

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 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)、氮氧化物和硫氧化物等气态污染物。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，迅速发展成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。 $(1.0\sim 2.0) \times 10^{-6}$ （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 $(0.3\sim 1.0) \times 10^{-6}$ （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

环境保护重点研究的项目。

二、氮氧化物污染及危害

氮氧化物的种类很多，如 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等。造成大气污染的 NO_x 主要是 NO 和 NO_2 ，其中 NO_2 的毒性要比 NO 大 5 倍。另外，若 NO_2 参与了光化学反应而形成光化学烟雾，其毒性更大。60%~80% 的 NO_x 来自煤炭的燃烧过程，据估计每燃烧 1t 煤则产生大约 8~9kg 的氮氧化物。在汽车稠密的大城市， NO_x 是最主要的大气污染物。另外，硝酸厂、氮肥厂、中间体厂、冶炼厂、金属表面处理厂等均排放 NO_x 。人类还通过使用肥料产生 NO_x 。

但总的来说，人类活动所产生的 NO_x 大约是生物界自然产生的一半，即占总数的三分之一左右。但人类活动是集中排放，危害大。而自然界则是分散排放的。

NO 的活性和毒性都不及 NO_2 ，与 CO 和 NO_2 一样， NO 也能与血红蛋白作用，降低血液的输氧功能。然而，在大气污染物中， NO 的浓度远不如 CO ，因此，它对人体血红蛋白的危害性是有限的。

对于 NO_2 ，由于毒性较大，接触较高水平的二氧化氮就会危及人体的健康。对于从事该有毒气体的实验室工作人员来说，尤其需要提高警觉性。 NO_2 的危害性与接触的程度有关，据资料报道，若在含 NO_2 （体积分数）为 $(50\sim 100)\times 10^{-6}$ 的气氛中暴露几分钟到 1h，有可能导致肺炎。如果人体暴露于 NO_2 含量为 $(150\sim 200)\times 10^{-6}$ （体积分数）的污染空气中，将会引起支气管组织的纤维性损伤，倘若不及时治疗，将在 3~5 周后死亡。当 NO_2 水平高达 500×10^{-6} （体积分数）以上时，人体在此气氛中暴露 2~10 天内即有死亡之虞。含有硝酸盐的青饲料，在发酵过程中有 NO_2 产生，在地窖中因 NO_2 中毒的事件屡有发生，这是 NO_2 中毒的一种特殊例子，常有“地窖工职业病”之称。在废弃赛璐珞和硝化纤维薄膜的燃烧处理时，也有 NO_2 废气产生，吸入此种废气有致命的危险。

在受 NO_x 严重污染的地区，可以发现许多植物受到损害。更深入的研究表明，这种危害并非直接由氮氧化物所致，实际上，大多数是由它们的次级产物引起的，例如硝酸过氧化乙酰。

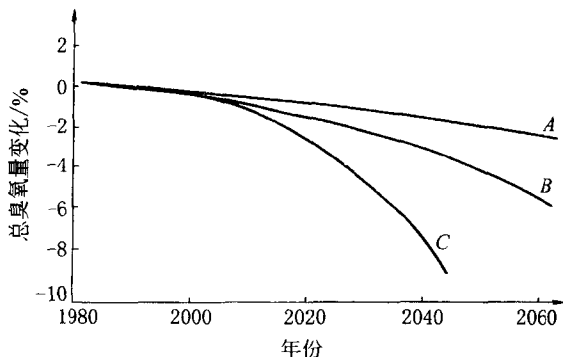
氮氧化物能使某些织物的染料褪色。这种现象首先发现于纺织品气体干燥器中。究其原因，原来干燥器中的干燥剂燃烧时产生氮氧化物废气，这种废气有褪色作用。氮氧化物对材料的腐蚀作用，主要是由其次级产物硝酸和硝酸盐引起的。

由于 NO_x 是形成酸雨的重要污染气体之一，目前对排放 NO_x 的主要污染源汽车和火电厂已采取措施限制排放。另外，排入大气的氮氧化物，还对平流层中的臭氧层有局部的破坏作用。因此，高空巡航飞机的 NO_x 排污问题已受到了人们的高度重视。

