

# 第二章：大气环境化学

## Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

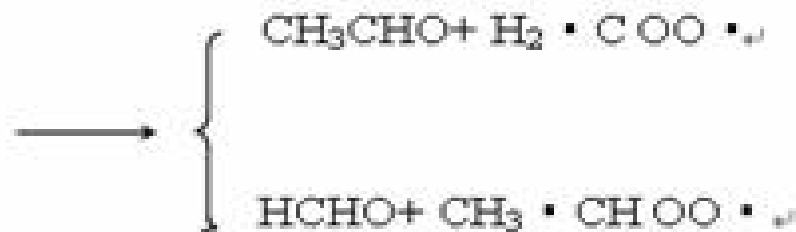
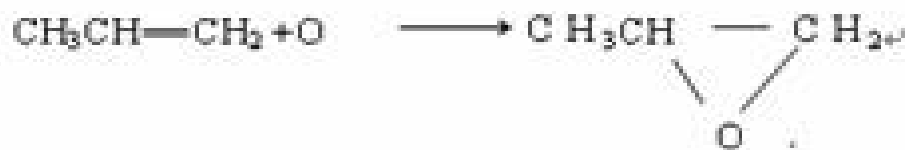
## 第八节 碳氢化合物的氧化与光化学烟雾

- 本节要点：碳氢化合物的氧化、光化学烟雾等。

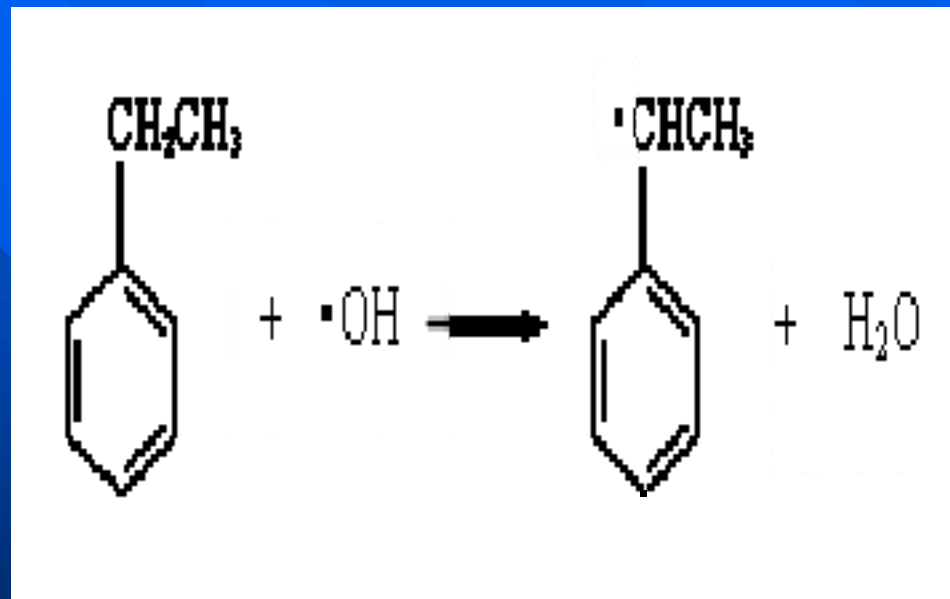
## 1) 碳氢化合物的氧化——烷烃的氧化



# 1) 碳氢化合物的氧化—— 烯烃的氧化



# 1) 碳氢化合物的氧化——芳烃的氧化

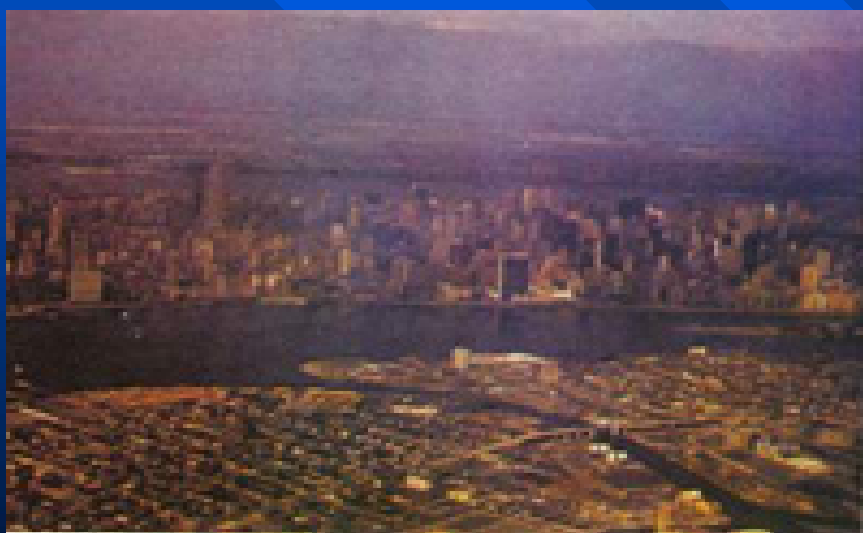


## 2) 光化学烟雾 (photochemical smog)

- 光化学烟雾：汽车、工厂等污染源排入大气的碳氢化合物 (HC) 和氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 等一次污染物在阳光中紫外线照射下发生光化学反应生成一些氧化性很强的O<sub>3</sub>、醛类、PAN、HNO<sub>3</sub>等二次污染物。人们把参与光化学反应过程的一次污染物和二次污染物的混合物（其中有气体和颗粒物）所形成的烟雾，称为光化学烟雾。

