

燃煤污染物 排放控制技术

RANMEI WURANWU PAIFANG KONGZHI JISHU

金 晶 张守玉 郝小红 门传铃 编著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

燃煤污染物排放控制技术/金晶等编著. —北京: 中国
建筑工业出版社, 2011. 9
ISBN 978-7-112-13367-3

I. ①燃… II. ①金… III. ①煤烟污染-空气污
染控制 IV. ①X511

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 129566 号

责任编辑: 张文胜 姚荣华

责任设计: 董建平

责任校对: 赵 颖 刘 钰

燃煤污染物排放控制技术

、金 晶 张守玉 郝小红 门传铃 编著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版

北京市安泰印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 24 字数: 583 千字

2012 年 1 月第一版 2012 年 1 月第一次印刷

定价: 50.00 元

ISBN 978-7-112-13367-3

(21107)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国之一。目前我国能源仍然以煤炭为主,未来相当长一段时间内,煤炭在我国一次能源结构中的主体地位不会改变,这已成为不争的现实。

但是,能源消费尤其是煤炭直接作为能源燃烧是造成当今环境恶化的一个主要原因。20 世纪重大的大气环境污染事件,如酸雨、臭氧减少、全球气候变暖、光化学烟雾污染、城市煤烟雾等,都与燃煤相关。大气中的主要污染物,如硫氧化物、氮氧化物、烟尘、颗粒物、有机污染物、重金属的主要来源都是煤的燃烧,这些污染物对人类健康和生态环境造成了不可逆转的损害。因此,研究、开发新型、高效燃煤污染物排放控制技术,实现煤炭高效、洁净、经济利用已成为我国面临的重大任务。

本书由金晶教授组织并负责撰写前言、统稿,由金晶、张守玉、郝小红、门传玲共同编著。全书共分 8 章,着重介绍了燃煤污染物的燃烧前控制技术、燃烧中的生成控制技术、燃烧后的净化技术以及先进的煤燃烧高效低污染发电技术。第 1 章概述了燃煤污染物的环境问题,介绍了国内外的大气污染物排放标准;第 2 章介绍了燃煤污染物炉前控制技术,主要包括选煤技术、型煤技术和水煤浆技术;第 3 章介绍了硫氧化合物的产生与炉内控制技术;第 4 章介绍了氮氧化物的产生与炉内控制技术,重点阐述了燃料分级燃烧技术原理,总结了上海理工大学的相关研究成果;第 5 章重点介绍了重金属和汞的排放控制技术;第 6 章介绍了烟气净化技术,主要包括静电除尘、烟气脱硫、烟气脱硝技术;第 7 章介绍了二氧化碳排放控制技术,主要介绍了 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术、化学链燃烧技术的原理和上海理工大学相关研究成果;第 8 章介绍了先进的洁净煤发电技术,主要包括大型循环流化床技术、燃气-蒸汽联合循环技术、整体煤气化联合循环发电技术、超超临界技术。

本书参考引用了大量国内外相关文献资料,同时也引用了大量上海理工大学的同事及研究生们的研究成果,并得到他们的许多帮助,在此一并表示衷心的感谢!

本书可以为热能工程、环境保护、火力发电、能源利用等领域的技术工作者、研究人员、提供非常有益的参考,也可以作为高等院校能源与动力工程等相关专业研究生和本科生的教学用书。

本书第 1 章、第 2 章由门传玲编写、第 3 章和第 8.1 节、8.3 节由张守玉编写,第 4 章、第 5 章、第 7 章、第 8.2 节由金晶编写,第 6 章和第 8.4 节由郝小红编写。

编著者长期从事煤燃烧方面的科研与教学工作,但由于该书涉及的内容知识面宽泛、相关技术发展速度快,作者学术水平和时间有限,书中难免存在错误和不足,恳请读者予以指正。

编著者

2011 年 6 月

目 录

第 1 章 燃煤污染物的环境问题	1
1.1 燃煤环境污染的产生及危害	1
1.1.1 煤炭利用与环境问题	1
1.1.2 燃煤引起的酸雨及其危害	3
1.1.3 燃煤引起的温室效应及其危害	9
1.2 大气环境管理及大气环境标准	13
1.2.1 保护大气环境和防治大气污染的法规	13
1.2.2 大气环境的质量标准	14
1.2.3 大气污染物的排放标准	15
第 2 章 炉前控制技术.....	22
2.1 选煤技术	22
2.1.1 国内外选煤技术现状	23
2.1.2 我国选煤工业存在的问题	32
2.1.3 选煤技术的发展趋势	33
2.2 其他炉前控制技术	34
2.2.1 型煤技术	34
2.2.2 水煤浆技术	36
第 3 章 硫氧化合物的产生与炉内控制技术	42
3.1 煤炭中硫的存在形式	42
3.2 煤燃烧中硫氧化物的生成机理	43
3.2.1 SO_2 的生成机理及其排放浓度	44
3.2.2 SO_3 的生成机理及其对烟气露点的影响	47
3.3 石灰石固硫机理	51
3.3.1 石灰石燃烧固硫机理分析	52
3.3.2 燃烧中石灰石脱硫反应动力学分析	53
3.4 炉内燃烧脱硫技术	60
3.4.1 型煤固硫	60
3.4.2 流化床锅炉炉内脱硫	61
3.4.3 炉内喷钙脱硫	65
第 4 章 氮氧化物的产生与炉内控制技术.....	79
4.1 煤中的含氮量及氮的存在形式	79

