

环境工程实例丛书

HUANJI NG GONGCHENG SHILI CONGSHU

# 燃煤烟气脱硫脱硝技术 及工程实例

钟秦 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



环境工程实例丛书

# 燃煤烟气脱硫脱硝技术 及工程实例

钟 秦 编著

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

燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例/钟秦编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.5  
(环境工程实例丛书)  
ISBN 7-5025-3694-9

I. 燃… II. 钟… III. ①煤烟污染-烟气脱硫-技术  
②煤烟污染-烟气-脱硝-技术 IV. X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 014975 号

---

环境工程实例丛书

燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例

钟 秦 编著

责任编辑: 管德存

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

\*

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) 64982530

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$  字数 560 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3694-9/X·137

定 价: 48.00 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

## 内 容 提 要

本书围绕着燃煤烟气脱硫脱硝这一主题，在简要阐述燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放与控制技术的基础上，着重介绍了湿法、半干法和干法烟气脱硫技术，烟气脱硝技术及烟气同时脱硫脱硝技术。

全书分为7章。第1章介绍了燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放及其控制技术；第2章至第4章分别系统地论述了湿法、半干法和干法烟气脱硫技术；第5章和第6章分别叙述了烟气脱硝技术和烟气同时脱硫脱硝技术；第7章简要介绍了燃煤烟气脱硫脱硝技术经济分析。对应用较广的烟气脱硫脱硝技术在相关章节给出了应用实例。每章列出了大量的参考文献。

本书可供从事大气污染控制的管理、研究和工程技术人员参考，也可作为高等院校环境工程、热能工程和化学工程等专业的本科生、研究生和教师的参考书。

## 出版者的话

环境保护是我国的基本国策之一，近年来呈蓬勃发展之势。尤其水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理处置工程、生态保护工程更是我国环保工作的重点。政府部门、科研院所及环境工程企业单位均投入了大量人力、物力从事这方面的研究与开发工作。对于环境工程设计人员、技术人员及大专院校学生来说，如何将环境工程专业技术理论合理地运用到具体的工程实践中去，是一个既现实又迫切的问题。为此，化学工业出版社环境科学与工程出版中心组织国内一批有丰富实践经验的专家、学者和工程技术人员精心编写了这套“环境工程实例”丛书，共计14册。

本套丛书具有以下特点。

(1) 系统性 本丛书既有《城市污水处理技术及工程实例》、《燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例》、《垃圾处理处置技术及工程实例》等按专业划分的分册，又有《膜法水处理技术及工程实例》、《间歇式活性污泥法污水处理技术及工程实例》、《曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例》等按方法划分的分册。全面性、系统性强，读者可按需选择。

(2) 实用性 本丛书是国内第一套将环境工程技术理论与具体的工程实例结合在一起的图书。理论部分系统、全面、先进、精炼；实例部分典型、实用、可操作性强，读者在阅读时可将理论部分与实例部分互相验证。

(3) 权威性 本丛书作者大多为本专业内的一线专家、学者和工程技术人员，很多实例均是作者亲自主持或参与设计的，从而使丛书具有较强的先进性与权威性。

多年来，化学工业出版社一直把环保图书作为主要出书方向之一。2000年6月、2001年6月我社成功地在全国各大、中城市举办了二届化工版环保图书展，2002年6月我社将在全国各大、中城市新华书店举办为期一个月的第三届化工版环保图书展。本套丛书在众多专家、学者的支持下将如期出版参展，希望能得到广大读者的认可，也希望广大读者对我社环保图书出版多提宝贵建议与意见。

化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心  
2002. 3

## 前 言

大气污染引起的环境问题主要是全球变暖、臭氧层破坏和酸雨。其中酸雨 (acid rain) 或称之为酸沉降 (acid deposition) 是人为和天然排放的  $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ ) 和  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ) 所引起的。天然源一般是全球分布的, 而人为排放的  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  都具有地区性分布的特征。Whelpdale 在总结硫的全球循环之后, 估算出 20 世纪 60 年代天然硫排放占全球硫总量的 85% 左右, 而在 70 年代接近 65%。联合国环境规划署 (UNEP) 的最新估算指出, 天然硫排放量占全球硫排放总量的 50%。但局部地区, 人为排放量占该地区总排放量的 90% 以上, 而天然源排放量仅占 4%, 其余的 6% 来自其他地区。因此, 控制人为  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  排放非常重要。

