

第二章： 大气环境化学

Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

第十节 酸沉降化学

■ 本节内容要点：

酸雨、酸雨研究概况、我国酸雨概况、降水的化学组成和性质、酸雨的形成、酸雨的危害、酸雨研究及污染控制中有关问题等。

1) 酸雨的研究概况

- **酸沉降**:是指大气中的酸性物质通过降水,如雨、雪、雾、冰雹等迁移到地表(湿沉降),或酸性物质在气流的作用下直接迁移到地表(干沉降)的过程。
- **酸雨**:
pH值小于5.6的雨雪或其他形式的大气降水称为酸雨。最早引起注意的是酸性降雨,所以习惯上统称为酸雨。

1) 酸雨的研究概况 — 我国2002年酸雨区域分布

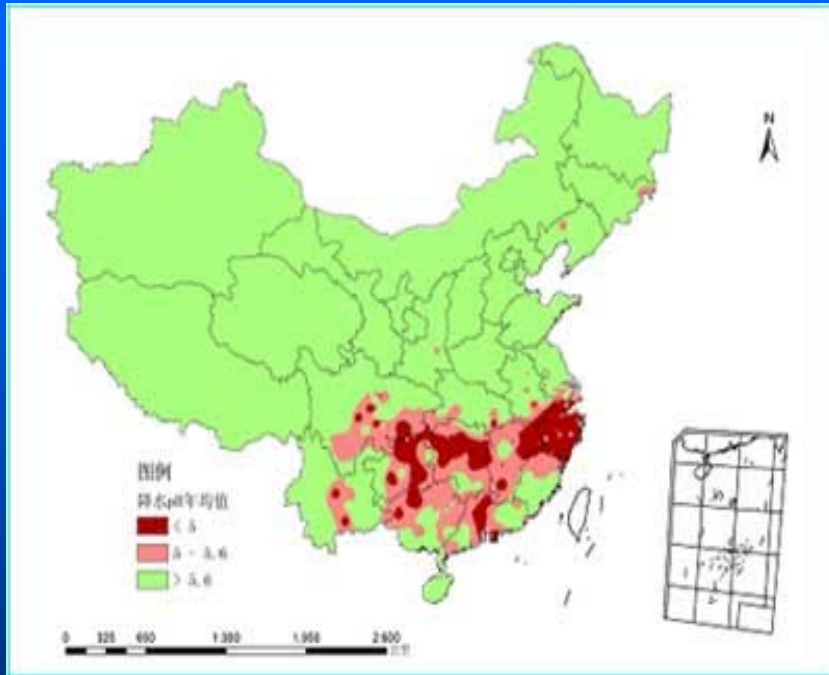


图2-13 我国2002年酸雨区域分布图

