

微生物法脱除

二氧化硫气体的  
研究

WEISHENGWUFA TUOCHU  
ERYANGHUALIU QITI DE YANJIU

贡俊/著



中国环境科学出版社

国家科技攻关计划项目 (2001BA 540C)  
山西省高校高新技术产业化项目 (2010012)

# 微生物法脱除二氧化硫气体的研究

贡 俊 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

微生物法脱除二氧化硫气体的研究/贡俊著. —北京: 中国环境科学出版社, 2011.12

ISBN 978-7-5111-0840-1

I. ①微… II. ①贡… III. ①微生物—应用—烟气脱硫—研究 IV. ①X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 274606 号

责任编辑 赵惠芬  
责任校对 扣志红  
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社  
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

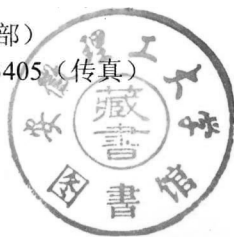
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京东海印刷有限公司  
经 销 各地新华书店  
版 次 2011 年 12 月第 1 版  
印 次 2011 年 12 月第 1 次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 11  
字 数 200 千字  
定 价 35.00 元



【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究】

## 中文摘要

随着高硫化石燃料使用的增加,  $\text{SO}_2$  向环境中的大量排放已成为一个严重的环境问题, 因此, 寻求最经济最有效的脱硫技术已成为一项紧迫的任务。本文以此为目的提出了脱硫脱硫弧菌和脱氮硫杆菌联合脱硫工艺, 即利用生物吸收液直接将  $\text{SO}_2$  气体转化为  $\text{H}_2\text{S}$ , 生成的  $\text{H}_2\text{S}$  又被脱氮硫杆菌用作能源进一步氧化为硫酸盐和单质硫。因此, 在分离获得两株高活性脱硫菌——脱硫脱硫弧菌和脱氮硫杆菌后, 对这两种菌的生物学特性, 以及对  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的生物转化能力、内部的转化过程及中间产物进行了研究, 并初步探讨了生物吸收  $\text{SO}_2$  的宏观动力学过程。此外, 在以废糖蜜作为廉价碳源的实验室规模上进行了脱硫工艺实验研究。得到了如下结论:

1. 从污水处理厂二沉池回流污泥中分离获得一株硫酸盐还原菌和一株硫杆菌, 经过形态特征、生理生化特性和 16SrDNA 序列分析, 分别确定为脱硫脱硫弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*) 和脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*)。

2. 通过实验室小试, 得出脱硫脱硫弧菌转化  $\text{SO}_2$  的适宜条件为 pH 6~8、温度 25~35℃、搅拌速度 50~270 r/min, 脱氮硫杆菌转化  $\text{H}_2\text{S}$  的适宜条件为 pH 6~8、温度 25~35℃、搅拌速度 270 r/min。在此条件下, 菌体均生长良好,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的转化率分别在 90%和 91%以上。

3. 当  $\text{SO}_2$  进口浓度小于 10 334 mg/m<sup>3</sup>, 液相中亚硫酸盐累积浓度小于 87.31mg/L 时, 脱硫系统仍可稳定运行, 碱液用量不大,  $\text{SO}_2$  的转化率在 95%以上, 亚硫酸盐对菌体不会产生抑制作用;  $\text{SO}_2$  进口摩尔流速由 4.975 mmol/h 增加至 20.149 mmol/h 时, 转化产物为硫化物和  $\text{H}_2\text{S}$ , 在流量和搅拌速度分别为 180 L/h 和 270 r/min 条件下, 反应所产生的  $\text{H}_2\text{S}$  气体的量基本保持不变, 其余部分在液相中以硫化物的形式累积; 乳酸盐作为碳源, 其主要转化产物为乙酸盐, 转化率几乎接近 100%。

