7)<sup>2</sup>·(0.88 ft)·(35 lb/ft<sup>3</sup>)=4 741 lb 4 个吸附塔则需(4 741)·(4)=18 964 lb 活性炭。

(7)由表 8-4 可知再生蒸汽量为 0.3 (<u>lb 蒸汽</u>) 故再生时所需蒸汽量为

$$\left(4\ 741\ \frac{\text{lb}}{\text{h}}\right) \cdot \left(0.3\ \frac{\text{lb}\ \text{\AA}}{\text{lb}\ \text{ft}\ \text{tt}}\right) = 1\ 422.3\left(\frac{\text{lb}\ \text{\AA}}{\text{h}}\right)$$

(8)由活性炭供应商所提供之资料可知活性炭平衡吸附容量( $W_e$ )为饱和吸附容量的 93% 故 $W_e = (0.3) \cdot (93\%)$ , $W_e = 0.28 \left( \frac{lb}{lb}$ 用苯)则有效吸附容量( $W_a$ )为

$$\begin{split} W_{a} &= W_{e} \Big( 1 - \frac{Z_{e}}{2H} \Big) \\ &= 0.28 \Big( 1 - \frac{0.88}{(2) \cdot (4)} \Big) = 0.25 \Big( \frac{lb}{lb} \, \overline{\texttt{H}} \underline{\texttt{K}} \, \overline{\texttt{K}} \, \underline{\texttt{K}} \, \underline{\texttt{K$$

若考虑活性炭本身的劣化,操作条件改变及安全因子(safety factor),则有效利用率设定为 80%,则有效吸附容量为

$$W_{a} = (80\%) \cdot (W_{a})$$
  
 $W_{a} = (80\%) \cdot (0.25) = 0.2 \left(\frac{1b \, \square \mp}{1b \, 活性炭}\right)$ 

故每塔活性炭吸附床可吸附的甲苯质量为

$$M_{1} = (W) \cdot (W_{a})$$
  
= (4 741 lb) · (W<sub>a</sub>)  
= (4 741 lb) · (0.2 lb/lb) = 948.2(lb 甲苯)

每塔甲苯质量负荷为
$$\frac{M}{2} = \frac{426.6}{2} = 213.3 \left( \frac{lb}{h} \right)$$
  
则贯穿时间为  
 $t_B = \frac{M_1}{\frac{M}{2}} = \frac{948.2}{213.3} = 4.5 h$   
故工厂每操作 4.5 h 后须更换再生过的活性炭吸附塔操作,并将用过的活性炭进行再生  
→干燥→备用。  
废气与活性炭的接触时间  
 $\theta = \frac{H}{U} = \frac{4(ff)}{(-ff)} (0.04) \cdot (60) = 2.4 s$ 

$$\theta = \frac{1}{U_0} = \frac{1}{9\left(\frac{ft}{min}\right)} (0.04) \cdot (60) = 2$$

(9)动力需求设计:

由图 8-9 可知  $U_o = 90$  ft/min = 1.5 ft/s 吸附床压力降为 10 (in-H<sub>2</sub>O/ft 床深),故总压力降 ( $\Delta p$ )为

$$\Delta \mathbf{p} = \left(10 \frac{\text{in } \mathrm{H}_2 \mathrm{O}}{\text{ft} \, \text{ft} \, \text{km}}\right) \cdot \left(4 \, \text{ft} \, \text{ft} \, \text{km}\right) \cdot \left(\frac{1 \, \text{ft}}{12 \, \text{in}}\right)$$
$$= 3.3 \, \text{ft} \cdot \mathrm{H}_2 \mathrm{O}$$
$$= (3.3 \, \text{ft}) \cdot \left(\frac{30.48 \, \text{cm}}{\text{ft}}\right) \cdot \left(\frac{10 \, \text{mm}}{\text{cm}}\right) = 1 \, 005.84 \, \text{mmH}_2 \mathrm{O}$$

假设管路的摩擦损失为 200 mmH<sub>2</sub>O 则总压力降 H = 1 005.84 + 200 = 1 205.84(mm-H<sub>2</sub>O)。

$$P_{w} = \frac{QH}{6\ 120}$$

式中,P<sub>w</sub>为功率(kW),Q为体积流率(m<sup>3</sup>/min),H为总压力降(mmH<sub>2</sub>O) 6 120 为换算系数。

$$Q = \frac{25\ 000}{2} = 12\ 500\left(\frac{\text{ft}^3}{\text{min}}\right)$$
$$Q = \left(12\ 500\ \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}\right) \cdot \left(\frac{1\ \text{m}^3}{35.3\ \text{ft}^3}\right) = 354.1\ \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$$
$$P_w = \frac{(354.1) \cdot (1\ 205.84)}{6\ 120} = 70\ \text{kW}$$
$$P_w = (70\ \text{kW}) \cdot \left(\frac{1\ \text{Hp}}{0.746\ \text{kW}}\right) = 94\ \text{Hp}\ \Box D$$

假设马达效率为 75% 则实际马达功率为

$$P_w = \frac{94}{75} = 125 \text{ Hp}$$

故采用4台125马力的马达。

### 8-3 吸收控制法

吸收系经由气体与液体接触后,将气体中某些成分传入液体中的分离去除机制,一般空气 污染物如二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氯化氢(HCl)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)、氨气(NH<sub>3</sub>)、氯气(Cl<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>) 等无机性气体,常用吸收法去除之。吸收现象可分为物理性吸收(physical absorption)及化学性吸收(chemical absorption)二种作用机制,物理性吸收系指吸收的溶解度由物理平衡主导,而化学性吸收则受化学反应平衡的限制。

Whitman 氏提出双膜理论(two-film theory),用来解释传质阻力及计算吸收速率,他认为气体溶质分子由气相传送到液相之阻力,完全集中于气液两相交界面邻近的气体与液体薄膜层。即当气体溶质分子在气相中以对流形式(convection)传送到气膜边缘后即遵循 Fick 定律以分子扩散(molecular diffusion)穿过气膜,再以平衡关系透过交界面,再经过液膜的分子扩散而进入液体中,故双膜理论假设气液膜交界面无阻力存在,而控制因素为气液膜的分子扩散速率(如图 8-10 所示)。



图 8-10 双膜理论之浓度分布

y<sub>A</sub>,x<sub>A</sub>—A溶质在气液相的浓度,y<sub>Ai</sub>,x<sub>Ai</sub>—A溶质在气液交界面的浓度,y<sub>A</sub>\*,x<sub>A</sub>\*—假想之平衡浓度

$$N_{A} = K_{G}(p_{A} - p_{Ai}) = K_{L}(c_{ai} - c_{A})$$
(8-29)

