

第六章 化学物理沉降

6.1 化学物理沉降过程

汇机制 化学反应去除(二氧化硫氧化形成硫酸盐)、向平流层输送(上述两种没有本质清除)、干沉降、湿沉降

6.1.1 干沉降

定义 又称重力沉降。与植物、建筑物或地面土壤相碰撞而被捕获（被表面吸附或吸收）的过程。

制约因子 大气特性(风速、温度、压强、稳定度等)、表面特性(地表粗糙度冰或植被)和污染物本身特性(对于气
体而言：挥发性或溶解性较高，则清楚效率高；对于气溶胶而言：成分、形状、大小等)

干沉降通量 $F_d = v_d \times \rho(x, y, z, t)$ v_d 干沉降速率，单位cm/s ρ 地表上面z处的物种浓度，单位g/cm³
单位: $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 表示单位面积上的沉降情况

注意 干沉降速率计算: $v_d = \frac{1}{R} = \frac{1}{R_a + R_s + R_t}$

- ① 干沉降的空气动力学阻力 R_a ，大气向邻近地表的大气层输运污染物，大气湍流和重力沉降作用。
- ② 干沉降的表面阻力 R_s ，涉及污染物扩散通过邻近地表的 Laminar 薄层大气。
- ③ 干沉降的转换阻力，污染物在接收表面的溶解性或吸附性决定了有多少污染物被清除。

案例

TABLE 19.1 Typical Dry Deposition Velocities over Various Surfaces

Species	$v_d (cm s^{-1})$		
	Continent	Ocean	Ice/snow
CO	0.03	0	0
N ₂ O	0	0	0
NO	0.016	0.003	0.002
NO ₂	0.1	0.02	0.01
HNO ₃	4	1	0.5
O ₃	0.4	0.07	0.07
H ₂ O ₂	0.5	1	0.32

Source: Hauglustaine et al. (1994).

气体的干沉降

颗粒物的干沉降

冲刷情况

6.1.2 湿沉降

定义 大气中的物质通过降水而落到地面的过程，其清楚效率很高。注意：降水不局限于降雨，包括降雪等

雨除 rainout 作为云凝结核 CCN 参与成云过程，云内过程 CCN、与云滴的碰撞、受力运动进入云滴等

冲刷 washout 云层下部降雨过程中去除，也叫做云下过程 雨滴对气溶胶粒子的捕获取决于捕获系数的大小，主要有布朗运动、惯性碰撞、拦截三种作用。在 0.5~1μm 之间存在一个清除盲区。

注意 云滴和污染物的尺度分布跨度巨大，计算十分困难。

6.2 酸雨的研究概况

6.2.1 酸沉降

酸沉降 其包括干沉降与湿沉降两种方式，湿沉降：大气中的酸通过降水(如雨、雾、雪等)迁移到地表；
干沉降：在含酸气团气流作用下直接迁移到地表。

酸雨 pH<5.6 的大气降水，包括酸性雪、冰雹、露水、霜等多种形式。主要影响物质为硫酸、硝酸等，由于工业排放等二次转化而成。 大气中含有二氧化碳，天然 pH 值小于 7。

酸沉降化学 研究干、湿沉降过程中与酸有关的各种化学问题，降水的化学组成、酸物质的来源、形成机制、存在形式、化学转化以及降水组成的变化和趋势等。

pH 值	水溶液的 pH 值: $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	电离平衡常数: $k = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$
	纯水: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M (mol/L)}$	水的离子积常数: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$
	1909 年, 索伦森提出 pH 概念: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$	
	中性溶液: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$	
	酸性溶液: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7$	碱性溶液: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7$
亨利定律	物种 A 被水吸收, 气体溶于水: $\text{A}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{aq})$	气液两相平衡关系可表示: $[\text{A}(\text{aq})] = H_A P_A$ [A(aq)] 为 A 与 P_A 平衡时的水相浓度 (mol/L) P_A 为 A 在气相中在液面上的分压 (pa) H_A 为亨利定律系数 (mol/ (L.Pa)) 温度越高, 溶解度减小; pH 值越高, 亨利系数越高
无污染降水	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, H_{CO_2} $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, k_1 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, k_2	$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$ $[\text{HCO}_3^-] = k_1 [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] / [\text{H}^+]$ $[\text{CO}_3^{2-}] = k_2 [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]$ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{k_w}{[\text{H}^+]} + \frac{k_1 H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + \frac{2k_1 k_2 H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$ 代入 CO_2 350ppm, 得到 $\text{pH} = 5.6$