三、臭氧层破坏及危害

臭氧层破坏 (Depletion of the Ozone Layer) 问题是目前举世关注的环保问题。迄今，人们已经得到共识，大气臭氧层破坏的最大罪魁祸首是含氟污染物，主要是氟里昂，或称氟氯烃 (Chlorofluorocarbons, 简称 CFC)。这是一类广泛使用的有效致冷剂。直到几年前，它们还在除臭剂、喷发剂及其他方面有很多的用途。在 CFC 类物质中，应用最普遍的是二氯二氟甲烷 (Cl_2CF_2) 和三氯一氟甲烷 (Cl_3CF)，二氯二氟甲烷即氟利昂-12，沸点为 -29.8°C ，三氯一氟甲烷即氟利昂-11，沸点为 24°C 。工业上使用的 CFC 类物质还有氟利昂-113 和氟利昂-114。氟利昂-11 和氟利昂-12 在较低的大气层中是化学惰性的。由于氟利昂的性质不活泼，全球的年产量高达 $5\times 10^5\text{t}$ ，大量的氟利昂废气向大气排放，这三个因素结合在一起，致使氟氯烃成为大气的均质成分之一。早在 1974 年，大气科学家已经明确指出，氟氯烃具有加速破坏平流层中臭

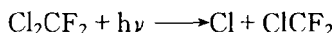
氧保护层的危害性。由于臭氧层有强烈吸收紫外辐射的作用，大气中氟氯烃的潜在作用受到了人们的普遍关注。下图为 CFC 释放水平对臭氧影响的预测。



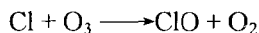
CFC 释放水平对臭氧影响的预测

A—按 1980 年产量预测，B—按年增长 1.5% 预测；C—按年增长 3.0% 预测

尽管氟利昂在低层大气中性质不活泼，但在平流层中却能吸收紫外辐射，导致下述的光化学分解反应：



反应放出的氯原子与臭氧发生如下的作用：



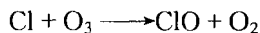
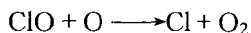
臭氧因此遭到破坏，并产生了 ClO。

在平流层大气中，由于臭氧的光解反应，含有较高水平的原子氧：

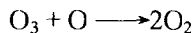


除了原子氧以外，还存在着一氧化氮。上面反应产生的 ClO，与原子氧和氧化氮均能反应，使氯原子得到再生，并由此引起一系列链式反应，其净结果是对臭氧的破坏作用。

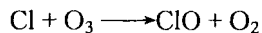
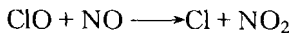
原子氧的破坏机理为：



两反应的净结果是：



一氧化氮的破坏机理为：



两反应的净结果是：



由上述反应可见，在高空巡航的喷气机排放的 NO 与氟利昂之间，存在着破坏臭氧的协同作用。

事实上，已经用现代的仪器测量方法在该区域中检出 ClO 和 Cl。

巨大臭氧层空洞的出现和全球大气圈中臭氧层的逐渐变薄，这是大气中含氯氟烃排放物含量不断积聚，并对臭氧消耗反应日益严重的结果。据测定，北半球大气中臭氧层的含量在近几

年中也下降了 3% 左右。另一方面，人们发现大气中氟氯烃的负荷也相应地增加。在 20 世纪 70 年代，大气中 CFC 含量，按体积计约为 2×10^{-9} 。到了 20 世纪 90 年代，CFC 的浓度增加到 3×10^{-9} ，净增加了 50%。据联合国环境规划署（UNEP）的估计，如果从现在起全球范围控制 CFC 的排放，并使之下降 50%，即使如此，未来几十年后，大气中 CFC 的含量也会翻一番。科学家们预测，由于 CFC 含量的增加，到 2050 年，高纬度地区上空的臭氧层将损耗 4%~12%。基于臭氧层日趋变薄，臭氧空洞逐步加大的严峻事实，停止生产和使用氟氯烃及其他对臭氧有破坏作用的物质已迫在眉睫。据美国能源部（DOE）的研究表明，除 CFC 是破坏臭氧层的主要原因外，杀虫剂、甲基溴等对臭氧层的破坏起的作用占 15%。

为了保护臭氧层，世界各国政府一致认为有必要采取有效的紧急措施。自 1985 年起，一些国家签署了多个关于控制氟氯烃生产、使用的协议，对保护臭氧层规定了一些具体的措施。

如前所述，大气中的臭氧层是一道天然的保护屏障，它能使地球上的生命体免受外来太阳紫外辐射之危害。如果臭氧层遭到破坏，“空洞”不断变大，臭氧层逐渐变薄，它对人类和环境带来的后果是极其严重的。据认为，若大气中臭氧的含量减少 1%，皮肤癌的发病率将提高 2%~4%，白内障的患者将增加 0.3%~0.6%。此外有不少人的免疫系统受到影响，抵御疾病的能力下降。臭氧层变薄对植物的生长也带来不利影响，许多农作物将受到损伤，尤其豆类作物，研究结果显示，臭氧含量下降 20%，大豆的产量将减少 3 成以上。