4.1.1	不同煤种的含氮量	79
4.1.2	煤中氮的存在形式	80
4.2	NO _x 的生成机理	80
4.2.1	概述	80
4.2.2	热力型 NO _x (Thermal NO _x)	82
4.2.3	快速型 NO _x (Prompt NO _x)	83
4.2.4	燃料型 NO _x (Fuel NO _x)	84
4.2.5	N ₂ O 的生成机理	87
4.3	氮氧化物的抑制	91
4.3.1	煤燃烧生成的 NO _x 的抑制	91
4.3.2	N ₂ O 的抑制	94
4.4	低 NO _x 燃烧技术	96
4.4.1	空气分级燃烧	96
4.4.2	燃料分级燃烧 (再燃)	100
4.4.3	低过量空气燃烧	124
4.4.4	烟气再循环燃烧	124
4.4.5	低 NO _x 燃烧器	125
4.5	低 NO _x 炉膛设计	135
4.5.1	炉膛容积热负荷	135
4.5.2	燃烧器布置与炉膛几何形状	136
4.6	煤粉炉的低 NO _x 燃烧系统	138
4.7	液态排渣炉的低 NO _x 燃烧系统	139
4.8	水煤浆燃烧降低 NO _x 排放技术	140
4.9	流化床锅炉燃烧降低 NO _x 排放技术	141
第 5 章	重金属和汞的排放控制技术	147
5.1	燃煤重金属污染	147
5.1.1	煤中重金属的含量	147
5.1.2	重金属排放的影响因素及规律	150
5.1.3	燃煤重金属污染现状及危害	152
5.1.4	燃煤重金属污染控制方法	153
5.2	煤燃烧中汞的形态及排放	157
5.2.1	汞的性质及危害	158
5.2.2	煤燃烧过程中汞污染物的形成	160
5.2.3	影响汞脱除率的主要因素	163
5.3	燃煤锅炉汞排放控制技术	165
5.3.1	煤中汞的含量	165
5.3.2	飞灰和底灰中汞的含量及粒度分布	167
5.3.3	燃煤汞污染的控制技术	169
5.3.4	汞污染控制技术的发展趋势	184
第 6 章	烟气净化技术	192
6.1	烟气净化的基本原理	192

6.2 烟尘脱除技术	193
6.2.1 静电除尘	194
6.2.2 袋式除尘	200
6.3 烟气脱硫技术	222
6.3.1 湿法烟气脱硫工艺	224
6.3.2 干法烟气脱硫工艺	243
6.3.3 半干法烟气脱硫工艺	249
6.3.4 烟气脱硫方案的选择	255
6.4 烟气脱硝技术	257
6.4.1 选择性催化还原脱硝	257
6.4.2 选择性非催化还原脱硝	260
6.4.3 其他脱硝方法	261
6.5 联合除尘、脱硫、脱硝技术	263
6.5.1 湿式烟气脱硫、除尘一体净化技术	263
6.5.2 SNCR 与电子束辐射技术联合应用	265
第7章 二氧化碳排放控制技术	266
7.1 化学链燃烧技术	267
7.1.1 化学链燃烧技术原理及研究现状	267
7.1.2 金属载氧体和燃料的选择	271
7.1.3 金属载氧体的制备与性能表征	271
7.1.4 金属载氧体的反应性能研究	277
7.1.5 金属载氧体的循环能力研究	283
7.1.6 金属载氧体的积碳特性研究	285
7.2 富氧燃烧技术	289
7.2.1 富氧燃烧技术的概述	289
7.2.2 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术的研究现状	291
第8章 先进的洁净煤发电技术	306
8.1 大型循环流化床燃烧技术	306
8.1.1 固体颗粒的流态化现象	308
8.1.2 循环流化床锅炉中气固流动	312
8.1.3 循环流化床锅炉燃烧	317
8.1.4 循环流化床锅炉燃烧装置	325
8.1.5 循环流化床燃烧技术	329
8.1.6 循环流化床燃烧技术的发展	334
8.2 燃气-蒸汽联合循环	337
8.2.1 燃天然气或燃油的燃气-蒸汽联合循环	338
8.2.2 燃煤的燃气-蒸汽联合循环	340
8.2.3 燃煤联合循环技术的污染物排放结果比较	349
8.3 整体煤气化联合循环发电技术	349
8.3.1 IGCC 技术的发展	350

8.3.2 IGCC 的组成 352

8.3.3 IGCC 的优缺点 360

8.3.4 IGCC 未来发展的关键技术 361

8.4 超超临界技术 365

8.4.1 国内外超超临界机组的发展现状 366

8.4.2 超超临界发电机组的若干技术 369

第 1 章 燃煤污染物的环境问题

1.1 燃煤环境污染的产生及危害

众所周知，能源消费是造成当今环境恶化的一个主要原因，尤其是煤炭在直接作为能源燃烧过程中，存在着效率低、污染严重的问题。目前我国能源仍然以煤炭为主，改变能源结构，使用油、气、电等清洁能源，与我国的国情又不太相适应。未来相当长一段时间内，煤炭在我国一次能源结构中的主体地位不会改变，这已成为不争的事实。

煤燃烧为人们提供热能的同时，却产生大量对大气有污染的物质。我国的大气污染现状主要是由能源结构决定的。20 世纪 80 年代以来，随着我国经济持续迅速发展，城市化进程加快，资源能源消耗量大幅度增加，2009 年全国煤炭消费量达 30.2 亿 t，全国年排放二氧化硫 2214.4 万 t、烟尘 847.4 万 t、工业粉尘 523.6 万 t。这些数据均列世界前茅，我国是世界上大气环境污染最严重的国家之一。

我国的大气环境主要呈现为煤烟型污染特征，煤炭燃烧排放的二氧化硫和烟尘，分别占二氧化硫总排放量的 90%和烟尘总排放量的 70%。煤炭燃烧排放的二氧化碳，占二氧化碳总排放量的 85%。我国煤炭燃烧排放二氧化硫的主要污染源有燃煤发电厂、燃煤工业锅炉、燃煤工业窑炉等。