式中 ,N<sub>A</sub> 为在稳定状态下 ,A 溶质在交界面单位时间、单位面积的吸收量 $\left(\frac{\text{kg·mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}\right)$ ;K<sub>G</sub> 为气相 质量传送系数 $\left(\frac{\text{kg·mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}}\right)$ ,K<sub>L</sub> 为液相质量传送系数 $\left(\frac{\text{m}}{\text{h}}\right)$ ,p<sub>A</sub> - p<sub>Ai</sub>为溶质 A 在气体薄膜内之 分压差(atm),c<sub>Ai</sub> - c<sub>A</sub> 为溶质 A 在液体薄膜内之浓度差 $\left(\frac{\text{kg·mol}}{\text{m}^2}\right)$ 。

$$K_{G} = \frac{D_{G}}{R_{u} T \delta_{G}}$$
(8-30)

式中, $D_G$ 为溶质A在气相中之扩散系数 $\left(\frac{m^2}{h}\right)$ , $R_u$ 为理想气体常数 $\left(\frac{m^3 \cdot atm}{kg \cdot mol \cdot K}\right)$ ,T为温度(K), $\delta_G$ 为气膜有效厚度(m)。

$$K_{\rm L} = \frac{D_{\rm L}}{\delta_{\rm L}}$$

式中 ,D<sub>L</sub> 为溶质 A 在液相中之扩散系数 $\left(\frac{m^2}{h}\right)$  , $\delta_L$  为液膜有效厚度(m)。

气体在定温定压下与不挥发性液体接触 时,气体分子以双膜理论溶解于液体中,而同 时液体中的气体因蒸发作用而脱离液体 返 回气体中,当此两种作用相等时(溶解速率 = 蒸发速率),即达平衡状态,则此时液体中气 体分子的浓度称之为"溶解度",以气体中溶 质分子分压对应液体中溶质浓度(溶解度)之 关系图 称之为溶解曲线或平衡线(equilibrium line) 加图 8-11 所示。

在理想溶液(ideal solution)时,平衡线方 程式可用劳特定律(Raoult s law)描述(直线关 系式):

$$\mathbf{y}_{\mathrm{A}} = \mathbf{p}_{\mathrm{A}} \mathbf{x}_{\mathrm{A}} \tag{8-32}$$

式中,x<sub>A</sub>为溶液中溶质A的摩尔分率,p<sub>A</sub>为 气体中溶质 A 的分压率(pressure fraction), v, 为气体中溶质 A 的摩尔分率。



 $p_A = \frac{p_{AS}}{p}$ 

式中,p<sub>x</sub>为气体中溶质A的饱和蒸气压力,p为气体总压力。

在非理想溶液时 ,平衡线为曲线 ,故在低浓度区( x₄→0 )时 ,适用亨利定律(Henry s law)(一 般工业用吸收溶液皆属稀溶液):

 $\mathbf{y}_{\mathrm{A}} = \mathbf{H}_{\mathrm{A}} \mathbf{x}_{\mathrm{A}}$ 

式中,H<sub>A</sub>为亨利平衡常数(Henry s constant),x<sub>A</sub>为液体中溶质 A 之摩尔分率,y<sub>A</sub>为气体中溶质 A 之摩尔分率。

在高浓度区( $x_{\lambda}$ →1)则适用刘易斯—蓝道法则(Lewis-Randall rule):

$$\mathbf{y}_{\mathrm{A}} = \mathbf{F}_{\mathrm{A}} \mathbf{x}_{\mathrm{A}} \tag{8-35}$$

式中,F<sub>x</sub>为平衡常数,x<sub>x</sub>为液体中溶质A之摩尔分率,y<sub>x</sub>为气体中溶质A之摩尔分率。

化学性吸收时 则修正亨利平衡常数(实验式)如下(溶液为电解质时):

$$\log\left(\frac{H}{H_0}\right) = hI \tag{8-36}$$

式中,H为电解质水溶液之亨利平衡常数,H。为纯水之亨利平衡常数,h为阴阳离子及气体影 响因子总和  $h = h_+ + h_- + h_6$  (如表 8-6 及 8-7 所示) , I 为离子强度(ionic strength)。

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

式中,c<sub>i</sub>为i物种浓度,z<sub>i</sub>为i物种电荷数。



图 8-11 数种气体在水中溶解之平衡线

(8-31)

(8-34)

(8-33)

 阳离子	h <sub>+</sub> (l/g离子)	阴离子	h_(l/g离子)
$H^+$	0.000	OH-	0.066
Na <sup>+</sup>	0.091	a-	0.021
K <sup>+</sup>	0.074	NO <sub>3</sub>	- 0.001
$\mathrm{NH}_4^+$	0.028	$SO_4^2$	0.022
$\mathrm{Mg}^{2+}$	0.051	Br <sup>-</sup>	0.012
$Zn^{2+}$	0.048	CO3 <sup>2-</sup>	0.021
Ca <sup>2+</sup>	0.053	I.	0.005
$Ba^{2+}$	0.060		
$Mn^{2+}$	0.046		
Fe <sup>2 +</sup>	0.049		
Co <sup>2+</sup>	0.058		
Ni <sup>2+</sup>	0.059		

表 8-6 阴、阳离子亨利平衡常数修正因子

资料源: Danchkwerts P V. Gas-Liquid Reactions. 1970。

温度() 气体 0 15 25 40 50 60  $H_2$ - 0.008 - 0.002  $O_2$ +0.034+0.022CO<sub>2</sub> - 0.007 - 0.010 - 0.019 - 0.026 - 0.029 - 0.016  $N_2O$ +0.0030.000  $H_2S$ - 0.033  $NH_3$ - 0.054  $C_2H_2$ - 0.009

表 8-7 气体亨利平衡常数(h<sub>G</sub>)修正因子

单位:1/g离子

资料源: Danckwerts P V. Gas-Liquid Reactions. 1970。

SO<sub>2</sub>

在吸收设备中最常使用的形式为逆流式连续吸收塔(counter-current continuous absorption tower),如填充塔与喷雾塔,其质量平衡式如下(如图 8-12 所示)。

- 0.019

全部质量平衡:L<sub>a</sub> + V = L + V<sub>a</sub>(图 8-12 虚线部分) (8-37) 式中,V为气相摩尔流率,L为液相摩尔流率,L<sub>a</sub>为入流液相摩尔流率,V<sub>a</sub>为出流气相摩尔流 率。