从 1872 年英国科学家史密斯首先在工业城市发现了酸雨, 到 1972 年德国施瓦兹瓦鲁特等地发生枞树枯损, 尤里希提出酸雨学说; 从 1968 年瑞典欧登指出北欧酸雨的原因是来自英国等国的越境污染, 到 1979 年欧美等国缔结“远程越界空气污染公约 (1983 年生效)”; 从 1984 年加拿大-欧洲部长会议发表硫氧化物 30% 削减宣言, 1988 年欧共体环境部长会议和联合国欧洲经济委员会缔结的“索非亚议定书”承诺到 2003 年欧共体 12 个国家的  $\text{SO}_2$  排放量比 1980 年减少 60%, 到 1994 年欧美各国氮氧化物的排放量将控制在 1987 年水平及 1989 年美国前总统布什提出到 2000 年美国  $\text{SO}_2$  排放量比 1980 年减少 1000 万吨。世界各国特别是发达国家为抑制日益严重的二氧化硫和氮氧化物污染进行了长期不懈的努力。

新中国成立后, 随着国民经济的迅速发展, 我国已成为能源生产和消费大国, 由此产生的二氧化硫和氮氧化物排放量也逐年增加, 目前已居世界第一位。为遏制酸雨和  $\text{SO}_2$  污染的发展趋势, 我国从 20 世纪 70 年代末开始了酸雨监测, 80 年代中期开展了典型区域酸雨攻关研究, 90 年代初开展了全国酸沉降研究并着手进行酸雨防治, 对燃煤烟气脱硫技术和设备进行了攻关研究, 1995 年 8 月, 全国人大常委会通过了修订的《中华人民共和国大气污染防治法》, 按该法的要求, 划定了我国酸雨控制区和  $\text{SO}_2$  控制区 (即“两控区”)。要求到 2000 年“两控区”内排放  $\text{SO}_2$  的工业污染源要达标排放,  $\text{SO}_2$  排放量控制在 1995 年水平, 重点城市环境空气  $\text{SO}_2$  浓度达到国家环境质量标准, 酸雨污染严重地区的面积在 1995 年的基础上不再扩大。要求到 2010 年“两控区”内  $\text{SO}_2$  排放量在 2000 年基础上减少 10%, 所有城市环境空气  $\text{SO}_2$  浓度都达到国家环境质量标准, 酸雨控制区降水 pH 值  $\leq 4.5$  地区的面积明显减少。为了进一步推进我国酸雨和  $\text{SO}_2$  控制的工作进程, 2000 年 4 月 29 日第九届全国人大常委会通过了修订的《大气污染防治法》。因此, 我国政府为遏制酸雨和  $\text{SO}_2$  污染进行了积极的努力。

从 20 世纪 60 年代开始, 世界各国开发的脱硫脱硝技术不下 200 多种, 但能商业应用的不到 10%。为了进一步推动我国酸雨和二氧化硫的防治工作, 受化工出版社环境科学与工程出版中心之约, 本书围绕着燃煤烟气脱硫脱硝这一主题, 在前人工作的基础上并结合近 10 年来本人在国内外所做的工作, 在简要阐述燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放与控制技术的基础上, 较为系统地阐述了湿法、半干法和干法烟气脱硫技术、烟气脱硝技术及烟气同时脱硫脱硝技术, 对脱硫脱硝技术经济进行了简要分析和总结, 对应用较广的技术在相关章节

给出了应用实例，每章列出了大量的参考文献以便于读者阅读时参考。

本书在编写过程中得到了南京理工大学环境科学与工程系许多教师的帮助，本人指导的研究生周海军、吴百春、柯昌华、徐峰等承担了本书部分文稿的整理和打印工作，丹麦技术大学 K. Dam-Johansen 教授领导的研究小组和瑞典 Lund 大学 I. Bjerle 教授领导的研究小组提供了许多基础资料，本书参考了各章最后所列的文献，谨在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限，本书中难免有诸多缺点和错误，敬请读者批评指正。

钟 秦

2002 年 1 月于南京

# 目 录

<b>第一章 概论</b> .....	1
第一节 燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放与控制对策.....	1
一、燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放.....	1
二、酸雨的形成及其危害.....	2
三、燃煤 SO <sub>2</sub> 和 NO <sub>x</sub> 排放控制对策 .....	5
第二节 燃煤前脱硫技术 .....	11
一、煤炭物理脱硫技术 .....	12
二、煤炭化学脱硫技术 .....	14
三、煤炭生物脱硫技术 .....	14
第三节 燃煤中脱硫技术 .....	20
一、型煤固硫技术 .....	20
二、循环流化床燃烧脱硫技术 .....	22
第四节 燃煤后烟气脱硫技术 .....	25
一、湿法烟气脱硫技术 .....	25
二、半干法烟气脱硫技术 .....	26
三、干法烟气脱硫技术 .....	27
四、国外烟气脱硫技术的应用情况 .....	28
五、我国烟气脱硫技术研究及应用现状 .....	29
第五节 煤转化中脱硫技术 .....	31
一、煤气化技术 .....	31
二、煤液化技术 .....	32
三、水煤浆技术 .....	32
第六节 烟气脱硝技术 .....	33
参考文献 .....	34
<b>第二章 湿法烟气脱硫技术</b> .....	39
第一节 石灰石-石膏湿法烟气脱硫的过程化学 .....	39
一、典型的工艺流程 .....	39
二、过程化学 .....	39
第二节 石灰石-石膏湿法烟气脱硫模型及主要影响因素 .....	40
一、SO <sub>2</sub> 吸收过程 .....	40
二、脱硫模型 .....	43
三、湿法烟气脱硫的主要影响因素 .....	48
第三节 石灰石-石膏湿法烟气脱硫的工艺设计 .....	53
一、湿法烟气脱硫工艺的几种模式 .....	53
二、强制氧化和自然氧化工艺的比较 .....	55