我国大气污染控制主要表现在工业领域的污染控制。能源合理利用是解决我国大气污染最重要的途径。在我国一次能源消费结构中，煤炭占 70%，而发电用煤占煤炭消耗总量的 35%，其他煤炭则用于工业及民用燃烧。有 84%的煤炭直接燃烧，洗煤能力的增长落后于原煤生产量的增长，我国煤炭入洗率为 25%，发达国家一般多在 60%~80%。我国正在推行清洁煤炭政策、改善能源结构的措施，积极推广使用煤炭洗选加工、型煤及燃煤脱硫等技术。同时加大清洁能源的开发和利用，提高各类燃烧设备技术及制造水平，关停能耗高、排污量大的燃烧设备，实现节能降耗。另外加强我国大气污染防治法规标准建设，加强监管。

1.1.1 煤炭利用与环境问题

煤炭作为一种能源，人类已经使用了很长时间，但作为人类的基本能源需求，即照明、取暖的资源 and 提供完成工农业和运输等需求的动力的来源，则是进入 19 世纪以后的事。1800 年，世界煤炭的产量约为 1500 万 t，而到 1900 年已超过了 7 亿 t。世界依赖于煤炭的高峰在 20 世纪初来临，在当时提供了世界能源消费中的 90%，此后，石油资源的发现在一定程度上缓解了世界对煤炭的依赖。

世界煤炭资源储量丰富。目前世界煤炭可经济开采储量约有 9844.53 亿 t，其中，储量前五位的国家依次是美国 2499.94 亿 t，占世界的 25.4%；俄罗斯 1570.10 亿 t，占世

界的 15.9%；中国 1145.00 亿 t，占世界的 11.6%；印度 843.96 亿 t，占世界的 8.6%；澳大利亚 820.9 亿 t，占世界的 8.3%。这五个国家的煤炭储量已经占到了世界的 69.8%。值得注意的是，除中国外，其余国家和地区的储采比均在 100 年以上。中国的煤炭生产量居世界之首，储采比仅为 82 年（来源于《中国能源的可持续发展前景》）。

在我国能源探明储量中，煤炭资源十分丰富，其所占比例达 70%，而油、气资源仅占 4% 左右。截至 2009 年，煤炭 1000m 以浅保有储量约 1 万亿 t，其中探明可采储量 1145 亿 t。按目前的生产和消费水平，可以开采使用 100 年以上。而石油可采储量只有 38 亿 t，可采年限仅 20 年；天然气总资源量为 38 万亿 m³，探明剩余可采储量可开采 37 年。由于我国油、气资源赋存条件较差，产量不可能有大幅增长。另外，虽然水资源比较丰富，但分布极不均匀，70% 集中在远离负荷中心的西南地区，水电开发还存在着不少限制性因素。我国富煤、缺油、少气的资源条件决定了在很长时期内以煤炭为主的能源消费结构。

煤炭因其资源的丰富和价格的相对稳定，已成为动力生产的首选燃料。我国是目前世界上少数几个一次能源以煤为主的国家之一，煤炭提供了我国 75% 的工业燃料，76% 的发电能源和 80% 的民用商品能源，在我国一次能源的生产和消费结构中均约占 3/4。2010 年，我国消费煤炭 13.62 亿 t，占能源消费总量的 66.73%，预计 50 年内仍将保持在 50% 以上。表 1-1 所示为我国能源需求及构成状况。直到 2050 年，我国能源的消费量仍是相当惊人的，接近 53 亿 t 标准煤，其中煤炭所占比重仍高达 66.13%，与目前水平持平。因此，可以预见在未来能源利用中，煤炭仍将是支持我国能源供应的主要来源。

中国能源需求与构成预测（百万吨标煤）表 1-1

年份	1995		2010		2030		2050	
燃料	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比
煤	925	74.02	1362	66.73	2277	66.78	3494	66.13
油	230	17.88	300	14.70	395	11.57	588	11.13
气	24	1.87	100	4.9	241	7.07	492	9.30
核能	5	0.39	104	5.08	211	6.18	344	6.51
水电	75	5.83	157	7.70	244	7.17	297	5.62
其他能源	0.13	0.01	18	0.90	42	1.23	69	1.31
合计	1286	100	2041	100	3409	100	5283	100

同其他能源形式相比，在现在的世界能源系统中，由于煤的可获得性好，资源相对充足，因此是最为可靠的能源，也是相对廉价的能源。通常相同热值下，国际天然气、油的价格是煤的 2~3 倍。但煤炭是一种低品位的能源，目前其利用效率还很低，在开采、加工、运输、转换和利用过程中对生态环境造成了很大的危害。20 世纪重大的大气环境污染事件，如酸雨、臭氧减少、全球气候变暖、光化学烟雾污染、城市煤烟雾等，都与燃煤相关。大气中的主要污染物，如硫氧化物、氮氧化物、烟尘、颗粒物、有机污染物、重金属的主要来源都是煤的燃烧，这些污染物对人类健康和生态环境造成了不可逆转的损害。

目前，我国空气中 85% 的二氧化硫和 70% 的烟尘来自燃煤，由燃煤排放的 SO₂ 而引

发的“酸雨”污染近年来愈演愈烈，引起的酸雨覆盖面积已占国土面积的 30% 以上。我国的大气污染物中由燃料燃烧产生的污染物约占全部污染物数量的 70%，而煤炭则是所有燃料中污染最为严重的一种。由于我国能源利用方式相对落后，能耗高、利用率低、低空排放以及城市畸形发展，人口、经济、交通过分集中，是世界上大气污染状况比较严重的国家之一，城市大气污染尤为突出。北方城市的污染水平高于南方城市，冬季高于夏季，早晚高于中午，非采暖期由于风沙和扬尘的作用，大气中颗粒物浓度也较高。

大气污染与能源消费有直接的关系，煤炭燃烧排放的大量污染物是造成我国大气污染的最主要原因。大气主要污染物是悬浮颗粒物和二氧化硫。据有关研究表明，我国烟尘排放量的 70%、二氧化硫的 85%、氮氧化物的 67% 都来自于燃煤。2000 年之前，全国烟尘、SO₂ 排放量总体上随煤炭消费量的降低而呈减少趋势，但随着 2002 年以来煤炭消费量的快速增加，烟尘、SO₂ 排放总量也增长较快，尤其是 SO₂ 排放量与煤炭消费呈高度正相关关系。由于工业废气除尘技术成熟而且资金投入较 SO₂ 控制相对较低，烟尘排放控制相对较容易实现。

