

燃烧与大气污染

中国科学院北京力学研究所 王应时

随着资本主义国家工农业生产中大量废弃物质和废弃能量盲目增加，当代世界中出现了一个严重问题——公害。尤其在一些比较发达的资本主义国家中，经济发展的无计划和盲目性造成了非常严重的公害，比较突出的有美、日等国。20世纪60年代后半期起，这些国家的公害已发展到引起广大人民的不满，以致政府不得不宣称注意这个问题。有关的科学工作者也开始在这方面展开研究工作，试图控制公害的发展和进行环境保护。

根据文献〔1〕的介绍，目前所谓的公害大概有下列几个方面：

- (1) 大气污染；
- (2) 噪音和震动；
- (3) 恶臭；
- (4) 城市和工业的废弃物质；
- (5) 水质污染；
- (6) 地面下沉；
- (7) 土壤污染。

当然，这些公害互相之间还有一定的联系和影响^{〔1〕}。本文着重介绍燃烧对大气污染形成的影响。某些化工企业向大气排出有害气体也会形成大气污染，但从已有的调查资料来看^{〔1,2〕}，形成大气污染的主要来源是燃料的燃烧过程。因此从燃烧的角度来分析和研究大气污染，目前在某些国家中进行得非常活跃。

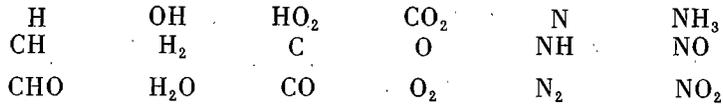
一、应用燃烧热力学的观点来分析大气污染的形成

到目前为止，能量的主要来源是通过燃料的燃烧来获得。对美国来讲95%的能量来自燃料的燃烧，对世界来讲99%以上的能量来自燃料的燃烧。据文献〔1〕估计，即使在以后年代中原子能和其他能源的利用会有所发展，但到本世纪末美国国民经济中所需总能量的75%仍要通过燃料的燃烧来获得。而且估计到2000年时燃料的消耗量将为目前的2—3倍。因此搞清楚燃烧与大气污染之间的关系，从而控制大气污染的发展，不仅是目前急待解决的问题，而且也具有长远的意义。

燃烧过程是一种迅速的放热反应，反应完成的时间往往在秒或毫秒的数量级。同时由于燃烧不仅包含化学反应过程，而且还包含气体流动、传热、传质等过程，因此形成了燃烧过程本质上的复杂性，有些基本现象目前还不是很清楚。

随着航空和空间推进技术的发展，燃烧过程的研究有了明显的进展，它为研究因燃烧引起的大气污染提供了一定的理论基础。形成大气污染的燃烧过程其主要参加反应的物质是含碳、氢的燃料和空气。对于这样一个反应，它的反应产物大概有下列一些成分（包括浓度低于 1 ppm^1 的成分）：

1) 1 ppm 为一百万分之一。



实际燃料燃烧时还包含有少量的硫化物和铅化物，它们的量虽然很少，但对大气污染也有明显影响。

通过化学平衡的计算，可以知道在不同条件下燃烧过程终了时的各种化学成分。表1和表2分别是丙烷与庚烷和空气的燃烧，在不同的压力和温度条件下达到平衡状态时的化学成分^[3]。

表1 丙烷和空气以不同的当量比进行燃烧后在 P = 1 绝对大气压、T = 1500°K条件下的燃烧产物

ϕ	0.25	0.33	0.50	0.67	1.00	2.00
Ar	0.00971	0.00911	0.00906	0.00839	0.00868	0.00686
CO ₂	0.03271	0.04334	0.06422	0.08459	0.12381	0.03370
H ₂ O	0.03736	0.04951	0.07337	0.09665	0.14155	0.07819
N ₂	0.76596	0.76124	0.75200	0.74299	0.72576	0.57354
NO	0.00111	0.00104	0.00089	0.00072	0.00002	0.00000
O ₂	0.15364	0.13569	0.10046	0.06609	0.00005	0.00000
OH	0.00005	0.00006	0.00006	0.00006	0.00001	0.00000
CO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00009	0.16211
H ₂	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00004	0.14559
H	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00001