4. 从“气液传质-生物转化”的角度对悬浮生物脱硫系统进行相关的动力学模型研究, 在液相中微生物转化的米门方程基础上, 建立了如下脱硫动力学方程式:

$$V = V_{\max} \frac{C_l}{C_l + \frac{1}{Hk} K_m}$$

通过实验来求解单位时间内基质转化最大速度  $V_{\max}$  和米氏常数  $K_m$ , 采用双倒数作图 (Lineweaver-Burk) 法求得的  $V_{\max}$  和  $K_m$  分别为  $42.19 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  和  $0.243 \text{ mol}/\text{m}^3$ ,  $V_{\max}$  和  $K_m$  值均较高, 说明脱硫脱硫弧菌吸收液具有较高转化  $\text{SO}_2$  的能力, 线性相关系数可以达到 0.998。

5. 实验对脱氮硫杆菌氧化  $\text{H}_2\text{S}$  的生物氧化和化学氧化研究表明,  $\text{H}_2\text{S}$  进气摩尔流速恒定为  $2.1 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  时, 在 pH 值为 6~8、温度为  $25 \sim 35^\circ\text{C}$  的范围内生物氧化速率可达到  $1.9 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  以上, 偏酸或偏碱及高温会对菌体产生抑制, 使生物氧化速率降低, 随溶解氧浓度的增大生物氧化速率略有上升趋势, 但变化很小; 化学氧化速率在最佳菌体生长条件范围内所占比值为 8.6%~19.1%; 因此, 在脱氮硫杆菌氧化  $\text{H}_2\text{S}$  的过程中生物氧化起主要作用。

6. 低浓度含硫气体 ( $1\,500 \sim 2\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ) 的连续式生物脱硫工艺表明: 废糖蜜在厌氧条件下会被厌氧菌降解, 主要产生的有机酸有草酸、酒石酸、丙酮酸、乳酸和乙酸, 可以用作脱硫工艺的碳源; 在补料流速增加为  $175 \text{ ml}/\text{h}$ , 搅拌速度为  $590 \text{ r}/\text{min}$  时,  $5 \text{ L}$  生物反应液可以处理  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  的气体, 最终  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的去除率分别达到 95% 和 98% 以上, 最终出口浓度为  $52.2 \sim 128.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 低于国家污染源大气中  $\text{SO}_2$  最高允许排放浓度值, 没有亚硫酸盐和硫化物的积累, 系统运行良好。

7. 较高浓度含硫气体 ( $\text{SO}_2$  进口浓度大多在  $2\,500 \text{ mg}/\text{m}^3$  以上) 的间歇式生物脱硫工艺表明: 反应器培养液中的丙酮酸和乳酸作为碳源被持续消耗,  $24 \text{ h}$  后, 有机酸作为碳源大部分已被降解, 需及时进行补料, 补料速率为每天  $3 \text{ L}$  培养基。调节实验气体中氧含量由 2.3% 上升至 10.5%, 对脱硫率和菌体生长没有产生明显的影响; 最终  $\text{SO}_2$  的平均去除率为 95.5%, 最终出口浓度为  $18.65 \sim 335.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 低于国家污染源  $\text{SO}_2$  最高允许排放浓度值, 产生的  $\text{H}_2\text{S}$  几乎被全部转化, 平均去除率为 98%, 亚硫酸盐没有积累, 加入金属盐后, 硫化物浓度也会下降, 系统运行状况良好。