大气污染物排放由工业和生活两大部分组成，在我国 80% 以上的 SO₂、烟尘是由工业部门排放的，生活 SO₂、烟尘排放占的比例低于 20%。由于生活能源消费的增长相对缓慢，而且生活能源中液化气、煤气和电力等优质能源比例上升、能源利用效率不断提高，生活污染物排放量平稳下降。

火电行业、以煤炭为燃料的中小工业锅炉和民用燃煤是主要的大气污染物排放源。工业行业中的煤炭消费大户也是重点的排污源。2009 年，SO₂ 排放量居前五位的是电力业、非金属矿物制品业、化工制造业、黑色金属冶炼业和有色金属冶炼业。这五个行业的 SO₂ 排放量占工业行业总排放量的 85%，其中电力业占 61.7%，是最大的 SO₂ 排放源；电力业、非金属矿物制品业和化工制造业的烟尘排放量居前三位，这三个行业烟尘排放占重点统计企业排放量的 69.5%，其中电力业占 46.4%。

火电业是最大的煤炭消费部门。随着电力需求的日益旺盛，火电用煤将会逐步达到产煤国家 80% 以上煤炭用于发电的先进国家水平，例如美国是世界第一大火电国，其一次能源中煤炭所占比例仅为 25%，但 90% 的煤炭用于发电。

煤炭的不可再生和燃煤引发的不断恶化的环境后果，促使人们努力寻求替代能源技术。但要完全取代现在占一次能源消费构成近 70% 的煤炭资源，仍是一项十分艰巨的任务。我国因燃煤造成的污染是十分严重的，与其他国家相比，除煤炭消费量大这一客观事实外，另一个主要原因是全社会对使用洁净煤还未达成共识。因此，实现煤炭高效、洁净、经济利用已成为我国面临的重大任务。

煤炭是可以洁净利用的能源。通过洁净煤技术，可以直接减少燃煤造成的环境污染问题，更加经济、高效、环保地开发和利用煤炭资源的价值。若全面采用洁净煤技术，每年可以减少上千万吨 SO₂ 的排放，减少因此造成的经济损失 6000 亿元。同时通过洁净煤技术，还可以弥补石油资源不足的问题。据推测到 2050 年，将有 22% 左右的煤，用于制备液体和气体燃料，将有 40% 左右的油品短缺可用煤的液化来满足。

1.1.2 燃煤引起的酸雨及其危害

SO₂ 的主要污染源可归纳为三个方面：(1) 硫酸厂和汽车尾气中排放的 SO₂；(2) 有

色金属冶炼过程排放的 SO_2 ，如铜、铅、锌、钴、镍、金、银等矿物，都含硫化物，在冶炼过程中排放出大量的 SO_2 ；（3）燃煤烟气中的 SO_2 ：我国煤炭消费量的 80% 以上直接用于燃烧，燃煤是大气环境中 SO_2 最主要来源。

燃烧过程中排放的硫的氧化物和氮的氧化物越来越多，导致这些气态化合物在大气中反应生成硫酸和硝酸，这些酸性物质随雨雪等从大气层降落，形成“空中死神”——酸雨。酸雨是指 pH 值低于 5.6 的酸性沉降物，包括酸性雨、酸性雪、酸性雾和酸性露。酸雨对陆地生态系统和材料的危害及影响已成为举世瞩目的重大环境问题。在没有大气污染物存在的情况下，沉降物酸度主要由大气中的 CO_2 所形成的碳酸组成，其 pH 值在 5.6~6.0 之间。

近年来， SO_2 引发的“酸雨”污染愈演愈烈，已经严重影响到人类及社会的可持续发展。煤燃烧过程中排出大量的 SO_2 ，使我国成为三大酸雨区之首。酸雨区域已由西南发展到长江流域，且有向北发展的趋势，严重威胁京津地区。

SO_2 对建筑物、文物的侵蚀也十分严重。绝大多数材料都是暴露在大环境中的，大气腐蚀是一种材料（这种材料可以是金属、石灰石、玻璃、聚合物或有涂层材料）与周围的大环境相互作用的结果。在美国因各种腐蚀而引起的损失平均每年每人约 1000 美元，其中一大部分是由大气腐蚀引起的。降雨作为影响大气腐蚀的重要影响因子，不仅在降雨过程中对材料具有冲刷作用，其在材料表面的沉积物也会对材料造成腐蚀。尤其近年来，随着大气环境的恶化，全球许多地区出现了酸性降雨。酸雨不仅破坏生态环境，而且能够大大加速材料的大气腐蚀速度，因此研究雨水酸化情况下材料的腐蚀和酸性降水对生物体的危害显得尤为重要。

1.1.2.1 酸雨的危害

1. 对水生生态系统的影响

酸雨可造成江、河、湖泊等水体的酸化，必然会对生活在水中的水生生物造成影响。研究表明，在酸化了的水体中，生态系统中的所有营养级均会受到影响，致使生态系统的结构与功能紊乱。

藻类是水体中的主要生产者，在 pH 值高于 6.0 的湖泊中，浮游植物种群正常，随着 pH 值的降低，种群会发生变化。例如，在 pH 值大于 6.0 时，湖泊中以硅藻为主；pH 值小于 6.0 时，则被绿藻所取代；当 pH 值等于 4.0 时，转板藻成为优势种。

细菌和真菌是生态系统中的分解者和转变者。水体的酸化抑制细菌的繁殖，使细菌总数减少，降低了对有机物的分解速度；而此时真菌数则迅速增加。这些变化加速了水体的富营养化，导致水体生产力的丧失。

