

株洲市工业区大气中 SO_2 转化速率的研究*

孙庆瑞 陈旦华 王美蓉

姜福成

(北京大学技术物理系, 北京 100871) (株洲市环境监测站, 株洲市 412000)

摘要 在湖南省株洲市工业区的下风向布点, 同时测定大气中 SO_2 的浓度、TSP 和 $< 0.25\mu\text{m}$ 细粒子中 SO_4^{2-} 的浓度. 结果表明, 大气中 SO_2 浓度随着离污染源距离的增加迅速下降, 和 SO_2 相比, 颗粒物中 SO_4^{2-} 浓度随距离的增加而降低的程度要慢得多. 同步测定的 SO_2 浓度和细粒子 SO_4^{2-} 浓度有显著的相关关系. 根据风向、风速和新产生的细粒子中的 SO_4^{2-} 浓度及大气中 SO_2 的浓度计算了株洲教育学院处 SO_2 的转化速率, 春季湿度大, SO_2 转化速率也大, 为 $4.8\%/h$, 秋季湿度小, SO_2 的转化速率变低, 为 $1.5\%/h$. 春季中路铺 SO_2 转化速率为 $3.1\%/h$.

关键词 SO_2 , TSP, 细粒子硫酸盐, 转化速率, 株洲市, 工业区.

Study on Oxidation Rate of SO_2 in Zhuzhou Industrial Region, Hunan Province

Sun Qingrui Chen Danhua Wang Meirong

Luo Fucheng

(Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871) (Zhuzhou Environmental Monitoring Station, Zhuzhou 412000)

Abstract The sampling sites located downwind of Zhuzhou industrial region are Zhuzhou Education Institute, Zhonglupu and Heng Mountain. Gaseous SO_2 , SO_4^{2-} in TSP and fine particle were measured at same time. The results point out that concentration of SO_2 decreased rapidly with increasing distance of sampling site from emission source, but SO_4^{2-} concentration in TSP and fine particle decreased much slowly than SO_2 concentration. A marked correlativity between the concentration of SO_2 and SO_4^{2-} measured simultaneously was observed. Based on wind velocity, the concentrations of SO_2 and new-formed SO_4^{2-} in fine particle the oxidation rate of SO_2 in Zhuzhou Education Institute was calculated. In spring, high oxidation rate of SO_2 to be $4.8\%/h$ was examined with $\text{RH} > 90\%$. In fall, oxidation rate of SO_2 decreased to be $1.5\%/h$ with about $\text{RH} 50\%$.

Keywords sulphur dioxide, sulphate in fine particle, oxidation rate, Zhuzhou, industrial region.

国外有许多关于 SO_2 转化为硫酸盐的研究, SO_2 的转化包括气相反应、非均相催化反应和液相反应, J. M. Calvert 对 SO_2 在大气中的气相反应进行了系统的总结^[1]. 国内苏维瀚等对天津地区 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 进行了研究^[2]. 但我国有关南方地区的 SO_2 研究很少, 湖南省是我国的重酸雨区, 湖南省株洲市是我国金属冶炼的重要基地之一, SO_2 的高烟囱排放量, 笔者选择株洲地区进行 SO_2 向细粒子硫酸盐转化的研究.

1 试验

1.1 实验地点

株洲市是湖南的重工业区, 它与长沙、湘潭互邻组成一污染群. 在株洲工业区有冶炼厂、电厂和化肥厂等 SO_2 高架排放源, 60m 以上的烟囱有 6 个, 最高的烟囱高度为 133m. 这些高架

* 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period), 编号: 85-912-01-04
孙庆瑞: 男, 61 岁, 教授
收稿日期: 1997-07-16

源是株洲市 SO₂ 的主要排放源. 该地区常年的主导风向为北风和西北风. 株洲工业区以南一直到距株洲水平距离 69km, 高 1290m 的衡山地区之间无大污染源, 可把此区域作为污染接受区. 在株洲下风向的株洲教育学院, 中路铺和衡山顶等地布点, 同时测定 SO₂、TSP 和细粒子中 SO₄²⁻, 采样地点见图 1. 采样点清水塘、株洲教育学院、中路铺与污染群的距离分别为 1km、8km 和 38km, 这 3 个采样点处于污染源的下风向, 株洲气象局在株洲市东北, 不在污染源下风向. 1993 年春季和秋冬各采样 1 次, 每次 7—10d.