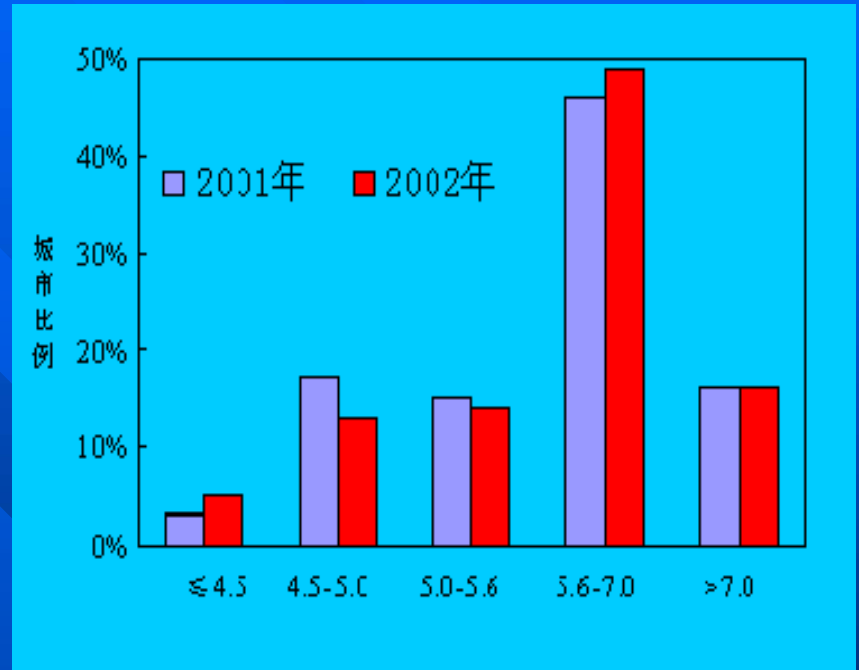


图2-14 我国2001和2002年不同降水酸度城市百分比

1) 酸雨的研究概况 —— 浙江酸雨现状

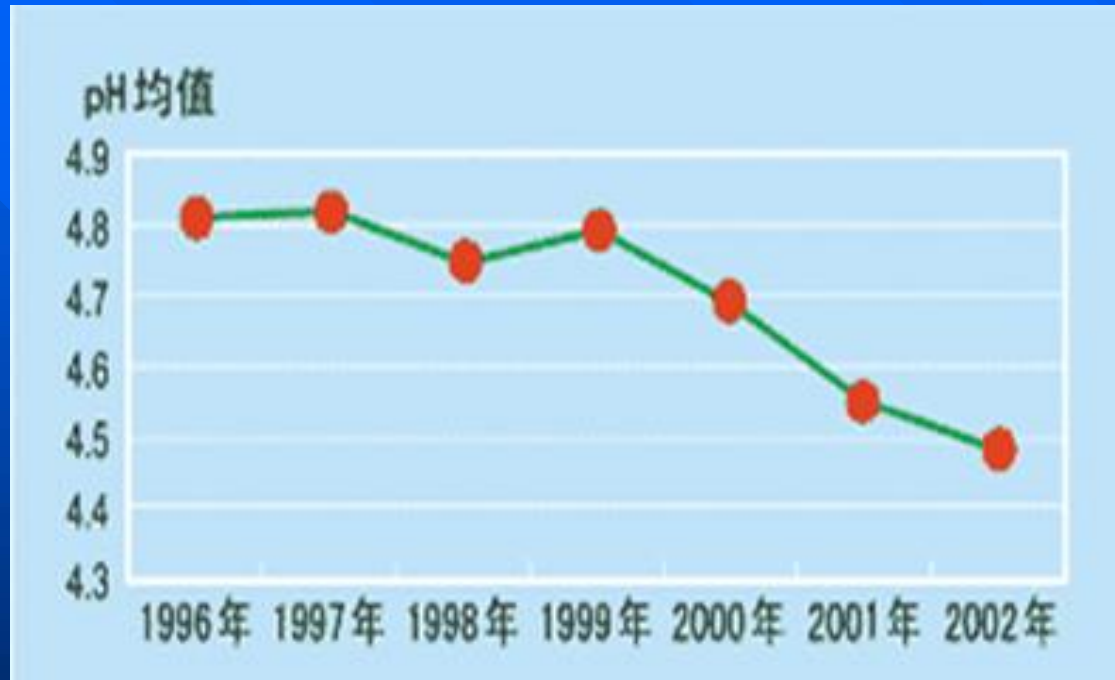


图2-15 浙江省降水酸度变化趋势图

2) 降水的化学性质——降水的化学组成

- (1) 大气固定气体成分：

- (2) 无机物：

土壤矿物离子 ；

海洋盐类离子 ；

大气转化产物 ；

人为排放 。

- (3) 有机物：

- (4) 光化学反应产物：

- (5) 不溶物：

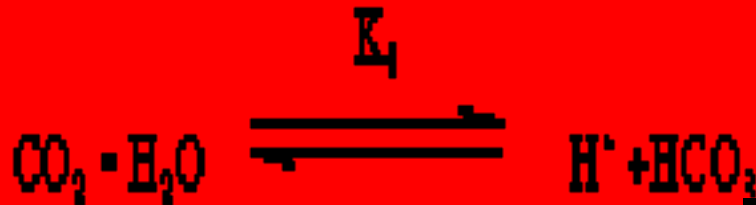
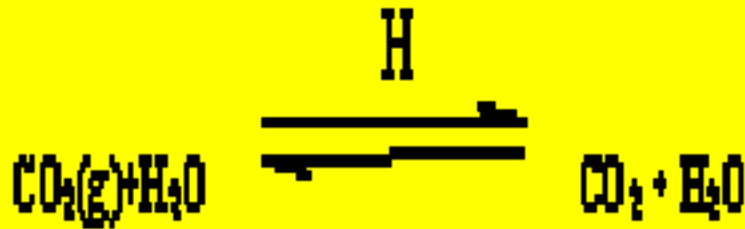
2) 降水的化学性质——降水的化学组成

