

赵毅 李守信 主编

有害气体 控制工程



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

有害气体控制工程

赵毅 李守信 主编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有害气体控制工程/赵毅,李守信主编.—北京:化学工业出版社,2001.8
ISBN 7-5025-3307-9

I.有… II.①赵…②李… III.有害气体-污染防治 IV.X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 040053 号

有害气体控制工程

赵毅 李守信 主编

责任编辑:王文峡

责任校对:洪雅姝

封面设计:于兵

*

化学工业出版社

出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17¼ 字数 422 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5025-3307-9/X·104

定价:29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

全球性严重的大气污染，尤其是二氧化硫的污染，引起了人们的普遍关注。1996年3月，全国人大四次会议明确提出了实施可持续发展战略，确定了跨世纪的环境目标，给保护大气资源、保护大气环境提出了重要课题。随着大气污染的加剧，国家对大气环境治理的力度逐渐加大。我国是一个以煤炭为主要能源的国家，煤烟型污染，尤其二氧化硫污染已相当严重。国务院对酸雨控制区和二氧化硫控制区（两控区）的治理提出了具体的严格要求。因此，控制和治理大气污染，尽快改善大气环境是当务之急。

大气污染控制包括颗粒污染物和气态污染物的控制。较之颗粒污染物的控制，气态污染物的控制范围和内容更加广泛，它包括各个行业排放的二氧化硫、氮氧化物、硫化氢、含氟废气、气态碳氢化合物、恶臭物质及一些化工废气等。作者根据多年从事教学和科研的实践，结合一些工程实际，在参考国内外大量文献的基础上，编著了这本《有害气体控制工程》，专门论述气态污染物的控制和治理。

本书共分七章。第一章绪论，讲述了大气污染状况，污染物及其危害，有关的国家标准及大气污染综合防治措施等；第二章吸收法净化气态污染物；第三章，吸附法净化气态污染物；第四章，催化转化法净化气态污染物。第二、三、四章分别讲述了有害气体的吸收、吸附和催化转化的控制和治理，包括各种方法的原理、治理途径和工艺，并讲述了有关的设计计算，对一些典型的气态污染物的治理技术也作了介绍。第五章，二氧化硫控制技术；第六章，燃煤电厂氮氧化物控制技术。以上两章重点结合火电厂的污染，讲述了二氧化硫和氮氧化物的控制技术及典型工艺，并介绍了蓬勃发展的洁净煤技术。这些内容对其他行业的二氧化硫、氮氧化物的控制也很有借鉴意义；第七章，汽车尾气净化技术，讲述了汽车、柴油车排气污染的控制途径和治理方法。

本书由赵毅、李守信主编，参加编著的有赵毅（第一章）、李守信（第二、三、四章）、陈颖敏（第五章第二至第七节）、马双忱（第五章第一、八、九、十节，第六、七章）。全书由赵毅、李守信统稿并修改定稿。

本书可作为高等院校环境工程专业及其他相关专业的教材，也可供从事大气污染控制工程设计、科研和管理的工程技术人员参考。

如果本书的出版能对读者有所裨益，对我国的大气污染特别是有害气体污染的控制工作有所帮助，那将使我们感到莫大的欣慰。由于作者经验不足、水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬请各位专家和广大读者批评指正。

编 者

2001年6月

内 容 提 要

本书讲述气态污染物的控制和治理。综述了大气污染及其控制概况；吸收法、吸附法、催化转化法净化气态污染物的原理、工艺、途径和方法，讲解了有关设计计算，讲述了二氧化硫、氮氧化物、硫化氢、含氟废气、汽车尾气及一些化工废气等的主要净化方法和工艺流程。书中还专门结合火电厂污染讲述了火电厂二氧化硫、氮氧化物的控制及洁净煤技术。

