

RANMEI YANQI TUOLIU TUOXIAO JISHU JI GONGCHENG SHILI

燃煤烟气脱硫脱硝技术 及工程实例 第二版

钟 秦 编著



化学工业出版社

RANMEI YANQI TUOLIU TUOXIAO JISHU JI GONGCHENG SHILI

燃煤烟气脱硫脱硝技术 及工程实例 第二版

钟 秦 编著



化学工业出版社

·北京·

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。

全书分为七章。第一章介绍了燃煤二氧化硫和氮氧化物的排放及其控制技术;第二章至第四章分别系统地论述了湿法、半干法和干法烟气脱硫技术;第五章和第六章分别论述了烟气脱硝技术和烟气同时脱硫脱硝技术;第七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。

本书可供从事大气污染物控制的管理、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籍。

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. —2版.
北京:化学工业出版社,2007.5
ISBN 978-7-122-00321-8

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(2007)第057552号

责任编辑:左晨燕 管德存

装帧设计:张辉

责任校对:李林

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张26 字数650千字 2007年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

本书第一版自 2002 年出版以来,深受广大读者喜爱,先后多次印刷,为推动我国燃煤烟气脱硫脱硝技术的发展起到了一定的作用。这几年我国经济快速发展,原煤消费量持续增长,使 SO_2 和 NO_x 排放量逐年增加。2005 年,我国 SO_2 排放总量高达 2549 万吨,居世界第一,比 2000 年增加了 27%。有关研究表明,我国基本消除酸雨污染所允许的最大 SO_2 年排放量为 1200 万~1400 万吨。按照我国目前经济发展模式及 SO_2 和 NO_x 污染控制方式和力度,到 2020 年能源消费总量将达到 30 亿~40 亿吨标煤,原煤消费量约需 25 亿~33 亿吨, SO_2 产生量将达 4200 万~5300 万吨,预计 2020 年 SO_2 排放量将达到 2800 万吨左右,超过大气环境容量约 1600 万吨,将对生态环境和人体健康造成严重影响。

目前我国每排放 1 吨 SO_2 造成的经济损失约 2 万元,空气污染特别是酸雨污染已严重制约着全面建设小康社会目标的顺利实现。因此,燃煤烟气脱硫脱硝是控制 SO_2 和 NO_x 排放的必然选择,也是国家环保政策的要求。在国家环保政策的推动下,近几年火电厂脱硫装机容量迅猛递增。2002 年脱硫装机为 600 万千瓦,2003 年为 1400 万千瓦,2004 年电厂新增的脱硫装机达到 1600 万千瓦。到 2005 年底,全国已配套建设脱硫设施的火电装机容量为 5300 万千瓦,占火电装机总容量的比例由 2000 年的 2% 左右上升到 14%。2006 年我国建成电厂脱硫装机容量 1.04 亿千瓦,首次实现了当年新增脱硫装机容量超过新增发电装机容量。预计在未来 10 年内将有 3 亿千瓦装机的烟气脱硫设施投运或建成。“十一五”期间,脱硫任务依然繁重,仅老机组脱硫初步估算为 1.1 亿千瓦,“十一五”末全国投运和在建设脱硫装置的火电机组总装机容量预计将达到 3.4 亿千瓦,占“十一五”末火电机组总装机容量的 56%。而美国脱硫机组占发电装机容量的 1/3,届时我国脱硫机组的比例比美国还高。

从统计数据看,国内的脱硝市场正在形成,而脱硫市场形势将由“爆发式”增长向稳定增长过渡。前期“爆发式”阶段,国家通过引进技术,扶持了部分脱硫公司迅速发展起来。对降低工程造价,促进脱硫国产化进程起到了积极的作用。目前我国火电机组主要采用湿法烟气脱硫工艺,其次是半干法;烟气脱硝主要是选择性催化还原法工艺。