通常大气降水的化学组成具有以下特点：

- 首先，降水中离子成分有较明显的地理分布规律。
- 其次，降水组成与降水持续时间有关。
- 第三，降水组成与降水量有关。
- 第四，降水的化学组成与天气类型有关。

2) 降水的化学性质 - 降水的pH及酸雨的定义

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &= K_w/[\text{H}^+] + K_1 P_{\text{CO}_2}/[\text{H}^+] + 2 K_1 K_2 P_{\text{CO}_2}/[\text{H}^+]^2 \end{aligned}$$



2) 降水的化学性质—降水的pH及酸雨的定义

通过对降水的多年观察，近年来已经对pH 5.6能否作为酸性降水的界限以及判别人为污染的界限提出了异议：

- (1) 除 CO_2 外还存在着各种酸、碱性气态和气溶胶物质
- (2) 作为对降水pH值有决定影响的强酸，尤其是硫酸和硝酸，并不都来自人为源。
- (3) 降水 $\text{pH} > 5.6$ 的地区并不都意味着没有人为污染
- (4) H^+ 浓度不是一个守恒量

2) 降水的化学性质 — 降水的pH及酸雨的定义

表2-11 世界某些降水背景点的pH值

地 点	样品数	pH平均值
中国丽江	280	5.00
Amsterdam (印度洋)	26	4.92
Porkflot (阿拉斯加)	16	4.94
Katherine (澳大利亚)	40	4.78
Sancarlos (委内瑞拉)	14	4.81
St. Georges (大西洋白慕群岛)	67	4.79

2) 降水的化学性质-降水中的离子平衡

降水中的主要离子

阴离子:

阳离子:

2) 降水的化学性质-降水中的离子平衡

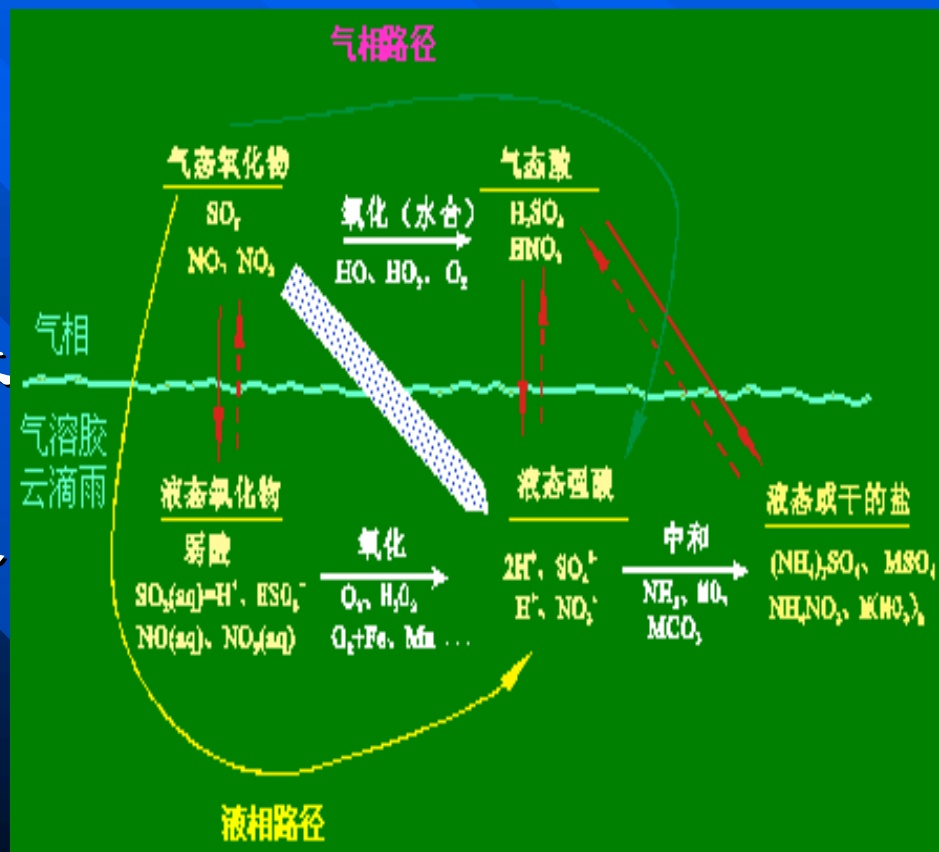
表2-12 雨水酸度与酸碱成分 ($\mu\text{g/mL}$)