本书可作为高等院校环境工程专业及相关专业的教材，也可供从事大气污染控制工程的设计、科研及管理的工程技术人员参考和管理干部的培训教材。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 大气污染及大气污染物.....	1
一、空气污染概述.....	1
二、大气污染及大气污染物.....	2
三、大气污染物的分类.....	3
第二节 大气污染的危害.....	5
一、硫氧化物污染及危害.....	5
二、氮氧化物污染及危害.....	7
三、臭氧层破坏及危害.....	7
四、温室气体的排放及温室效应.....	9
五、微量重金属的污染与危害	10
六、大气中的其他气态污染物及危害	11
第三节 大气环境质量和污染物排放标准	12
一、大气环境质量标准	12
二、大气污染物排放标准	13
三、重要的大气污染物排放标准	14
第四节 大气污染控制概况及综合防治	16
一、我国大气污染控制技术概况	16
二、大气污染的综合防治	18
第二章 吸收法净化气态污染物	20
第一节 吸收过程中的气液平衡	20
一、平衡物系的自由度	21
二、亨利定律	21
三、吸收剂的选择	22
第二节 传质机理与吸收速率	23
一、菲克 (Fick) 定律	23
二、对流扩散	23
三、吸收过程的机理	25
四、吸收速率方程	26
第三节 伴有化学反应的吸收过程动力学	30
一、化学吸收中的气液平衡	30
二、化学吸收过程的传质速率	32
第四节 气体吸收设备	38
一、概述	38
二、填料塔的结构	39

三、板式塔的结构	44
四、湍球塔的结构	46
五、喷淋塔	47
六、喷射鼓泡塔	48
七、其他气体吸收器	49
第五节 气体吸收计算	51
一、吸收塔的物料衡算与操作线方程	52
二、吸收剂用量的确定	53
三、填料塔的有关计算	55
四、板式塔的有关计算	66
五、湍球塔的有关计算	70
第六节 吸收法净化低浓度二氧化硫废气	71
一、概述	71
二、吸收法治理火电厂烟气中的二氧化硫	71
三、中小型燃煤锅炉脱硫方法	72
第七节 吸收法净化氮氧化物废气	75
一、概述	75
二、吸收法净化氮氧化物废气工艺	75
第八节 吸收法净化硫化氢废气	77
一、硫化氢治理方法的选择	77
二、化学吸收法	77
三、物理吸收法	79
四、吸收氧化法	79
第九节 吸收法净化其他气态污染物	81
一、吸收法净化含氟废气	81
二、吸收法净化含氯、氯化氢废气及酸雾	82
三、吸收法净化含铅及含汞废气	83
第三章 吸附法净化气态污染物	86
第一节 吸附与吸附剂	86
一、物理吸附与化学吸附	87
二、吸附剂	87
三、影响气体吸附的因素	92
第二节 吸附原理	94
一、吸附平衡	94
二、吸附速率	98
三、吸附剂的脱附与劣化现象	100
第三节 吸附设计与选择中的问题	101
一、吸附剂的选择	101
二、吸附装置的选择	102
三、吸附器净化效率的计算与选择	108

第四节 固定床吸附过程的计算	108
一、固定床吸附器的吸附过程	108
二、希洛夫近似算法	110
三、透过曲线算法	112
四、经验估算法	117
五、固定床吸附器床层压降估算	117
第五节 移动床吸附过程的计算	119
一、移动床吸附器直径的计算	119
二、移动床吸附器吸附剂用量的计算	120
三、移动床吸附器吸附层高度的计算	121
第六节 流化床吸附过程的计算	123
一、流化床吸附器操作气速的计算	124
二、吸附器直径的计算	127
三、吸附剂床层高度与吸附器总高度的计算	127
四、流化床吸附器设计举例—用活性炭流化床吸附器回收苯蒸气的设计计算	127
第七节 吸附法净化有机蒸气	129
一、有机蒸气的吸附材料	130
二、活性炭的吸附热	130
三、吸附法净化有机蒸气的工艺流程	132
四、脱附时水蒸气、空气及热量的消耗计算	134
第八节 吸附法净化其他气态污染物	136
一、低浓度二氧化硫的吸附净化	137
二、氮氧化物废气的吸附净化	140
三、含氟废气的吸附法净化	141
四、恶臭物质的吸附净化	142
第四章 催化转化法净化气态污染物	145
第一节 催化剂和催化作用	145
一、催化剂	145
二、催化作用	154
第二节 气-固相催化反应过程及动力学方程	157
一、气-固相催化反应过程及浓度分布	157
二、表面化学反应速度及动力学方程	159
三、气-固相催化反应宏观动力学方程	164
第三节 气-固相催化反应器及工艺系统配置	165
一、气-固相催化反应器	165
二、气-固相催化反应系统的配置和调控	168
第四节 固定床绝热催化反应器的计算	171
一、固定床绝热催化反应器催化剂体积的计算	171
二、固定床催化反应器压降的计算	176
三、固定床催化反应器温升的计算	177