表2 庚烷和空气以不同的当量比在 P = 5 绝对大气压条件下进行燃烧后所获得的最终温度和燃烧产物的成分

ϕ	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
T(°K)	840	1298	1697	2046	2302	1982
Ar	0.00920	0.00907	0.00893	0.00893	0.00880	0.00770
CO ₂	0.02627	0.05176	0.07650	0.10040	0.11376	0.05299
H ₂ O	0.03002	0.05915	0.08734	0.11414	0.13747	0.12580
N ₂	0.76939	0.75786	0.74601	0.73391	0.72004	0.64100
O ₂	0.16511	0.12194	0.07918	0.03753	0.00403	0.00000
NO	0.00000	0.00032	0.00184	0.00357	0.00220	0.00001
OH	0.00000	0.00000	0.00017	0.00118	0.00215	0.00010
CO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00044	0.00934	0.11220
H ₂	0.00000	0.00000	0.00000	0.00011	0.00204	0.05690
O	0.00000	0.00000	0.00000	0.00008	0.00014	0.00001
H	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00020	0.00049

注：1. 表1和表2中的成分单位为摩尔分数。

2. 表1中不同 ϕ 值情况下的燃烧前温度是不同的，而燃烧后的温度都是1500°K。表2中不同 ϕ 值情况下的燃烧前温度是相同的，故燃烧后的最终温度就不同。

从表 1 和表 2 可以大概看出，燃料当量比 ϕ 值对碳氢燃料和空气燃烧后产物成分的影响。当然压力和温度对燃烧后的产物成分也会有影响，这可从图 1 和图 2 中看出。

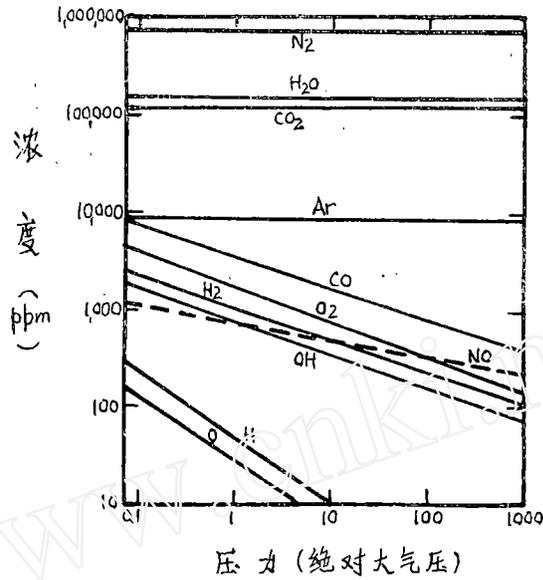


图 1 丙烷和空气在 $\phi = 1$ 的情况下，压力对燃烧产物成分的影响 ($T = 2000^\circ\text{K}$)

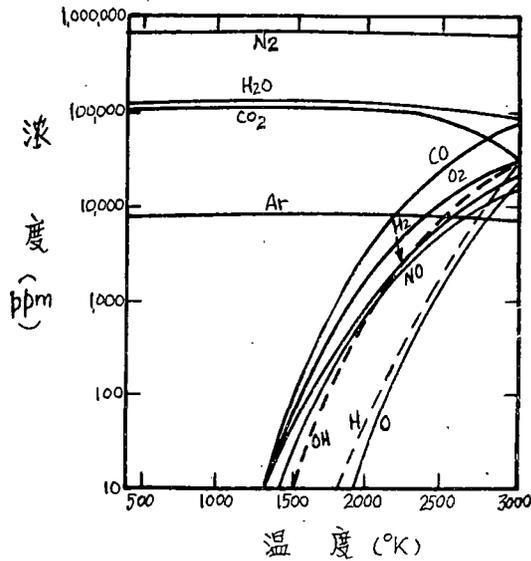


图 2 庚烷和空气在 $\phi = 1$ 的情况下，温度对燃烧产物成分的影响 ($p = 1$ 绝对大气压)

从图 1 可知当温度高时燃烧产物的成分是复杂的, 而且有较多的 CO, NO 等有害成分。因此当在很高温度下完成燃烧反应后的气体, 以很快的速度进入大气时, 那末它的成分往往仍接近高温状态下的成分, 这就是燃烧热力学中所谓的冻结条件。这时 CO, NO 等有害气体就在大气中进行扩散, 形成污染。下面将谈到某些发动机的热力过程正是接近这样的情况。

根据表 1 和表 2 中数据可以得到一些与大气污染有关的结论^[3]:

1. 当达到平衡条件时, 燃烧产物中没有未燃尽的碳氢燃料。
2. NO 的最高值出现在 $\phi < 1$ 的区域。
3. 当 $\phi < 1$ 时燃烧产物中的主要成分是 CO₂, H₂O, N₂ 和 O₂; 当 $\phi > 1$ 时燃烧产物中的成分是 CO 和 H₂。