8. 在  $\text{SO}_2$  脱硫工艺中产生了两种副产物, 一种为较纯的纳米金属硫化物产品: 纳米  $\text{PbS}$ 、纳米  $\text{CdS}$ 、纳米  $\text{ZnS}$ , 颗粒粒径分别为  $5\sim 15\text{nm}$ 、 $15\sim 20\text{nm}$ 、 $10\sim 25\text{nm}$ , 当以  $50\text{ml/h}$  的速度分别连续流加  $800\text{ mg/L}$  硝酸铅溶液、 $300\text{ mg/L}$  氯化镉溶液和  $500\text{ mg/L}$  乙酸锌溶液时, 其纳米硫化物产率分别为  $0.134\text{ g/L}$  菌液、 $0.051\text{ g/L}$  菌液、 $0.06\text{ g/L}$  菌液, 基本上完全转化, 作为一种特殊性质的半导体材料, 可以用于光、电、磁、催化等方面; 另一种为单细胞蛋白, 沉降后的 1<sup>#</sup>菌体的单细胞蛋白产率为  $0.52\text{ g/L}$  菌液, 菌体粗蛋白含量可达  $73.2\%$ , 高于进口秘鲁鱼粉 ( $40\%\sim 65\%$ ), 而且其含有全部的 18 种氨基酸, 各种必需氨基酸组分含量均较高, 可以用来代替鱼粉作为一种高蛋白的饲料添加剂, 具有一定的应用价值。

本研究利用脱硫脱硫弧菌和脱氮硫杆菌悬浮液直接吸收转化二氧化硫气体, 利用此工艺进行了大气量和较高浓度含硫气体的处理, 并建立了微生物悬浮液吸收二氧化硫的宏观动力学方程; 首次研究了有杂菌共生的脱硫工艺中氧对脱硫脱硫弧菌的影响情况, 结果表明可以正常运行; 而且首次使用脱硫脱硫弧菌在脱硫过程中合成纳米硫化物副产品。这些研究使得微生物法脱硫的工业应用具有较高的可行性, 在降低治理成本的同时保障了环境效益。

**关键词:** 二氧化硫; 硫化氢; 微生物法; 脱硫脱硫弧菌; 脱氮硫杆菌

## ABSTRACT

With the increase of high sulfur fuel application, sulfur dioxide emission to environment has become a severe environmental problem. Therefore, seeking an economic and effective desulfurization technology has become an urgent task.

According to this purpose, a technology which utilizes *Desulfovibrio desulfuricans* and *Thiobacillus denitrificans* for desulfurization was proposed in this paper. Sulfur dioxide gas was directly transformed to hydrogen sulfide by biological absorption solution, and then hydrogen sulfide which was used as energy of *Thiobacillus denitrificans* was oxidized to sulfate and elemental sulfur. Therefore, the biological characters of the two strains as well as their microbial transformation ability and process for sulfur dioxide and hydrogen sulfide and intermediate products were investigated. Furthermore the macrodynamics of biological absorption of sulfur dioxide and the desulfurization experiment which used waste molasses as bargain carbon source were also studied. Several conclusions could be made as follows:

1. A strain of sulfate reducing bacteria and a strain of *Thiobacillus* were isolated from the reflux sludge in secondary sedimentation tank of a sewage treatment plant. The strains were identified as *Desulfovibrio desulfuricans* and *Thiobacillus denitrificans* respectively according to their morphology, physiological and biochemical measurements and the analysis of their 16SrDNA gene sequence.

2. According to the experimental study, we can dedicated that the suitable conditions of desulfurization of *Desulfovibrio desulfuricans* were pH 6~8、temperature 25~35℃、agitation rate 50~270 r/min and the suitable conditions of desulfurization of *Thiobacillus denitrificans* were pH 6~8、temperature 25~35℃、agitation rate 270 r/min. The strains grow well and the SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal efficiency was more than 90% and 91%

respectively.

3. The desulfurization system could be in good operation and the rate of alkali consumption was low when the inlet sulfur dioxide concentration was less than 10 334 mg/m<sup>3</sup> and the sulfite accumulation concentration was less than 87.31mg/L. But when the inlet sulfur dioxide concentration raised 11 582 mg/m<sup>3</sup>, the strain was confined and the system was broken. H<sub>2</sub>S and sulfide were the transformation substance of sulfur dioxide when SO<sub>2</sub> feed rate was from 4.975 mmol/h to 20.149 mmol/h. The quantity of H<sub>2</sub>S was constant and residual sulfide accumulated in the liquid phase under 180L/h and 270 r/min. With the increase of SO<sub>2</sub> feed rate, SO<sub>2</sub> began dissolved as sulfite because the transformation rate was less than solution rate. Sulfite didn't inhibit the strain and this result could supply foundation for increasing SO<sub>2</sub> feed concentration. Lactate as carbon source were all converted to acetate.