四、固定床催化反应器设计的注意事项	177
第五节 气态污染物的催化净化	178
一、催化转化法净化 SO_2 废气	178
二、催化还原法净化 NO_x 气体	181
三、催化燃烧法净化有机废气	182
四、催化燃烧法脱臭	183
第五章 二氧化硫控制技术	185
第一节 燃烧与污染	185
一、燃煤与大气污染	185
二、燃烧过程中硫氧化物的排放	186
第二节 二氧化硫控制技术概述	188
一、主要脱硫方法简介	188
二、烟气脱硫技术综合评价	190
第三节 湿式石灰石/石膏法烟气脱硫技术	191
一、工艺原理	191
二、烟气脱硫 (FGD) 工艺系统	192
三、优化双循环湿式石灰石 FGD 工艺 (DLWS)	194
第四节 喷雾干燥法脱硫技术	196
一、工艺原理	196
二、喷雾干燥吸收法 (SDA) 工艺系统	197
三、SDA 烟气脱硫工艺运行中存在的问题	198
第五节 LIFAC 脱硫技术	199
一、工艺原理	199
二、LIFAC 工艺系统	200
三、与 LIFAC 相似的直接喷射法 (DD) 脱硫简介	204
第六节 海水烟气脱硫技术	205
一、工艺原理	205
二、海水 FGD 工艺系统	206
第七节 电子束脱硫技术	207
一、工艺原理	208
二、EBA 烟气脱硫系统	209
第八节 烟气循环流化床脱硫技术	211
一、烟气循环流化床脱硫装置的组成	211
二、烟气循环流化床脱硫装置计算	212
三、循环流化床的其他构件	212
四、典型烟气循环流化床脱硫工艺	214
五、烟气循环流化床脱硫工艺特点	216
第九节 洁净煤技术	217
一、洁净煤技术概述	217
二、循环流化床燃烧技术	217

三、增压循环流化床燃烧技术·····	218
四、整体煤气化联合循环技术·····	219
第十节 其他脱硫技术·····	220
一、燃烧前脱硫概述·····	220
二、氨法脱硫技术·····	222
三、钠碱法脱硫技术·····	223
四、粉煤灰 (FA) 脱硫工艺 ·····	226
第六章 燃煤电厂氮氧化物控制技术·····	227
第一节 氮氧化物控制技术概述·····	227
一、概述·····	227
二、氮氧化物生成机理·····	228
第二节 低氮氧化物燃烧技术·····	230
一、空气分级燃烧·····	231
二、燃料分级燃烧·····	233
三、低氧燃烧·····	233
四、浓淡燃烧·····	234
五、烟气再循环·····	234
六、低 NO_x 燃烧器 ·····	235
第三节 烟气脱硝·····	236
一、干法脱硝·····	236
二、湿法脱硝·····	239
第四节 联合脱硫脱氮技术·····	241
一、联合脱硫脱氮技术概述·····	241
二、联合脱硫脱氮技术·····	241
三、联合脱硫脱氮技术展望·····	245
第七章 汽车尾气净化技术·····	246
第一节 汽车尾气净化技术概述·····	246
一、概述·····	246
二、汽车排气污染物·····	248
三、汽车排气的控制途径·····	251
第二节 燃料的改进与替代·····	251
一、改进汽油的油品组分和质量·····	251
二、燃料的替代·····	252
三、发展新型动力汽车·····	253
第三节 汽车排气的机内净化·····	253
一、控制汽油蒸气的排放·····	254
二、发展汽油直接喷射技术·····	254
三、实施废气再循环·····	256
四、优化化油器设计·····	256
五、曲轴箱排气的回收·····	256

第四节 汽车排气的机外净化.....	256
一、汽车排气的机外净化概述.....	257
二、汽车排气的三元净化催化剂.....	258
三、三效催化净化工艺流程.....	260
第五节 柴油车的排烟净化.....	261
一、柴油机主要污染物的生成机理.....	261
二、柴油机的污染控制.....	262
参考文献.....	264

第一章 绪 论

第一节 大气污染及大气污染物

一、空气污染概述

空气是最宝贵的资源之一。没有空气，植物不能生长，动物不能生存。月球上之所以没有发现任何生命体，其中最主要的原因是它周围没有空气。

每个人每时每刻都要呼吸空气。一个成年人 24h 内大约需要 $10\sim 12\text{m}^3$ 空气，相当于一天的食物量的十倍，饮水量的六倍。资料表明，一个人 5 周不吃食物，5 天不喝水，可以维持生命；而 5min 不呼吸空气，将会导致生命的终结。可见，空气特别是清洁的空气，对于动植物的生长和人类生存，起着十分关键的作用。

