SO₂-NO₂-NH₃-H₂O四元反应体系中气溶胶的生成特性

萧嘉繁,刘鹤欣,谭厚章*,杜勇乐,王毅斌 (西安交通大学,热流科学与工程教育部重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要:通过烟雾箱实验,研究了 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反应体系在气-粒转化过程中新形成颗粒物数浓度与粒径分布的变化.研究发现, SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反应体系具有显著的成核能力,且其成核强度大,持续时间短.当 SO₂、NO₂浓度为 200mg/m³,NH₃浓度为 12×10⁻⁶ 时,反应体系的 气溶胶总个数浓度在 2min 时达到峰值 2.5×10⁶ cm⁻³.缺少任一种气体均会使气溶胶成核强度下降.SO₂、NO₂及 NH₃浓度分别为 0 的工况下气溶胶总个 数浓度峰值分别下降了 41.0%、83.6%及 98.5%在电厂污染气体排放浓度区间内,NO₂ 对气溶胶生成影响大于 SO₂.燃煤电厂控制 NO_x排放浓度对改善 烟囱出口气溶胶数浓度更有效.在实验基础上,对颗粒物成核特性进行拟合,反应体系在气-粒转化过程中产生的新颗粒物总个数浓度及中值粒径与气态 前体物浓度线性相关;采用布朗团聚模型对气溶胶成核后的团聚过程总个数浓度及粒径变化进行模拟计算,根据给定的燃煤电厂 SO₂、NO₂、NH₃ 排放 浓度,给出预测气溶胶颗粒成核速率、粒径分布及总个数浓度变化的方法.

关键词: 燃煤电厂; 灰霾; 气溶胶; 烟雾箱; 成核; 团聚

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)07-2721-09

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0321

Formation characteristics of aerosols in the SO₂-NO₂-NH₃-H₂O quaternary system. XIAO Jia-fan, LIU He-xin, TAN Hou-zhang^{*}, DU Yong-le, WANG Yi-bin (Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China). *China Environmental Science*, 2019,39(7): 2721~2729

Abstract: The variations in concentration and diameter distribution of newly formed particulate matter, during the gas-to-solid conversion of the SO₂-NO₂-NH₃-H₂O quaternary system, were experimentally investigated with the smog chamber in this article. This quaternary system had a significant capability of nucleation, and a large nucleation intensity in such a short duration. When both of SO₂ and NO₂ concentrations were 200mg/m³ and NH₃ concentration was 12×10^{-6} , the total concentration of aerosols in this system reached a peak of 2.5×10^{6} cm⁻³ over two minute. Moreover, the nucleation strength of the aerosol would be reduced lacking in any one among three gases. Like this typical condition that SO₂, NO₂ or NH₃ concentration was zero, the maximum concentration of aerosols decreased by 41.0%, 83.6% and 98.5%, respectively. Within the concentration and agglomeration of newly formed particles. Based on experimental results, the fitting curves for nucleation characteristics of particulate matters were made. A linear correlation was observed between the total number concentration of newly formed particles and median particle diameter, and gaseous pollutant concentrations. The Brown agglomeration model was adopted to simulate the changes in total number concentration and particle size distribution and total number concentration of aerosol particles, based on the typical emission concentration of aerosol particle size distribution and total number concentration of aerosol particles, based on the typical emission concentration so fSO₂, NO₂ and NH₃ from coal-fired power plants.

Key words: coal-fired power plant; haze; aerosol; smog chamber; nucleation; agglomeration

近年来,频繁爆发的灰霾天气逐渐引起了人们 的广泛关注.灰霾的本质是细粒子气溶胶污染.灰霾 的产生与气溶胶的生成及增长密切相关,可归因于 高强度的污染物排放,不利的气象条件以及大量二 次气溶胶的产生.二次无机气溶胶的形成,尤其是硫 酸盐、硝酸盐和铵盐(SNA)的爆发式增长是导致灰 霾形成的重要因素之一^[1].针对我国京津冀地区^[2-4]、 长三角地区^[5-7]及珠三角地区^[8-10]严重的灰霾现象, 大量研究都表明了灰霾期 SNA 是微细颗粒物(PM_{2.5}) 的主要组成成分,其浓度变化与 PM_{2.5} 质量浓度变化 显著相关. 高浓度气态前体物的气-粒转化是 SNA 的主要 生成途径^[11].气态 SO₂ 经过气相氧化或液相反应可 转化为硫酸盐颗粒,NO₂ 可转化为硝酸盐,NH₃ 经过 反应则转化为铵盐.因此,控制气态前体物 SO₂、 NO₂、NH₃ 的排放是减少 SNA 形成的根本途径.而 燃煤电厂废气中大量 SO₂、NO₂是 SNA 气态前体物 的重要来源^[12].统计结果表明^[13],2010 年长三角电厂 排放的 SO₂ 及 NO_x 分别达到 826.8,137.3Gg,分别