三、石灰石-石膏烟气脱硫系统的构成	60
第四节 石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置的设计	68
一、脱硫塔的类型	68
二、喷淋吸收塔的设计	74
三、除雾器的设计	75
四、雾化喷嘴的设计	79
五、构件材料的选择	85
六、可靠性分析	92
七、过程控制	95
第五节 脱硫产物的处置和综合利用	96
一、脱硫产物的化学成分	96
二、脱硫产物的处理	97
三、脱硫石膏的综合利用	100
第六节 其他湿法烟气脱硫技术	102
一、海水烟气脱硫技术	102
二、双碱法烟气脱硫技术	106
三、氨法烟气脱硫技术	108
四、磷铵肥法烟气脱硫技术	110
五、氧化镁法烟气脱硫技术	114
六、氧化锌法烟气脱硫技术	115
七、氧化锰法烟气脱硫技术	116
八、碱式硫酸铝法烟气脱硫技术	117
九、钠碱吸收法烟气脱硫技术	119
十、有机酸钠-石膏法烟气脱硫技术	121
第七节 湿法烟气脱硫技术的研究进展	123
一、膜法烟气脱硫技术	123
二、微生物法烟气脱硫技术	125
第八节 工程实例	126
一、华能珞璜电厂石灰石-石膏湿法烟气脱硫工程	126
二、太原第一热电厂高速平流简易石灰石-石膏湿法烟气脱硫工程	135
三、燃煤工业锅炉简易石灰-石膏湿法烟气脱硫工程	141
四、深圳西部电厂海水烟气脱硫工程	146
参考文献	152
<b>第三章 半干法烟气脱硫技术</b>	<b>157</b>
第一节 喷雾干燥烟气脱硫的工艺设计	157
一、工艺流程和过程化学	157
二、主要影响 SO <sub>2</sub> 脱除的因素	159
三、喷雾干燥烟气脱硫系统的可靠性分析	162
第二节 喷雾干燥烟气脱硫装置的设计	164
一、雾化器	164

二、喷雾干燥吸收塔	172
三、固体灰渣的分离和烟气除尘装置	175
四、喷雾干燥烟气脱硫的控制系统	176
五、构件材料	177
第三节 喷雾干燥烟气脱硫灰渣的处置	177
一、灰渣的性质	177
二、灰渣的处置	178
第四节 喷雾干燥烟气脱硫技术研究进展	180
一、研究进展	180
二、增湿灰循环脱硫技术	181
第五节 循环流化床烟气脱硫技术	182
一、烟气循环流化床脱硫工艺流程	183
二、过程化学	187
三、反应动力学模型	188
四、影响 CFB 脱硫率的主要因素	189
五、循环流化床烟气脱硫灰渣的处置	191
六、研究与发展	191
第六节 工程实例	191
一、山东黄岛电厂旋转喷雾干燥烟气脱硫工程	191
二、浙江衢州化工厂增湿灰循环烟气脱硫工程	199
三、德国 Solvay 自备电厂循环流化床烟气脱硫工程	202
四、无锡化工集团热电循环流化床烟气脱硫工程	203
参考文献	206
<b>第四章 干法烟气脱硫技术</b>	<b>209</b>
第一节 炉内喷钙烟气脱硫技术	209
一、工艺流程和过程化学	209
二、影响脱硫率的主要参数	211
三、反应动力学	215
四、炉膛温度和吸收剂混合数学模拟	223
五、炉膛喷粉系统的设计	230
六、炉内喷钙对锅炉运行性能的影响	232
第二节 炉内喷钙尾部烟气增湿活化脱硫技术	234
一、工艺流程和过程化学	235
二、LIFAC 系统主要工艺参数	236
三、LIFAC 脱硫灰渣的特性和处置	237
四、LIFAC 工艺的特点及应用概况	240
第三节 管道喷射烟气脱硫技术	240
一、工艺流程和过程化学	240
二、脱硫性能	243
三、管壁沉积及其解决方法	245