针对我国目前烟气脱硫脱硝领域的现状,在本书的修订过程中,基本上保持了第一版的风格和特色,主要对湿法和半干法烟气脱硫技术、选择性催化还原脱硝技术及脱硫脱硝技术经济分析等内容进行了充实,引用了国内外的最新研究成果及工程实例,对第一章概论等进行了较大幅度的调整,删除了一些目前已不实用的内容。

本书在编写过程中,得到了南京理工大学的同事、国内外烟气脱硫脱硝领域的同仁的热情鼓励和帮助。本书参考了各章最后所列的文献,介绍的工程实例主要来自江苏苏源环保工程股份有限公司等单位的工程实践。本书中还吸收了作者近年来承担的国家自然科学基金项目(50478069)和江苏省自然科学基金项目(BK 2002105、BK 2004216)的研究成果。谨在此一并表示诚挚的谢意。

由于水平有限,不足之处在所难免,热忱希望读者提出批评和建议。

钟 秦

2006 年 11 月于南京

zq304@tom.com

第一版前言

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 SO_x (SO_2 和 SO_3) 和 NO_x (NO 和 NO_2) 所引起的。天然源一般是全球分布的, 而人为排放的 SO_x 和 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 SO_x 和 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 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 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 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 SO_2 控制区 (即“两控区”)。要求到 2000 年“两控区”内排放 SO_2 的工业污染源要达标排放, SO_2 排放量控制在 1995 年水平, 重点城市环境空气 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 SO_2 排放量在 2000 年基础上减少 10%, 所有城市环境空气 SO_2 浓度都达到国家环境质量标准, 酸雨控制区降水 pH 值 ≤ 4.5 地区的面积明显减少。为了进一步推进我国酸雨和 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 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

第一章 概论	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排放	1
二、酸雨的形成及其危害	2
三、燃煤 SO ₂ 和 NO _x 排放控制对策	4
第二节 燃煤前脱硫技术	7
一、物理法	7
二、化学法	7
三、微生物法	8
第三节 燃煤中脱硫技术	8
一、型煤固硫技术	8
二、循环流化床燃烧脱硫技术	9
第四节 燃煤后烟气脱硫技术	11
一、湿法烟气脱硫技术	11
二、半干法烟气脱硫技术	13
三、干法烟气脱硫技术	13
四、国内外烟气脱硫技术的应用情况	14
第五节 煤转化中脱硫技术	15
一、煤气化技术	15
二、煤液化技术	16
三、水煤浆技术	16
第六节 烟气脱硝技术	17
一、低 NO _x 燃烧技术	17
二、选择性催化还原烟气脱硝技术	18
三、选择性非催化还原烟气脱硝技术	18
四、低温常压等离子体分解烟气脱硝技术	18
五、其他烟气脱硝技术	18
六、国内外烟气脱硝技术的应用情况	19
参考文献	19
第二章 湿法烟气脱硫技术	24
第一节 石灰石/石膏湿法烟气脱硫的过程化学	24
一、典型的工艺流程	24
二、过程化学	24
第二节 石灰石/石膏湿法烟气脱硫模型及主要影响因素	25
一、SO ₂ 吸收过程	25
二、脱硫模型	28
三、湿法烟气脱硫的主要影响因素	33
第三节 石灰石/石膏湿法烟气脱硫的工艺设计	38