收稿日期: 2018-12-11

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0601504)

^{*} 责任作者, 教授, tanhz@mail.xjtu.edu.cn

占长三角地区人为源总排放量的 34%及 14%.同时, 为了实现NO_x超低排放(<50mg/Nm³)的要求,大量火 电机组均采用 SCR 脱硝技术,SCR 系统不可避免地 存在氨逃逸问题.NH3 对 SO2 向 SO42 的转化以及 NO2 向 NO3 的转化具有显著的促进作用^[14].在脱硫 塔之后的烟道中,由于废气尚未与环境空气混合、稀 释,燃煤废气中 SO2、NO2、NH3等污染气体浓度较 高.在高湿度环境下 SO2、NO2、NH3 及 H2O 极易在 烟道中发生物理化学反应,经过成核、团聚产生大量 SNA 气溶胶颗粒.SO2、NO2、NH2作为 SNA 的气态 前体物在燃煤电厂排放废气中大量存在,势必对当 地灰霾天气的出现产生一定的促进作用.研究 SO₂、 NO₂、NH₃在大气中的气-粒转化过程,探究不同浓度 气态污染物在一定条件下发生化学反应形成气溶 胶颗粒的过程中,气溶胶颗粒的成核、团聚特性可以 明确电厂排放污染物对细粒子生成和成霾的贡献.

本研究通过自主搭建室内烟雾箱,模拟燃煤电 厂排放的高浓度 SO₂、NO₂及 NH₃在大气中发生化 学反应的气-粒转化过程,探究了不同气氛下颗粒物 的成核强度变化及之后的粒径长大规律.在实验基 础上,将生成的新颗粒物粒径分布特征与气态前体 物浓度的变化关系进行拟合,并采用布朗团聚模型 对成核后气溶胶颗粒团聚过程的粒径、数浓度变化 进行计算,根据给定的燃煤电厂 SO₂、NO₂、NH₃排 放浓度,建立预测 SNA 气溶胶成核强度、粒径及数 浓度变化的方法,为明晰燃煤烟气排放的气相污染物向颗粒相转化行为提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

为了研究 SO₂、NO₂ 及 NH₃ 在大气中发生化学 反应的气-粒转化过程及不同气氛下气溶胶颗粒物 的成核强度变化和之后的粒径长大规律,实验中搭 建了如图 1 所示的烟雾箱实验系统.烟雾箱长宽均 为 60cm,高 100cm,采用壁厚 3mm 的有机玻璃制成. 烟雾箱内壁贴附有0.05mm厚的聚四氟乙烯薄膜,聚 四氟乙烯材料具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性、 高润滑不粘性和抗老化能力.烟雾箱上下端盖与侧 壁采用法兰连接,便于定期拆卸进行烟雾箱内部清 洁.烟雾箱上端盖设置进气孔 5 个,下端盖中心有聚 四氟乙烯取样管可将烟雾箱内气体抽取至 TSI 3938L72 型扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS)中进行 气溶胶粒径分布测量.烟雾箱连接CA7201型智能数 显温湿度控制器、KELLER 通用型数显压力表,用来 实时监测烟雾箱内温湿度及压力.烟雾箱外设置有 遮光罩以防止双向光泄漏,遮光罩内壁等距布置美 国 GE 生产的 F40T8BL 型黑光灯 8 支,UV-A 长波 紫外线辐射波长 365nm,作为实验中光化学反应的 稳定模拟光源.遮光罩内壁平整敷设铝箔,可反射紫 外光,提高光利用率.



Fig.1 Experimental system of smog chamber

实验用NO₂纯度99.99%,SO₂为5.07%体积分数的 SO₂标准气体(高纯 N₂为平衡气),NH₃ 纯度 99.9999%.实验采用静态配气法,为了便于进样,将钢 瓶内的气体先收集于 5L 的聚四氟乙烯气袋中.使用

1 和 10mL 气密性进样针配合进样,将 NO₂、SO₂及 NH₃ 定量注射入烟雾箱中.烟雾箱中的实验气体浓 度通过引入反应体系的实验气体体积以及烟雾箱 体积计算得出.