然而，人类自从用火以来，就已经开始在一种被污染了的空气中生活了。尤其进入 20 世纪以来，随着现代工业和交通运输的迅猛发展，工业和人口高度集中，烟囱排出的大量废气，汽车排出的大量尾气，使城市空气质量恶化。20 世纪 40~50 年代接连出现的烟雾事件，严重危害城市居民的健康。据卫生部门统计，城市呼吸道疾病的肺癌、喉癌和心血管疾病都急剧上升，这不能不考虑与空气污染的直接关系。

一系列的环境事件，迫使人类使用多种手段来控制空气污染的发展。然而，对空气污染的相对改善估计是不会持久的。随着现代文明的发展，人们对能量的需求将急剧增长，同时，全球人口也在快速增加，这样，人类需要的能量必将急剧增加。而这些能量大部分是通过燃烧化石燃料（主要是煤和石油）来满足的。同时，人们出于行动的便利和享受的需要，汽车的用量也将急剧增加。这些都将给空气污染带来严重后果。诚然，水力资源的开发、核能的利用以及太阳能、风能、潮汐能、地热能等的开发与利用，在人们面前展示了广阔的前景。但是，即使是从最乐观的估计出发，在中国未来的 50 年里，从化石燃料获得的能量仍将占总获取能量的 90%~66%。因此，空气污染仍将是一个很大的环境和社会问题，而给人们提出的控制大气污染的任务必将更加艰巨而繁重。

我国是一个发展中国家，环境保护是我国的一项基本国策。我国的《大气污染防治法》已于 1987 年 9 月颁布实施，1995 年 8 月进行第一次修订。但是由于当时对大气污染严重状况和发展趋势认识不足，所规定的防治措施不够有力，加上近几年出现了一些新的情况，随着社会经济的发展，我国大气污染状况相当严峻，已成为世界上大气污染物排放量最大的国家之一。城市大气污染问题突出，机动车污染日益严重，酸雨分布区域广泛，使 1995 年修订后的《大气污染防治法》已不能适应实际需要。为此，1998 年再一次进行修订。2000 年 4 月 29 日，全国人大常委会审议通过了新的《大气污染防治法》，并于 2000 年 9 月 1 日发布实施。然而，我们要实现工业、农业、国防和科学技术的现代化，必然要消耗大量的能源。而我国又是一个煤炭储量相当丰富的国家，从煤的燃烧获取能量将是我国长期的不可改变的现状，煤的使用将向环境排放大量的污染物。因此，深入研究燃煤过程中产生的有害气体控制方法，将是本课程的重要任务。除此以外，对其他行业排放的气态污染物也将讨论它的控制原理和方法。

二、大气污染及大气污染物

环境科学领域中所指的大气，一般是指对于某一定空间区域内的大气。也可以是指对流层中的大气。大气的总质量为 6000 万亿吨，相当于地球质量的百万分之一，其厚度约 1000km。但只有与地面直接相连，平均高度约为 12km 的大气层，即对流层，才与人类活动和大气污染密切相关。

大气是由多种气体混合物组成的复杂体系，按其成分可以概括为三部分：干燥清洁的空气、水蒸气和其他不定组分，干洁空气的主要成分是氮、氧、氩，其含量占全部干洁空气的 99.97%（体积分数），加上微量的氦、氖、氪、氙等稀有气体，组成空气的恒定组分。可变组分是指大气中的二氧化碳和水蒸气，在一般情况下，二氧化碳的含量为 0.02%~0.04%，水蒸气的含量为 4% 以下。大气中的不定组分主要是自然灾害（如火山爆发、地震）以及燃烧过程中排入大气中的烟尘、硫氧化物、氮氧化物等所引起的。干洁空气的比例，在地球表面任何地方几乎是可以看作不变的，其物理性质是基本相同的。例如其平均相对分子质量为 28.966，标准状态（273.15K，101.3kPa）下密度为 1.293kg/m³。在自然界大气的温度和压力下，所有成分都处于气态，不易液化。因此，干洁空气可以看成是理想气体。

大气中的水汽含量，随着时间、地点、气象条件不同而有较大的变化，其变化的范围可达 0.02%~6.0%。大气中的水汽含量虽然很少，但却导致了各种复杂的天气现象，云、雾、雨、雪、霜、露等。这些现象不仅引起大气中湿度的变化，而且还引起热量的转化。同时，水汽又具有很强的吸收长波辐射的能力，对地面的保温起着重要的作用。