6.2.2 研究概况

6.2.2.1 研究时间线

1850 年	英国罗萨姆丹建立第一个降水监测网。
1872 年	英国化学家 Smith 编著的《空气和降雨：大气气象学的开端》一书中最早提出酸雨这一术语。
1947 年	瑞典土壤学家 H.Egner 创建了斯堪的纳维亚降水监测网，首次国际协作。
1972 年	斯德哥尔摩召开联合国人类环境会议，瑞典政府提交了《穿越国界的大气污染：大气和降水中的硫对环境的影响》报告。酸雨作为一种国际性环境问题正式提上日程。
1977 年	欧共体启动了“欧洲大气污染物长距离输送的监测和评价合作项目”（EMEP），开启长期监测。
1978 年	美国建立“国家大气沉降计划”（NADP），主要针对湿沉降。
1982 年	在瑞典斯德哥尔摩召开了“国际环境酸化会议”，标志着酸雨污染已成为当今世界重要的环境问题之一。
1986 年	美国成立国家干沉降网 NDDN（National Dry Deposition Network），1991 年，改名为美国清洁大气状况动态网 CASTNET（Clean Air Status and Trends Network）
1998 年	东亚酸沉降网（EANET）建立，对降水，大气颗粒和部分气体沉降进行研究。
2002 年	日本电力工业中央研究院（CRIEPI）干湿沉降测定项目对日本 10 个站点的干湿沉降进行测量。
1981 年	北京召开“全国第一次降水污染和酸雨问题讨论会”，1982 年在全国范围内布设了 189 个监测站，523 个降水采样点，对降水酸度进行了全面系统的分析。
1992 年	国家酸沉降监测网（NADMN）开始运作，有 271 个站点，多数位于城郊和农村。
目前情况	共有 300 多个监测站点，5 个本底站。

6.2.2.2 世界三大酸雨区

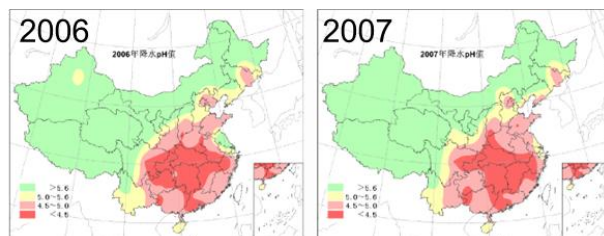
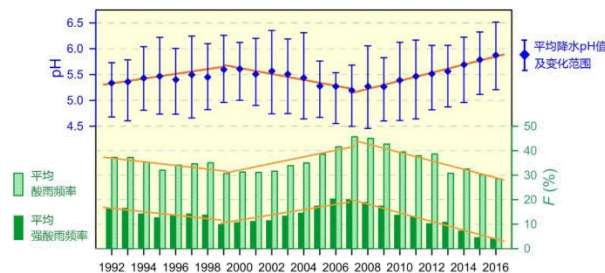
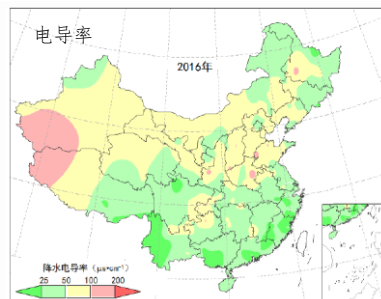
欧洲酸雨区 主要分布在**北欧和西欧**，**形成和发展历史最长**。雨水的年平均 pH 值最低在 4.0 到 4.1。

北美酸雨区 包括**美国和加拿大**。以美国的东北部最为严重。

东亚酸雨区 主要在中国。

- 我国酸雨**
- ① 年际变化：**先缓解(90~00)，再严重(00~08)，后缓解
 - ② 空间分布：**南方大于北方
 - ③ 电导率分布：**降水中的离子浓度
 - ④ 类型变化：**

硫酸型→
硫酸-硝酸型



6.3 降水和液滴化学特征

6.3.1 降水的组成

6.3.3.1 化学组成

化学组成

- ① 大气固定气体成分，如 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2 及惰性气体；
- ② 无机物
土壤矿物离子 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和硅酸盐等；
海洋盐类离子 Na^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 及 K^+ 、 Ca^{2+} 、 I^- 和 PO_4^{3-} ；
气体转化物 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 H^+ ；
人为排放源 As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Mo、Ni、V、Zn、Ag、Sn 和 Hg
- ③ 有机物：有机酸（以甲酸和乙酸为主，C1~C30 酸）、醛类（甲醛、乙醛等），烯烃、芳烃和烷烃；
- ④ 光化学反应产物，如 H_2 、 O_2 、 O_3 和 PAN 等；
- ⑤ 不溶物，主要来自土壤粒子和燃料燃烧排放尘粒中的不溶部分，含量可达 1~3mg/L。

6.3.3.2 离子组成

方程式

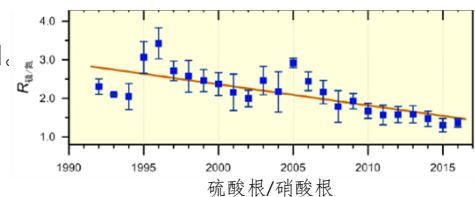
$$[H^+] + [NH_4^+] + 2[Ca^{2+}] + [M^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [A^-] \quad \text{阳离子与阴离子当量应当相同。}$$

离子组成

我国降水， Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是主要碱性粒子； SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是主要酸性粒子
我国北方碱性离子浓度远高于南方，导致大气中酸性离子被中和，导致南方酸雨更严重。
 SO_4^{2-} ：燃煤排放的颗粒物和大气 SO_2 转化，岩石风化、土壤中有机物、动植物等的分解。
 NO_3^- ：人为污染源排放的 NO_x 和尘粒，空气放电产生。
 NH_4^+ ：生物腐败及土壤和海洋挥发，碱性土壤地区降水中相对增加。
 Ca^{2+} ：土壤和建筑尘，提供了相当大的酸中和能力。