空气压缩机鼓出的空气经多级除尘除水后,部 分净化空气经旁路进入鼓泡式水汽发生器,将含水 汽的空气带入烟雾箱中,其余净化空气则直接通入 烟雾箱进行冲洗.采用浮子流量计控制压缩空气总 流量30L/min,使用 SMPS 检测烟雾箱内未通入 SO₂、 NO₂、NH₃时烟雾箱中的颗粒物总个数浓度 N_t及中 值粒径 D₅₀ 如图 2 所示.空白组中颗粒物数浓度稳定 在 300~500cm⁻³.实验中由气-粒转化而来的气溶胶 总个数浓度高达 10⁶cm⁻³,远高于压缩空气中残余的 颗粒物数浓度,因此可以将空气压缩机产生并过滤、 干燥后的空气视作净化空气.实验过程中,烟雾箱内 温度稳定在(25±1)℃,相对湿度稳定在(20±3)%,体系 压力始终保持为 1.0×10⁵Pa.



图 2 空白组中气溶胶 $N_t \gtrsim D_{50}$ 分布 Fig.2 N_t and D_{50} of the existed aerosols in each control group SO₂=0mg/m³, NO₂=0mg/m³, NH₃=0

1.2 实验方法与工况设置

实验前,打开黑光灯,使用净化空气以 30L/min 的流量冲洗烟雾箱 4h,连接 SMPS 在线测量烟雾箱 中的颗粒物,待颗粒物数浓度稳定至 500cm⁻³以下即 清洁完成,记录此时烟雾箱内颗粒物粒径分布为 *t*=0min 时的颗粒物粒径分布状态.封闭烟雾箱气体 出口,将净化空气流量降至 1L/min 以作为载气,采用 气密性进样针将一定体积的 SO₂、NO₂、NH₃ 同时 注入载气中,封闭烟雾箱,开启 SMPS 在线监测烟雾 箱内的气溶胶浓度及粒径变化情况.

TSI 3938L72 型扫描电迁移率粒径谱仪可以对 10~1000nm 范围内的颗粒物粒径分布进行测量;它 主要由 3082 型静电分级器(DMA)和 3772 型凝聚核 粒子计数器(CPC)组成. DMA 用来选择、测量颗粒 物的粒径, CPC 用来测定颗粒物的数浓度. SMPS 进样流量为 0.25L/min,设置粒径测量下限 19.1nm, 粒径测量上限 649.4nm,扫描时间及吹扫时间均为 60s.测量模式为连续测量 14 组,单工况用时 30min.

2011 年发布的《火电厂大气污染物排放标 准》^[15]规定:自2014年7月1日起,非重点地区燃煤 锅炉 SO₂及 NO_x(以 NO₂计)限值为100mg/m³.因此 实验设置 SO₂、NO₂浓度为 0~200mg/m³.电厂运行 经验表明^[16]采用 SCR 脱硝技术的机组氨逃逸浓度 一般不超过 3×10⁻⁶,因此实验设置 NH₃ 浓度为 0~12×10⁻⁶.实验共计13 个工况,如表1所示.

表 1 实验工况设计 Table 1 Design of experimental condition

工况	SO_2	NO_2	NH_3
	(mg/m^3)	(mg/m^3)	(×10 ⁻⁶)
1	200	200	12
2	150	200	12
3	100	200	12
4	50	200	12
5	0	200	12
6	200	150	12
7	200	100	12
8	200	50	12
9	200	0	12
10	200	200	9
11	200	200	6
12	200	200	3
13	200	200	0

SMPS 有 64 个扫描通道,其粒径扫描范围为 19.1~649.4nm,将粒径对数化后平均分为 98 段,每一 小段的颗粒物个数浓度为 N_i.对 N_i按式(1)进行求和 即得该工况下的单通道颗粒物总个数浓度 N_i.记每 一工况下颗粒物 N_i随时间变化的峰值为 N_{max}.

$$N_t = \frac{1}{64} \sum_{i=1}^{98} N_i \tag{1}$$

颗粒物的累计粒度数量分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为中值粒径 *D*₅₀,其对应的颗粒物个数浓度记为 *N*₅₀.由于每个工况均进行了重复实验,因此本文中 *N*_t、*D*₅₀及 *N*₅₀均为算术平均后的结果.