大气污染始于取暖和煮食。到 13 世纪，在有些国家已造成一定的环境问题。1272 年，英王爱德华（Edward）一世谕令禁止使用各种烟煤，以力图净化伦敦的空气，英国议会还下令拷问和绞杀非法燃烧烟煤的人。后来英王理查（Richard）三世（15 世纪）对用煤者抽取高税。尽管如此，收效甚微。到了 18 世纪产业革命后，工业用的燃料更多，燃煤对空气的污染更加严重了。

随着工业的发展，各国纷纷提出大气污染的定义。由于人类的生产和生活活动以及一些自然灾害的发生，不仅使空气标准成分的比例发生变化，而且混入了异类物质，使大气受到了污染。但一般来说，如果污染物的含量较低，大自然依靠其自净能力，过一段时间，大气污染物即可被消除，这可认为没有造成大气污染。但如果污染物呈现出足够的浓度，达到了足够的时间，并因此而危害了人体的舒适、健康和福利或危害环境，这即造成了大气污染。一般来说，由于自然灾害所造成的污染是局部的，而且可以通过自然界的自净能力经过一定时间后自动消除，所以，大气污染主要是人类活动造成的。

大气污染较之其他形式的污染更为普遍，它的危害所涉及的范围更为广泛。对人体和动植物的危害是每时每刻都在进行的，并且能达到人体的各部分。考查一下世界范围内所发生的一系列环境事件，由大气污染而引起的居多。因此，它是一个世界瞩目的大问题，已普遍引起人们的关注。随着人类文明的发展，人们对环境质量的要求将愈来愈高。因此，对于环境科学工作者来说，控制大气污染的任务将是十分艰巨的。

为了有效地控制大气污染，人们对大气污染进行了广泛的研究。大气污染物种类繁多，迄今为止对它还没有很完全、确切的统计。已经产生危害或者已为人们所注意的已达数百种以上，其中排放量大、影响范围广并且对人类环境威胁较大的有烟雾、粉尘、硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳和碳氢化合物以及其他生产过程排出的硫化氢、含氟废气等。

三、大气污染物的分类

大气污染物的分类方法很多，可按污染物的存在形式、来源、主要污染物的化学性质、污染物的形成过程以及其他方法进行分类。

1. 根据存在形式分类

按大气污染物的存在形式可分为两大类，气体状态污染物和气溶胶状态污染物，其中气溶胶状态污染物只占 10% 左右，而 90% 左右的污染物是气体状态污染物。本课程所研究的主要内容即是气态污染物的控制原理和方法。

所谓气溶胶状态污染物是由气体介质和悬浮在其中的固体或液体粒子所组成的气体分散系。如烟 (Fume)、黑烟 (Smoke)、尘 (Dust)、煤灰 (Fly Ash)、雾 (Fog)、液滴 (Droplet) 等。

所谓气体状态污染物，是指大气污染物本身是以气体状态存在的，如硫氧化物、氮氧化物、硫化氢、卤素化合物、碳的氧化物、气态有机化合物等。

2. 按污染物来源分类

按污染物来源可分为自然源和人为源两类。

(1) 自然源 在未受人为污染的大气中，由自然原因产生的大气污染物，称为自然源。经扩散混匀后的污染物浓度即为大气的自然背景值，这种自然原因称为自然源。比如火山爆发、森林火灾、地震、海啸等自然灾害形成的尘埃、硫、硫化氢、硫氧化物、氮氧化物、盐类以及恶臭气体等。

(2) 人为源 由于人类活动而产生的大气污染物，称为人为源。几乎所有的人类活动都能产生或多或少的大气污染物。由于人类的生产和生活活动形成的煤烟、尘、硫氧化物、氮氧化物等是造成大气污染的主要根源。主要的人为源种类及其产生的主要大气污染物示于表 1-1。