在酸化的水体中，浮游动物的种类和数量会减少，多样性降低，生物量下降。这些变化最终将影响鱼类的种群和数量。因为鱼类处于食物链的末端，鱼类食物的短缺，必然造成鱼类种群和数量的减少。其实，鱼类本身对酸度的变化特别敏感，一方面，由于水体 pH 值的突然改变，使鱼类不能很快适应，造成大批鱼类死亡；另一方面，长期的酸雨使水体的 pH 值逐渐下降，鱼类虽有一定的适应能力，不至于突然死亡，但经受不住持续的酸性压力，导致功能失常、组织病变、繁殖能力下降，从而鱼群的数量逐渐减少，最后消失。

据悉，在全球酸雨危害最为严重的北欧、北美等地区，有相当一部分湖泊已遭到不同

程度的酸化，造成鱼虾死亡，生态系统破坏。例如，在瑞典有 9 万多个湖泊，其中 2 万多个已遭酸化，4000 多个生态系统已完全破坏。挪威南部 5000 个湖泊中有近 2000 个已鱼虾绝迹。加拿大的安大略省已有 4000 多个湖泊变成酸性，鲑鱼和鲈鱼已不能生存。

2. 对陆生生态系统的影响

酸雨可使土壤的物理化学性质发生变化，加速土壤矿物如 Si、Mg 的风化、释放，使植物营养元素特别是 K、Na、Ca、Mg 等产生淋失，降低土壤的阳离子交换量和盐基饱和度，导致植物营养不良。酸雨还可以使土壤中的有毒有害元素活化，特别是富铝化土壤，在酸雨作用下会释放出大量的活性铝，造成植物铝中毒。同时，酸性淋洗可导致土壤有机质含量轻微下降。受酸雨的影响，土壤中微生物总量明显减少，其中细菌数量减少最显著，放线菌数量略有下降，而真菌数量则明显增加（主要是喜酸性的青霉、木霉）。特别是固氮菌、芽孢杆菌等参与土壤氮素转化和循环的微生物减少，使硝化作用和固氮作用强度下降，其中固氮作用强度降低 80%，氨化作用强度减弱 30%~50%，从而使土壤中氮元素的转化与平衡遭到一定的破坏。

森林是陆地生态系统中最重要的重要组成部分。它不仅给人类提供必需的木材和森林副产品，而且具有涵养水源、保持水土、防风固沙、净化空气和美化环境等多种生态功能。若森林遭到破坏，这些功能和效益随之消失。

研究表明，酸雨除了通过进入土壤改变土壤性质，间接影响植物生长外，还直接作用于植物，破坏植物形态结构、损伤植物细胞膜、抑制植物代谢功能。酸雨可以阻碍植物叶绿体的光合作用，影响种子的发芽率。酸性降水能影响树木的生长发育，降低生物产量，甚至引起森林死亡。首先，酸雨直接影响树木的叶片，破坏叶面的蜡质，使叶面失水，其中的养分也会被冲淋流失，并破坏其呼吸代谢、光合作用等生理功能，引起叶片变色、皱折、卷曲，直至枯萎。其次，酸雨落地渗入土壤后，使土壤酸化，破坏土壤的营养结构使土壤贫瘠，影响树木生长。另一方面，土壤中的铝和重金属元素被活化，对树木的根系产生毒害。树木不同器官的受害程度为：根>叶>茎。另外，酸性条件更有利于病虫害的扩散，危害树木。

据有关资料显示，酸雨已造成北欧国家大面积森林死亡。在德国的巴伐利亚州，约有 1/4 的森林坏死，波兰已观察到针叶林大面积枯萎达数 10 万公顷，捷克的受害森林约占森林总面积的 1/5。1950~1965 年，酸雨使瑞典森林生产率下降 2%~7%，1983 年，原联邦德国有 34% 的森林受酸雨之害，据估计美国每年由酸雨和大气污染造成的生态损失达几十亿美元。

我国西南地区森林也正遭到酸性沉降的危害，重庆地区已出现针叶林成片死亡，受害面积尚待考察。而我国根据“七五”和“八五”的部分研究成果估算，仅酸雨污染较为严重的江苏、浙江、安徽、福建、江西、湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州等 11 个省（自治区），因酸雨引起的森林木材蓄积量减少所造成的直接经济损失每年就高达 44 亿元人民币，而木材经济损失与森林生态效益经济损失比例为 1:8。通过贵州、四川的马尾松和杉木的调查资料表明，降水 pH<4.5 的林区，树林叶子普遍受害，导致林木的直径、树高降低、林业生长量下降，林木生长过早衰退。我国的西南地区、四川盆地受酸雨危害的森林面积最大，约为 27156 万 km²，占林地面积的 31.9%。四川盆地由于酸雨造成了森林生长量下降，木材的经济损失每年达 114 亿元，贵州的木材经济损失为 0.5 亿元。

3. 酸雨对人体健康的影响和危害

酸雨对人类健康会产生直接或间接的影响。首先,酸雨中含有多种致病致癌因素,能破坏人体皮肤、黏膜和肺部组织,诱发哮喘等多种呼吸道疾病和癌症,降低儿童的免疫能力。其次,酸雨还会对人体健康产生间接影响。在酸沉降作用下,土壤和饮用水水源被污染,其中一些有毒的重金属会在鱼类机体中沉积,人类因食用而受害。据报道,很多国家由于酸雨影响,地下水中铝、铜、锌、镉的浓度已上升到正常值的 10~100 倍。