一、湿法烟气脱硫工艺的几种模式	38
二、强制氧化和自然氧化工艺的比较	40
三、石灰石/石膏烟气脱硫系统的构成	44
四、FGD 可靠性分析	58
五、FGD 系统对锅炉运行的影响	61
第四节 石灰石/石膏湿法烟气脱硫装置的设计	62
一、吸收塔的类型	62
二、喷淋吸收塔的设计	69
三、除雾器的设计	77
四、雾化喷嘴的设计	79
第五节 FGD 系统材料的选择及过程控制	86
一、FGD 烟气酸露点温度的计算	86
二、FGD 系统材料的选择	88
三、FGD 系统控制与仪表	95
第六节 脱硫产物的处置和综合利用	101
一、脱硫产物的化学成分	101
二、脱硫产物的处理处置	102
三、脱硫石膏的综合利用	103
第七节 其他湿法烟气脱硫技术	105
一、海水烟气脱硫技术	105
二、双碱法烟气脱硫技术	108
三、氨法烟气脱硫技术	110
四、氧化镁法烟气脱硫技术	113
五、磷铵肥法烟气脱硫技术	115
六、氧化锌法烟气脱硫技术	116
七、氧化锰法烟气脱硫技术	118
八、碱式硫酸铝法烟气脱硫技术	118
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	122
十一、可再生胺法烟气脱硫技术	123
十二、膜法烟气脱硫工艺	124
十三、微生物法烟气脱硫技术	128
第八节 工程实例	129
一、华能珞璜电厂石灰石/石膏湿法烟气脱硫工程	129
二、太仓港环保发电有限公司一期和二期石灰石/石膏湿法烟气脱硫工程	138
三、沙角 C 电厂 3×660MW 石灰石/石膏湿法烟气脱硫工程	149
四、燃煤工业锅炉简易石灰/石膏湿法烟气脱硫工程	152
五、深圳西部电厂海水烟气脱硫工程	157
六、福建漳州后石电厂 600MW 机组海水烟气脱硫工程	162
参考文献	166
第三章 半干法烟气脱硫技术	173
第一节 喷雾干燥烟气脱硫的工艺设计	173
一、工艺流程和过程化学	173
二、主要影响 SO ₂ 脱除的因素	175

三、喷雾干燥烟气脱硫系统的可靠性分析	178
四、喷雾干燥烟气脱硫技术的研究进展	180
第二节 喷雾干燥烟气脱硫装置的设计	180
一、雾化器	180
二、喷雾干燥吸收塔	188
三、固体灰渣的分离和烟气除尘装置	191
四、喷雾干燥烟气脱硫的控制系统	193
五、构件材料	193
第三节 喷雾干燥烟气脱硫灰渣的处置	193
一、灰渣的性质	193
二、灰渣的处置	193
第四节 管道喷射烟气脱硫技术	197
一、工艺流程和过程化学	197
二、脱硫性能	199
三、管壁沉积及其解决方法	202
四、反应后吸收剂的再循环	202
第五节 循环流化床烟气脱硫技术	203
一、烟气循环流化床脱硫工艺流程	203
二、过程化学	208
三、反应动力学模型	208
四、影响循环流化床烟气脱硫效率的主要因素	211
五、循环流化床烟气脱硫灰渣的处置	212
六、发展与研究	212
第六节 工程实例	212
一、山东黄岛电厂旋转喷雾干燥烟气脱硫工程	212
二、美国 Shawnee 电厂 ADVACATE 脱硫工业试验	220
三、浙江巨化集团公司热电厂 50MW 机组增湿灰循环烟气脱硫 (NID) 工程	222
四、山西榆社电厂 2×300MW 机组循环流化床烟气脱硫工程	227
五、无锡化工集团热电循环流化床烟气脱硫工程	232
参考文献	235
第四章 干法烟气脱硫技术	238
第一节 炉内喷钙烟气脱硫技术	238
一、工艺流程和过程化学	238
二、影响脱硫效率的主要参数	240
三、反应动力学	244
四、炉膛温度和吸收剂混合数学模拟	252
五、炉膛喷粉系统的设计	259
六、炉内喷钙对锅炉运行性能的影响	262
第二节 炉内喷钙尾部烟气增湿活化脱硫技术	264
一、工艺流程和过程化学	264
二、LIFAC 系统主要工艺参数	265
三、LIFAC 脱硫灰渣的特性和处置	266
四、LIFAC 工艺的特点及应用概况	269
第三节 荷电干式吸收剂喷射脱硫技术	270