# 光化学烟雾事件

1943年,美国洛杉矶市发生了世界上最早的光化学烟雾事件,此后,在北美、日本、澳大利亚和欧洲部分地区也先后出现这种烟雾。



到1958年才发现,这一事件由于洛杉矶市拥有的250万辆汽车排气污染造成的。

# 光化学烟雾事件

1971年,日本东京发生了较严重的光化学烟雾事件



日本环保部门经对东京几个主要污染源排放的主要污染物进行调查后发现,汽车排放的CO、NO<sub>x</sub>、HC三种污染物约占总排放量的80%。



## 2) 光化学烟雾——光化学烟雾的化学特征

- (1) 光化学烟雾的特征是烟雾呈蓝色，具有强氧化性，能使橡胶开裂，刺激人的眼睛，伤害植物叶子，并使大气能见度降低；
- (2) 光化学烟雾的形成条件是大气中有氮氧化物和碳氢化合物存在，大气湿度较低，而且有强的阳光照射。
- (3) 光化学氧化剂的生成不仅包括光化学氧化过程，而且还包括一次污染物的扩散输送过程。

## 2) 光化学烟雾——光化学烟雾形成的机理

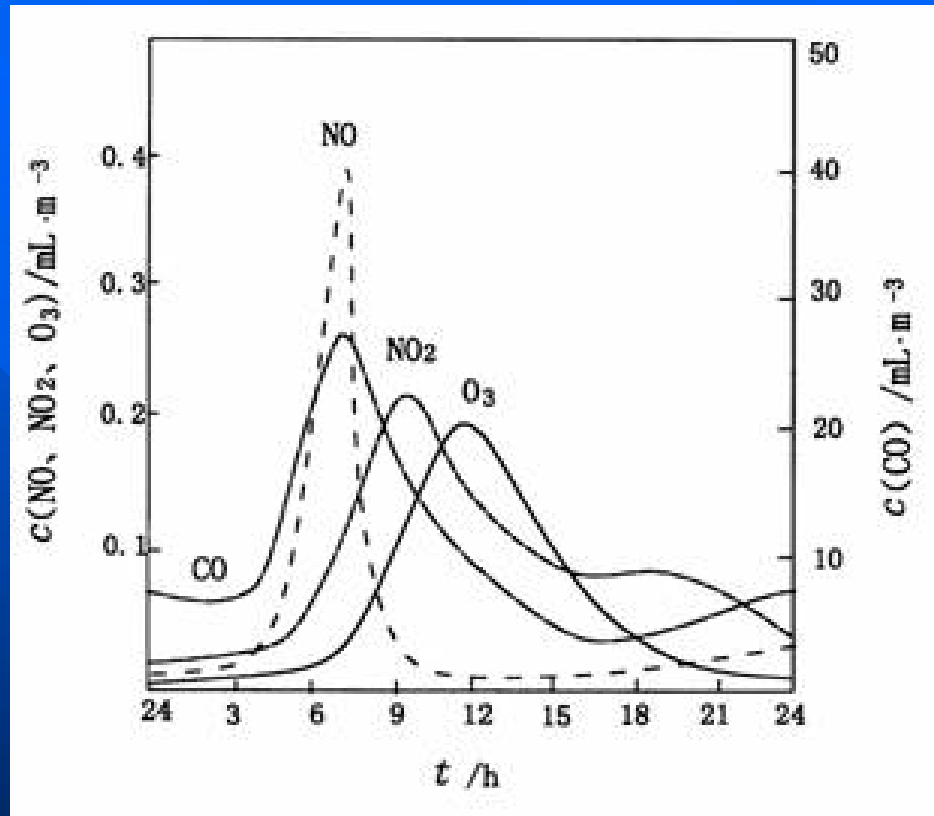


图2-10 洛杉矶几种污染物浓度的日变化曲线  
(1965.7.19) (引自EPA Document AP 84, 1971)