成分 A 质量平衡 :
$$L_a x_{Al} + Vy_{A2} = Lx_{A2} + V_a y_{Al}$$
 (8-38)

式中, x<sub>AI</sub>为塔顶入流液相中溶质 A 之摩尔分率, y<sub>AI</sub>为塔顶出流液相中溶质 A 之摩尔分率。

全塔的质量平衡如下。

全部质量平衡:
$$L_a + V_b = L_b + V_a$$
 (8-39)

式中,V<sub>b</sub>为入流气相摩尔流率,L<sub>b</sub>为出流液相摩尔流率。

成分 A 质量平衡 :
$$L_a x_{Al} + V_b y_{A2} = L_b x_{A2} + V_a y_{Al}$$
 (8-40)

式中, x<sub>A2</sub>为塔底出流液相摩尔分率, y<sub>A2</sub>为塔底入流气相摩尔分率。

综合以上式子可得吸收塔的操作线(operating line)公式:

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{V_{a}y_{Al} - L_{a}x_{Al}}{V}$$
(8-41)

由此操作线公式可知,对 x-y 作图,并配合平衡线,即可以 图形法画出所需之阶数(stage)N或称为传送单元数(number of transfer units),再求出传送单元高度 H(height of transfer units),即 可求出吸收塔的高度 Z(Z = NH),如图 8-13 所示。

在设计吸收塔时 ,一般皆利用经验式求出设计参数值如下。 一、吸收塔直径求法

压力降与直径关系式:

(1)求图 8-14 之横坐标
$$\frac{G_x}{G_y} \left( \frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y} \right)^{\frac{1}{2}}$$
。

(2)用(1)式 $\frac{G_x}{G_y} \left( \frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y} \right)$ 及泛流线(flooding line)在图 8-14 找 出纵坐标值 $\frac{G_y F_p \mu_x^{0.1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y}$ 。

式中, $G_x$ 为液体质量通量流率 $\left(\frac{lb}{ft^2 \cdot s}\right)$ , $G_y$ 为气体质量通量流率  $\left(\frac{lb}{ft^2 \cdot s}\right)$ , $F_p$ 为填充因子 $\left(\frac{1}{ft}\right)$ , $\rho_x$ 为液体密度 $\left(\frac{lb}{ft^3}\right)$ , $\rho_y$ 为气体密



图 8-12 逆流式连续吸收塔 质量平衡说明



图 8-13 吸收塔操作线与平衡线图解法

度 $\left(\frac{lb}{ft^3}\right)$ ,  $\mu_x$  为液体黏滞系数(centi poise), (centi poise =  $\left(\frac{1}{100}\right)$ ·(poise), 1 poise =  $\frac{(6.719\ 7)\cdot(10^{-2}\ lb)}{ft\cdot s}$ ,  $g_c$  为转换因数,  $g_c = 32.174 \frac{ft\cdot lb}{lb\cdot s^2}$ . (3)用(2)式之纵坐标值求  $G_c$  值。





(4)计算吸附塔截面积

$$A = \frac{V}{fG_y}$$

式中, v 为气体质量通量流率 $\left(\frac{lb}{ft^2\cdot s}\right)$ ,f 为溢流速率百分比(60% ~75%)。

(5)计算吸收塔直径 D<sub>T</sub>(ft),即

$$\mathbf{D}_{\mathrm{T}} = \left(\frac{4\,\mathrm{A}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

二、传送单元数 NTU(number of transfer units)及传送单元高度 HTU(height of transfer units)

$$Z_{\rm T} = H_{\rm oy} N_{\rm oy} \tag{8-42}$$

$$Z_{\rm T} = H_{\rm ox} N_{\rm ox} \tag{8-43}$$

式中 , $Z_T$  为填充吸收塔高度(ft), $H_{oy}$ 为整体气相传送单元高度(ft), $N_{oy}$ 为整体气相传送单元 数 , $H_{ox}$ 为整体液相传送单元高度(ft), $N_{ox}$ 为整体液相传送单元数。

$$N_{oy} = \frac{y_{A2} - y_{A1}}{\Delta \bar{x}_L} \tag{8-44}$$

$$N_{ox} = \frac{X_{A2} - X_{A1}}{\Delta \bar{X}_L}$$
(8-45)

$$\Delta \bar{Y}_{L}$$
 为气体对数平均浓度  $\Delta \bar{Y}_{L} = \frac{(Y_{A2} - Y_{A2}^{*}) - (Y_{A1} - Y_{A1}^{*})}{\ln\left(\frac{Y_{A2} - Y_{A2}^{*}}{Y_{A1} - Y_{A1}^{*}}\right)}$   
$$\Delta \bar{X}_{L}$$
 为液体对数平均浓度  $\Delta \bar{X}_{L} = \frac{(X_{A2} - X_{A2}^{*}) - (X_{A1} - X_{A1}^{*})}{\ln\left(\frac{X_{A2} - X_{A2}^{*}}{X_{A1} - X_{A1}^{*}}\right)}$ 

式中, $X_{A2}$ , $Y_{A2}$ 为塔底液气相溶质 A 之摩尔分率, $X_{A1}$ , $Y_{A1}$ 为塔顶液气相溶质 A 之摩尔分率。 \* 表示相对应溶质 A 的假想平衡浓度。

$$H_{oy} = \frac{V/A}{K_{ya}}$$
(8-46)

$$H_{ox} = \frac{L/A}{K_{xa}}$$
(8-47)

式中,V为气体摩尔流率 $\left(\frac{lb \cdot mol}{h}\right)$ ,A为填充塔截面积(ft<sup>2</sup>),L为液体摩尔流率 $\left(\frac{lb \cdot mol}{h}\right)$ ,K<sub>xa</sub>为液相体积传质系数 $\left(\frac{lb \cdot mol}{ft^3 \cdot h \cdot mol}\right)$ (fraction),K<sub>ya</sub>为气相体积传质系数 $\left(\frac{lb \cdot mol}{ft^3 \cdot h \cdot mol}\right)$ (fraction)。 一般求解传送单元高度 HIU 可用下列经验式求算:

$$H_{y} = -\frac{\alpha (G_{y})^{\beta}}{(G_{x})^{\gamma}} \left(\frac{\mu_{y}}{\rho_{y} D_{y}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(8-48)