2 结果与讨论

2.1 颗粒物生成与团聚烟雾箱实验结果

2.1.1 SO₂ 浓度对颗粒物生成特性的影响 不同 SO₂浓度下,烟雾箱内颗粒物 N_t 及 D₅₀ 随时间变化的 结果如图 3 所示.SO₂、NO₂ 及 NH₃ 注入烟雾箱后迅

速发生反应,产生了大量气溶胶颗粒,持续时间较短. 在实验过程中,颗粒物总个数浓度首先由净空气中的 10²cm⁻³ 急剧上升至 10⁶cm⁻³,而后成核作用减弱, 团聚作用使得颗粒物总个数浓度在 5~10min 内迅速 衰减,最终在 30min 时下降至 5×10⁵cm⁻³,而 *D*₅₀ 增大 了近一倍.工况 1 为反应物浓度最高的工况,其 *N*max 高达 2.5×10⁶cm⁻³.随着不同工况 SO₂ 注入量的减少, 化学反应速率下降,烟雾箱内产生的气溶胶颗粒总 个数浓度有序降低,进而导致颗粒碰撞频率降低,团 聚作用减弱,因此气溶胶颗粒的*D*₅₀ 也降低.工况 5 为 无 SO₂ 工况,实验中仍存在大量新颗粒物生成,工况 5 的气溶胶 *N*max 与工况 1 相比减少了 41.0%.可见无 SO₂ 的条件下,NO₂、NH₃ 及 H₂O 反应体系亦可产生 大量气溶胶颗粒物,但是引入 SO₂ 可大大提高气溶 胶成核强度.



2.1.2 NO₂浓度对颗粒物生成特性的影响 如图 4 所示为不同 NO₂浓度下,气溶胶 N_t 及 D₅₀随时间的 变化曲线.可见 SO₂ 与 NO₂ 在反应体系中有一致的 促进成核作用,但是在 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反 应体系中,NO₂ 不仅参与硝酸盐的生成,而且对 SO₂

向 SO₄²⁻的氧化过程具有显著的促进作用^[17].同时由 于该反应生成 H⁺,反应体系中的 NH₃ 可通过酸碱中 和吸收 H⁺,加快正反应速率,促进 SO₂氧化反应的化 学平衡正向移动,产生更多硫酸盐与铵盐.

$$SO_{2}(g)+2NO_{2}(g)+2H_{2}O(aq) \longrightarrow$$

2H⁺(aq)+SO₄²⁻(aq)+2HONO(g) (2)





工况 9 为无 NO₂工况,在反应开始的 6min 内, 气溶胶颗粒总个数浓度曲线缓慢上升,此时成核作 用强于团聚作用,烟雾箱中有大量新颗粒物生成.新 颗粒物粒径小,因此在 2~4min 前表现为整体颗粒物 D₅₀下降;此后,成核作用不断减弱,6~10min 时气溶 胶数浓度曲线趋于平稳;10min 后气溶胶数浓度曲 线开始缓慢下降,团聚作用占主导地位,颗粒物 D₅₀ 缓慢上升.烟雾箱中无 NO₂ 时,颗粒物 N_t 变化缓慢, 此时 N_{max}与工况1相比减少了 83.6%,可见 SO₂、NH₃ 与 H₂O 反应体系的成核速率较慢.杨卫卫^[18]对矿质 氧化物表面硫酸盐、硝酸盐和铵盐的生成机制研究 发现 NH₃ 对 SO₂ 异相转化有催化作用, Benner 等^[19] 也发现 NH₃ 可极大的加速 SO₂ 向 SO₄²的转化,产生 以(NH₄)₂SO₄ 为主的硫酸盐.所以工况 10 虽然没有 NO₂ 参与反应,但仍可观察到气溶胶颗粒生成可能存在 NH₃ 对 SO₂ 的催化作用,产生的颗粒物可能为硫酸铵、硫酸氢铵及部分亚硫酸盐.

2.1.3 NH₃浓度对颗粒物生成特性的影响 图 5 为 不同 NH₃浓度下的气溶胶颗粒 N_t、D₅₀随时间变化 的曲线.不同 NH3 浓度时,气溶胶总个数浓度及粒径 分布总体趋势变化不大,说明在该反应体系下,NH, 浓度变化对气溶胶生成的影响较小.但是当 NH,浓 度降为0时,产生新颗粒物极少,在6分钟时N_t达到 峰值,N_{max} 仅有 3.8×10⁴ cm⁻³,与工况 1 相比减少了 98.5%.由于此时烟雾箱内气溶胶颗粒较少,碰撞概 率低,团聚作用弱,因此新颗粒物粒径增长较慢.再加 上新颗粒物粒径小,所以该工况下颗粒物 D₅₀ 仅为 41.6nm,远小于其他工况的颗粒物 D50.在 SO2-NO2-NH₃-H₂O 四元反应体系中,NH₃除了对 SO₂的氧化 具有催化作用,NH4⁺作为主要阳离子对化学反应的 进行及气溶胶的产生具有无可取代的作用.在 NH, 浓度较高时,反应体系生成物可能以 NH4NO3 及 (NH4)2SO4 为主;在 NH3 浓度较低时,反应产物可能 为 NH₄NO₃、NH₄HSO₄;在无 NH₃时,反应体系最终 可能以HNO₃及H₂SO₄气溶胶为主.