4. The kinetic of the desulfuration system by suspended organism was studied through "gas/liquid absorption-biological transmission" theory. A dynamic equation which based on Michaelis-Menten type equation was obtained as follows:

$$V = V_{\max} \frac{C_l}{C_l + \frac{1}{Hk} K_m}$$

The maximum convert rate  $V_{\max}$  and saturation constant  $K_m$  were determined to be 42.19 mol/(m<sup>3</sup>·h) and 0.243 mol/m<sup>3</sup> respectively. We can concluded that the absorption liquid of *Desulfovibrio desulfuricans* has high ability of treating SO<sub>2</sub> owing to high  $V_{\max}$  and  $K_m$ . The linear correlation coefficient was 0.998.

5. The relation between biological and chemical oxidation of H<sub>2</sub>S was studied. The results suggested that the biological oxidation rate of *Thiobacillus denitrificans* was 1.9 mmol/(L·h) in a pH range from 6 to 8, temperature from 25~35°C when H<sub>2</sub>S inlet molar rate was 2.1mmol/(L·h) and the strain was confined under acidity and alkalinity and high temperature conditions. The biological oxidation rate rose with the increment of dissolved oxygen concentration. The chemical oxidation rate increased as the increase of pH value (5~9), temperature, but decreased as the reducing of dissolved oxygen concentration. Chemical oxidation rate represents about 8.6%~19.1% of the total oxidation rate at the optimal conditions for bacteria growth. Therefore, biological



oxidation played a main role during  $\text{H}_2\text{S}$  oxidation by *Thiobacillus denitrificans*.

6. The continuous desulfurization process of low sulfur dioxide concentration ( $1\,500\sim2\,000\text{ mg/m}^3$ ) suggests that waste molasses could be degraded by anaerobic bacteria under the anaerobic condition and produced various organic acids including ethanedioic acid, tartaric acid, pyruvic acid, lactic acid and acetic acid which could be used as carbon source of the desulfurization process. Moreover, the  $5\text{ m}^3/\text{h}$  gas could be treated by 5L biological reactive liquid when the medium feed rate was  $175\text{ ml/h}$  and the agitation rate was  $590\text{ r/min}$  and the final removal rates of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  were 95% and 98% respectively and the final outlet  $\text{SO}_2$  concentration was  $18.65\sim335.2\text{ mg/m}^3$  which was less than national  $\text{SO}_2$  maximum permissible value in pollutant sources. The system was in good state and there was no accumulation of sulfite and sulfide.

7. The intermittent desulfurization process of high sulfur dioxide concentration (the most part of  $\text{SO}_2$  inlet concentration were more than  $2\,500\text{ mg/m}^3$ ) suggests that pyruvic acid and lactic acid in culture solution were consumed as carbon source of *Desulfovibrio desulfuricans*. The substrate must be supplied because most of organic acids have been degraded after 24h and the supplement rate was 3L culture solution/d. There were no obvious effects on desulfur rate and strain as the increasing of the oxide contents from 2.3% to 10.5% when the inlet sulfur dioxide concentration was  $1\,865\sim4\,637\text{ mg/m}^3$ . The final removal rate of sulfur dioxide was 95.5% and the final outlet concentration was  $18.65\sim335.2\text{ mg/m}^3$  which was less than national  $\text{SO}_2$  maximum permissible value in pollutant sources.  $\text{H}_2\text{S}$  produced was nearly all transformed and the removal rate was 98%. There was no accumulation of sulfite and the concentration of sulfide dropped with addition of metals. Temperature, pH and the bacteria concentration were all stable and the system was stable during process operation.