四、反应后吸收剂的再循环·····	245
第四节 荷电干式吸收剂喷射脱硫技术·····	246
一、CDSI 系统工作原理·····	246
二、CDSI 脱硫系统·····	246
第五节 电子束照射烟气脱硫技术·····	248
一、反应机理·····	248
二、工艺流程及特点·····	249
三、影响脱硫脱硝率的主要因素·····	251
四、主要技术经济指标·····	252
五、电子束烟气脱硫技术的研究进展·····	252
第六节 脉冲电晕烟气脱硫技术·····	255
一、基本原理·····	255
二、脉冲电源·····	256
三、脉冲电晕法的研究概况·····	257
第七节 工程实例·····	260
一、南京下关电厂 LIFAC 脱硫工程·····	260
二、美国 Shawnee 电厂 ADVACATE 脱硫工业试验·····	267
三、德州和杭州热电厂荷电式吸收剂喷射脱硫示范工程·····	269
四、成都热电厂电子束烟气脱硫工程·····	271
参考文献·····	279
<b>第五章 烟气脱硝技术·····</b>	<b>284</b>
第一节 低 NO <sub>x</sub> 燃烧技术·····	284
一、燃烧过程中 NO <sub>x</sub> 的生成机理·····	284
二、NO <sub>x</sub> 破坏机理·····	288
三、低 NO <sub>x</sub> 燃烧技术·····	290
四、低 NO <sub>x</sub> 燃烧器·····	293
第二节 选择性催化还原烟气脱硝技术·····	296
一、SCR 工艺流程和过程化学·····	296
二、SCR 脱 NO <sub>x</sub> 效率的主要影响因素·····	298
三、SCR 催化反应器的设计·····	299
第三节 选择性非催化还原烟气脱硝技术·····	304
一、SNCR 脱 NO <sub>x</sub> 工艺流程和过程化学·····	304
二、温度窗口的选择·····	306
三、NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> 摩尔比的影响和 N <sub>2</sub> O 排放问题·····	308
四、添加剂对 SNCR 的影响·····	309
五、SNCR/SCR 联合烟气脱硝技术·····	310
第四节 其他烟气脱硝技术·····	312
一、电子束照射法和脉冲电晕等离子体法·····	312
二、炽热碳还原法·····	312
三、湿式络合吸收法·····	313

四、烟气脱硝技术的研究进展·····	315
第五节 工业应用·····	318
一、低 NO <sub>x</sub> 燃烧技术的工业应用·····	318
二、SNCR 技术的工业应用·····	319
参考文献·····	322
<b>第六章 烟气同时脱硫脱硝技术·····</b>	<b>325</b>
第一节 固相吸收/再生烟气脱硫脱硝技术·····	325
一、活性炭吸收脱硫脱硝工艺·····	325
二、CuO 同时脱硫脱硝工艺·····	327
三、NO <sub>x</sub> SO 工艺·····	329
四、SNAP 工艺·····	330
第二节 气/固催化同时脱硫脱硝技术·····	331
一、WSA-SNOX 工艺·····	331
二、DESONOX 工艺·····	332
三、SNRB 工艺·····	332
四、Parsons 烟气清洁工艺·····	333
五、鲁奇公司 CFB 工艺·····	334
第三节 吸收剂喷射同时脱硫脱硝技术·····	335
一、炉膛石灰(石)/尿素喷射工艺·····	335
二、碳酸氢钠管道喷射工艺·····	335
三、整体干式 SO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> 排放控制工艺·····	336
四、喷雾干燥同时脱硫脱硝工艺·····	336
五、LILAC 工艺·····	337
第四节 高能电子活化氧化法·····	338
第五节 湿法烟气同时脱硫脱硝技术·····	338
一、氯酸氧化工艺·····	338
二、湿式络合吸收工艺·····	339
参考文献·····	341
<b>第七章 燃煤烟气脱硫脱硝技术经济分析·····</b>	<b>343</b>
第一节 烟气脱硫技术经济分析·····	343
一、FGD 技术评价指标体系·····	343
二、FGD 技术经济分析·····	343
第二节 烟气脱硝技术经济分析·····	346
参考文献·····	349

# 第一章 概 论

大气是人类赖以生存的最基本的环境要素，它不仅通过自身运动进行热量、动量和水资源分布的调节过程，给人类创造了一个适宜的生活环境，并且阻挡过量的紫外线照射地球表面，有效地保护人类和地球上的生物。但是，随着人类生产活动和社会活动的增加，特别是自工业革命以来，由于大量燃料的燃烧、工业废气和汽车尾气的排放，使大气环境质量日趋恶化，到现在已是非治不可。在各类大气污染物中，最重要的是燃煤引起的污染。燃煤二氧化硫和氮氧化物污染控制是目前我国大气污染控制领域最紧迫的任务。