酸雨类型

我国酸雨正在由较为典型的“硫酸型”向“硫酸-硝酸型”转变。



6.3.3.3 降水中的有机酸

总述 有机弱酸（甲酸和乙酸）对降水酸度也有贡献，不同地区，所占比例不同。尤其在干净的森林区域。

来源 来源包括人为排放、生物排放和有机的化学转化；在大气中的反应活性小。

潜在酸雨区 如果这类地方再叠加人为污染，则会形成严重的酸雨。

6.3.3.4 降水是否受人类污染的判别

全球背景值 3.8~6.3 随地点不同而改变。

注意 降水 pH=5.6 并不是判别降水是否受到人为污染的合理界限：

1. 高清洁大气中，除 CO_2 外，还存在各种酸、碱气体。
2. 对降水 pH 有决定影响的强酸，尤其是硫酸和硝酸，并不都来自人为源。
3. 降水 pH 值大于 5.6 的地区并不意味着没有人为污染。
4. H^+ 浓度不是守恒量，不能表示降水受污染程度，同一酸度下，降水离子浓度可以相差很大。

判别条件

- ① 非海洋 SO_4^{2-} 可以作为降水组成变化较好的指示剂。判断是否受人为影响。
- ② 在背景点数据中， SO_4^{2-} 的雨量加权平均随地区变化不大，海洋与陆地南北半球无显著差别。
- ③ SO_4^{2-} 对环境有明显影响，尤其是水生生态系统，材料腐蚀等；相对 NO_3^- 很快被水生和陆生生态系统中生物质所吸收，不会促使水生生态系统长期酸化。
- ④ 我国降水是硫酸型降水， SO_4^{2-} 作为指示剂更有实际意义。

6.3.3.5 降水中的离子成分相关性

判别情况

- ① 根据降水中阴阳离子之间是否平衡可以判断出测定的降水组成是否可靠。
降水为电中性，阳离子当量浓度之和等于阴离子当量浓度之和。可以分别计算降水中阴阳离子的当量浓度和，检查是否有主要离子被遗漏。阴阳离子不平衡，在北方一般是漏测了 HCO_3^- ，南方可能是漏测 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 等。
- ② 根据阴阳离子之间的相关性可以判断雨水中离子的存在形式。

我国降水降水中 H^+ 浓度由阴阳离子共同决定; $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)$ 和 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 高度相关, **硫酸根和硝酸根主要以铵盐或钙盐形式存在。**

年份	SO_4^{2-}	NO_3^-	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	pH
1954	30	20	41	6.05
1977	35	30	5	4.1

③ 从阴阳离子**浓度的变化综合判断雨水酸化的原因。**

如右图, 降水酸化可归因于酸性物质增加, 或碱性物质减少。

为了确定降水的质量以及判断是否为酸性物质污染, 必须具体分析降水的总组成、阴阳离子的平衡和离子之间的关系, 以及当地土壤和天然源排放对降水 pH 值的影响。

6.3.2 雾、露、霜的化学组成

雾露霜

雾、露、霜都是水蒸气在近地层大气中凝结核和凝华的结果。

性质

① 雾滴 ($10 \sim 50 \mu\text{m}$) 远小于雨滴, 雾中的酸是雨水中酸的 10~50 倍。

② 近地面与**高浓度环境污染物接触。**

化学组成

① 粒径小雾滴很快饱和, 液相反应时间长, 速率快, **二次离子生成浓度较高。**

② 雾滴小, 表面积大, **提高了气体和离子的扩散速率。**

③ 降水通常伴随新鲜空气团对流, 使经历环境逐渐清洁; 雾滴环境始终如一。

总述

降水云的离子浓度比非降水云低, 而云的离子浓度要比雾水浓度低。

6.4 降水的酸化过程

总体过程

酸雨以及导致降水酸化的主要成分 SO_4^{2-} 的液相产生和清除过程:

① **气态 SO_2 经气相反应生成 H_2SO_4 或硫酸盐**

② 含硫酸根的气溶胶粒子以**凝结核**的形式**进入云和降水**

③ 云滴吸收了 SO_2 , 经**液相氧化**形成 SO_4^{2-}

④ 云滴成为雨滴**降落时清除 SO_4^{2-}**

⑤ 雨滴下降时吸收 SO_2 再通过**液相反应**转化成 SO_4^{2-}

在雨除和冲刷过程中, 同时进行着 SO_2 的液相氧化。

云内清除(雨除)

云下清除(冲刷)

具体步骤

① **气体迁移到液滴表面**

② 气体**越过气液界面**进入液滴内表面

③ 溶解物种在液滴内表面**建立解离平衡**

④ 各物种在**液滴内迁移**

⑤ 在**液滴内反应。**

影响因素

气体与液相的交互速率、气体在水中的溶解度、**液相氧化速率**、雨滴在大气中的停留时间、云的类型和云滴谱等因素有关。