一、CDSI 系统工作原理	270
二、CDSI 脱硫系统	270
第四节 电子束照射烟气脱硫技术	272
一、反应机理	272
二、工艺流程及特点	273
三、影响脱硫脱硝率的主要因素	275
四、主要技术经济指标	276
五、电子束烟气脱硫技术的研究进展	276
第五节 脉冲电晕烟气脱硫技术	278
一、基本原理	279
二、脉冲电源	280
三、脉冲电晕法的研究概况	281
第六节 工程实例	282
一、南京下关电厂 LIFAC 脱硫工程	282
二、德州和杭州热电厂荷电干式吸收剂喷射脱硫示范工程	290
三、成都热电厂电子束烟气脱硫工程	291
参考文献	299
第五章 烟气脱硝技术	305
第一节 低 NO_x 燃烧技术	305
一、燃烧过程中 NO_x 的生成机理	305
二、 NO_x 破坏机理	309
三、低 NO_x 燃烧技术	311
四、低 NO_x 燃烧器	314
第二节 选择性催化还原烟气脱硝技术	317
一、SCR 工艺流程和过程化学	317
二、SCR 脱 NO_x 效率的主要影响因素	324
三、SCR 催化反应器的设计	325
第三节 选择性非催化还原烟气脱硝技术	341
一、SNCR 工艺流程和过程化学	342
二、温度窗口的选择	343
三、 NH_3/NO_x 摩尔比的影响和 N_2O 排放问题	345
四、添加剂对 SNCR 的影响	347
五、SNCR/SCR 联合烟气脱硝技术	347
第四节 其他烟气脱硝技术	349
一、电子束照射法 (EBA) 和脉冲电晕等离子体法 (PPCP)	349
二、炽热碳还原法	349
三、湿式络合吸收法	350
四、液膜法	353
五、微生物法	354
第五节 工程实例	355
一、低 NO_x 燃烧技术的工业应用	355
二、国华太仓发电有限公司 $2 \times 600\text{MW}$ 机组烟气脱硝工程	357
三、SNCR 技术的工业应用	368
参考文献	371

第六章 烟气同时脱硫脱硝技术	374
第一节 固相吸收/再生烟气脱硫脱硝技术	374
一、活性炭吸收脱硫脱硝工艺	374
二、CuO 同时脱硫脱硝工艺	376
三、NO _x SO 工艺	378
四、SNAP 工艺	379
第二节 气/固催化同时脱硫脱硝技术	380
一、WSA-SNOX 工艺	380
二、DESONOX 工艺	381
三、SNRB 工艺	381
四、Parsons 烟气清洁工艺	382
五、鲁奇公司 CFB 工艺	383
第三节 吸收剂喷射同时脱硫脱硝技术	384
一、炉膛石灰(石)/尿素喷射工艺	384
二、碳酸氢钠管道喷射工艺	384
三、整体干式 SO ₂ /NO _x 排放控制工艺	385
四、喷雾干燥同时脱硫脱硝工艺	385
五、LILAC 工艺	386
第四节 高能电子活化氧化法 (EBA 和 PPCP)	387
第五节 湿法烟气同时脱硫脱硝技术	387
一、氯酸氧化工艺	387
二、湿式络合吸收工艺	388
参考文献	389
第七章 燃煤烟气脱硫脱硝技术经济分析	392
第一节 烟气脱硫脱硝技术经济分析方法	392
一、FGD 技术评价指标体系	392
二、FGD 技术经济分析	392
第二节 烟气脱硫技术经济分析	394
一、烟气脱硫投资分析	394
二、运行成本分析	395
三、综合分析	398
第三节 烟气脱硝技术经济分析	399
一、烟气脱硝投资分析	399
二、运行成本分析	400
第四节 烟气脱硫脱硝机组电价核算的建议	404
参考文献	404

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、天然气等化石燃料的燃烧会产生二氧化硫（ SO_2 ）、氮氧化物（ 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低于天然气。据统计，我国约 80% 的电力能源、70% 的工业燃料、60% 的化工原料、80% 的供热和民用燃料都来自煤。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，有较大幅度地下降，但至今仍高达 70% 左右，并且近期内不会有根本性变化。以煤为主的能源结构，意味着该能源系统整体效率的低下，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。煤的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。