式中, H<sub>y</sub> 为气膜阻力传送单元高度(ft), G<sub>y</sub> 为气体质量通量流率 $\left(\frac{lb}{h \cdot ft^2}\right)$ ,  $\rho_y$  为液体密度 $\left(\frac{lb}{ft^3}\right)$ ,  $\mu_y$  为气体黏滞系数 $\left(\frac{lb_m}{h \cdot ft}\right)$ , D<sub>y</sub> 为气体扩散系数 $\left(\frac{ft^2}{h}\right)$ ,  $\alpha_{\chi}\beta_{\chi}\gamma$  为填充系数(如表 8-8)。 H<sub>x</sub> =  $\phi \left(\frac{G_x}{\mu_x}\right)^{\gamma} \left(\frac{\mu_x}{\rho_x D_x}\right)^{\frac{1}{2}}$  (8-49)

式中,H<sub>x</sub>为液膜阻力传送单元高度(ft),G<sub>x</sub>为液体质量通量流率 $\left(\frac{lb}{h \cdot ft^2}\right)$ , $\rho_x$ 为气体密度 $\left(\frac{lb}{ft^3}\right)$ ,  $\mu_x$ 为液体黏滞系数 $\left(\frac{lb}{h \cdot ft}\right)$ ,D<sub>x</sub>为液体扩散系数 $\left(\frac{ft^2}{h}\right)$ , $\phi_x \eta$ 为填充系数(如表 8-9)。

$$\frac{\mu}{\rho D} = S_{c}( 史密特数) (Schmidt numbers)$$

$$H_{oy} = (H_{y}) + \left(\frac{mV}{L}\right) \cdot (H_{x})$$
(8-50)

式中 , $H_{oy}$ 为整体气相传送单元高度(ft),m 为平衡线斜率 ,V 为气体摩尔流率 $\left(\frac{lb \cdot mol}{h}\right)$ ,L 为液体摩尔流率 $\left(\frac{lb \cdot mol}{h}\right)$ 。

 填充料(直径)	α	β	γ			
拉西环						
3/8"	2.32	0.45	0.47			
1"	7.00	0.39	0.58			
1"	6.41	0.32	0.51			
$1\frac{1}{2}$ "	17.30	0.38	0.66			
$1\frac{1}{2}$ "	2.58	0.38	0.40			
2"	3.82	0.41	0.45			
贝尔鞍						
1 /2"	32.40	0.30	0.74			
1 /2"	0.81	0.30	0.24			
1"	1.97	0.36	0.40			
$1\frac{1}{2}$ "	5.05	0.32	0.45			
3"十字环	650	0.58	1.06			
3"螺旋环(整齐堆置)						
3"单螺旋环	2.38	0.35	0.29			
3"三螺旋环	15.60	0.38	0.60			
Drip-point grids						
NO.6146	3.91	0.37	0.39			
NO.6295	4.56	0.17	0.27			

表 8-8 气膜阻力传送单元高度系数表

资料源: RE Treybal. Mass Transfer Operations. New York: McGraw-Hill , 1968。

填充料(直径)	$\phi$	η
3/8"	0.001 82	0.46
$\frac{1}{2}$ "	0.003 57	0.35
1"	0.010 0	0.22
$1 \frac{1}{2}$ "	0.011 1	0.22
2"	0.012 5	0.22
贝尔鞍		
1/2"	0.006 66	0.28
1"	0.005 88	0.28
$1 \frac{1}{2}$ "		
3"十字环	0.006 25	0.28
螺旋环(整齐堆置)	0.062 5	0.09
3"单螺旋环	0.009 09	0.28
3"三螺旋环	0.011 6	0.28
Drip-point grids		
NO.6146	0.015 4	0.23

填充料(直径)	φ	η		
NO. 6295	0.007 25	0.31		

资料源 R E Treybal. Mass Transfer Operations. New York McGraw-Hill, 1968。

三、压力坡降(Leva 氏)经验式  

$$\frac{\Delta p}{Z_{T}} = (10^{-8})(m_{1})\left(10^{n}\frac{G_{y}}{\rho_{x}}\right)\left(\frac{G_{x}^{2}}{\rho_{y}}\right)$$
(8-51)

式中  $\Delta p$  为压力差 $\left(\frac{lb_{ft}}{ft^2}\right)$ , $Z_T$  为填充料高度(ft), $G_y$  为气体质量通量流率 $\left(\frac{lb_m}{h \cdot ft^2}\right)$ , $G_x$  为液体质 量通量流率 $\left(\frac{lb_m}{h \cdot ft^2}\right)$ , $\rho_y$  为气体密度 $\left(\frac{lb_m}{ft^3}\right)$ , $\rho_x$  为液体密度 $\left(\frac{lb_m}{ft^3}\right)$ , $m_i$ 、n 为填充料常数(如表 8-10)。

填充料	尺寸(英寸)	m <sub>l</sub>	n		
拉西环(磁)	3/4	354	0.014 8		
拉西环(磁)	1	346	0.014 2		
拉西环(磁)	$1\frac{1}{2}$	130	0.013 1		
拉西环(磁)	2	121	0.009 67		
拉西环(金属)	5/8	519	0.015 9		
拉西环(金属)	1	181	0.011 9		
拉西环(金属)	$1\frac{1}{2}$	126	0.011 4		
拉西环(金属)	2	99.4	0.007 68		
贝尔鞍(磁)	3/4	259	0.009 67		
贝尔鞍(磁)	1	173	0.009 67		
贝尔鞍(磁)	$1\frac{1}{2}$	86.4	0.007 40		
凹雕鞍(磁)	1	134	0.009 10		
凹雕鞍(磁)	$1\frac{1}{2}$	60.5	0.007 40		
孔环(金属)	1	64.8	0.008 53		
孔环(金属)	$1\frac{1}{2}$	3.46	0.009 10		
孔环(金属)	2	2.59	0.006 83		
	1/2	139	0.007 20		
	3/4	32.90	0.004 50		
拉西环(一般)	1	32.10	0.004 34		
	$1\frac{1}{2}$	12.08	0.003 98		
	2	11.13	0.002 95		

表 8-10 填充料压力坡降之填料常数

4志 丰

			终衣
填充料	尺寸(英寸)	mı	n
贝尔鞍(一般)	$\frac{1/2}{3/4}$ $1$ $1\frac{1}{2}$	60.40 24.10 16.01 8.01	0.003 40 0.002 95 0.002 95 0.002 25
印达洛鞍(一般)	$\begin{array}{c} 2\\ 1\\ 1\frac{1}{2} \end{array}$	12.44 5.66	0.002 27 0.002 25
Drip-point grid tiles (一般)	NO.6146 Continuous flue Cross flue NO.6295	1.045 1.218 1.088	0.002 14 0.002 27 0.002 24
	Continuous flue Cross flue	1.435	0.001 67