地点	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+
重庆	4.12	13.29	1.39	1.53	1.21
北京	6.7	13.11	3.12	3.68	2.54
瑞典	4.3	3.4	1.9	0.28	0.56
美国	3.92	6.0	2.4	0.30	0.20

3) 酸雨的形成 ——大气中酸性物质的形成

- (1) SO_2 和 NO_x 在气相中氧化成 H_2SO_4 和 HNO_3 ；
- (2) SO_2 和 NO_x 溶入液相后，在液相被氧化成 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ；
- (3) SO_2 和 NO_x 在气液界面发生化学反应转化为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，这是非均相化学反应。

图2-16 大气中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 生成的主要路径 (Schwartz,1985)



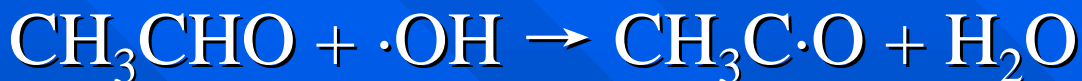
3) 酸雨的形成 —— 大气中酸性物质的形成

■ SO_2 和 NO_x 的气相转化主要通过
与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应来完成：



3) 酸雨的形成 --大气中酸性物质的形成

大气中有机酸主要是由碳氢化合物在大气中转化而来的



3) 酸雨的形成 —— 大气中酸性物质的形成

■ 溶于水中的 SO_2 和 NO_x 可被大气中的 H_2O_2 、 O_3 及自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等氧化成 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。

■ SO_2 和 NO_x 的液相氧化：



■ NO_x 可被 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等氧化成 NO_3^- ：



3) 酸雨的形成—降水的酸化过程

雨除:在云内,云滴相互碰并或与气溶胶粒子碰并,同时吸收大气气体污染物,在云内部发生化学反应,这个过程叫污染物的**云内清除或雨除**(in-cloud scavenging or rain out)。

■ **冲刷**:在雨滴下落过程中,雨滴冲刷着所经过空气中的气体和气溶胶,雨滴内部也会发生化学反应,这个过程叫做污染物的**云下清除或冲刷**(below-cloud scavenging or washout)。