研究表明，臭氧层的破坏与气候变化也有密切关系，温室效应及光化学烟雾污染都与 CFC 排放有关。据分析，目前全球气候有变暖的趋势，在众多的相关因素中，约有 10%~25% 是由 CFC 的作用引起的。

四、温室气体的排放及温室效应

CO₂ 是无毒气体，但当大气中浓度过高时，仍会造成危害。化石燃料的燃烧（约占 CO₂ 排放总量的 70%）和地球植被的破坏是 CO₂ 浓度增加的主要原因，能源工业同时也是甲烷气体的一个重要产生源（约占总量的 20%）。因此，能源工业成为减少温室气体（Greenhouse Gases）排放行动的焦点。

据联合国统计，1950 年全球排放的 CO₂ 约 1.6×10^9 t，1970 年增加到 4.1×10^9 t，1986 年已达到 5.6×10^9 t，其中 70% 来自矿物燃料，30% 来自植物燃料。

CO₂ 产生和吸收的自然平衡已被化石燃料的燃烧所破坏。在过去 10 年中大气中 CO₂ 的增加量仅占其总排放量的 48%，其余部分分别为海洋和陆地等所吸收，大体各占 1/2。大气中 CO₂ 适应源汇的变化所需时间为 50~200 年，这主要是因为表层海水和深层海水之间 CO₂ 的交换十分缓慢。这意味着今天排入大气中的二氧化碳会影响到未来几个世纪的二氧化碳浓度。

CO₂ 是植物进行光合作用的原料，从理论上讲，大气中 CO₂ 浓度的增加有利于植物的光合作用和植物生产力的提高。但同时也可能引起植物化学组分含量和营养价值的改变，从而对以植物为食的昆虫产生某种影响，这是生态学、昆虫学和植物学研究中的新问题。

CO₂ 是温室气体，它允许太阳能通过，却吸收了从地球向大气辐射出的红外线能量。随着 CO₂ 浓度的增加，入射能量和逸散能量之间的平衡遭到破坏，固定住的能量多于再辐射至空间的能量，故地球的温度势必增高，这就是所谓的“温室效应”（Greenhouse Effect）。

对温室效应贡献最大的是 CO₂，除此以外还有甲烷和 N₂O 等。由于全球气候变暖，将

会导致极地冰雪部分融化，从而使海平面上升。自 1920 年以来，全球平均海平面已升高 30cm。假如温室气体排放量继续增加，那么到 2025 年全球平均温度将比现在升高 1℃，海平面将升高 20cm，而下世纪末则分别上升 3℃和 65cm，很多低洼的沿海城市将被海水淹没，从而使人类面临自有文明史以来最严重的灾难，为此必须采取有效的措施减少由人类活动而增加的温室气体排放量。

50 年来，中国的 CO₂ 排放量持续增长。1995 年，CO₂ 排放量为 8.2×10^8 t 碳，占全球排放总量的 13.6%，仅次于美国成为世界第二大 CO₂ 排放国。中国已于 1992 年签署了《气候变化框架公约》，作为发展中国家，中国目前没有减排二氧化碳的义务，但巨大的二氧化碳排放总量以及快速的增长趋势将会对中国的未来发展构成很大的环境压力。

五、微量重金属的污染与危害

微量重金属的排放与污染愈来愈引起人们的关注。煤炭中所包含的化学元素极为复杂，除了碳 (C)、氢 (H)、氧 (O)、氮 (N)、硫 (S) 等常规元素以外，还含有多种微量元素，这些微量元素中的重金属元素大多是有毒或有放射性的。这些元素中有毒的主要有汞 (Hg)、钷 (Sc)、锑 (Sb)、砷 (As)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、钡 (Ba)、铍 (Be)、铬 (Cr)、镍 (Ni)、钴 (Co)、锰 (Mn)、银 (Ag) 等，有放射性的主要有铯 (Cs)、锶 (Sr) 等，这些有毒或有放射性的重金属元素一般称为“有害金属元素”。燃煤电站中这些微量的有害金属大多随烟尘排入大气，对环境造成污染。

为研究各种有害金属元素的排放特性，将它们按挥发特性分类，可分为挥发性元素（挥发温度小于 600K）、半挥发性元素（挥发温度 600~1400K）和不挥发性元素（挥发温度大于 1400K）。以此分类，挥发性元素有汞 (Hg)、钷 (Sc)、铯 (Cs) 等，半挥发性元素有锑 (Sb)、砷 (As)、镉 (Cd)、铅 (Pb) 等，不挥发性元素有钡 (Ba)、铍 (Be)、铬 (Cr)、镍 (Ni)、钴 (Co)、锰 (Mn)、银 (Ag)、锶 (Sr) 等。