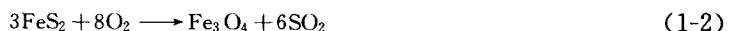
一、燃煤二氧化硫和氮氧化物排放

1. 燃煤 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。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（ R-SH ）、硫醚（ R-S-R ）、二硫醚酸（ 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（ FeS_2 ）为主，还有少量的白铁矿（ FeS_2 ）、砷黄铁矿（ FeAsS ）、黄铜矿（ 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（ PbS ）、闪锌矿（ ZnS ）等。此外，有些煤中还有少量的以单质状态存在的硫。

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（ S_o ）、硫铁矿硫（ S_p ）和单质硫（ 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（ S_s ）就属于固定硫。煤中各种形态硫的总和称为全硫（ 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 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

$1100 \times 10^{-6} \sim 3500 \times 10^{-6}$ ($3143 \sim 10000 \text{mg/m}^3$)。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% (50×10^{-6}) 时,可使烟气露点提高到 150°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 $[(\text{SO})_2]$, 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 万吨,已超过欧洲和美国;2000 年我国 SO_2 排放总量为 1995 万吨,排放量已经有所下降;2005 年,由于我国经济的快速增长,全国废气中 SO_2 排放量达到 2549 万吨,居世界第一位。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 万吨。

2. 燃煤 NO_x 排放

人为排放的 NO_x 90% 以上来源于煤、石油、天然气等化石燃料的燃烧过程,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 (Thermol) NO_x 、快速 (Prompt) NO_x , 后两者与燃烧状态有关。据统计,我国大气污染物中 NO_x 的 60% 来自于煤的燃烧,其中,火电厂发电用煤又占了全国燃煤的 70%。2004 年,全国 NO_x 排放总量达到 1600 万吨左右,电力行业排放量约占一半。

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纳体的形成过程是一个复杂的物理化学过程。20 世纪 70 年代初完成的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 以外,其在大气中停留时间为 2~4 天。由于硫的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,但后来的监测表明,空气污染物的远程输送正是高烟囱排放的恶果。

我国目前的 SO_2 和 NO_x 年排放总量大大超出了环境自净能力,造成近 1/3 的国土遭受酸雨污染的严重影响。我国酸雨的化学特征是 pH 值低,硫酸根 (SO_4^{2-})、铵离子 (NH_4^+) 和钙离子 (Ca^{2+}) 浓度远远高于欧美,而硝酸根 (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 1-1 给出了我国酸性降水的化学特征。我国西南地区与北方地区酸雨成因的比较如表 1-2 所列。

表 1-1 我国酸性降水的化学特征

组分	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	其他
所占百分比/%	32.3	4.9	21.2	16.0	25.6

表 1-2 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 SO ₂ 的液相氧化	相对湿度低,不利于 SO ₂ 的液相氧化
降雨量	雨量多,连续降雨时间长,有利于 SO ₂ 、SO ₄ ²⁻ 的降水洗脱	雨量少,干沉降为湿沉降的 10 倍左右
GAPI ^① 与 SO ₂ 浓度	因燃用高硫煤,酸性污染物多。贵阳冬季的 GAPI 和 SO ₂ 浓度最高,是北京、东京水平的 20~30 倍	GAPI 和 SO ₂ 浓度低
大气中 NH ₃ 含量	碱性气体 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,NH ₄ ⁺ 、Ca ²⁺ 、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。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,Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺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损伤、坏死和落叶,甚至死亡。此外酸雨还导致土壤肥力降低,产量下降,造成大面积森林衰退。在欧美,许多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%。我国重酸雨地区四川盆地受酸雨危害的森林面积达 28 万公顷,占林地总面积的 1/3,死亡面积 1.5 万公顷,占林地总面积 6%。同样受酸雨侵袭的贵州省,受危害的森林面积达 14 万公顷,为四川盆地的 1/2。重庆南山风景区约 3 万亩^①马尾松发育不良,虫害频繁,约有 1 万公顷马尾松枯死,几经防治,毫无效果。四川万县有华山松 97 万亩,其中 60 万亩受到不同程度伤害;而奉节县有 9 万亩华山松,90% 枯死。近十年来,四川名胜峨眉山冷杉林成片死亡,死亡率超过 30% 的中度受害面积达到 7km²;死亡率超过 50% 的严重受害面积达到 2.28km²;七里坡接引殿一带,有 4% 的树木枯死;金顶附近 600 余亩,几乎全部死绝。金顶海拔 3077m,降水 pH 值平均为 4.34;酸雨率达到 85.7%,硫酸根占阳离子总量的 60%;其他风景区千佛顶、太子坪、七里坡、雷洞坪也处于酸雨严重污染区。