资料源 R E Treybal. Mass Transfer Operations. New York :McGraw-Hill ,1968。

## 填充料的形式有很多种,如图 8-15,其物理特性如表 8-11 所示。



图 8-15 填充式吸收塔填料种类

资料源:Ross ,Hesketh.Handbook for the Operation and Maintenance of Air Pollution Control Equipment.Technomic Publishing Co。

	填充料	斜		+ <b>+</b> 포기	直径			整体密度			٤Ľ	表面积 a			孔隙度	ε
	种	类		ሳ⁄	(英寸)	英寸) (kg/m <sup>3</sup> 塔容积)		R)			$(m^2/m^3)$		$(m^2/m^3)$			
	to a	H IT		乙烯钡	$1/2 \times 1/2$	2		1 236				420			0.84	
	łΩ⊧	四파		个窃钢	$1 \times 1$			1 172				187			0.85	
		拉西环 瓷			$1/2 \times 1/2$	2	803			400				0.64		
	拉國			瓷	$1 \times 1$			642				190			0.73	
					$2 \times 2$			594				92		0.74		
ľ/±					$1/2 \times 1/2$	2		433				374			0.74	
旭	拉國	西环		碳	$1 \times 1$			433				187			0.74	
忌					$2 \times 2$			433				93.5			0.74	
堆	曲	ᅶᠮᡘ		迩	$1 \times 1$			803				226			0.66	
旦		<b>N P</b>		<i>D</i> =0	$2 \times 2$			786				105			0.68	
坚	睮纩	マ环		姿	$1 \times 1$			530				217.5			0.934	1
項	201			20	$2 \times 2$			441				120			0.94	
允					1/2			867				466			0.63	
科	贝尔	邒鞍		瓷	1			722				249			0.69	
					$1\frac{1}{2}$			610				144			0.75	
					1/2											
	<b>CD</b> \ 1				1			546				623	0.73			
り し い い い い い い い い い い い い い い い い い い		瓮	1		546			256			0.78					
					$1\frac{1}{2}$		482 197			0.81						
초	ੋ ▲ ▲ ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●	置型 ·亚亚		瓷	$2 \times 2$			601			105			0.80		
具	項允科拉西坏		21		925				111.5		0.66					
出	中田 '오' 中田			「な」	$3 \overline{4} \times 3$	835				01.8				0.00		
牛	いちょう	加出工作		中田	$4 \times 4$	4×4 883					62 3				0.6/	
					6×6		819			62.3				0.70		
填	充料	材质	特性	1/4"	3/8"	1 /2"	5/8"	3/4"	1"	1	<u>1</u> "	$1\frac{1}{2}$ "	2'		3"	$3\frac{1}{2}$ "
			Fn	600	330	200		145	98		_	52	40	)	22	_
印设	达洛鞍	瓷	۲ ع	0.75	_	0.78	_	0.77	0.075			0.81	0.7	79	_	_
			a	300	_	190		102	78			59.5	36	5	_	_
			F	1 600(1)	1 000(1)	640(1)	380(2)	255(2)	160(3)	12	5(4)	95(4)	65(	5)	37(6)	
拉	西环	瓷	r E	0.73	0.68	0.63	0.68	0.73	0.73	(	0.74	0.71	0.7	74	0.78	_
			a	240	155	111	100	80	58		45	38	28	3	19	_
			F	900(1)		240(1)		170	110		_	65	45	5	_	
贝	尔鞍	瓷	ε	0.60	_	0.63	_	0.66	0.69			0.75	0.7	72	_	_
			a	274	_	142	_	82	76			44	73	2	_	_
			Fp				97	_	52		_	32	25	5	_	16
鲍	尔环	塑胶	ε		_	_	0.88	_	0.90			0.905	0.9	91	_	_
_			a			_	110		63		_	39	31	1	_	23.4
			Fp			_	70	_	48		_	28	20	)	_	16
鲍	尔环	金属	ε			_	0.902		0.938		_	0.953	0.9	64	_	_
1.1.1	-		a			_	131.2	_	66.3		_	48.1	36.	.6	_	_

表 8-11 一般填充料物理特性值

#### 续表

填充料	材质	特性	1/4"	3/8"	1 /2"	5/8"	3/4"	1"	$1\frac{1}{4}$ "	$1\frac{1}{2}$ "	2"	3"	3 1/2 "
拉西环		$\mathbf{F}_{\mathbf{p}}$	700(1)	390(1)	300(1)	258	185(1)	115(1)		—	—	—	—
(环壁厚	金属	ε	0.69	—	0.84	—	0.88	0.92	—	—	—	—	_
1/32英寸)		а	236	—	128	_	83.5	62.7	_	_	—	—	_
拉西环		$F_{p}$		—	410	290	230	137	110(1)	82	57	32(1)	—
(环壁厚	金属	ε		—	0.73	—	0.78	0.85	0.87	0.90	0.92	0.95	—
1/16英寸)		а		—	118	—	71.8	56.7	49.3	41.2	31.4	20.6	-

F<sub>p</sub> 填充系数 ;ε 孔隙率 ,ft<sup>3</sup> 孔隙/ft<sup>3</sup> 填充率 ;a :比填充面积 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup> 塔体积。(1) 外插值(2):壁厚 3/32 英寸(3):壁厚 1/8 英 寸(4):壁厚 3/16 英寸(5):壁厚 1/4 英寸(6):壁厚 3/8 英寸

资料源: Ross Hesketh. Handbook for the Operation and Maintenance of Air Pollution Control Equipment. Technomic Publishing Co.