## 第一节 燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放与控制对策

煤、石油、天然气等石化燃料的燃烧会产生二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）、氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）和颗粒物等污染物的排放，其中煤燃烧产生的污染最为严重，属不清洁能源，而石油、天然气等经过前处理（如脱硫），燃烧产生的污染较轻，属于清洁能源。目前世界各国的能源结构中煤的比例已下降到22.4%，低于天然气的25.51%。随着工业和经济的发展，我国原煤产量由1949年的3200万t增长至1998年的12.95亿t，原油产量由12万t增长至1.61亿t，天然气产量由700万 $\text{m}^3$ 增长至233.3亿 $\text{m}^3$ 。能源生产的年平均增长率高达9%。在一次能源消费量及构成中，虽然原煤占能源消费总量的比例与20世纪五六十年代相比，有较大幅度的下降，但至今仍高达70%左右，并且近期内不会有根本性变化。煤为主的能源结构，意味着能源系统的整体效率低下，大量建立在气、液燃料基础上的先进的能源转换和终端利用技术不能适用于煤。煤生产和消费系统既给我国造成了巨大的运输压力，又带来了严重的污染。

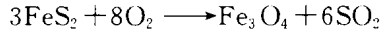
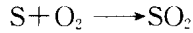
### 一、燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放

#### （一）燃煤 $\text{SO}_2$ 的排放

煤是一种低品位的化石能源，我国的原煤中灰分、硫分含量较高，大部分煤的灰分在25%~28%之间，硫分含量变化范围较大，从0.1%到10%不等。1995年我国商品煤的平均含硫量为1.13%。煤中的硫根据其存在形态，可分为有机硫、无机硫两大类。有机硫是指与煤的有机结构相结合的硫，如硫醇类化合物（ $\text{R-SH}$ ）、硫醚（ $\text{R-S-R}$ ）、二硫醚酸（ $\text{R-S-S-R}$ ）、噻吩类杂环硫化物和硫醌化合物等。无机硫是以无机物形态存在的硫，通常以晶粒状态夹杂在煤中，如硫铁矿硫和硫酸盐硫，其中以黄铁矿硫（ $\text{FeS}_2$ ）为主，还有少量的白铁矿（ $\text{FeS}_2$ ）、砷黄铁矿（ $\text{FeAsS}$ ）、黄铜矿（ $\text{CuFeS}_2$ ）、石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）、方铅矿（ $\text{PbS}$ ）、闪锌矿（ $\text{ZnS}$ ）等。此外，有些煤中还有少量的单质状态存在的单质硫。

根据能否在空气中燃烧，煤中硫又可分为可燃硫和不可燃硫。有机硫（ $\text{S}_o$ ）、硫铁矿硫（ $\text{S}_p$ ）和单质硫（ $\text{S}_{ei}$ ）都能在空气中燃烧，属可燃硫。在煤燃烧过程中不可燃硫残留在煤灰中，所以又称固定硫，硫酸盐硫（ $\text{S}_s$ ）就属于固定硫。煤中各种形态硫的总和称为全硫（ $\text{S}_t$ ），即  $\text{S}_t = \text{S}_s + \text{S}_p + \text{S}_{ei} + \text{S}_o$ 。

可燃硫及其化合物在高温下与氧发生反应，生成  $\text{SO}_2$ ，其反应可用如下方程式表示：



在空气过剩系数  $\alpha = 1.15$  时，燃用含硫量为 1%~4% 的煤，标态下烟气中  $SO_2$  含量约  $1100 \times 10^{-6} \sim 3500 \times 10^{-6}$  ( $3143 \text{mg/m}^3 \sim 10000 \text{mg/m}^3$ )。一般燃煤烟气中  $SO_3$  的浓度相当低，即使在贫燃料状态下，生成的  $SO_3$  也只占  $SO_2$  生成量的百分之几，但它却是决定烟气露点高低的最重要因素。研究表明，当烟气中的  $SO_3$  占 0.005% ( $50 \times 10^{-6}$ ) 时，可使烟气露点提高到  $150^\circ\text{C}$  以上。在富燃料状态下，除生成  $SO_2$  外，还会生成一些其他硫的化合物，如一氧化硫 ( $SO$ ) 及其二聚物 [ $(SO)_2$ ]，还有少量的一氧化二硫 ( $S_2O$ )，但由于它们的化学反应能力强，所以在各种氧化反应中仅以中间体形式出现。