表 1-1 人为源种类及其污染物

人为源种类	门类	污 染 物 种 类	
工业污染源	能源工业	二氧化硫、氮氧化物、苯并[a]芘及其他多环芳烃、烃类及芳烃类化合物、放射性核素、热辐射、颗粒物	
	化学工业	各种有机蒸气、无机气体、恶臭物质	
	金属工业	金属尘埃、酚、氰、氨	
	造纸工业	硫化氢	
	采矿工业	粉尘	
	食品发酵工业	恶臭	
生活污染源		一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物、二氧化碳(非有毒气体)、固体垃圾发酵时的恶臭	
交通污染源		一次污染物	氮氧化物、碳氢化合物、一氧化碳、颗粒物
		二次污染物	臭氧、过氧化乙酰硝酸酯、醛
农业污染源		农药、饲养禽兽时的恶臭、作物发霉时的霉菌	

3. 按污染物化学性质分类

大气污染物的类型也取决于所用能源性质和污染物的化学反应特性，同时气象条件如阳光辐射、湿度、风向等也起着重要作用。大气污染物按主要污染物的化学性质可分为三种

类型。

(1) 还原型（煤烟型） 污染物的主要来源是煤炭燃烧后的排气。由于烟气中含有燃煤时产生的较高浓度的 SO_2 、 CO 和颗粒物，遇上低温、高湿度的阴天，且风速很小并伴有逆温存在时，这些污染物扩散受阻，易在低空聚积生成还原性烟雾。1952 年冬季的伦敦烟雾事件便是这种类型，所以又称伦敦烟雾型。它能引起呼吸道和心肺疾病。

(2) 氧化型（石油型） 污染物的主要来源是汽车尾气和燃油锅炉的排气。由于采用石油作燃料，排气中的主要污染物是氮氧化物和碳氢化合物。它们受阳光中的紫外线辐射而引起光化学反应，生成二次污染物，如臭氧、醛类和过氧化乙酰硝酸酯（PAN）等物质，这些物质具有氧化性质，所以称为氧化型污染物。它能使橡胶制品开裂，对人的眼黏膜有强烈刺激作用，并能引起呼吸系统疾病。这种氧化性烟雾首次出现于美国洛杉矶，所以又称洛杉矶烟雾。

(3) 混合型 混合型的污染物，除了来自煤炭和石油燃烧产生的污染物外，还有从工矿企业排放出的各种化学物质，互相结合在一起所造成的大气污染。如 1948 年美国宾夕法尼亚州发生的多诺拉污染事件和 1961 年日本四日市发生的哮喘事件，都属于混合型污染。有人认为这些地区高浓度的 SO_2 以及氧化产物和 NO_x 与大量金属粉尘、金属氧化物反应生成的硫酸盐、硝酸盐，它们与空气中的尘埃结合在一起是造成危害的主要因素。

4. 按污染物的形成过程分类

大气污染物按其形成过程可区分为一次污染物和二次污染物。

(1) 一次污染物 由污染源直接排入大气环境中，其物理和化学性质均未发生变化的污染物称为一次污染物，又称原发性污染物。一次污染物是相对于二次污染物而言的，后者则是由一次污染物转化而成。还原型的大气污染物主要是一次污染物。

(2) 二次污染物 排入大气中的污染物在物理、化学因素的作用下发生变化，或与环境中的其他物质发生反应所形成的物理化学性质不同于一次污染物的新污染物，称为二次污染物，又称为继发性污染物。如一次污染物 SO_2 在环境中氧化生成硫酸盐气溶胶。氧化型的大气污染物多为二次污染物，如汽车尾气中的氮氧化物、碳氢化合物等在日光的紫外线辐射下发生光化学反应生成的臭氧、过氧化乙酰硝酸酯、醛类等均为二次污染物。通常二次污染物对环境和人体的危害比一次污染物严重得多。

目前受普遍重视的二次污染物主要是硫酸雾（Sulfurous Smog）和光化学烟雾（Photochemical Smog）。

5. 按监测的重要性分类

大气污染物按监测的重要性分为五类。

第一类的大气污染物是指我国环境保护局已制定出环境标准的那些物质，如总悬浮微粒（TSP）、飘尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、光化学氧化剂等。对它们在大气中的浓度有严格的限制，参见《环境空气质量标准》（GB 3095—1996）中的规定。

第二类必须分析的大气污染物是那些已知对人类健康特别有害，但目前在大气环境质量标准中尚未限制的那些污染物，例如，石棉、汞等属于此类，其他大气污染物凡经证实确会引起严重疾病并增加死亡率的均属此列，其数目还在不断增加。

第三类必须加以限制的是那些具有固定污染源的新建生产设备中排放的大气污染物。如煤净化厂、轧棉花厂、石灰厂和造纸厂等排放的可见排放物，酸雾（ H_2SO_4 ）、氮氧化物和硫化物等气态污染物。为保证这类物质的排放量符合排放标准，必须经常监测这类物质在