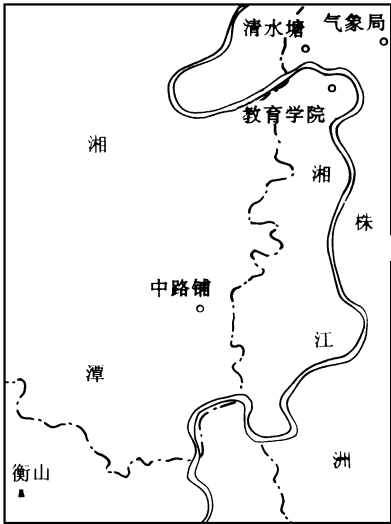


图 1 采样点分布

1. 2 采样时间与分析方法

SO₂ 用常规气体吸收法采样与分析, 每天采样 4 次, 时间为 8: 00, 11: 00, 15: 00 和 18: 00. TSP 用 KB-120 采样, 每天 1 次, 每次 6h, 细粒子用扩散管-分级采样器采样, 每天 1 个样, 采样器将颗粒物分成小于 2. 5μm 的细粒子和 2. 5—10μm 的粗粒子 2 部分. 颗粒物中的 SO₄²⁻ 用离子色谱分析.

2 结果与讨论

2. 1 SO₂ 和颗粒物中的硫酸盐

表 1 是根据 1993 年春秋 2 季 SO₂ 和 TSP 中的硫酸盐测定结果计算的平均值, 表 1 中的

SO₂(S) 和 SO₄(S) 分别是以 S 表示的气态 SO₂ 浓度和以 S 表示的颗粒物硫酸盐浓度(下同).

表 1 SO₂ 和 TSP 中硫酸盐浓度/μg · m⁻³

时间	地 点	SO ₂	SO ₄ ²⁻	SO ₄ (S)/SO ₂ (S)
春季	清水塘	270	41. 6	0. 10
	株洲教育学院	102	20. 0	0. 13
	株洲气象局	102	31. 2	0. 20
	中路铺	44	20. 3	0. 30
	衡山(顶)	< 3	15. 7	> 3. 5
秋季	清水塘	202	18. 3	0. 06
	株洲教育学院	94	17. 9	0. 13
	株洲气象局	26	14. 0	0. 36
	中路铺	72	18. 3	0. 17
	衡山(中)	11	9. 1	0. 55

由表 1 可以看出, 距离排放源约 1km 且处于其下风向的清水塘 SO₂ 的浓度最大, TSP 中 SO₄²⁻ 的浓度最高, SO₄(S)/SO₂(S) 最小. 处于污染源下风向的株洲教育学院, 中路铺和衡山, 随着与污染源距离的增加, 大气中 SO₂ 浓度迅速下降, 和 SO₂ 相比, 颗粒物中 SO₄²⁻ 浓度随距离增加而减少的程度要慢得多. 株洲气象局地处株洲市的东北, 不在主导风向的下风向, SO₂ 浓度受风向影响很大, 秋季 SO₂ 的最小值为 4μg/ m³, 最大值高达 97μg/ m³. 由表 1 还可以看出, 随着离污染源距离的增加, SO₄(S)/SO₂(S) 逐渐增加, 即使在海拔高度 1290m 的衡山顶, TSP 中的 SO₄²⁻ 浓度仍很高, 为 15. 7μg/ m³, 而 SO₂ 浓度往往在检测限以下.

由于硫酸盐主要集中在 < 2. 5μm 的细粒子中, 为了研究 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的速率, 在主要采样点测量了细粒子中 SO₄²⁻ 的浓度, 结果见表 2. 细粒子 SO₄²⁻ 是用分级采样器得到的结果, 由于此采样器的流量为 40L/ min, 1 个样品要采 20h 以上, 表 1 中 TSP 的数据是每个样品只采 6h, 表 1 的值是采样期间的平均值, 故表 1 和表 2 的数据不能直接相比.