我国  $SO_2$  排放量与煤消耗量有密切关系，1983~1991 年两者的相关系数达到 0.96。随着燃煤量的增加，燃煤排放的  $SO_2$  也不断增长，1995 年我国  $SO_2$  排放达到 2370 万 t，已超过欧洲和美国，近几年排放量虽有下降，但仍居世界第一位。表 1-1 为我国近几年的  $SO_2$  排放量。有研究表明，按照我国目前的能源政策，到 2010 年和 2020 年，一次性能源供应结构中煤仍将分别占 68.3% 和 63.1%。若不采取有效的削减措施，2020 年我国  $SO_2$  排放量将达到 3500 万 t。我国的耗煤大户主要是火电厂，其次是工业锅炉和取暖炉。到 2000 年，我国火电厂装机容量已达 2.22 亿 kW，其  $SO_2$  排放量将占 67%。因此，削减和控制燃煤特别是火电厂燃煤  $SO_2$  污染，是我国能源和环境保护部门面临的严峻挑战。

表 1-1 我国近 15 年的  $SO_2$  排放量

年 份	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
排放量/Mt	12.5	14.5	15.2	15.1	15.8	16.5	16.8	18.4	18.4	23.7	23.0	22.4	21.1	18.5	19.9

## (二) 燃煤 $NO_x$ 排放

人为排放  $NO_x$  的 90% 以上来源于煤、石油、天然气等石化燃料的燃烧过程，其中的  $NO$  约占 90%，其余为  $NO_2$ 。燃烧过程生成的  $NO_x$  主要有燃料 (Fuel)  $NO_x$ 、热力 (Thermal)  $NO_x$ 、快速 (Prompt)  $NO_x$ 。后两者与燃烧状态有关。我国燃煤电厂在 1989 年  $NO_x$  的排放量约为 130 万 t，2000 年排放量估算为 290 万 t，再加上其他燃煤排放及机动车排放的  $NO_x$ ，估计 2000 年我国的  $NO_x$  排放量为 1000 万 t。

## 二、酸雨的形成及其危害

人为排放到大气中的  $SO_2$ 、 $NO_x$  等污染物经输送、转化和沉降而被清除。大气中  $SO_2$  和  $NO_x$  的沉降有干式和湿式两类。湿式沉降就是通常所说的酸雨 (acid rain)。由于  $CO_2$  的排放，天然降水的本底 pH 值为 5.65，一般将 pH 值小于 5.6 的降水称为酸雨。在干式沉降中，附着在颗粒物上的  $SO_2$  或  $NO_x$ ，经转化后生成的硫酸盐或硝酸盐借重力作用回到地面、水域、植被表面和建筑物上，其中细微粒子可能经呼吸道、皮肤进入人体。不同地区的干、湿沉降量不同。 $SO_2$  的湿沉降有三条途径：(1)  $SO_2$  经液相氧化反应生成  $SO_4^{2-}$ ，被降水洗脱降到地面；(2)  $SO_2$  经气相氧化并与水汽反应生成  $SO_4^{2-}$ ，被降水洗脱降到地面；(3) 气态的  $SO_2$  被降水吸收，生成  $HSO_3^-$  降到地面。 $NO_x$  的湿沉降途径与  $SO_2$  的类似。 $SO_2$ 、 $NO_x$  等酸沉降和污染与受体体的形成过程是一个复杂的物理化学过程。20 世纪 70 年代初完成了欧洲大气中硫的长距离传输的首次分析，得出的结论是硫可被输送到 1000km 以上，其在大气中停留时间为 2~4 天。例如，北美冬季普遍盛行西风或西北风，导致了  $SO_2$  从美国

和加拿大中部向东的净输出。而夏季，落基山脉以东各州主要是受南风影响，尤其是美国中部的一些州受其影响最大，所以有可观的  $\text{SO}_2$  由美国南部向北部传输以及五大湖南部输向安大略、魁北克等省。

由美国和加拿大有关实验室的空气污染模型表明，存在污染跨越边界的扩散与沉降，如统计轨迹区域性空气污染模型 (ASTRAP) 对污染物跨越流量的初步估计，美国输送给加拿大的硫是加拿大本国所排放的 4~5 倍。除了模拟研究外，一些研究者已开始用大气质量监测和气象资料来分析污染物跨越国界的迁移过程。长距离越境输送常引发一系列的国际纠纷。20 世纪 70 年代后各工业国家利用高空排放来降低局部地区污染物浓度，如美国现有 300m 以上烟囱超过 500 座，加拿大最高烟囱高达 381m，为世界烟囱高度之冠，而空气污染物的远程输送正是高烟囱排放的恶果。

我国酸雨的化学特征是 pH 值低，硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、铵 ( $\text{NH}_4^+$ ) 和钙离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 浓度远远高于欧美，而硝酸根 ( $\text{NO}_3^-$ ) 浓度则低于欧美。研究表明，我国酸性降水中硫酸根与硝酸根的摩尔之比大约为 6.4 : 1，因此，我国的酸雨是硫酸型的，主要是人为排放造成的。表 1-2 给出了我国酸性降水的化学特征。