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 的酸雨会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%、9.5% 和 11.4%; pH 值为 3.5 的酸雨引起

① 1 亩 = 666.7m², 下同。

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%。酸雨可使土壤微生物种群变化，细菌个体生长变小，生长繁殖速度降低，如分解有机质及其蛋白质的主要微生物类群芽孢杆菌、极毛杆菌和有关真菌数量降低，影响营养元素的良性循环，造成农业减产。特别是酸雨可降低土壤中氨化细菌和固氮细菌的数量，使土壤微生物的氨化作用和硝化作用能力下降，对农作物大为不利。有关研究人员试验后估计我国南方七省大豆因酸雨受灾面积达 2380 万亩，减产达 20 万吨，减产幅度约 6%，每年经济损失 1400 万元。

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，或饮用水时，健康就受到危害。

据报道，一些城市大气中 SO_2 浓度分别为 0.07~0.1 $\mu\text{L/L}$ 及 0.03~0.04 $\mu\text{L/L}$ 时可导致发病率增加。我国部分城市大气中 SO_2 浓度超过上述范围，重庆、贵阳年日均 SO_2 浓度高达 0.15 $\mu\text{L/L}$ 。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。

三、燃煤 SO_2 和 NO_x 排放控制对策

自 20 世纪 70 年代初日本和美国率先实施控制 SO_2 排放战略以来，许多国家相继制定了严格的 SO_2 排放标准和中长期控制战略，加速了控制 SO_2 的步伐，大大促进了有关控制技术的发展，使 SO_2 排放在短短的十多年间，得到了大幅度的削减。

在国际公约方面，早在 1979 年，30 多个国家以及欧盟签署了长距离跨越国界大气污染物公约，并于 1983 年生效。根据该协议，1985 年 21 个国家承诺从 1980~1993 年期间，至少削减 30% 的 SO_2 ；1994 年，经 26 个国家签署，达成了第二次硫化物议定书，对每个国家设定限值，到 2000 年，欧洲在 1980 年的水平上，削减 45% 的 SO_2 ，到 2010 年，削减 51%。1999 年，在瑞典哥德堡 20 个国家签署了缓解酸化、富营养化和地面臭氧议定书，对四种主要污染物制定了 2010 年国家排放限值，据此，欧洲国家在 1990 年水平上再削减 63% 的 SO_2 、40% 的 NO_x 、20% 的挥发性有机化合物 (VOC) 及 17% 的氨 (NH_3)。2006 年 10 月 5 日，世界卫生组织 (WHO) 公布了全球空气质量新标准，对颗粒物、臭氧、 NO_2 和 SO_2 的限量进行了更加严格统一的规定。对 SO_2 而言，标准从 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。《空气质量标准》首次涉及全球所有区域并提供了统一的空气质量标准。这些标准较目前世界上很多地区使用的国家标准要严格得多，对一些城市来说意味着将目前的污染水平减少 3 倍以上。

我国从 20 世纪 70 年代就开始制定有关环境空气质量标准和大气污染物排放标准，到目前已建立了较为完善的国家大气污染物排放标准体系。在该体系中，按照综合性排放标准与行业标准不交叉执行的原则，锅炉执行 GB 13271—2001《锅炉大气污染物排放标准》；工业