2.2 气溶胶生成与团聚计算结果

不同气氛下的烟雾箱实验结果显示了 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反应体系具有明显的成核、团 聚现象,其气溶胶成核及团聚作用强度与气态前体 物浓度呈正相关.为了归纳总结 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反应体系的气-粒转化特性,本文进一步对气溶 胶生成及团聚过程进行拟合计算与模型验证.

2.2.1 气溶胶生成特性拟合计算 新颗粒物的生成与成长过程包括颗粒物的成核过程和之后的粒径成长过程^[20].通常意义上,粒径小于 1µm 的颗粒物可以分为凝结核模态(小于 30nm)、Aitken 模态(30~100nm)及积聚模态(100~1000nm)^[21].不同模态的颗粒物来源不同,凝结核模态粒子是由气态前体物成核形成的;Aitken 模态颗粒则是由半挥发性的气体在固体颗粒物表面凝聚而成;积聚模态粒子可通过更小模态粒子碰并形成^[22].

实验中,由于仪器难以测量粒径小于15nm的凝 结核模态颗粒物,因此本文中应用不同气氛下经过 相同反应深度后,反应体系产生的颗粒物总个数浓 度净增长量来定义新颗粒物的成核强度.以工况 1 为例,使用 SMPS 检测烟雾箱内颗粒物 N,最大时的 粒径分布情况,对颗粒物粒径进行对数运算后对颗 粒物数浓度作正态拟合曲线如图 6 所示.拟合方程 为式(3).

$$q(D_{\rm p}) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\lg\left(\frac{D_{\rm p}}{\mu}\right)\right)^2 / (2\sigma^2)}$$
(3)

式中:A=2.10×10⁶ 表示拟合曲线下的面积,其物理意 义为气溶胶颗粒的总个数浓度N_i; μ=116.3 为拟合曲 线的均值,其物理意义为气溶胶颗粒的中值粒径D₅₀; σ=0.3810 表示拟合曲线的标准差.

方程的调整确定系数(Adj.R²)为 0.9912,拟合优 度较好,新颗粒物粒径满足正态分布.因此,对于未知 气溶胶初始粒径分布的反应体系,可以通过拟合方 程模拟实际粒径分布曲线.对于给定浓度的 SO₂、 NO₂、NH₃气氛,只需确定气态前体物的浓度与气溶 胶颗粒的 N_t、D₅₀ 及 N₅₀ 的关系即可通过下式求解出 新颗粒物的粒径分布模拟曲线.

$$\begin{cases}
A = N_{t} \\
\mu = D_{50} \\
q(D_{50}) = N_{50}
\end{cases}$$
(4)



Fig.6 Size distribution of initial aerosol under condition 1

对化学反应所引起的成核问题,此时一般认为 核体的产生速率与前体物的数目浓度成线性关 系^[23].Wang 等^[17]对雾霾过程中硫酸盐持续性生成 研究发现高相对湿度、NH3及 NO2氛围是 SO2液相 氧化产生大量硫酸盐的关键影响因素.当反应体系 中缺少任一种气体时,由于复杂的复合效应会使得 体系产生的气溶胶颗粒物大幅度减少.考虑到实际 情况下,电厂排放的气体污染物也不存在工况5、9、 13 所示的无 SO₂、无 NO₂、无 NH₃ 的情况.因此,在 对实验数据进行拟合及模拟计算时,本文仅选择工 况 1,2,3,4,6,7,8,10,11,12 分组进行拟合.对 SO2、NO2 和 NH₃浓度与颗粒物 N_t、 D₅₀ 及 N₅₀ 的关系分别拟 合作图,如图 7 所示.拟合方程的参数如表 2 所示.拟 合方程的Adj.R²均接近1,表明实验数据的线性度较 好.拟合曲线的斜率反映了该气态前体物浓度变化 对新颗粒物生成过程强度的影响程度.在实验所研 究的电厂污染物排放浓度范围内,NO2 在 SO2-NO2-NH3-H2O 四元反应体系中对气溶胶颗粒成核 强度影响大于 SO2.实际应用中,燃煤电厂控制 NOr 排放浓度对改善烟囱出口气溶胶数浓度更有效.

2.2.2 气溶胶团聚模型与计算 对于恒温静置烟 雾箱,其内部产生的气溶胶颗粒因布朗运动而产生 团聚.团聚过程表现为气溶胶颗粒粒径增大,而总个 数浓度减小.对于粒径为 *d*_k,体积为 *v*_k的气溶胶颗粒 *k*,其数浓度 *n*_k随时间变化可表示为式(5)所示的气溶 胶团聚动力学方程^[24].