表 1-2 我国酸性降水的化学特征

组分	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	其他
所占百分比/%	32.3	4.9	21.2	16.0	25.6

我国从 20 世纪 80 年代开始对酸雨污染进行观测和调查研究。根据 1998 年的监测结果，全国降水年平均 pH 值范围在 4.13~7.79 之间，降水平均值低于 5.6 的城市占统计城市数的 52.8%，73% 的南方城市降水年均 pH 值低于 5.6。因此，我国酸雨分布主要在长江以南，以主要工业城市为中心，形成了几个酸雨区：(1) 以重庆、贵阳为代表的西南酸雨区，是我国酸雨出现的高频区和严重地区，中心部分的 pH 年均值为 4.3；(2) 以柳州、广州为代表的华南酸雨区；(3) 以长沙、南昌为代表的华中酸雨区；(4) 以福州、厦门为代表的沿海酸雨区；(5) 以杭州、温州为代表的沪杭酸雨区；(6) 以青岛为中心的胶东半岛酸雨区。此外，北方的图门地区也经常发生酸雨污染。西南地区与北方地区酸雨成因的比较如表 1-3 所列。

表 1-3 我国西南地区与北方地区酸雨成因的几个因素比较

因素	西南地区	北方地区
空气相对湿度	相对湿度高，利于 $\text{SO}_2$ 的液相氧化	相对湿度低，不利于 $\text{SO}_2$ 的液相氧化
降雨量	雨量多，连续降雨时间长，有利于 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的降水洗脱	雨量少，干沉降为湿沉降的 10 倍左右
GAPI <sup>①</sup> 与 $\text{SO}_2$ 浓度	因燃用高硫煤，酸性污染物多。贵阳冬季的 GAPI 和 $\text{SO}_2$ 浓度最高，是北京、东京水平的 20~30 倍	GAPI 和 $\text{SO}_2$ 浓度低
大气中 $\text{NH}_3$ 含量	碱性气体 $\text{NH}_3$ 很少，贵阳冬季难以检出	京津地区大气中的含量是西南地区的 10 倍左右，碱性物质多
颗粒物	呈酸性，对酸没有或已失去缓冲能力	呈碱性， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度是南方的 2.9 倍

① GAPI (气态酸雨污染指数) 是大气中气态污染物使雨水酸化的能力。

酸雨对水生生态系统、农业生态系统、森林生态系统、建筑物和材料以及人体健康等方面均有危害。在“1990~1995年联合国系统中期环境方案”中，酸雨被列为“最重大攸关问题”之一。酸雨对水生生物的危害主要有两方面：一是水质的酸化使水域的物理、化学性质发生变化，使一些不适应酸性水质的浮游植物和动物显著减少，各生物群体之间相互联系的食物链被破坏，造成物种的灭绝或减少；二是随着水质酸化，Al、Ca、Mg等金属离子大量溶出，在水中的浓度增高，造成对水生生物的毒性增加。这种水质也会对鱼类的受精带来不良影响，抑制其繁殖与生长，甚至使其灭绝。在欧洲、北美的一些国家，许多湖泊水质酸化的结果已使许多鱼类消亡。

酸雨对森林生态系统的危害是引起森林树木叶片黄化、落叶，甚至死亡。在欧美地区，有10多个国家的森林发生大面积生长缓慢和死亡现象，有的国家因之损失木材高达40%。在我国南方重酸雨区，发现马尾松因酸雨危害而成片死亡的情况。从1975年以来，四川峨眉山上的冷杉因酸雨危害，发生严重的衰亡现象，其中金顶地区的冷杉成片死亡，平均死亡率达87.3%；七星坡、引殿、雷洞坪地区部分死亡，平均死亡率达39.6%；洗象池、华严顶地区平均死亡率11.2%。重庆南山马尾松林区从1982年起发现森林衰亡现象。

酸雨对农业生态系统的危害主要表现为引起农作物的减产。我国有关单位的研究表明pH值为3.5的酸雨造成农作物大量减产。用pH值为4.0、3.5、3.0和2.5的模拟酸雨处理的大豆植株收获量分别降低2.6%、6.5%、11.4%和9.5%；pH值为3.5的酸雨引起小麦减产13.7%，pH值为3和2.5的酸雨造成小麦减产21.6%和34%。我国的农业生产受酸雨污染危害的事例也常有发生。例如陕西略阳县官地山地区因受附近电厂排放的SO<sub>2</sub>影响，1990年有100.5亩小麦受害，其中最严重的34亩，估计减产65%以上；较严重的24亩，估计减产35%~40%以上；轻的42.5亩，估计减产10%~20%。1982年5~7月，重庆地区酸雨造成数万亩农田受害。6月18日夜间，降雨pH值为3.9~4.2，次日晨巴县长生区水稻叶片褪色，几天内植株局部枯死，受害面积1万余亩，估计减产6.5%以上；7月14日的酸雨pH值为4.6，南岸之峰乡千余亩水稻受害。据报道，我国受酸雨危害的主要农作物有水稻、小麦、棉花、山芋、蔬菜、西瓜、桑树等。