8. Two byproducts were produced during desulfurization process. One product were nanophase  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$  and  $\text{ZnS}$  of which the average size was about  $5\sim15\text{ nm}$ ,  $15\sim20\text{ nm}$ ,  $10\sim25\text{ nm}$ . The productivity was  $0.134\text{ g/L}$ ,  $0.051\text{ g/L}$ ,  $0.06\text{ g/L}$  respectively when the flow rates of  $\text{PbNO}_3$  ( $800\text{ mg/L}$ ),  $\text{CdCl}_2$  ( $300\text{ mg/L}$ ) and  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})$  ( $500\text{ mg/L}$ ) were  $50\text{ ml/h}$ . Nanophase sulfide could be applied in optics, electronics, magnetics and catalyze. The other product was single-cell protein. The single-cell protein productivities of  $1^\#$  bacteria was  $0.52\text{ g/L}$  and the crude protein amount of bacteria was 73.2% in  $1^\#$

reactor and was more than import fish meal (40%~65%) . The recovery bacteria could replace fish meal as high protein additive because it had 18 species of amino acids which had high content. These two byproducts all have application value.

In this paper, the direct absorption process of *Desulfovibrio desulfuricans* and *Thiobacillus denitrificans* suspension were used for removal of sulfur dioxide. The process was used for treating large gas rate of flow and relatively high concentration of gas containing  $\text{SO}_2$  and a dynamic equation of  $\text{SO}_2$  absorption by microbial suspension was obtained. The effect of oxygen on *Desulfovibrio desulfuricans* was firstly studied during desulfurization process containing other bacteria and the results suggested that the system was in normal motion. Nanophase sulfide were firstly acquired using *Desulfovibrio desulfuricans* during desulfurization process. The industry application of microbial desulfurization had high feasibility through these studies and could secure environmental efficiency as cost reduction.

**Keywords:** Sulfur dioxide; Hydrogen sulfide; Microbial method; *Desulfovibrio desulfuricans*; *Thiobacillus denitrificans*

# 目 录

第1章 综 述 .....	1
1.1 SO <sub>2</sub> 的污染现状及危害 .....	1
1.2 物理化学法处理 SO <sub>2</sub> 的研究进展 .....	4
1.2.1 湿法烟气脱硫工艺 .....	5
1.2.2 干法烟气脱硫工艺 .....	8
1.2.3 半干法烟气脱硫工艺 .....	10
1.3 生物法处理 SO <sub>2</sub> 的研究进展 .....	12
1.3.1 微生物法去除 SO <sub>2</sub> 的机理 .....	12
1.3.2 微生物法去除 SO <sub>2</sub> 的应用研究 .....	14
1.3.3 H <sub>2</sub> S 处理技术的研究进展 .....	21
1.4 本文主要研究思路和内容 .....	35
第2章 脱硫菌种的分离和特性研究 .....	37
2.1 引言 .....	37
2.2 实验材料和方法 .....	40
2.2.1 实验材料 .....	40
2.2.2 实验方法 .....	42
2.3 结果与讨论 .....	49
2.3.1 硫酸盐还原菌鉴定结果与分析 .....	49
2.3.2 硫氧化细菌鉴定结果与分析 .....	51
2.3.3 16SrDNA 鉴定结果 .....	52
2.3.4 脱硫脱硫弧菌的生长曲线 .....	56
2.3.5 脱氮硫杆菌的生长曲线 .....	56
2.4 结论 .....	57