虽然这些结论在过去无论在理论上和实验中都已在某些文献中提到^[4], 但今天把它们联系到大气污染的问题也是很有用的。因为象 CO, NO 这些气体对人体都有不良影响, 它们是污染大气的主要物质。如果考虑到化学反应的不平衡条件, 则在燃烧产物中还会有未燃尽的碳氢化合物。而当考虑到燃烧产物经光化学作用, 那末更会产生许多非常有害的物质, 如过氧化氢、烷基硝酸等^[5]。这些成分对动、植物都是非常有害的。

上面只是从理论上略为谈一下燃烧过程中可能产生的对大气形成污染的一些成分。实际在工业上应用的燃烧炉或运输机械中应用的发动机中燃烧过程的产物往往是在不平衡条件下向大气排出, 而且进入大气后, 因光化学过程又使产物的成分更复杂化。

当然燃烧炉或发动机排气中还伴随着有很微细的固体颗粒, 它们以气溶胶体的状态向大气排出, 在大气中进行扩散(气溶胶体是固体颗粒完全悬浮于气体中的一种状态)。这种气溶胶体中的微细颗粒, 除本身能对人体引起不良影响外, 还会吸附有害气体进入人体内。

二、燃烧形成的大气污染对人体和植物的影响

燃烧形成的大气污染对人体可能形成的疾病, 根据文献记载总的来讲有气喘、肺气肿、慢性支气管炎、高血压、神经系统疾病、肝脏疾病等^[6,7]。目前经过研究已初步摸清由燃烧引起的大气污染中的某些有害物质对人体生理上所起的影响, 现分述如下。

一氧化碳(CO)

这种无色、无臭的气体是含碳燃料不完全燃烧的产物, 它和血液中的血红蛋白有非常强的亲和力, 它和血红蛋白的亲和力比氧气强 210 倍。因此即使吸入少量 CO, 也会完全被血液所吸收, 由于血红蛋白的功能是吸收氧气, 然后输送氧气到各种组织中去, 现在既然吸收了 CO, 那末整个血液吸收氧化的量就减少。当然吸收大量 CO 会引起人身死亡(煤气中毒就是一例), 但由于污染而慢慢地吸入, 到目前为止还不能肯定对体会引起哪些急性疾病, 不过可以肯定它会通过人体的有机组织影响人体的系统功能, 比较明显的是对中枢神经系统产生影响。由于它直接减少了血红蛋白转换氧气的功能, 因此对下列三种情况也特别敏感:

- (1) 高原工作环境——那里单位体积中的氧气本来就少。
- (2) 患有心脏疾病、肺部疾病和中枢神经系统疾病的病人。

(3) 患有贫血的病人——血红蛋白较少。

氮的氧化物 (NO, NO₂ 等)

到目前为止虽然知道 NO 与血红蛋白有高的亲和力, 但由于大气污染中的 NO 引起对人体组织的影响还没有象 CO 那样明显^[1]。NO₂ 的影响则很大。它不象 SO₂ 那样。吸入 SO₂ 一般就在上呼吸道被溶解而吸收。NO₂ 的溶解性较小, 因此一直可以达到支气管和肺泡而造成极大的危害, 会使肺部组织起化学性的病变^[7,11]。

二氧化硫(SO₂)

SO₂ 是燃料中的杂质硫经燃烧后的产物, 虽然它的量不太大, 但对人体有一定影响。SO₂ 是一种极易溶解的气体, 因此一般只是对上呼吸道有刺激。它能刺激鼻腔、咽喉的粘膜。但一般情况下不大能进入下呼吸道, 不会形成直接对下呼吸道的刺激。但 SO₂ 对上呼吸道的刺激会形成刺激信号传递到中枢神经, 然后反射回来作用于下呼吸道的平滑肌而引起下呼吸道的收缩。当 SO₂ 浓度较低时, 引起的下呼吸道收缩一般无法感觉出来, 但当 SO₂ 浓度较高时, 其收缩比较严重, 以致会引起呼吸障碍。

固体微粒

燃烧后产生的固体微粒往往以一种气溶胶体存在于大气中, 它会随着空气进入呼吸道。这时较大的颗粒因本身的惯性在上呼吸道(鼻和咽喉)拐弯处沉积在呼吸道的壁上。较小的颗粒再随空气一起被吸入较细的下呼吸道内, 由于这时气流速度已很慢, 颗粒因重力影响而沉淀下来。至于更小的颗粒则还会跟着空气一起进入肺部, 通过扩散附着于肺泡或者很细的支气管上。