## 2) 光化学烟雾 —— 光化学烟雾形成的机理

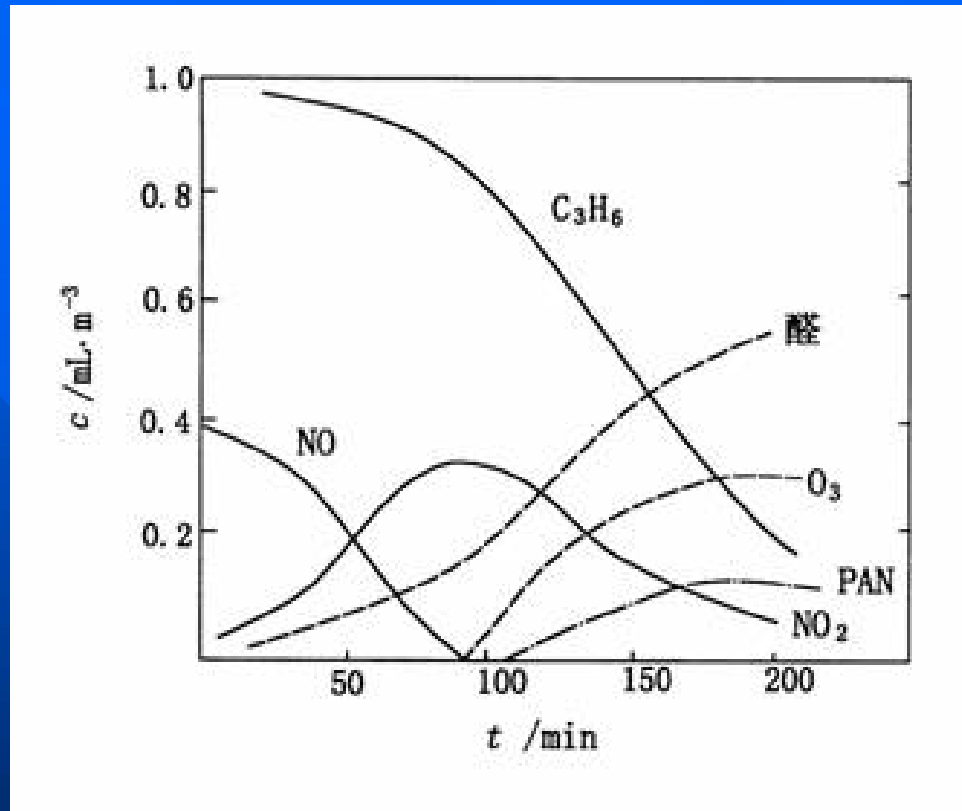


图2-11  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{NO}$ 空气混合物在紫外线照射下的浓度变化 (引自Agnew, 1968)

## 2) 光化学烟雾——光化学烟雾形成的机理

- (1)  $\text{NO}_2$ 的光解是光化学烟雾形成的主要起始反应，并生成 $\text{O}_3$ ：

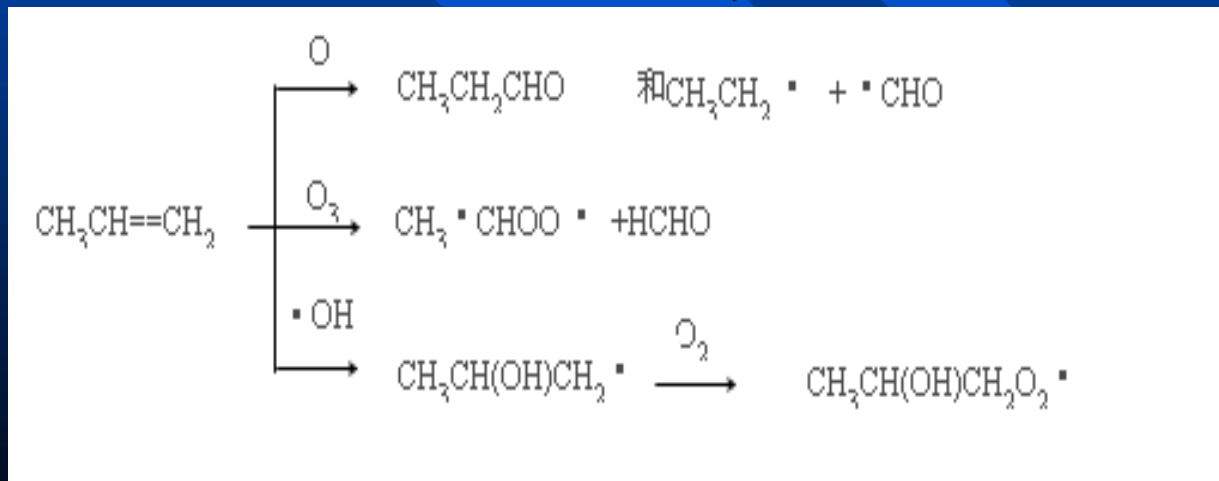


## 2) 光化学烟雾 —— 光化学烟雾形成的机理

- (2) 碳氢化合物(HC)被 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}$ 和 $\text{O}_3$ 氧化,产生醛、酮、醇、酸等产物以及中间产物 $\text{RO}_2\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{RC}\cdot\text{O}$ 等重要的自由基:



- 丙烯的氧化反应为:



## 2) 光化学烟雾 —— 光化学烟雾形成的机理

- (3) 过氧自由基引起NO向NO<sub>2</sub>转化，并导致O<sub>3</sub>和PAN等氧化剂的生成(自由基传递形成稳定的最终产物，使自由基消除而终止反应)：



## 2) 光化学烟雾——光化学烟雾形成的机理



## 2) 光化学烟雾 —— 光化学烟雾形成的机理

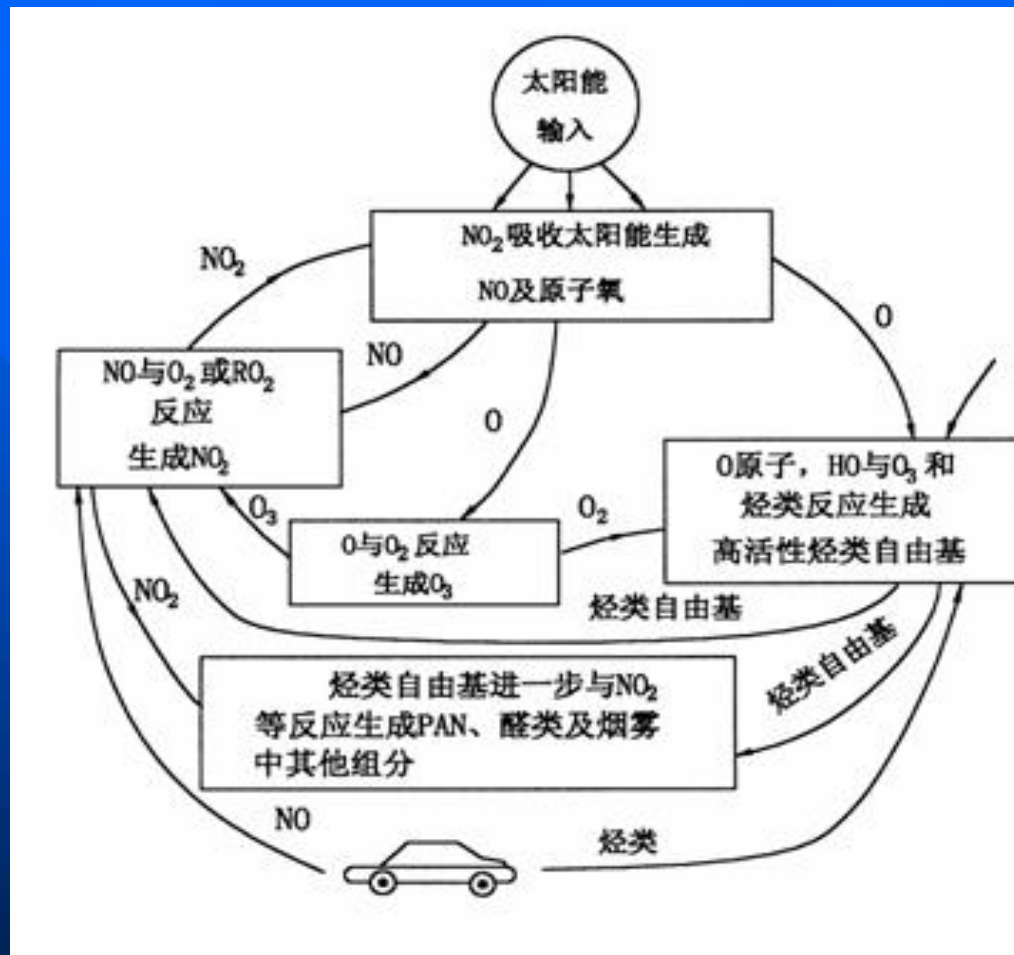


图2-12 光化学烟雾形成的示意图



# 3 控制

- 控制碳氢化合物、氮氧化物及CO的排放；
- 另一方案是在大气中散发控制自由基形成的阻化剂，以清除自由基，使链式反应终止。