据统计,欧洲一些国家每年因酸雨导致老人和儿童死亡的病例达千余人。美国国会调查表明,美国和加拿大在 1990 年一年中约有 5200 人因受酸雨污染病死。1973 年 6 月 28~29 日,在日本静冈县和山梨县约 50km 范围内,有 144 人因酸雨而患眼疼,咳嗽等;1974 年 7 月 3 日在关东地区有 3 万人有同样的症状,这天的雨水 $\text{pH} < 4.5$ 。1981 年瑞典马克郡发现有一家 3 名孩子为绿头发,原因是酸雨使其饮用井水酸化,井水腐蚀了铜制的水管,洗涤过的头发被溶出的铜化合物所染绿。在墨西哥城, pH 值为 3.4~4.9 的酸雨并不罕见,该国卫生部调查表明,墨西哥的呼吸器官疾病死亡率属世界最高,每年公害病死亡人数超过 10 万人,其中 3 万是孩子。

4. 酸雨对建筑物和材料的危害

酸雨地区的混凝土桥梁、大坝和道路以及高压线钢架、电视塔等土木建筑基础设施都是直接暴露在大气中遭受酸雨腐蚀的。酸雨会与金属、石料、混凝土等材料发生化学反应或电化学反应,从而加快楼房、桥梁、历史文物、珍贵艺术品、雕像的腐蚀,造成诸如金属的锈蚀、水泥混凝土的剥蚀疏松、矿物岩石表面的粉化侵蚀以及塑料、涂料侵蚀等。我国故宫的汉白玉雕刻、敦煌壁画,埃及的斯芬克斯狮身人面雕像,罗马的图拉真凯旋柱等一大批珍贵的文物古迹正遭受酸雨的侵蚀,有的已损坏严重。美国的林肯纪念像自 1922 年树立以来,被酸雨侵蚀掉的大理石厚度已达 8mm。

在我国重庆、四川、贵州等地,电视铁塔、路灯电杆、汽车铁壳、输电铁架等受酸雨的损失费用明显高于其他地区。对于碳钢、Al、Zn、Cu 等 4 种材料来说,酸雨环境下的腐蚀速率明显高于非酸雨地区。对不同牌号的金属而言,酸雨地区相比其他非酸雨地区,其腐蚀破坏的严重程度也是不一样的,酸雨区 Al 的破坏性较非酸雨区高 13~20 倍,Cu 高出 3~4 倍,黑色金属高出 2~3 倍。建筑上通常使用的马口铁板,在弱酸雨地区的腐蚀速度在 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m/a}$,而在强酸雨的江津市高达 $2 \sim 4 \mu\text{m/a}$ 。

1.1.2.2 酸雨的防治

1. 酸雨防治的政策和国际协作

酸雨问题是一个全球性问题,1979 年 33 个国家签订了远距离跨界大气污染公约(LRTAP),这一公约为签约国建立了一个框架,使他们在框架内认识到跨界污染所引发的问题,并且接受了采取适当措施的责任。然而 LRTAP 一直没有采取实质性的措施来减少酸雨污染。直到 1982 年,德国生物学家 Ulrich 发现了一种新的称为“Waldsterben”的森林衰退现象,并推定是由酸雨引起的之后,酸雨才不再仅仅是斯堪的纳维亚存在的问题,而是潜在的整个欧洲大陆的问题。1985 年各国在 LR2TAP 协定下签订了两份议定书:削减硫排放议定书(第一份硫议定书)和 1988 年在索非亚签订的稳定 NO_x 排放议定书。各国逐渐开始致力于削减各种酸性污染物的排放,采取了一系列的措施削减来自畜牧

业的氨排放等。

针对大气污染问题，美国早在 1970 年就制定了一部联邦法律——清洁大气法案（CAA），用以控制来自面源、固定源和移动源的大气污染排放物。1990 年美国国会启动了酸雨计划（ARP），专门负责实施 CAA 的第 IV 条款。1985 年，加拿大建立了酸雨控制计划，要求将 SO_2 的排放量在 1980 年的水平上降低 40%。1991 年，美国和加拿大签署了加拿大—美国大气质量协议（AQA），正式开始了对酸雨问题的合作。1998 年 10 月，加拿大联邦、省及地方能源与环境部长签署了加拿大跨越 2000 年酸雨策略（The Canada-Wide AcidRain Strategy for Post-2000）。该策略的主要长期目标是“满足加拿大酸沉降的环境临界值”，直到对水生和陆地生态系统不再构成危害。

进入 20 世纪 90 年代，欧美各国由于多年来签署的各项协议的实施， SO_2 排放量得以削减，酸雨和酸沉降的威胁趋于缓和，而亚洲各国由于经济的快速发展，污染物排放量急剧增加，酸雨污染越来越严重。为了有效解决亚洲地区所出现的环境问题，从 1992 年开始，在亚洲地区启动了“亚洲酸雨及其减排”项目。

在 20 世纪 80 年代，我国环保部门和林业部门报道了重庆马尾松和川东地区华山松林大面积衰亡的现象，以及城市建材、文物古迹等受酸雨腐蚀破坏的事例。由于我国的酸沉降是硫酸型的，因此硫沉降量的控制在我国酸沉降控制中占主导地位。我国政府对酸雨问题十分关注。1982 年 5 月，国务院环保办下达了“西南地区酸雨污染问题的研究”课题。1984 年中国科学院下达了重点课题“西南地区酸雨成因、危害和防治对策研究”；1986 年起国家正式将“酸雨来源、影响和控制对策”的研究列为“七五”国家环保攻关课题，并分为西南地区和两广地区两大片。1990 年开始实施《关于控制酸雨发展的若干意见》，1992 年在 2 省 9 市开展征收工业燃煤 SO_2 排污费和酸雨综合防治试点工作。1991 年，中国环境科学学会在焦作市召开了“中国酸雨发展趋势及控制对策学术讨论会”，交流已有的科研成果，总结经验，提出建议，促进了“七五”酸雨科研成果的推广。1998 年 1 月，国务院批准了“两控区”划分方案，并提出了相应的配套政策。1998 年 2 月，国家环保总局召开了“两控区”工作会议，会上发布了《“两控区”酸雨和 SO_2 污染综合防治行动方案》和《“两控区”酸雨和 SO_2 污染综合防治规划编制大纲》。