第3章 脱硫脱硫弧菌转化 SO<sub>2</sub> 的试验研究..... 59

3.1 引言 ..... 59

3.2 脱硫脱硫弧菌转化 SO<sub>2</sub> 的试验研究 ..... 61

3.2.1 材料与方法 .....61

3.2.2 结果 .....64

3.2.3 讨论 .....70

3.2.4 结论 .....73

3.3 脱硫脱硫弧菌去除 SO<sub>2</sub> 的宏观动力学 ..... 74

3.3.1 脱硫脱硫弧菌去除 SO<sub>2</sub> 的动力学模型.....74

3.3.2 单位时间内基质转化最大速度  $V_{\max}$  和米氏常数  $K_m$  的测定 .....76

3.3.3 结论 .....78

第4章 脱氮硫杆菌转化 H<sub>2</sub>S 的试验研究..... 80

4.1 引言 ..... 80

4.2 材料与方法 ..... 82

4.2.1 实验菌种的分离与培养.....82

4.2.2 实验装置 .....82

4.2.3 实验方法 .....83

4.2.4 分析方法 .....84

4.3 结果 ..... 84

4.3.1 不同工艺条件下的实验结果.....84

4.3.2 不同条件下 H<sub>2</sub>S 生物氧化速率和化学氧化速率的关系 .....87

4.4 讨论 ..... 91

4.4.1 不同 pH 条件下 H<sub>2</sub>S 的脱除及对菌体生长的影响 .....91

4.4.2 不同温度条件下 H<sub>2</sub>S 的脱除及对菌体生长的影响 .....91

4.4.3 不同搅拌速度条件下 H<sub>2</sub>S 的脱除及对菌体生长的影响 .....91

4.4.4 pH 值对氧化速率的影响.....92

4.4.5 温度对氧化速率的影响.....92

4.4.6 溶解氧浓度对氧化速率的影响.....93

4.5 结论 ..... 94

第 5 章 连续式生物反应工艺脱除二氧化硫	95
5.1 引言	95
5.2 材料和方法	96
5.2.1 菌种的获得	96
5.2.2 培养基	96
5.2.3 实验装置及流程	96
5.2.4 实验方法	98
5.2.5 分析方法	99
5.3 结果	99
5.3.1 废糖蜜厌氧发酵中葡萄糖和各类有机酸浓度的变化	99
5.3.2 进气量和搅拌速度与脱硫率之间的关系	101
5.3.3 1 <sup>#</sup> 反应器进气量、搅拌速度和补料流速与亚硫酸盐 积累之间的关系	104
5.3.4 2 <sup>#</sup> 反应器进气量、搅拌速度和补料流速与硫化物 积累之间的关系	104
5.3.5 连续式生物脱硫工艺的最终脱硫效果	108
5.3.6 连续式生物脱硫工艺运行中发生的条件变化	109
5.4 讨论	111
5.4.1 糖厂废糖蜜厌氧发酵中葡萄糖和各类有机酸浓度的变化	111
5.4.2 进气量和搅拌速度对脱硫率的影响	112
5.4.3 1 <sup>#</sup> 反应器进气量、搅拌速度和补料流速对亚硫酸盐 积累的影响	112
5.4.4 2 <sup>#</sup> 反应器进气量、搅拌速度和补料流速对硫化物 积累的影响	113
5.4.5 连续式生物工艺处理低浓度大气量含硫气体的效果	113
5.4.6 系统稳定性分析	113
5.5 结论	114
第 6 章 间歇式生物反应工艺脱除二氧化硫	116
6.1 引言	116
6.2 材料和方法	117

6.2.1 菌种的获得 ..... 117

6.2.2 培养基 ..... 117

6.2.3 实验装置及流程 ..... 117

6.2.4 实验方法 ..... 117

6.2.5 分析方法 ..... 120

6.3 结果..... 121

6.3.1 联合脱硫工艺运行结果 ..... 121

6.3.2 回收的沉淀和菌体测定结果..... 128

6.4 讨论..... 132

6.4.1 联合脱硫工艺运行结果分析..... 132

6.4.2 脱硫工艺中副产品分析 ..... 136

6.5 结论..... 139

第7章 小 结 ..... 142

参考文献 ..... 146

致 谢..... 159



# 第1章 综 述

科学技术以前所未有的速度和规模迅猛发展，增强了人类改造自然的能力，给人类社会带来空前的繁荣。然而，长期不节制地掠夺资源必将受到大自然的惩罚。水、大气、土壤环境污染仍在加剧，生态恶化积重难返，资源趋于枯竭，突发性环境污染事故及大规模生态破坏日渐严重。世界各国都将环境保护纳入了可持续发展战略，治理环境污染已成为保证经济可持续发展的必然条件。