炉窑执行 GB 9078—1996《工业炉窑大气污染物排放标准》；火电厂执行 GB 13223—2003《火电厂大气污染物排放标准》；炼焦炉执行 GB 16171—1996《炼焦炉大气污染物排放标准》；水泥厂执行 GB 4915—2004《水泥工业大气污染物排放标准》；恶臭物质排放执行 GB 14554—93《恶臭污染物排放标准》；机动车排放执行 GB 3847—2005《车用压燃式发动机和压燃式发动机汽车排气烟度排放限值及测量方法》、GB 11340—2005《装用点燃式发动机重型汽车曲轴箱污染物排放限值》、GB 14763—2005《装用点燃式发动机重型汽车燃油蒸发污染物排放限值》、GB 17691—2005《车用压燃式、气体燃料点燃式发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法（中国Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ阶段）》、GB 18285—2005《点燃式发动机汽车排气污染物排放限值及测量方法（双怠速法及简易工况法）》、GB 18352.3—2005《轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国Ⅲ、Ⅳ阶段）》、GB 19756—2005《三轮汽车和低速货车用柴油机排气污染物排放限值及测量方法（中国Ⅰ、Ⅱ阶段）》、GB 19758—2005《摩托车和轻便摩托车排气烟度排放限值及测量方法》；其他污染源排放大气污染物均执行 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》。特别是2004年1月1日起实施的《火电厂大气污染物排放标准》，对不同时期的火电厂建设项目分别规定了SO₂和NO_x排放控制要求。

欧美各国为控制酸雨而削减SO₂和NO_x排放量，是在污染源排放达标和环境空气质量达标的基础上进行的。而我国目前对SO₂排放的控制仍处于初始阶段，污染源排放不达标的现象比较普遍，许多城市环境空气SO₂浓度超标。而NO_x排放控制仍未列上议事日程，因此，我国许多地区存在较严重的酸雨问题。

为遏制酸雨和SO₂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SO₂控制区（即“两控区”）。为了进一步推进我国酸雨和SO₂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》。这是自该法于1987年9月颁布实施后的第二次修订。鉴于我国大气环境状况面临的严重态势，这次修订明显加大了大气污染防治的力度，规定了数项重大的大气污染防治法律制度和措施，如污染物排放总量控制等。目前我国SO₂控制战略从浓度控制逐步向总量控制转变。在《“十一五”全国环境保护法规建设规划》中要求，在各单项环境法律逐步到位的基础上，制定一部更高层次的基本法律——《国家环境政策法》，并再次修订《大气污染防治法》。“十一五”国家环境保护标准规划将加大制定行业型污染物排放标准工作的力度，完成钢铁、煤炭、火力发电、农药、有色金属、建材、制药、石化、化工、石油天然气、机械、纺织印染等重点行业污染物排放标准制修订工作，增加行业型排放标准覆盖面，逐步缩小通用型污染物排放标准适用范围。对实施时间较长的排放标准进行全面复审和修订，提高其排放控制水平。

2002年1月30日国家环保总局、国家经贸委、科技部批准发布《燃煤二氧化硫排放污染防治技术政策》（环发〔2002〕26号）。该技术政策控制的主要污染源是燃煤电厂锅炉、工业锅炉和窑炉以及对局地环境污染有显著影响的其他燃煤设施。重点区域是“两控区”及对“两控区”酸雨的产生有较大影响的周边省、市和地区。政策的总原则是：推行节约并合理使用能源、提高煤炭质量、高效低污染燃烧以及末端治理相结合的综合防治措施，根据技术的经济可行性，严格二氧化硫排放污染控制要求，减少二氧化硫排放。所采取的技术路线是：电厂锅炉、大型工业锅炉和窑炉使用中、高硫分燃煤的，应安装烟气脱硫设施；中小型