2. 2 SO₂ 的转化速率

将株洲教育学院和中路铺 2 个采样点每日 SO₂(S) 和相应的 SO₄(S) 作一元线性回归, 发现二者有显著的相关关系, 相应的回归方程为:

表 2 细粒子中硫酸盐的浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

时间/月-日	清水塘	株洲教育学院	中路铺	衡山(顶)
03-27		23.8	11.1	
03-29			16.8	
03-30		20.7	18.5	18.1
03-31			12.6	4.6
04-01		18.6	14.5	
04-02		42.8	28.1	13.5
04-03		39.3		
10-21		16.9		
10-23	11.5			
10-24	36.1			
10-30		13.3		

株洲教育学院: $\text{SO}_4(\text{S}) = 4.7 + 0.077\text{SO}_2(\text{S})$
 $R = 0.897$

中路铺:

$\text{SO}_4(\text{S}) = 3.4 + 0.106\text{SO}_2(\text{S}) \quad R = 0.970$
这 2 个回归方程式的截矩比较大, 教育学院为 4.7, 中路铺为 3.4. 由 2 回归方程可以看出株洲教育学院回归方程的斜率比中路铺的小, 而截矩却比中路铺的大. 由于 2 个方程的相关系数相当大, 说明细粒子中 SO_4^{2-} 与大气中 SO_2 密切相关, 细粒子中 SO_4^{2-} 浓度随 SO_2 浓度的增大而增大. 由于回归式中的截距较大, 可以认为这部分 SO_4^{2-} 与当日 SO_2 的浓度无关. 由于 SO_2 在大气中的停留时间短, 而 SO_4^{2-} 在细粒子中, 一般细粒子在大气中的停留时间为几天^[3]. 所以, 可以把细粒子 SO_4^{2-} 分成 2 部分, 一

部分是当日 SO_2 转化来的新产生的硫酸盐气溶胶, 这种新产生的 SO_4^{2-} 与当日 SO_2 的浓度成正比. 教育学院离排放源较近, SO_2 浓度较大, S 的平均转化比例为 7.7%, 中路铺离源较远, S 的平均转化比例略大一些, 为 10.6%. 细粒子中另一部分硫酸盐则是老的硫酸盐气溶胶本底, 即回归式中的截矩. 在一周左右的采样时间内, 可认为此值基本不变, 春季教育学院细粒子 $\text{SO}_4(\text{S})$ 本底为 $4.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, 中路铺离排放源较远, 本底也小一些, $\text{SO}_4(\text{S})$ 本底为 $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$. 在计算转化速率时, 应当用新产生的硫酸盐浓度计算. 关于老的气溶胶本底, K. T. Whitby 进行了详细的总结^[3], 他认为在 $0.1\text{--}1\mu\text{m}$ 积聚型粒子中, 有一部分是老气溶胶本底, 受城市烟羽影响的气溶胶, 老气溶胶本底的贡献更为突出.

影响 SO_2 转化速率的因素很多, 如温度、湿度、光强、大气氧化条件、风速和风向等, 株洲教育学院地处排放源的东南部, 当风向为西北时, 处于排放源的下风向, 将细粒子中的 $\text{SO}_4(\text{S})$ 减去硫酸盐本底后得到新产生的 $\text{SO}_4(\text{S})$, 计算出 $\frac{\text{SO}_4(\text{S})}{\text{SO}_4(\text{S}) + \text{SO}_2(\text{S})}$, 由风速计算出 SO_2 到达采样点的时间, 由此可得出 SO_2 的转化速率, 计算结果列于表 3.

表 3 株洲教育学院 SO_2 转化速率/ $\% \cdot \text{h}^{-1}$

时间/月-日	风向	风速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	RH/ $\%$	$\frac{\text{SO}_4(\text{S})}{\text{SO}_4(\text{S}) + \text{SO}_2(\text{S})}$	SO_2 转化速率 $/\% \cdot \text{h}^{-1}$
03-27	NW	2.6	96	0.042	4.9
04-03	NW	1.5	93	0.071	4.7
10-21	NW	1.9	51	0.019	1.5
10-30	NW	1.7	52	0.020	1.5

由表 3 可以看出, 春季当风向西北时, 采样点处于源的下风向, SO_2 转化速率为 $4.8\%/\text{h}$, 转化速率较高的原因可能是由于工业区除排放大量的 SO_2 外, 冶炼厂还排放大量的能对 SO_2 起催化氧化作用的含铁锰的颗粒物. 由表 3 还可以看出, 春秋 2 季都是西北风, 但秋季 SO_2 的转化速率明显低于春季, 这可能由于春秋相对湿度差别很大造成的, 春季 $\text{RH} > 90\%$, 而秋

季 RH 只有 52% , 春季 RH 高, 颗粒物的含水量大, SO_2 在颗粒物中的溶解量大, 颗粒物中又有高浓度的催化剂, 这是春季 SO_2 转化速度高的主要原因. 中路铺离株洲、湘潭排放源约 38km , 风向东北时, 它处于株洲下风向, 风向西北时, 它处于湘潭排放源下风向, 用相同的方法计算 SO_2 在中路铺的转化速率, 结果见表 4.