酸雨可以加速建筑物和材料的腐蚀，从而破坏各种材料、建筑物和人工制品。近年来，国内外各类历史文物建筑因受到酸雨的侵蚀，破坏速度大大增加，一些国家已采取相应措施对自己的文物建筑进行保护。酸雨对我国建筑物的危害也达到非常严重的程度。例如重庆嘉陵江大桥的锈蚀速度每年达0.16mm，仅钢结构维护费每年达数十万元。重庆地区水银路灯、电视铁塔、客车外壳、建筑部门的塔吊、井吊等金属材料的腐蚀速度大约为非酸雨区的2~4倍以上。

酸雨对人体健康的影响是间接的和潜在性的。由于酸雨造成土壤的酸化和对土壤的淋洗作用，使土壤中的Al、Ca等金属离子活化，产生很强的毒性，能对作物产生毒害。这些被活化的金属元素以离子形式或其他易溶物形式进入水体，又能对鱼类产生毒害。同时，酸化的水还能溶解自来水管中的Cu、Zn、Al等金属。当人们食用这些被毒害的作物、鱼类，或饮用溶解有Cu、Zn、Al等金属的水时，健康就受到危害。

据报道，一些城市大气中SO<sub>2</sub>浓度分别为(0.07~0.1) μL/L及(0.03~0.04) μL/L，时可导致发病率增加。我国部分城市大气中SO<sub>2</sub>浓度超过上述范围，重庆、贵阳年日均



SO<sub>2</sub> 浓度高达 0.15μL/L。调查资料表明,我国肿瘤高发地区多集中在工业城市,城市高于乡村,并有逐渐增高的趋势,这显然与城市的环境污染比乡村严重有关。

基于国内外研究成果,特别是国家“七五”和“八五”科技攻关项目关于酸雨引起的生态影响的研究成果,清华大学综合考虑损失与能源有关的环境污染控制规划,核算我国 1995 年由于 SO<sub>2</sub> 污染受到的损失如表 1-4 所列。

表 1-4 我国由于 SO<sub>2</sub> 污染受到的损害 (1995) /10<sup>8</sup> 元

项 目	SO <sub>2</sub> 控制区	酸雨控制区	两控区	两控区之外	总 计
农作物	12.27	167.70	179.97	37.70	217.67
森林	0.00	775.80	775.80	0.00	775.80
人体健康	65.02	56.18	121.20	50.67	171.87
合 计	77.29	999.68	1076.97	88.37	1165.34

世界银行的一份报告《碧水蓝天——展望 21 世纪的中国环境》估算了我国大气污染和水污染对环境的影响。根据支付意愿价值法估算,中国目前大气和水污染的损失约占 GDP 的 8%;若采用人力资本估值法,其损失相当于 GDP 的 3.5%。

### 三、燃煤 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放控制对策

#### (一) 国内外 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放标准

自 20 世纪 70 年代初日本和美国率先实施控制 SO<sub>2</sub> 排放战略以来,许多国家相继制定了严格的 SO<sub>2</sub> 排放标准(表 1-5)和中长期控制战略,加速了控制 SO<sub>2</sub> 的步伐,大大促进了有关控制技术的发展,使 SO<sub>2</sub> 排在短短的十多年间,得到了大幅度的削减。与 SO<sub>2</sub> 排放控制战略相比,NO<sub>x</sub> 排放控制相对较晚,但到 90 年代初,发达国家均制定出严格的 NO<sub>x</sub> 排放标准,如表 1-6 所示。

表 1-5 SO<sub>2</sub> 国家排放标准 / (mg/m<sup>3</sup>)

国家及地区	新建电厂	现有电厂	国家及地区	新建电厂	现有电厂
奥地利	200~1620	200~2000	卢森堡	400~2000	—
比利时	250~2000	250~2000	荷兰	200~700	400
保加利亚	10~3335	1875~3500	新西兰	125	—
加拿大	715	—	波兰	540~1755	675~4160
丹麦	400~2000	810	葡萄牙	400~2000	—
欧盟	400~2000	—	罗马尼亚	400~2000	—
芬兰	380~2540	620~2540	西班牙	400~2000	2400~9000
法国	400~2000	400~2000	瑞典	160~540	160~920
德国	400~2000	400~2500	瑞士	430~2145	430~2145
希腊	400~2000	400~2000	土耳其	430~1875	430~1875
爱尔兰	400~2000	—	英国	400~3000	2000~3000
意大利	400~2000	400~2000	美国	740~1480	1480
日本	170~860	170~860			