工业锅炉和炉窑，应优先使用优质低硫煤、洗选煤等低污染燃料或其他清洁能源；城市民用炉灶鼓励使用电、燃气等清洁能源或固硫型煤替代原煤散烧。对燃用中、高硫煤的电厂锅炉必须配套安装烟气脱硫设施进行脱硫。对新、扩、改建燃煤电厂，应在建厂同时配套建设烟气脱硫设施，实现达标排放，并满足 SO_2 排放总量控制要求，烟气脱硫设施应在主机投运的同时投入使用。对已建的火电机组，若 SO_2 排放未达排放标准或未达排放总量许可要求且剩余寿命（按照设计寿命计算）大于 10 年（包括 10 年）的，应补建烟气脱硫设施，实现达标排放，并满足 SO_2 排放总量控制要求。对已建的火电机组，若 SO_2 排放未达排放标准或未达排放总量许可要求且剩余寿命（按照设计寿命计算）低于 10 年的，可采取低硫煤替代或其他具有同样 SO_2 减排效果的措施，实现达标排放，并满足 SO_2 排放总量控制要求。否则，应提前退役停运。对超期服役的火电机组，若 SO_2 排放未达排放标准或未达排放总量许可要求，应予以淘汰。

该技术政策对电厂锅炉烟气脱硫的技术路线进行了严格的规定：①燃用含硫量 2% 煤的机组、或大容量机组（200MW）的电厂锅炉建设烟气脱硫设施时，宜优先考虑采用湿式石灰石-石膏法工艺，脱硫率应保证在 90% 以上，投运率应保证在电厂正常发电时间的 95% 以上；②燃用含硫量 < 2% 煤的中小电厂锅炉（< 200MW），或是剩余寿命低于 10 年的老机组建设烟气脱硫设施时，在保证达标排放，并满足 SO_2 排放总量控制要求的前提下，宜优先采用半干法、干法或其他费用较低的成熟技术，脱硫率应保证在 75% 以上，投运率应保证在电厂正常发电时间的 95% 以上；③火电机组烟气排放应配备二氧化硫和烟尘等污染物在线连续监测装置，并与环保行政主管部门的管理信息系统联网；④在引进国外先进烟气脱硫装备的基础上，应同时掌握其设计、制造和运行技术，各地应积极扶持烟气脱硫的示范工程；⑤应培育和扶持国内有实力的脱硫工程公司和脱硫服务公司，逐步提高其工程总承包能力，规范脱硫工程建设和脱硫设备的生产和供应。

该技术政策对中小型燃煤工业锅炉（产热量 < 14MW）提倡使用工业型煤、低硫煤和洗选煤，对配备湿法除尘的，可优先采用如下的湿式除尘脱硫一体化工艺：①对燃中低硫煤锅炉，可采用利用锅炉自排碱性废水或企业自排碱性废液的除尘脱硫工艺；②对燃中高硫煤锅炉，可采用双碱法工艺。对大中型燃煤工业锅炉（产热量 14MW）可根据具体条件采用低硫煤替代、循环流化床锅炉改造（加固硫剂）或采用烟气脱硫技术。

该技术政策要求逐步淘汰敞开式炉窑，炉窑可采用改变燃料、低硫煤替代洗选煤的措施或根据具体条件采用烟气脱硫技术。大中型燃煤工业锅炉和窑炉应逐步安装二氧化硫和烟尘在线监测装置。

该技术政策建议在采用烟气脱硫设施时，技术选用应考虑以下主要原则：①脱硫设备的寿命在 15 年以上；②脱硫设备有主要工艺参数（pH 值、液气比和 SO_2 出口浓度）的自控装置；③脱硫产物应稳定化或经适当处理，没有二次释放二氧化硫的风险；④脱硫产物和外排液无二次污染且能安全处置；⑤投资和运行费用适中；⑥脱硫设备可保证连续运行，在北方地区的应保证冬天可正常使用。

对脱硫技术研究开发，该技术政策鼓励研究开发适合当地资源条件、并能回收硫资源的技术；鼓励研究开发对烟气进行同时脱硫脱氮的技术；鼓励研究开发脱硫副产品处理、处置及资源化技术和装备。

该技术政策对二次污染防治做了以下明确的规定：①选煤厂洗煤水应采用闭路循环，煤泥水经二次浓缩，絮凝沉淀处理，循环使用；②选煤厂的洗矸和尾矸应综合利用，供锅炉集