## 1.1 SO<sub>2</sub> 的污染现状及危害

SO<sub>2</sub>（二氧化硫）是一种无色的刺激性气体，它是大气污染物中数量大、影响范围广的一种气态污染物。大气中的二氧化硫来源很广，几乎所有工业企业都有可能产生。它主要来自含硫燃料的燃烧以及硫化物矿石的焙烧、冶炼等热过程。大气中二氧化硫含量达到 0.3ppm<sup>①</sup>就能对植物造成伤害，达到 8ppm 人就感到难受，吸入二氧化硫可使呼吸系统功能受损，加重已有的呼吸系统疾病（尤其是支气管炎）及心血管病。对于容易受影响的人群，除肺部功能改变外，还伴有一些明显症状，如气喘、咳嗽等。二氧化硫亦会导致死亡率上升，尤其是同时在高悬浮颗粒物含量的情况下。最易受二氧化硫影响的人群包括患有哮喘病、心血管病或慢性肺部疾病者（例如支气管炎或肺气肿）、儿童及老年人。研究表明，在高浓度二氧化硫的影响下，植物会产生急性危害，叶片表面产生坏死斑或直接使植物叶片枯萎脱落；在低浓度二氧化硫的影响下，植物的生长机能受到影响，造成产量下降，品质变坏。

2010 年，我国二氧化硫排放量为 2 185.1 万 t，二氧化硫年均浓度达到或优于二级标准的城市占 94.9%。二氧化硫排放量排行前三名的行业依次为电力、热

---

① ppm=体积分数，10<sup>-6</sup>。

力的生产及供应业、非金属矿物制品业、黑色金属冶炼及压延加工业。由表 1-1 和图 1-1 可以看出，我国二氧化硫的污染状况在 2006 年后略有好转，工业污染引起的二氧化硫排放量有所降低，生活污染在几年连续升高后于 2010 年开始下降，但污染依然十分严重，治理二氧化硫污染已成为一项重要和迫切的任务<sup>[1]</sup>。

此外由二氧化硫等致酸污染物引发的酸雨，形成了我国大气污染的又一重要方面。酸雨给地球生态环境和人类社会发展都带来严重的影响和破坏。酸雨是大气污染的结果，是二氧化硫和氮氧化物在大气或水滴中转化为硫酸和硝酸等所致。我国的酸雨属硫酸型。大气中的这些酸性物质在一定的气象要素和阳光照射下，可以扩散到很远的地区，经过降水的冲洗降落到地面，造成影响树木、农作物的生长等危害。

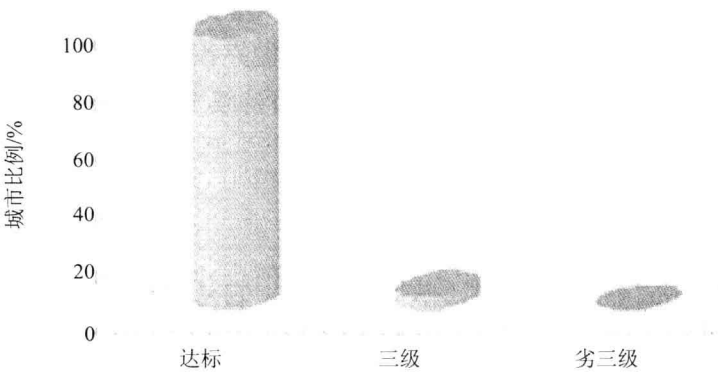


图 1-1 2010 年 SO<sub>2</sub> 浓度分级城市比例

表 1-1 全国废气中 SO<sub>2</sub> 排放量年际变化

年度	SO <sub>2</sub> 排放量/万 t		
	合计	工业	生活
2006	2 588.8	2 234.8	354.0
2007	2 468.1	2 140.0	328.1
2008	2 321.2	1 991.3	329.9
2009	2 214.4	1 866.1	348.3
2010	2 185.1	1 864.4	320.7