【例 8-3】 试设计一填充式逆流吸收塔(packing tower) 其设计条件如下。

废气成分 №H<sub>3</sub> = 15%(体积比),Air = 85%(体积比)
废气流量 70 lb·mol/h(1 atm 68 °F)
吸收溶剂 H<sub>2</sub>O
去除效率 95%
填充料形式 1 英寸拉西环
操作条件 溢流速度之 65%,等温下 吸收液不循环利用。

解 (1)由 Perry s Chemical Engineering Hand Book,可得 NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 溶解度资料如下(1 atm, 20)

X	0.0206	0.031 0	0.0407	0.050 2	0.073 5	0.096 2
у	0.015 8	0.024 0	0.032 9	0.041 8	0.066 0	0.092 0

由此资料作出平衡曲线如图 8-16 所示。

由图 8-16 可知此平衡线率 m $\approx$ 0.9,故根据经验 m $\frac{V}{L}$ 之值为(0.5~1.0),在此取 m $\frac{V}{L}$ = 0.8 则 m $\frac{V}{L}$ =0.8,即 0.9 $\frac{V}{L}$ =0.8,L= $\frac{0.9V}{0.8}$ ,故 V=70 $\frac{lb\cdot mol}{h}$ (NH<sub>3</sub>) L= $\frac{(0.9)\cdot(70)}{0.8}$ 78.75 $\frac{lb\cdot mol}{h}$ (H<sub>2</sub>O) (2)求操作线之塔顶、塔底参数,见表 8-12。


图 8-16 例 8-3 氨—水平衡线及操作线

表 8-12 例 8-3 塔顶塔底参数

位置	出流气体( <sup>(15%)</sup> ·(1-0.95)=0.75%) (NH <sub>3</sub> )	入流液体(水)
塔顶	分子量 = (29) · (99.25%) + (17) · (0.75%) = $28.91 \left( \frac{lb}{lb \cdot mol} \right)$	分子量 = 18
	密度 = 28.91 / $\left[ (359) \cdot \left( \frac{460 + 68}{460 + 32} \right) \right] = 0.075 \left( \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \right)$	密度 = $62.4 \left( \frac{lb}{ft^3} \right)$
	麻仁治來 yu (To) (1 (150) ) (050) ) co osc( lb·mol)	摩尔流率
	$F \int m^{2} \nabla v_{a} = (70) \cdot (1 - (15\%)) \cdot (95\%) \int = 60.025 \left(\frac{1}{h}\right)$	$L_a = 78.75 \left( \frac{lb \cdot mol}{h} \right)$
	质量流率 $G_{ya} = (70) \cdot (28.91) = 2023.7 \left(\frac{lb}{h}\right)$	质量流率
		$G_{xa} = 78.75 \times 18 = 1.417.5 \left(\frac{lb}{h}\right)$
位置	入流气体(15% NH3)	出流液体〔NH <sub>3</sub> (aq)〕
	分子量 = (29) · (85%) + (17) · (15%) = 27.2 $\left(\frac{lb}{lb \cdot mol}\right)$	分子量 = 18(近水溶液)
塔底	密度 = $27.2 / \left[ (359) \cdot \left( \frac{460 + 68}{460 + 32} \right) \right] = 0.071$	密度 = $62.4 \left( \frac{lb}{ft^3} \right)$ (近水密度)
	the mole	摩尔流率
	摩尔流举 $V_a = 70\left(\frac{h}{h}\right)$	$L_b = 78.75 + (70 - 60.25) = 88.5 \left(\frac{lb \cdot mol}{h}\right)$
	质量流率 $G_{yb} = 70 \times 27.2 = 1.904 \left( \frac{lb}{h} \right)$	质量流率 $G_{xb} = 88.5 \times 18 = 1593 \left( \frac{lb}{h} \right)$

(3)求吸收塔直径(D<sub>T</sub>)

①以塔顶为参考区:

160 则

$$\left(\frac{G_x}{G_y}\right) \left(\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1417.5}{2023.7}\right) \cdot \left(\frac{0.075}{62.4 - 0.075}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.0243$$
  
由图 8-14 可查得纵坐标值为 0.18 ,另由表 8-11 可知 ,拉西环 1 in 时 ,F<sub>p</sub> =   
0.18 =  $\frac{G_y F_p \mu_x^{0.1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y} = \frac{(G_y) \cdot (160) \cdot (1)^{0.1}}{(32.174) \cdot (62.4 - 0.075) \cdot (0.075)}$   
 $G_y = 0.17 \left(\frac{lb}{ft^2 \cdot s}\right)$   
 $A = \frac{V}{fG_y}$   
令 f = 65%  
 $A = \frac{(2023.7) \cdot (1/3\ 600)}{(65\%) \cdot (0.17)} = 5.09\ ft^2$   
②以塔底为参考区:

$$\left(\frac{G_{x}}{G_{y}}\right)\left(\frac{\rho_{y}}{\rho_{x}-\rho_{y}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1.593}{1.904}\right) \cdot \left(\frac{0.071}{62.4-0.071}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.028\ 2$$

查图 8-14 可得纵坐标值为 0.16 ,F<sub>D</sub> = 160(表 8-11),则

$$0.16 = \frac{G_y F_p \mu_x^{0.1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y} = \frac{(G_y) \cdot (160) \cdot (1)^{0.1}}{(32.174) \cdot (62.4 - 0.071) \cdot (0.071)}$$

$$G_y = 0.14 \left(\frac{lb}{ft^2 \cdot sec}\right)$$

$$A = \frac{V}{f \cdot G_y} \qquad (f = 65\%)$$

$$A = \frac{(1.904) \cdot (1/3.600)}{(65\%) \cdot (0.14)} = 5.81 \text{ ft}^2$$

故取较大值 A=5.81 ft<sup>2</sup>

$$D_{\rm T} = \left(\frac{5.81 \times 4}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 2.72 (\,{\rm ft}^2\,)$$

(4)计算传送单元数(NIU) 塔底

入流气体 
$$y_1 = \frac{10.5}{59.5} = 0.176 \left( \frac{\text{lb} \cdot \text{mol NH}_3}{\text{lb} \cdot \text{mol Air}} \right)$$
  
出流液体  $x_1 = \frac{9.75}{78.75} = 0.124 \left( \frac{\text{lb} \cdot \text{mol NH}_3}{\text{lb} \cdot \text{mol H}_2 O} \right)$ 

塔顶

入流液体 
$$x_2 = \frac{0}{78.75} = 0$$
  
出流气体  $y_2 = \frac{(60.025 - 59.5)}{59.5} = 0.008.8 \left(\frac{\text{lb} \cdot \text{mol NH}_3}{\text{lb} \cdot \text{mol Air}}\right)$   
利用图解法求出阶数(stages)(NTU) 如图 8-16 所示 ,可知 NTU = 13。  
(5)计算传送单元高度(HTU)

$$H_{y} = \frac{\alpha (G_{y})^{\beta}}{(G_{x})^{\gamma}} \left(\frac{\mu_{y}}{\rho_{y} D_{y}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$G_{y} = \frac{1}{5.81} = 327.71 \left(\frac{lb}{h \cdot ft^{2}}\right)$$
$$G_{x} = \frac{1}{5.81} = 243.98 \left(\frac{lb}{h \cdot ft^{2}}\right)$$