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \int_0^k \beta(i,j) n_i n_j \mathrm{d}v_i - n_k \int_0^\infty \beta(i,k) n_i \mathrm{d}v_i \qquad (5)$$

式中:n_i、n_j分别代表粒径为 d_i、d_j,体积为 v_i、v_j的颗 粒 i、j 个数浓度,满足 v_i+v_j=v_k,即表示颗粒 k 由颗粒 i和颗粒j团聚生成,满足体积守恒条件.β(i,j)表示颗 粒 i 和颗粒 j 的团聚核函数,定义为单位时间内单位 数目浓度颗粒 i 与颗粒 j 发生团聚的次数.方程右边 第一项表示其他小颗粒团聚生成颗粒 k 引起的颗粒 k 数目浓度增加,第二项表示颗粒 k 与其他颗粒团聚 为大颗粒引起的颗粒 k 数目浓度减少.



Table 2Parameters for fitting equation				
气体	拟合方程	Adj.R ²	适用范围	
	$N_t = 0.0062C_{SO_2} + 1.223$	0.9848		
SO_2	$D_{50} = 0.1286C_{SO_2} + 84.75$	0.9938	$50 \sim 200 (mg/m^3)$	
	$N_{50} = 0.0121C_{SO_2} + 2.145$	0.9613		
	$N_{\rm f} = 0.0080 C_{\rm NO_2} + 0.912$	0.9965		
NO_2	$D_{50} = 0.3056C_{\rm NO_2} + 48.80$	0.9950	50~200 (mg/m ³)	
	$N_{50} = 0.0190C_{NO_2} + 0.760$	0.9584		
	$N_{\rm f} = 0.0846 C_{\rm CH_2} + 1.466$	0.9915		
NH	$D_{co} = 0.6800C_{out} + 102.55$	0 9970	$3 \sim 12 (\times 10^{-6})$	

表 2 拟合方程参数

将上述微分方程离散化,得 Smoluchowski 方 程^[25]:

 $N_{50} = 0.1498C_{\rm CH} + 2.795$

$$\frac{\mathrm{d}n_{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \sum_{\nu_{i} + \nu_{j} = \nu_{k}} \beta(i, j) n_{i} n_{j} - n_{k} \sum_{i=1}^{m} \beta(i, k) n_{i} \qquad (6)$$

实验中气溶胶颗粒粒径为几十~几百 nm,颗粒 位于过渡区,布朗团聚的团聚核函数可按下式(7)~ 式(12)计算^[26]:

$$\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{tr}} = \boldsymbol{\beta}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{co/sf}} f\left(\mathrm{Kn}\right) \tag{7}$$

0.9644

$$f(Kn) = \frac{1 + Kn_d}{1 + 2Kn_d + 2Kn_d^2}$$
 (8)

$$Kn_{d} = \frac{1}{2} \frac{\beta_{B}^{co/sf}}{\beta_{B}^{fm}}$$
(9)

$$\beta_{\rm B}^{\rm fm}(u,v) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6k_{\rm B}T}{\rho_{\rm p}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}\right)^{2} \sqrt{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}} \quad (10)$$

$$\beta_{\rm B}^{\rm co/sf}\left(u,v\right) = \frac{2k_{\rm B}T}{3\mu} \left(u^{\frac{1}{3}} + v^{\frac{1}{3}}\right) \left[\frac{C_{\rm c}\left(u\right)}{u^{\frac{1}{3}}} + \frac{C_{\rm c}\left(v\right)}{v^{\frac{1}{3}}}\right]$$
(11)

$$C_{c} = 1 + \frac{\lambda}{d_{p}} \left(2.493 + 0.84e^{-0.435\frac{d_{p}}{\lambda}} \right)$$
 (12)

式中: $\beta_{\rm B}^{\rm tr}$ 为过渡区颗粒碰撞核函数; $\beta_{\rm B}^{\rm cov/st}$ 为连续区 和近连续区颗粒碰撞核函数; $\beta_{\rm B}^{\rm fm}$ 为自由分子区颗 粒碰撞核函数; Kn 为 Knudsen 数;u、v分别为两颗 粒体积; $k_{\rm B}$ 为 Boltzmann 常数;T为气流绝对温度; $\rho_{\rm p}$ 为颗粒密度; μ 为气体动力黏度; λ 为空气的平均自 由程; $d_{\rm p}$ 为颗粒粒径.