气溶胶体除了本身进入呼吸道引起刺激外, 它还可通过颗粒表面吸附某些对呼吸系统有害的物质一起进入下呼吸道形成病害。例如 SO₂ 就是这样, 当它被吸附于颗粒表面时可以进入下呼吸道, 甚至可以达到肺泡。对于已患有呼吸道疾病的人就特别敏感。例如对已患有气喘或慢性支气管炎的病人, 吸入少量的 SO₂ 就会引起较严重的气管收缩而咳嗽, 虽然这样少量的 SO₂ 对健康人的影响是不易被感觉出来。

未燃尽的碳氢化合物

未燃尽的碳氢化合物往往会在燃烧产物中存在, 它会刺激眼睛引起发炎, 会造成大气闭塞(Atmospheric occlusion) 和使植物发育不良。1945年美国洛杉矶盆地发生过严重的大气闭塞事件, 目前看来就是由于未燃尽的碳氢化合物和氮的氧化物经光化学反应而造应的大气污染^[8]。现在已经查明, 某些碳氢化合物如苯并芘和苯并蒽等都是些致癌物质, 它们也在燃烧产物中被找到^[2]。

下面简单谈谈大气污染对植物生长的影响:

当大气中存在碳氢化合物和氮的氧化物时, 经光化学作用也会形成过氧硝酸乙酰酯(PAN)、或过氧硝酸丙酰酯(PPN)、或过氧硝酸丁酰酯(PBN)。这些都是剧毒的物质, 对植物很有影响, 其毒性 PAN 较小, PBN 较大, PPN 在两者之间。目前在大气污染中已找到 PAN 及 PPN, 尚未发现 PBN。光化学作用产生的另外二种污染气体是臭氧和二氧化氮。

气溶胶体对植物也有影响, SO₂ 会从空气中析出, 变为硫酸, 附着于气溶胶体的微细颗粒上而危害植物。

由于植物生长周期较短, 而污染往往促使植物起明显变化, 因此植物可以用来鉴别

污染的程度。例如1945年洛杉矶因光化学引起的污染首先就是从植物的变化引起注意。当时在洛杉矶慢慢扩展开来的大气污染，促使植物的生长过程起了变化。这样的情况1956年和1957年在美国东海岸，另外在荷兰、西德也都发生过。

污染对植物的影响主要是叶子，因为叶子进行换气和光合作用。一般情况下对花的影响不大。某些有害气体只要 1 ppm 的量或者甚至只要 0.1ppm 的量就会对植物起作用；而某些有害气体只要与植物接触非常短的时间，植物就要受到损害。例如在含有臭氧 0.2ppm 或含有 PAN0.05ppm 的空气中暴露几个小时，植物的生长就会受到明显的损害。

三、动力装置（特别是内燃机）是形成大气污染的主要污染源

根据1966年美国全国粗略的估计，每年按重量计，大气污染的60.6%是来自各类汽车的排气^[2]。由于美国汽车数量较多，故上述数据对其他国家只能作参考之用，但对各国的大城市来讲，因汽车排气而污染大气的问题也的确不容忽视。根据文献[1]，汽车排气中各种污染物质若按重量百分比计，可以列表3：

表3 汽车排气中各种污染物质的重量百分比

污 染 物 质	%
一 氧 化 碳	76.57
未 燃 尽 燃 料	13.92
氮 的 氧 化 物	6.96
二 氧 化 硫	1.16
铅 化 合 物	1.16
气 溶 胶 体 颗 粒	0.23

汽车发动机为了要获得较高的循环热效率，同时也为了提高单位工质所产生的功，就要求在同样压缩比下有较高的膨胀前初温，这往往是通过燃烧来达到。因此发动机内开始膨胀的气体就是由许多燃烧产物所组成，而膨胀过程又非常迅速，可以认为是一种部分冻结的流动（或称“热淬熄”过程）^[9]，所以排气中就包含了许多高温条件下的燃烧产物，这就形成了大气污染。图3以氧化氮 NO 为例说明这一情况。从图3可以清楚地看出，当压缩比增高时，排气中 NO 的浓度显著增加，而这时发动机的效率和功率也会随着增加。因此对目前的发动机来讲（如汽油机或柴油机），要明显地降低其对大气的污染，在理论上与提高发动机的效率有一定的矛盾。这也就说明了要有效地解决各类汽车引起的污染，势必要使用新型的汽车发动机，如燃气轮机、斯提尔林发动机、或者其他非热机型的动力装置。图4给出了典型的汽油机排气中主要污染物质对燃料—空气比的关系。