烟道气中的浓度。

第四类必须加以限制的是来自移动污染源的排放物。这些排放物包括碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物等。

第五类污染物包括许多元素和化合物，对它们的影响和控制正在进行很多研究，以确定这些污染物应该控制的程度和最好的控制方法。这类物质包括砷、汞、镍、铬、钒、锰、铜、锌、钡和锡等金属以及氯、氯化氢、硫化氢、硒、硼、磷、多环芳香烃、多氯联苯、有恶臭的化合物、细颗粒物、农药、气源性致病原、活性有机化合物及放射性核素等。

第二节 大气污染的危害

一、硫氧化物污染及危害

硫氧化物，主要是 SO_2 ，它是目前大气污染物中数量较大，影响面较广的一种气态污染物。世界范围内出现的大气污染事件几乎都与 SO_2 有关。

大气中 SO_2 的来源很广，几乎所有的工业企业都可能产生，主要是燃烧含硫的化石燃料（煤、石油）时产生的。1t 煤中含有 5~50kg 硫，1t 石油中含 5~30kg 硫，这些燃料经燃烧都能排出大量的 SO_2 ，占有排放 SO_2 总量的 96%。火电厂是 SO_2 的主要污染源，每燃烧 1t 1% 含硫量的煤，约排放 SO_2 18kg。据统计 1997 年中国工业部门 SO_2 排放量为 1852 万 t，其中火电厂（原电力部 6MW 及以上机组）排出的 SO_2 约占全国工业部门 SO_2 排放量的 38%。除此之外，有色金属冶炼、硫酸制造、炼油等过程，也排放大量的 SO_2 。

排到大气中的 SO_2 ，在太阳的紫外线照射和某些粉尘颗粒的催化作用下，经过一系列的光化学反应，变成三氧化硫，当它们和空气中的水蒸气相遇，就变成了硫酸，随雨水降落形成了酸雨。

“酸雨”（Acid Rain）通常指 pH 值低于 5.6 的降水。正常情况下，由于空气中的二氧化碳溶于降水，形成稀碳酸，降水应该是微酸性的，但由于大气中其他酸性物质的存在，使降水的 pH 值降低。降水包括雨、雪、霜、雹、露、雾等，这些统称为“湿沉降”。此外，大气中的酸性物质还可以通过“干沉降”形式转移至陆地。目前，人们把酸雨和酸沉降两个概念已经等同起来。

酸雨现象是英国化学家 R.A. 史密斯于 1852 年在曼彻斯特地区分析雨水时首先发现的。时隔一个世纪以后，酸雨现象才在全球范围内逐步受到人们的重视。20 世纪 70 年代初，酸雨的危害或许仅是局部地区性问题，然而，20 世纪 70 年代中期以来，酸雨已经在北半球广泛出现，迅速发展为当代全球性的主要环境问题之一。酸雨污染可以发生在 SO_2 排放地 500~2000km 的范围内，酸雨的长距离传输会造成典型的广域污染问题。在西欧、北欧、美国东北部以及加拿大等广大区域，酸雨已成为大气污染的重要特征，美国东部雨水的 pH 值为 4.25~4.50，酸雨污染最严重。在日本和我国，酸雨污染的面积日益扩大，pH 值有逐步下降的趋势，与欧美的污染状况不断接近。目前我国已成为世界上继欧洲、北美之后的第三大酸雨区。

我国对酸雨的研究和监测起步较晚。1979 年开始在上海、北京、南京、重庆、贵阳等地开展对降水化学成分的监测。1981 年，全国开展了酸雨的普查，测量的结果表明，全国有 20 个省、市、自治区不同程度地出现酸雨，占普查总数的 87%。这一事实说明，酸雨已经成为我国日益严重的区域性环境污染问题，地区遍及西南、中南和东南等行政区，并有由北向南逐渐加重的倾向，最严重的是江南地区。长江以南的苏州、广州、贵阳等城市，降水