2001 年，国家环保总局组织编写了《“两控区”酸雨和 SO_2 污染防治“十五”计划》，提出了“十五”期间“两控区” SO_2 总量控制目标、酸雨和空气质量目标，同时提出了降低煤炭含硫量、控制火电厂 SO_2 排放等一系列酸雨和 SO_2 综合防治措施以及相应的管理制度和经济政策，明确提出在“两控区”试行 SO_2 排污交易制度。

随着《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》的实施，我国酸雨和 SO_2 污染综合防治工作已经进入了实质性阶段，政策已经基本成型，“十一五”期间“两控区”治理酸雨和 SO_2 污染的力度进一步加大。

总之，酸沉降控制是一项系统工程，在参照国外酸沉降控制经验的基础上，结合我国实际情况，应采取法律的、行政的、经济的和技术的方法实现对我国酸沉降的控制。具体控制策略有：（1）确定合理的酸沉降控制区与 SO_2 排放控制区；（2）对主要致酸物质（ SO_2 ）排放实行总量控制；（3）分省总量控制与行业总量控制相结合；（4）控制新污染源与治理老污染源齐头并进；（5）污染控制与节能并重；（6）大力发展煤炭的洗选加工、型煤固硫及烟气脱硫技术；（7）采用综合经济手段，控制 SO_2 排放量；（8）开发水电、风

能、核能等替代能源。通过实施上述策略，可望改善我国酸雨污染状况。

2. 酸雨防治的具体对策

(1) 使用低硫煤、节约用煤

减少 SO_2 排放最简单的方法就是改用低硫煤。煤中含硫量一般在 $0.2\% \sim 5.5\%$ 之间，当燃煤的含硫量大于 1.5% 时，就应加一道洗煤工序，以降低硫含量。据有关资料介绍，原煤经洗选后， SO_2 排放量可减少 $30\% \sim 50\%$ 。所谓节约用煤，就是要改进燃烧方式，提高煤的燃烧效率。流化床燃烧就是一种很好的燃烧方式，新型的流化床锅炉有极高的燃烧效率，几乎达到 99% ，而且还能去除 $80\% \sim 95\%$ 的 SO_2 和 NO_x 。这种技术是通过向燃烧床喷射石灰或石灰石完成脱硫脱氮的。近年来，这一技术在发达国家已得到了应用，我国尚处于示范性阶段。目前，我国多数工厂、企业仍在使用落后的燃烧装置。可以想象，通过技术改造之后，不仅提高煤的利用率，节约大量的煤炭，而且 SO_2 的排放量也将大大减少。

(2) 烟气脱硫

烟气脱硫是减排 SO_2 的一条重要技术途径，它是一种燃烧后脱硫过程。在烟气排出烟囱前，喷以石灰，其中的 CaCO_3 与 SO_2 发生反应，转化成 CaSO_3 ，然后由空气氧化为 CaSO_4 ，回收 CaSO_4 ，可用作建筑材料。这种烟气脱硫技术的脱硫效率很高，可达 95% 以上。但是，由于安装脱硫设备及运转费用昂贵，目前，只在少数发达国家，如美国、德国、日本等大规模地投入了商业应用。我国还处在起步阶段，目前，只是示范性地应用于几个大的发电厂，如重庆珞璜电厂、四川白马电厂、山东黄岛电厂和南京下关电厂等。可想而知，如果全国各主要燃煤企业都使用了烟气脱硫技术，将极大地减少 SO_2 的排放量。

(3) 型煤固硫

型煤是经过成型处理后的煤制品，分为民用和工业用两类。民用型煤主要是煤球和蜂窝煤，工业型煤主要是锅炉、窑炉、蒸汽机床等采用的各种成型煤制品。所谓型煤固硫，就是在型煤加工时加入固硫剂，煤在燃烧时不排出 SO_2 ，从而实现燃煤固硫，固硫率可达 50% 左右。目前，民用型煤固硫在我国已经开展，而工业型煤固硫则使用很少。

(4) 发展替代能源

开发可以替代燃煤的清洁能源，如核电、水电、太阳能、风能、地热能等，将会对减排 SO_2 作出很大贡献。但目前的技术水平还不能保证从太阳能、风能、地热能等获得大规模稳定的工业电力。因此，替代能源的主要开发目标应当是水电和核电。据估计，我国水能资源理论蕴藏量为 7 亿 kW，可开发量为 4 亿 kW，开发成功后，每年可节约大量的煤炭，减排大量的 SO_2 。

(5) 加大政府扶持、行政立法和管理力度

治污、防污工程往往是只有投入没有产出的。就烟气脱硫工程而言，装置的建造和运行都需要巨额的资金投入。以重庆珞璜电厂为例，引进的脱硫设备投资近 4000 万美元，每年还要付出 4000 万元人民币的运行费用。如果没有政府的大力支持，没有立法及管理的约束，是很难做到的。

针对我国区域性酸雨的形成和来源，以及我国酸雨前体物质排放特点，我国应采取减少 SO_2 排放量以控制酸雨区域面积的扩大和降低酸雨强度的对策。

① 依靠国家综合治理酸雨的政策和法规，加强酸雨的监测，建立大气中酸沉降预报

和治酸污染最优控制模型。

② 建立合理的工业布局。钢铁厂、热电厂、石油化工厂、冶炼厂等工业区过分集中，污染物的排放量大，大气自净能力差，应适当分散；山区建厂应选择有利于扩散、稀释的气象条件地区。

③ 发展城市煤气、天然气和石油液化气，提高城市燃气普及率。发展城市集中联片供热。

1.1.3 燃煤引起的温室效应及其危害

1.1.3.1 温室气体种类及来源

大气中起温室作用的气体称为温室气体，温室气体占大气层不足 1%。大气层中主要的温室气体有二氧化碳 (CO₂)、甲烷 (CH₄)、一氧化二氮 (N₂O)、氟氯碳化合物 (CF-Cs) 及臭氧 (O₃)。大气层中的水气 (H₂O) 虽然是“天然温室效应”的主要原因，但普遍认为它的成分并不直接受人类活动所影响。