本文采用 Matlab 编程,以每一工况 2min 时的气 溶胶颗粒粒径分布为团聚起始状态,基于上述过渡区 颗粒碰撞核函数及 Smoluchowski 方程模拟此后的气 溶胶粒径分布,获得不同工况下的气溶胶粒径分布随 时间变化曲线.以工况1为例,由于每一个工况均进行 了3次重复试验,在进行模拟计算时,选择统计数据较 好的一次试验结果作为模拟计算的起始粒径分布曲线.其气溶胶粒径分布随时间变化曲线如图 8 所示, 气溶胶颗粒 N_t 及 D₅₀变化曲线如图 9 所示.可见模拟 曲线较好地预测了气溶胶粒径分布随时间变化的规 律,采用该模型能较好地反应 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四 元反应体系成核后的团聚过程.







通过上述方程拟合及模拟计算,对于燃煤电厂 某时刻的 SO₂、NO₂、NH₃ 排放浓度,通过如表 2 所 示的拟合方程可直接计算出该工况下可能产生的 气溶胶颗粒的 N_t、D₅₀ 及 N₅₀,将获得的参数代入式(3) 所示拟合方程可获得该工况下的颗粒物粒径分布 模拟曲线.最后,以颗粒物粒径分布模拟曲线为团聚 初始状态,通过布朗团聚模型即可预测此后的气溶 胶颗粒 N_t 及 D₅₀ 变化情况.

3 结论

3.1 SO₂-NO₂-NH₃-H₂O 四元反应体系具有显著 的成核能力,且其成核强度大,持续时间短.当 SO₂、 NO₂浓度为 200mg/m³,NH₃浓度为 12×10⁻⁶时,反应体 系的气溶胶总个数浓度在 2min 时即达到峰值 2.5× 10⁶cm⁻³.

3.2 缺少任一种气体均会使气溶胶成核强度下降.SO₂、NO₂及NH₃浓度分别为0的工况下气溶胶总个数浓度峰值分别下降了41.0%、83.6%及98.5%. 在电厂污染气体排放浓度区间内,NO₂对气溶胶生成影响大于SO₂.燃煤电厂控制NO_x排放浓度对改善烟囱出口气溶胶数浓度更有效.

3.3 气-粒转化产生的铵盐气溶胶总个数浓度、中 值粒径与气态前体物浓度在电厂污染物排放浓度 范围内线性相关.反应体系产生的颗粒物数浓度-粒 径满足正态分布.采用布朗团聚模型可较好地模拟 气溶胶的团聚过程,预测其后的气溶胶颗粒数浓度 及粒径分布变化.

参考文献:

- Yan J, Chen L, Lin Q, et al. Chemical characteristics of submicron aerosol particles during a long–lasting haze episode in Xiamen, China [J]. Atmospheric Environment, 2015,113:118–126.
- [2] Wang Q, Zhuang G, Huang K, et al. Probing the severe haze pollution in three typical regions of China: Characteristics, sources and regional impacts [J]. Atmospheric Environment, 2015,120:76–88.
- [3] 谢丹丹,祁建华,张瑞峰.青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 [J]. 环境科学, 2017,38(7):2667-2678.
 Xie D D, Qi J H, Zhang R F. Formation and size distribution of the secondary aerosol inorganic ions in different intensity of haze in qingdao [J]. Environmental Science, 2017,38(7):2667-2678.
- [4] 陈 静,杨 鹏,韩军彩,等.基于高分辨率 MARGA 数据分析石家庄 PM_{2.5}成分谱特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(9):2594-2604.
 Chen J, Yang P, Han J C, et al. Analysis of PM_{2.5} spectrum characteristics in Shijiazhuang based on high resolution MARGA data
 [J]. China Environmental Science, 2015,35(9):2594-2604.