的 pH 值曾经低于 4.0, 其中最低值为 3.1。近年来, 酸雨出现的频率有所增加, 涉及的范围也不断扩大, 市区及绝大部分郊区都降过酸雨, 降水的最低 pH 值为 3.92。20 世纪 80 年代中期以来, 我国酸雨污染状况有进一步恶化的趋势, 某些地区的降水 pH 值下降到 4.3。1998 年的监测表明, 酸雨区已占全国国土面积的 52.8% 左右。中国酸雨有明显的区域性, 特别是经济特区酸雨活动频繁, 范围大、酸度高。我国酸雨中心区长沙、贵阳、重庆首要污染物一直为 SO_2 , 济南、青岛在采暖期首要污染物为 SO_2 。例如重庆酸雨的 pH 值达到 3.1, 1984 年测定广州市酸雨的 pH 值最低为 3.69。国外酸雨的酸度多为 4.0~5.5。

近几年中国许多科研工作者对酸雨的形成、来源和危害等进行了大量的研究。研究结果表明: 中国酸性降水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是酸性的主要贡献者, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 一般在 5~10 之间 (大多为 6.4 比 1), 酸雨是硫酸型的 (也称为煤烟型酸雨), pH 值在 5 左右, 可见 SO_2 是造成酸雨的主要原因。令人注意的是, 黄海、渤海沿岸各省 SO_2 的排放量占全国排放量的 40%, 而这些地区未出现区域性酸雨, 酸雨却出现在排放强度较小的长江以南的广大地区。这表明酸性气体排放源与酸沉降之间存在着复杂的关系, 酸雨的形成与当地土壤、大气扩散能力、降水、气温和酸性气体的排放量等有很大的关系。研究表明, 北方土壤和空气粉尘中较高的碱度是北方未出现区域性酸雨的重要原因之一。

酸雨对环境和生物体的危害性是明显的。环境水体的正常 pH 值在 7.0~8.0。受酸雨污染后, 湖水、河水的 pH 值可下降至 5.0 以下, 水生生物将受到很大威胁, 甚至大量死亡。20 世纪 80 年代, 美国、加拿大、爱尔兰、北欧的一些国家已有大量湖泊酸化, 仅加拿大就有 4500 个湖泊变成“死”湖, 水生生物濒临绝迹。

SO_2 还会给植物带来严重的危害。 $(1.0\sim2.0)\times10^{-6}$ (体积分数) 的 SO_2 , 在几个小时内即可引起叶片组织的局部损坏。 0.3×10^{-6} (体积分数) 以上的浓度能使某些最灵敏的植物发生慢性中毒, SO_2 的允许浓度只有 0.15×10^{-6} (体积分数)。某些常绿植物、豆科植物和黑麦植物特别容易遭受损害。

据报道, 前联邦德国约有 50% 的森林遭受酸雨的损害。我国重庆市的马尾松也曾大面积受害。酸雨沉降到土壤中, 钾、钙、磷等一类碱性营养物质将被冲洗, 导致土壤肥力显著下降, 大大影响作物的生长。危害轻微的因吸收营养不足而枯萎, 严重时将会导致死亡。酸雨对土壤的影响与土壤的性质有关。经常受涝的土壤, 阳离子交换容量 (CEC) 高或者游离碳酸根含量高的土壤, 对酸雨不敏感。阳离子交换容量在 6.2~15.4 之间的土壤, 对酸雨有一定敏感性。若含游离碳酸根较低, 阳离子交换容量低于 6.2, 而且很少受水渍的土壤, 对酸雨很敏感, 故受危害的可能性也大。

此外, 酸雨对于建筑物和露天材料有较强腐蚀性, 将给经济上造成很大的损失。据不完全统计, 全世界每年因遭酸雨腐蚀而造成的经济损失达 200 亿美元之巨。一些露天的价值连城的文物古迹和艺术瑰宝因受酸雨侵蚀而变得面目全非, 这类现象在欧洲已经发现多起。据报道我国历史名胜故宫和天坛的露天古迹也有被酸雨腐蚀的迹象。

SO_2 除造成酸雨外, 对人体健康也有极大的危害。 SO_2 有很强的刺激性, 即使浓度很低也能觉察到。对于一个嗅觉灵敏的人, SO_2 的味阈值是 0.3×10^{-6} (体积分数), 嗅觉值是 $(0.3\sim1.0)\times10^{-6}$ (体积分数)。二氧化硫对人体的呼吸器官有很强的毒害作用, 造成鼻炎、支气管炎、哮喘、肺气肿、肺癌等。此外, 二氧化硫还通过皮肤经毛孔侵入人体, 或通过食物和饮水经消化道进入人体而造成危害。

政府有关部门对 SO_2 排放及酸雨问题已予以高度重视, 酸雨的对策与防治是我国近期