1. 二氧化碳 (CO₂)

由于大量使用煤、石油、天然气等化石燃料，全球的 CO₂ 正以每年约 60 亿 t 的数量增加。CO₂ 是造成温室效应的主要气体，吸收红外线辐射，影响大气平流层中 O₃ 的浓度。

2. 氟氯碳化合物 (CFCs)

目前以 CFC 211, CFC 212, CFC 213 为主，使用于冷气机、电冰箱的冷媒，电子零件清洁剂、发泡剂，是造成温室效应的气体。吸收红外线辐射，影响平流层中 O₃ 的浓度。

3. 甲烷 (CH₄)

有机体发酵及物质不完全燃烧的过程会产生甲烷，主要来源于天然湿地（沼泽、苔原等）、水稻田、反刍动物、煤炭开采、海洋湖泊和其他生物活动场所、CH₄ 水合物的失稳分解等。吸收红外线辐射，影响对流层中 O₃ 及 OH⁻ 的浓度，影响平流层中 O₃ 和 H₂O 的浓度，产生 CO₂。

4. 氮氧化合物 (NO_x)

由燃烧化石燃料、微生物及化学肥料分解所排放。吸收红外线辐射，影响大气平流层中 O₃ 的浓度。

5. 臭氧 (O₃)

臭氧是由汽车、机车、工厂等所排放的氮氧化物及碳氢化合物，吸收紫外光及红外线辐射，经光化学作用而产生的气体。人类还有许多活动也产生了许多温室效应的气体，见表 1-2，不同的气体对于温室效应增温效果见表 1-3。

人类活动产生温室效应的气体		表 1-2
人类活动	产出气体	
石油、煤等石化原料的燃烧	二氧化碳(CO ₂)	
农业活动	甲烷(CH ₄)、氮氧化合物(NO _x)	
工业制成品	氟氯碳化合物(CFC)	
物质燃烧	氮氧化合物(NO _x)	
工厂、汽车排放的氮氧化合物及碳水化合物经过光所合成	臭氧(O ₃)	

不同的气体对于温室效应的增强效果

表 1-3

气 体	增强效应(以二氧化碳作为基准)
二氧化碳(CO ₂)	1
甲烷(CH ₄)	10
氮氧化物(NO _x)	100
臭氧(O ₃)	1000
氟氯碳化物(CFC)	10000

1.1.3.2 温室气体的排放

2004 年全球 CO₂ 排放量排名前 10 位的国家见图 1-1。这 10 个国家排放的 CO₂ 占全

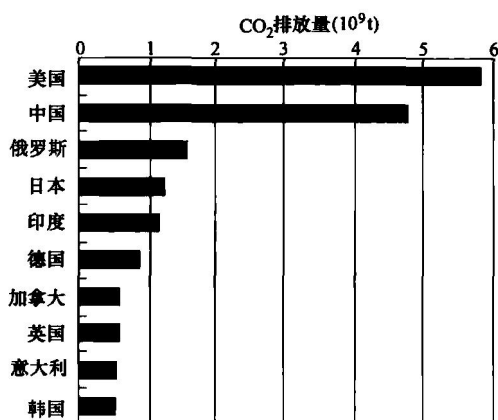


图 1-1 世界 CO₂ 排放量居前 10 位的国家

球 CO₂ 排放量的 2/3，达到 17.2×10^9 t。从国家的人均 CO₂ 排放量来看，其排序为：美国（19.4t）、俄罗斯（11.8t）、欧盟（8.6t）、中国（5.1t）、印度（1.8t）。其中被称为新兴排碳大国的中国和印度，其人均排放量仍远低于发达国家。

再以累计排放量来看，中国只有美国的 1/3，印度为美国的 1/10。如果将英国和其前殖民地印度作一个比较，现英国公民人均 CO₂ 累计排放为 1100t，而印度则只有 23t，仅为英国公民的 2.1%。

中国、印度等近年来经济增长强劲的国家，其 CO₂ 排放的增长速度较快，当然应该采取有效措施减排。但美国、俄罗斯、欧盟等发达国家，其 CO₂ 的绝对排放量和人均排放量都排在世界前列，而且累计排放量大大超过发展中国家，更应该负起减排 CO₂ 的责任。另外，像澳大利亚这样的国家，由于人口少，就其 CO₂ 排放的绝对量来说虽算不上排放大国，却是世界人均 CO₂ 排放量最多的国家。因此，也应和其他排放大国一样积极承担减排的责任。还需要说明的是，近年来非洲一些国家发现石油，其经济也开始迅速发展，这些国家从一开始就应该具有减排温室气体的意识和责任。

全球的 CO₂ 排放按领域划分为发电和供热、交通运输、工业、住宅等，见图 1-2。从图可见，发电和供热、交通运输这两大领域的 CO₂ 排放量已占全球排放量的 2/3，因此是减排 CO₂ 的主要领域。

对发电和供热领域而言，其所排放的 CO₂ 主要是燃煤发电和供热产生的。澳大利亚、中国、印度、波兰、韩国等国家燃煤发电在该国发电中的比例超过 70%；美国和德国的这一比例也高达 50%。这些国家对排放 CO₂ 的贡献是很大的。要

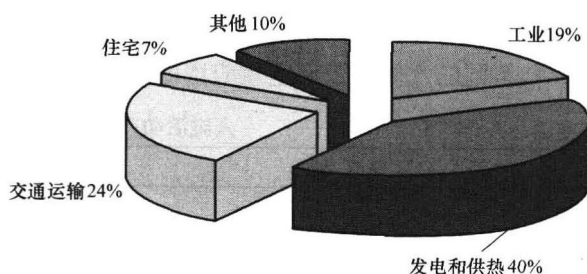


图 1-2 世界各大领域排放 CO₂ 比例