酸雨对树木的危害首先反映在叶片上，叶片通常会出现失绿、坏死斑、失水萎蔫和过早脱落症状，影响了光合作用的效率。受酸雨危害的林木生理活性下

降，其长势较弱，容易导致病原菌的大量侵染，造成森林病虫害的猖獗。酸雨能使土壤酸化，使土壤中营养元素（钙、镁、钾、锰等）大量转入土壤溶液并遭淋失。除上述危害外，酸雨还能使河流、湖泊酸化，影响鱼类的繁殖和生长，水质的酸化还能引起水生态系统结构的变化。同时，酸雨还会严重地腐蚀建筑物、机器、桥梁、名胜古迹和艺术品等。过多的酸雨对人类的身体健康也不利。虽然目前酸雨和环境酸化还未像“温室效应”和臭氧层破坏那样构成全球性危害，但无论是其对生态系统的破坏程度还是其所造成的经济损失都是十分惊人的。在我国，酸雨造成农田减产约 0.1 亿  $\text{hm}^2$ ，年经济损失约 37 亿元，森林受灾面积 128.1 万  $\text{hm}^2$ ，年木材损失 6 亿元，森林生态损失约 54 亿元。酸雨和环境酸化已成为不容忽视的重大环境问题。

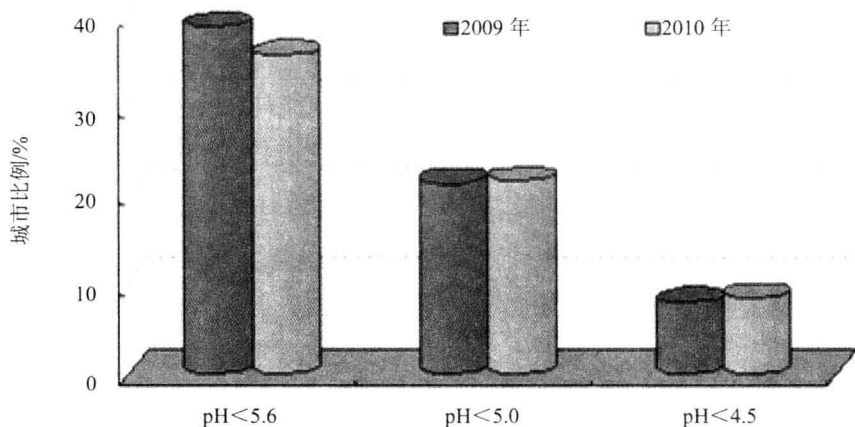


图 1-2 不同降水 pH 年均值的城市比例年际比较

目前，我国酸雨已从西南少数地区发展到华中、华南、华东的大部分地区，成为世界三大酸雨区之一。2006 年，全国参加酸雨监测统计的 494 个市（县）中，出现酸雨的市（县）为 249 个，占 50.4%；酸雨发生频率在 25%以上的市（县）为 160 个，占 32.4%；酸雨发生频率在 75%以上的市（县）为 54 个，占 11.0%。图 1-2 给出了 2009 年和 2010 年不同降水 pH 年均值的城市比例比较，2010 年与 2009 年的数据相比，发生酸雨（降水 pH 年均值 $<5.6$ ）的城市比例年际降低 3.1 个百分点，发生较重酸雨（降水 pH 年均值 $<5.0$ ）和重酸雨（降水 pH 年均值 $<4.5$ ）的城市比例基本持平<sup>[1]</sup>。全国酸雨污染没有明显改善。防治酸雨和二氧化硫