查表 8-8 可知:

$$\alpha = 6.41 \ \beta = 0.32 \ \gamma = 0.51$$
$$\frac{\mu_y}{\rho_y D_y} = 0.66( \Delta = 8.13)$$
$$H_y = \frac{6.41(327.71)^{0.32}}{(243.98)^{0.51}} (0.66)^{\frac{1}{2}} = 2.01(\text{ft})$$
$$H_x = \phi \left(\frac{G_x}{\mu_x}\right)^{\gamma} \left(\frac{\mu_x}{\rho_x D_x}\right)^{\frac{1}{2}}$$

查表 8-9 可知:

(6)计算填充料高度( $Z_T$ )

Z<sub>T</sub>=(NTU)·(HTU)=(13)·(2.5)=32.5 ft 故取2个填充式吸附塔,串联操作。

⇒Z<sub>T</sub> = 32.5/2 = 16.25 ft(每塔填充料高度) (7)计算压力差(△p):

$$\frac{\Delta \mathbf{p}}{\mathbf{Z}_{\mathrm{T}}} = (10^{-8}) \cdot (\mathbf{m}_{1}) \cdot (10^{\frac{\mathbf{n}}{\rho_{x}}}) \cdot \left(\frac{\mathbf{G}_{x}^{2}}{\rho_{y}}\right)$$

查表 8-10 可知:

$$m_{1} = 346$$

$$n = 0.014 \ 2$$

$$\rho_{x} = 62.4 \ \frac{lb}{ft^{3}}$$

$$\rho_{y} = \frac{0.075 + 0.071}{2} = 0.073 \ \frac{lb}{ft^{3}}$$

$$G_{x} = 243.98 \frac{lb}{h \cdot ft^{3}}$$

$$G_{y} = 327.71 \frac{lb}{h \cdot ft^{3}}$$

$$\Delta p = (10^{-8}) \cdot (346) \cdot (10^{\frac{0.014.2 \times 327.71}{62.4}}) \cdot (\frac{243.98^{2}}{0.073}) \cdot (16.25)$$

$$= \left(54.44 \frac{lb_{f}}{ft^{2}}\right) \cdot \left(\frac{33.9ft - H_{2}O}{2.116.2 \frac{lb_{f}}{ft^{2}}}\right)$$

$$= 0.87 \text{ ft}H_{2}O$$

=10.5 inH<sub>2</sub>O(每塔压力差)

故应采用二个串联填充式吸收塔(逆流式),每个吸收塔直径  $D_T = 2.72$  ft I = 3 ft。 填充料采用直径 1 英寸之拉西环(磁),每个吸收塔高度  $Z_T = 16.25$  ft I = 17 ft I = 10 ft

表 8-13 各种气体在空气中之扩散系数 D 及史密特数(Schmidt number) $\mu/\rho$ D

物质	$D(cm^2/s)$	$\mu / \rho D$	物质	$D(cm^2/s)$	$\mu /  ho \mathbf{D}$
Ammonia	0.236	0.66	Valeric acid	0.067	2.31
Carbon dioxide	0.164	0.94	i-Caproic acid	0.060	2.58
Hydrogen	0.410	0.22	Diethyl amine	0.105	1.47
Oxygen	0.206	0.75	Butyl amine	0.101	1.53
Water	0.256	0.60	Aniline	0.072	2.14
Carbon disulfide	0.107	1.45	Chloro benzene	0.073	2.12
Ethyl ether	0.093	1.66	Chloro toluene	0.065	2.38
Methanol	0.159	0.97	Propyl bromide	0.105	1.47
Ethyl alcohol	0.119	1.30	Propyl iodide	0.096	1.61
Propyl alcohol	0.100	1.55	Benzene	0.088	1.76
Butyl alcohol	0.090	1.72	Toluene	0.084	1.84
Amyl alcohol	0.070	2.21	Ethyl benzene	0.077	2.01
Hyxyl alcohol	0.059	2.60	Propyl benzene	0.059	2.62
Formic acid	0.159	0.97	Diphenyl	0.068	2.28
Acetic acid	0.133	1.16	n-Octane	0.060	2.58
Propionic acid	0.099	1.56	Mesitylene	0.067	2.31
i-Butyric acid	0.081	1.91			

1 atm ,25

资料源 :Perry s Chemical Engineering Handbook. 1973。

		$D \times 10^5$	
物	质	$D \times 10$	$\mu /  ho \mathbf{D}$
0	(a)	$(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^9$	<b>55</b> 9
	(a)	1.80	538
N	(a)	1.50	670
	(a)	1.51	570
Cl <sub>2</sub> Br	(a)	1.70	824
ы <sub>2</sub>	(a)	5.12	824
N	(a)	5.15	190
	(a)	1.64	015
на	(a)	2.64	581
н <u>з</u> о	(a)	1.41	712
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(a)	1.73	380
HINO3	(a)	2.60	390
INH <sub>3</sub>	(a)	2.04	492
Acetylene	(a)	1.56	645
Acetic acid	(a)	0.88	1 140
Methanol	(a)	1.28	/85
Ethanol	(a)	1.00	1 005
Propanol	(a)	0.8/	1 150
Butanol	(a)	0.77	1 310
Allyl alcohol	(a)	0.93	1 080
Phenol	(a)	0.84	1 200
Glycerol	(a)	0.72	1 400
Pyrogallol	(a)	0.70	1 440
Hydroquinone	(a)	0.77	1 300
Urea	(a)	1.06	946
Resorcinol	(a)	0.80	1 260
Urethane	(a)	0.92	1 090
Lactose	(a)	0.43	2 340
Maltose	(a)	0.43	2 340
Glucose	(a)	0.60	—
Mannitol	(a)	0.58	1 730
Raffinose	(a)	0.37	2 720
Sucrose	(a)	0.45	2 230
Sodium chloride	(a)	1.35	745
Sodium hydroxide	(a)	1.51	665
CO <sub>2</sub>	(b)	3.40	445
Phenol	(b)	0.80	1 900
Chloroform	(b)	1.23	1 230
Phenol	(c)	1.54	479
Chloroform	(c)	2.11	350
Acetic acid	(c)	1.92	384
Ethylene dichloride	(c)	2.45	301