(下转第 17 页)

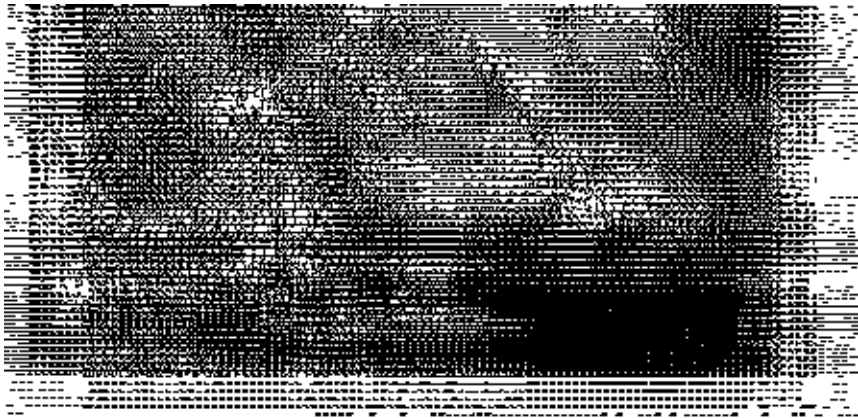


图 3 床料颗粒的断面放大图

明,运行温度离露点温度越近,床内相对湿度越大,CFB 的脱硫效率就越高.

(2) 床料电镜扫描表明,CFBFGD 系统中,它的再循环提高脱硫剂的使用效率,同时,由于床料的载体作用,扩大了脱硫剂的反应面积,使脱硫剂最大限度地得到利用,提高脱硫效率.

参 考 文 献

1 Johnson Makansi. CFB Technology Injects Life into Dry Scrubbing. Power, 1993, **170**(10) : 79_ 82

2 Sauer H and Anders R. Operating Experience with a Dry FGD Plant· Flue Gas Desulfurization Technology, 1989, **69** (10) : 887
3 Rolf Graf and John D Riley. Dry/Semi-Dry Flue Gas Desulfurization Using the Circulating Fluid Bed Absorption Process. EPA/EPRI Tenth Symposium on Flue Gas Desulfurization in Atlanta, November, 8-2, 1986
4 林肇信. 大气污染控制工程. 北京: 北京高等教育出版社, 1991: 380
5 Neathery J K. Model for Flue-Gas Desulfuration in a Circulating Dry Scrubber. AIChE, 1996, **42**(1) : 259_ 268

(上接第 13 页)

表 4 中路铺 SO₂ 转化率/ % · h⁻¹

时间/月-日	风向	风速 / m · s ⁻¹	RH/ %	SO ₂ 转化率	
				$\frac{SO_4(S)}{SO_4(S) + SO_2(S)}$	/ % · h ⁻¹
03-27	NW	2. 6	96	0. 13	3. 2
03-29	NE	2. 4	82	0. 13	2. 9

3 结语

从株洲工业区至衡山一线,SO₂、TSP 和< 2. 5μm 细粒子中 SO₄²⁻ 的同步监测结果计算得到该地区 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的速率: 株洲教育学院春季为 4. 8%/h (RH > 90%), 秋季为 1. 5%/h (RH 52%); 春季中路铺为 3. 1%/h.

参 考 文 献

1 Calvert J G. Acid Precipitation Series Vol 3. Boston: An Ann Arbor Science book. 1984: 1_ 61
2 苏维瀚等. 天津地区大气污染状况和气溶胶硫酸盐的研究. 环境科学学报, 1982, **2**(4) : 329—341
3 Jaenicke R. Annals of the New York Academy of Science vol 338, Aerosols: Anthropogenic and Natural Sources and Transport, 1980: 317_ 329
4 Whitby K T. The physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ. , 1978, **12**(1) : 135_ 159