- [5] 郭振东,朱 彬,王红磊,等.长江三角洲霾天气 PM_{2.5} 中水溶性离子 特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2019,39(3):928-938.
 Guo Z D, Zhu B, Wang H L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5}in the haze weather over in Yangtze River Delta [J]. China Environmental Science, 2019,39(3):928-938.
- [6] 王曼婷,朱 彬,王红磊,等.长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶 性离子的区域分布特征 [J]. 环境科学, 2015,36(7):2337-2345.
 Wang M T, Zhu B, Wang H L, et al. Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River Delta Region in a winter haze period [J]. Environmental Science, 2015,36(7):2337-2345.
- [7] 谭成好,赵天良,崔春光,等.近 50 年华中地区霾污染的特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(8):2272-2280.
 Tan C H, Zhao T L, Cui C G, et al. Characterization of haze pollution over Central China during the past 50years [J]. China Environmental Science, 2015,35(8):2272-2280.
- [8] 郭送军,谭吉华,段菁春,等.广州市灰霾期大气 PM₁₀ 中水溶性离子特征 [J]. 环境科学与技术, 2012,35(11):83-86.
 Guo S J, Tan J H, Duan J C, et al. Characteristics of water soluble ions in atmospheric PM₁₀ during haze periods in Guangzhou [J]. Environmental Science & Technology, 2012,35(11):83-86.
- [9] 王开燕,王蓓蕾,王春林,等,广州 2017 年 1 月一次严重灰霾过程的影响因素分析 [J]. 环境科技, 2018,31(2):79-84.
 Wang K Y, Wang B L, Wang C L, et al. Analysis of influencing factors during a serious haze process in Guangzhou in January 2017 [J]. Environmental Science and Technology, 2018,31(2):79-84.
- [10] 麦健华,邓 涛,黄烨琪,等.中山市一次灰霾天气过程污染物来源数 值模拟分析 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3258-3267.
 Mai J H, Deng T, Huang Y Q, et al. Source analysis of a haze event in Zhongshan by numerical simulation [J]. China Environmental Science, 2017,37(9):3258-3267.
- [11] Xue J, Yuan Z, Griffith S M, et al. Sulfate Formation Enhanced by a Cocktail of High NO₃, SO₂, Particulate Matter, and Droplet pH during Haze-Fog Events in Megacities in China: An Observation-Based Modeling Investigation [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(14):7325-7334.
- [12] 武卫玲,陈良富,陶金花,等.利用遥感数据评价燃煤电厂空气质量
 [J]. 遥感学报, 2013,17(5):1235-1245.

Wu W L, Chen L F, Tao J H, et al. Assessment of air in coal-fired power plants using satellite observations [J]. Journal of Remote Sensing, 2013,17(5):1235-1245.

- [13] 沙 桐,马晓燕,王健颖,等.长江三角洲冬季电厂排放对大气污染的 影响 [J]. 中国环境科学, 2018,38(9):90-99.
 Sha T, Ma X Y, Wang J Y, et al. The impact of power plant emission on air pollution during winter over Yangtze River Delta [J]. China Environmental Science, 2018,38(9):90-99.
- [14] 韩力慧,向 欣,张海亮,等.北京市开发区 PM₁ 污染特征及影响霾形成的因素 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):48-58.
 Han L H, Xiang X, Zhang H L, et al. Pollution characteristics of PM₁and factors affecting the formation of haze pollution at a developed zone in Beijing [J]. China Environmental Science, 2018, 38(8):48-58.
- [15] GB 13223-2011 火电厂大气污染物排放标准 [S].

GB 13223-2011 Emission standard of air pollutants for thermal power plants [S].

[16] 马双忱,金 鑫,孙云雪,等. SCR 烟气脱硝过程硫酸氢铵的生成机理 与控制 [J]. 热力发电, 2010,39(8):12-17.
Ma S C, Jin X, Sun Y X, et al. The formation mechanism of ammonium bisulfate in SCR flue gas denitrification process and

control thereof [J]. Thermal power generation, 2010,39(8):12-17.

- [17] Wang G, Zhang R, Gomez M E, et al. Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016,48(113):13630– 13635.
- [18] Yang W W, He H, Ma Q X, et al. Synergistic formation of sulfate and ammonium resulting from reaction between SO₂ and NH₃ on typical mineral dust [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016,18:956–964.
- [19] Benner W H, Ogorevc B, Novakov T. Oxidation of SO₂ in thin water films containing NH₃ [J]. Atmospheric Environment. Part A. general Topics, 1992,26(9):1713–1723.
- [20] Kulmala M, Maso M D, Mäkelä J M, et al. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles [J]. Tellus Series B-chemical & Physical Meteorology, 2001,53(4):479–490.
- [21] Gieré R, Querol X. Solid particulate matter in the atmosphere [J].

Elements, 2010,6(4):215-222.

- [22] Vu T V, Delgado–Saborit J M, Harrison R M. Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies [J]. Atmospheric Environment, 2015, 122:114–132.
- [23] Landgrebe J D, Pratsinis S E. Gas-phase manufacture of particulates: interplay of chemical reaction and aerosol coagulation in the freemolecular regime [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989,28(10):1474-1481.
- [24] Friedlander S K, Marlow W H. Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior [J]. Physics Today, 1977,30(9):58–59.
- [25] Sarabia R F D, Elvira-Segura L, I González-Gómez, et al. Investigation of the influence of humidity on the ultrasonic agglomeration of submicron particles in diesel exhausts [J]. Ultrasonics, 2004,41(4):277–281.
- [26] Park S H, Lee K W, Otto E, et al. The log-normal size distribution theory of Brownian agglomeration for the entire particle size range [J]. Journal of Aerosol Science, 1999,30(28):S23–S24.

作者简介: 萧嘉繁(1994-),男,福建晋江人,西安交通大学硕士研究生, 主要从事燃煤电厂大气污染物控制研究.发表论文1篇.