3) 酸雨的形成—降水的酸化过程

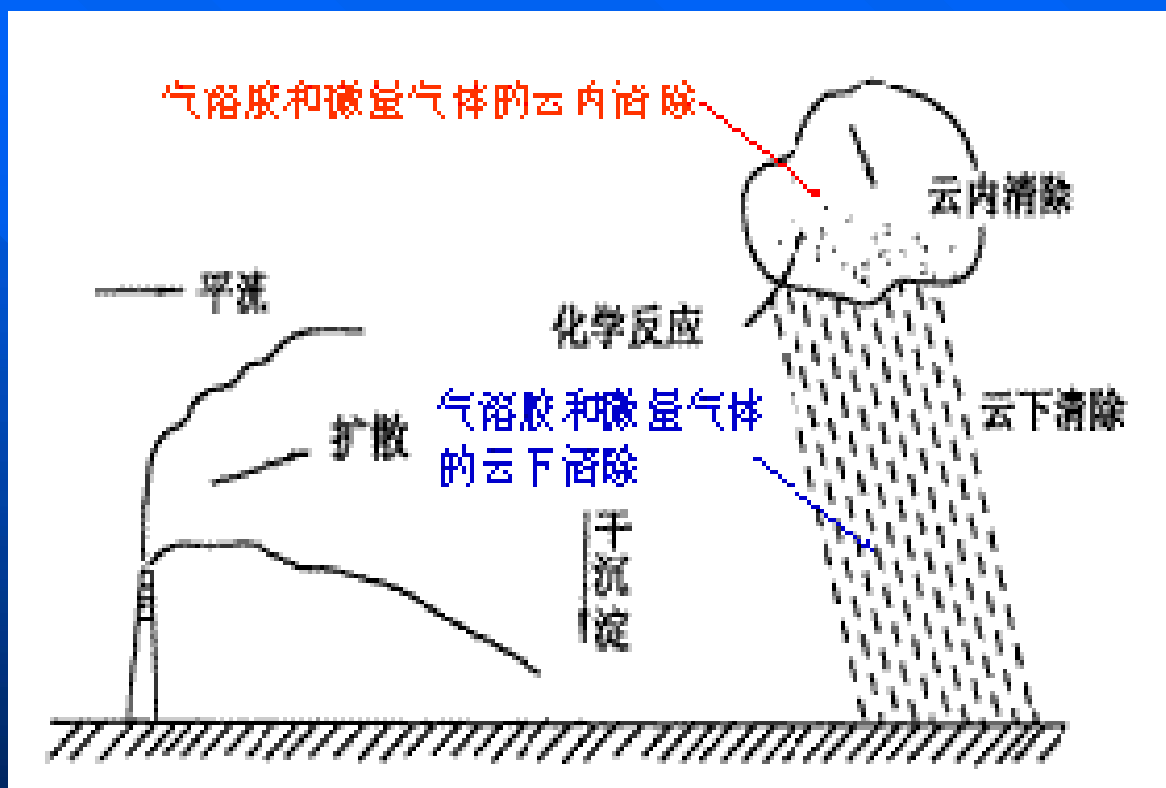


图2-17 降水的酸化过程示意

3) 酸雨的形成—降水的酸化过程—雨除

■ (1) 云内清除过程(雨除)

大气污染物的云内清除(雨除)过程包括:

气溶胶粒子的雨除;

微量气体的雨除。

3) 酸雨的形成—降水的酸化过程— 雨除

气溶胶粒子进入云滴可通过以下三种机制：

- (1) 气溶胶粒子作为水蒸气的活性凝结核进入云滴。
- (2) 气溶胶粒子和云滴的碰并。气溶胶粒子通过布朗运动和湍流运动与云滴碰并。
- (3) 气溶胶粒子受力运动，并沿着蒸汽压梯度方向移动而进入云滴。

3) 酸雨的形成—降水的酸化过程—冲刷

■ (2) 云下清除过程(冲刷)

雨滴离开云基，在其下落过程中有可能继续吸收和捕获大气中的污染气体和气溶胶，这就是污染物的云下清除或降水的冲刷作用。它包括**微量气体及气溶胶的云下清除**。

3) 酸雨的形成--降水的酸化过程-冲刷

刘帅仁等研究了大气气溶胶在云下雨水酸化过程的作用。结果表明

- (a) 气溶胶对雨水酸度有影响，若气溶胶的pH值低于雨水的pH值，则气溶胶起酸化作用；反之，则起碱化作用；气溶胶的酸化作用强于碱化作用。
- (b) 在一般浓度(每 cm^3 含 10^3 个)下，酸性气溶胶是雨水 H^+ 的重要来源，碱性气溶胶可消耗雨水中的 H^+ ；气溶胶对雨水 SO_4^{2-} 的贡献较小。
- (c) 酸性气溶胶对雨水的酸化作用随 SO_2 浓度增大而减弱，而碱性气溶胶对雨水的碱化作用随 SO_2 浓度增大而增强；云内清除过程是雨水 SO_4^{2-} 的重要来源，云下气溶胶清除过程对 SO_4^{2-} 贡献较小。
- (d) HNO_3 对雨水 H^+ 的贡献比同浓度的 SO_2 要大几倍，气溶胶对雨水 NO_3^- 的贡献相当于 1ng/mL HNO_3 的贡献，随着 HNO_3 浓度的增大，气溶胶的相对贡献迅速减少。
- (e) 气溶胶是雨水中 NH_4^+ 的重要来源，相当于 NH_3 浓度 $5-8\text{ng/mL}$ 时对雨 NH_4^+ 的贡献。

3) 酸雨的形成—降水的酸化过程

■ 酸雨的形成过程。

(a) 由源排放的气态 SO_2 、 NO_x 经气相反应生成 H_2SO_4 、 HNO_3 或硫酸盐、硝酸盐气溶胶；

(b) 云形成时，含 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的气溶胶粒子以凝结核的形式进入降水；

(c) 云滴吸收了 SO_2 、 NO_x 气体，在水相氧化形成 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ；

(d) 云滴成为雨滴，降落时清除了含有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的气溶胶；

(e) 雨滴下降时吸收 SO_2 、 NO_x ，再在水相中转化成 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 。

4) 酸雨的危害

- 对土壤生态的危害。
- 对水生生态的危害。
- 对植物的危害。
- 对材料和古迹的影响。
- 对人体健康的影响。