表 8-14 各种气体在液体中之扩散系数 D 及史密特数(Schmidt number) $\mu/\rho D$ 

1 atm 25

(a)以水为溶剂 (b)以丁醇为溶剂 (c)以苯为溶剂

资料源 Perry s Chemical Engineering Handbook. 1973。



图 8-17 例 8-3 填充式吸收塔(逆流式)构造

## 习 题

- 8-1 一圆形天然瓦斯燃烧室,用来燃烧 VOCs,其废气流量为 1 200 scfm(70 °F,1 atm),废气温度为 200 °F,若加热到 1 200 °F时,VOCs 废气即无臭味产生,供应燃烧室的天然瓦斯成分以体积而言,90%为甲烷,10%为乙烷,低位热值为 980 Btu/ft<sup>3</sup>,天然瓦斯温度为 70 °F,假设燃烧时有 10%的热量损失,试求(1)燃烧气体及天然瓦斯的体积流率及质量流率各为多少?(2)所需的燃烧头直径为多少?(3)燃烧室直径为多少?长度为多少?(4)在燃烧室内的停留时间为多少?
- 8-2 一后燃烧器处理废气为 5 000 ft<sup>3</sup>/min ,废气压力为 14.7 磅/平方英寸(lb/in<sup>2</sup>),温度为 150
  °F ,废气中污染物浓度为 0.008 lb/ft<sup>3</sup> ,辅助燃料为甲烷 ,气燃比 A/F = 61 lb/lb ,其燃烧焓 值为 20 530 Btu/lb ,燃烧区之反应流速为 20 ft/s ,停留时间为 0.6 s ,若气流之热力性质 与空气相似 ,试求(1)气体离开燃烧区后进入反应区之温度(°F)?(2)反应槽直径(ft)? (3)反应槽长度(ft)?
- 8-3 一填充式吸收塔之填料为拉西环,用来处理 3 000 ft<sup>3</sup>/h 之废气,其含氨之体积浓度为 2%,以无氨之水为吸收剂,塔内温度 70 °F,压力 1 atm 若进气与进流之流量比为(1)1.0;
  (2)1.3;(3)1.6 lb 气体/lb 流体,气体流量为溢流率之 60%,试求填充塔之直径为多少 ft?
  填充塔高度为多少(ft)?每英寸塔高之压力损失为多少 inH<sub>2</sub>O?(假设氨去除率为 95%)
- 8-4 请设计一固定床式吸附塔以回收 90% 的甲苯 其废气特性如下:

处理废气流量 Q = 20 000 scfm 废气中甲苯浓度  $c_i = 10\%$  LEL 排气温度  $T_o = 68$  °F 排气压力  $p_o = 1$  atm 吸附床填充密度  $\rho_b = 38$  lb/ft<sup>3</sup>

- 8-5 请设计一固定式吸附塔以回收 85% 四氯化碳 ,其废气特性如下:
  - 处理废气流量 Q = 15 000 scfm 废气中四氯化碳浓度  $c_i = 15\%$  LEL 排气温度  $T_o = 75$  °F 排气压力  $p_o = 1$  atm 吸附床填充密度  $\rho_b = 32$  lb/ft<sup>3</sup>
- 8-6 请设计一填充式逆流吸收塔,设计条件如下:
  - 废气成分  $:NH_3 = 20\%$  , Air = 80% (体积比)
  - 废气流量 65 lb·mol/h(1 atm 68 °F)
  - 吸收溶剂 :H<sub>2</sub>O
  - 去除效率 90%
  - 填料型式:1英寸拉西环
  - 操作条件 溢流速度之 60% ,等温 吸收液不循环利用。

- 8-7 请设计一填充式逆流吸收塔,设计条件如下:
  - 废气成分 :NH<sub>3</sub> = 30% ,Air = 70% (体积比)
  - **废气流量** 60 lb·mol/h(1 atm 68 °F)
  - 吸收溶剂 H<sub>2</sub>O
  - 去除效率 85%
  - 填料型式:1英寸拉西环
  - 操作条件 溢流速度之 70% ,等温 ,吸收液不循环利用。
- 8-8 请说明燃烧去除 VOCs 的原理。
- 8-9 请说明吸附法去除气状污染物的原理。
- 8-10 请说明吸收法去除气状污染物的原理。

## 参考文献

- [1] John H Seinfeld. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. CIT. 1985.
- [2] 黄正义.空气污染——污染与防治[M].台湾 淑馨出版社,1991.
- [3] 陈德钧 季延安 林肇信.大气污染化学[M].台湾 科技图书,1991.
- [4] 中国台湾 环保署.环保法规.2002.
- [5] William Licht. Air Pollution Control Engineering—Basic Calculation for Particulate Collection. University of Cincinnati. 1980.
- [6] ASME. Determining the Properties of Fine Particulate Matter ,ASME ,Power Test Code PTC 28-1965 ,New York ,1965.
- [7] 蔡俊鸿.粒状污染物控制设备之评估与选用.中国台湾:工业污染防治技术服务团.1991.
- [8] 郑福田.静电集尘器.台湾:工业污染防治技术服务团.1992.
- [9] Louis Theodore , Anthony J Buonicore. Air Pollution Control Equipment Selection , Design , Operation and Maintenance. 1982.
- [10] Ross ,HesKeth. Handbook for the Operation and Maintenance of Air Pollution Control Equipment. Technomic Publishing Co.
- [11] Warren L McCabe , Julian C Smith , Peter Harriott. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill Book Company. 1985.
- [12] V S Kater ,W M Vatavuk ,A H Wehe. Incineration Techniqres for the Control of Volatile Organic Compounds. Part I JAPCA 37 :P91-P99 ,1987 ,and Part II JAPCA 37 :P198-P201 ,1987.
- [13] 蔡俊鸿. 气状污染物控制设备之评估与选用. 台湾: 工业污染防治技术服务团. 1993.

## 附 录

## 英制单位与 SI 值之间的转换表

量的名称	英制单位	SI 单位	转换关系
长度	in	m	lin = 0.025 4 m
氏导	ft	m	1  ft = 0.304 8  m
<u> </u>	lb	kg	1 lb = 0.453 592 37 kg
温度	°F	К	$1^{\circ}\mathrm{F} = \frac{5}{9}\mathrm{K}$

重力加速度 g=9.801 6 m/s<sup>2</sup> = 32 174 ft/s<sup>2</sup>

能量

1 Btu = 778.2 ft  $\cdot$  lbf = 1 055 J

压力 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa 黏滞度: 1 Poise = 0.1 kg/(m·s)

 $1 \text{ mmH}_2 \text{ O} = 9.806 55 \text{ Pa}$ 1 mmHg = 133.322 Pa

1 atm = 101 325 Pa

psig:lb/in²(表压)

1 1bf = 4.418 N 1 lbf/in<sup>2</sup> = 6 895 Pa

1 Stoke =  $0.000 \ 1 \ \text{m}^2/\text{s}$ 

 $1 H_p = 746 W$