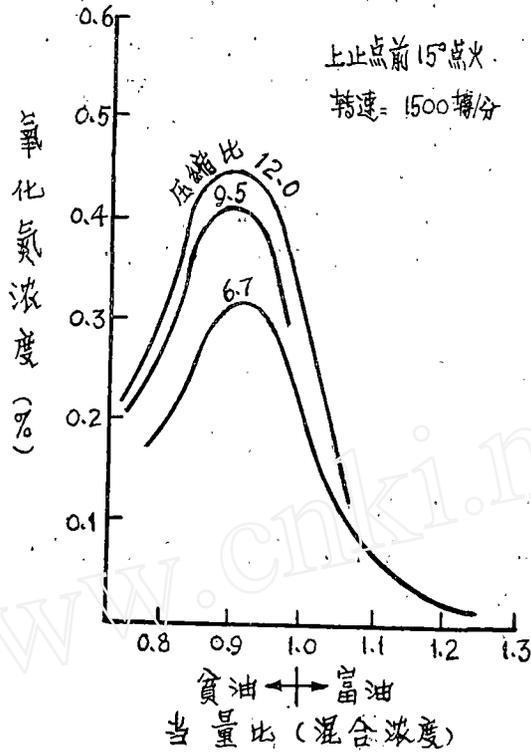


图3 汽油机的压缩比和燃料当量比对氧化氮的关系

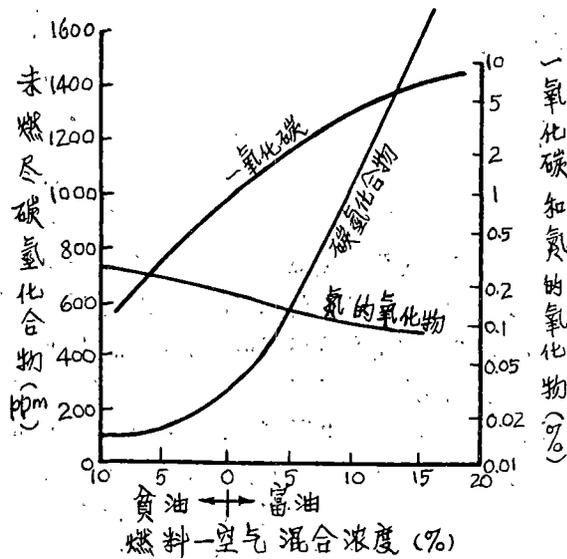


图4 汽油机排气中主要污染物对燃料-空气混合浓度的关系

四、结束语

本文简单介绍了因燃烧引起的大气污染的组成成分以及它对人体和植物的危害性，

并概略叙述了内燃机对大气污染的作用。由于本文引用的资料有限,因此无法对目前世界上有关大气污染的工作都涉及。60年代末,许多国家对大气污染问题开始普遍注意,许多领域的科学家都从自己从事的学科出发,对大气污染展开研究,因此大气污染这一课题已与许多学科有了联系,本文只是从燃烧学科出发来阐述有关大气污染的问题。

参 考 文 献

- [1] 辻正一, 公害防止燃烧技术概论(第1回—第8回), 热管理と公害, 昭和47年9月号—昭和48年4月号。
- [2] Starkman, E. S., Vehicular Emission and Control, Combustion-Generated Air Pollution (1971).
- [3] Caretto, L. S. and Sawyer, R. F., Combustion Thermodynamics, Combustion-Generated Air Pollution(1971).
- [4] Longwell, J. P. et al., High temperature reaction rates in hydrocarbon combustion, Ind. & Eng. Chem., № 8(1955).
- [5] 柳沢三郎, 燃烧と大气污染について, 热管理と公害, 1972年9月号。
- [6] 大气关系第一种公害防止管理者试验问题, 热管理と公害, 1972年1月号。
- [7] Nadel, J. A., Effects of Air Pollution on Health, Combustion Generated Air Pollution (1971).
- [8] Haagen-Smit, A. J., Chemistry and physiology of Los Angeles smog, Ind. & Eng. Chm. (June 1952).
- [9] Sawyer, R. F., Combustion Rates, Combustion-Generated Air Pollution(1971).