在环境污染中最受关注的重金属元素有 Hg、Cd、Pb、Cr、As 等，此外 Zn、Cu、Ni、Co、Sn 也有较大的毒性。

燃煤电厂所燃烧的原煤中均含有微量重金属元素，这些微量重金属元素在煤粉燃烧过程中会随着烟尘或炉渣排出。目前，燃煤电厂的除尘装置仅能截获烟尘中较大颗粒的飞灰粒子，而那些粒径在 0.01~1.0μm 的细微粒子则排入大气，形成气溶胶，对大气的重金属污染产生重大影响。这些粒子一般不容易沉降，它们将长时间停留在大气中，不仅影响大气可见度，而且使暴露在大气中的人群及其他生物受到重金属污染的危害，或者随雨水对水体产生污染；另一方面，这些表面富集了重金属的粒子，对大气中的污染物如 SO₂、NO_x 等的氧化起催化作用，因而对大气酸雨的形成产生影响。

重金属元素及其化合物对环境的污染，包括对大气、水以及土壤的污染，而最重要的是对人体的污染。痕量重金属元素的浓度超过一定值就会显出极大的毒性。其中较突出的有砷 (As)、铅 (Pb)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、镍 (Ni)、钴 (Co) 等，铬 (Cr)、锌 (Zn)、铜 (Cu) 等元素也不容忽略。这些痕量重金属元素即使在浓度很低的情况下也具有相当大的毒性。

除上述之外，燃煤产生的 Ni、Co、Cr 等也会对环境 and 人体健康产生危害，如镍是致癌物质，过量的钴会引起钴中毒，某些铬化合物可导致肺癌等。

目前，对有害金属元素排放的研究工作处于刚刚起步阶段，即已经认识到了它的危害性，但这种危害对人类和环境的影响机理和程度还不十分清楚，各种有害金属元素之间的关

系对环境的影响也还没有详细的研究，对有害金属元素排放控制方法的研究尚处于摸索阶段。

六、大气中的其他气态污染物及危害

(一) 硫化氢

环境中的硫化氢 (H_2S) 来源于多种途径，有天然的，也有人为的。例如微生物对含硫化合物的分解和对硫酸盐的还原作用、由温泉和纸浆工业排放的硫化物等。大气中的 H_2S 能快速转化为 SO_2 ，进而被氧化转化成硫酸根。在有机物腐烂过程中产生的硫醇，是硫化氢的同系物，排入大气后，成为恶臭物质。

人为产生的 H_2S 污染不如 SO_2 那样严重。不过，曾经发生过几起由于 H_2S 严重污染而导致损害人体健康甚至死亡的事故。1950 年墨西哥 Poza Rica 一家天然气工厂的脱硫过程中排出的 H_2S ，导致 22 人死亡，300 多人受害的严重污染事件就是一例。 H_2S 与 SO_2 不同，其毒性与接触者的年龄和健康状况无明显相关性，而且其毒性远远超过 SO_2 。

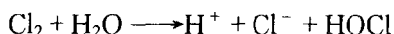
当空气中 H_2S 的浓度明显高于背景值时，它将对幼嫩的植物组织产生破坏作用，由此引起的植物损伤与其他植物毒素引起的损害有较大的区别。此外，植物受 H_2S 的损害不仅与污染的水平有关，而且因不同的植物的品种而异。例如像紫苜蓿、甜菜一类植物对 H_2S 较敏感，在较高的 H_2S 气氛中长期暴露，可导致死亡。而其他一些对 H_2S 不灵敏的植物，同样条件下暴露，仅显示生长延缓、叶子受损等较轻微损害。

H_2S 对材料的腐蚀作用给经济上造成很大损失。含铅颜料 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 的油漆很易受硫化氢的作用，这种油漆在 H_2S 中暴露几小时就会使色泽发黑。这是由于含铅颜料与 H_2S 反应生成黑色的 PbS 引起的，金属铜与 H_2S 接触，在其表面上会形成一层黑色的硫化铜，后者最终变成绿色的碱式硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$)，即所谓“铜绿”。电器设备一旦附上了铜绿，其导电功能则大受影响。金属银与 H_2S 反应同样有一层黑色的硫化银生成。

(二) 氯、氟及其气态化合物

众所周知，氯气是一种毒性较大的刺激性气体，尽管造成大规模污染的可能性不大，即使引起局部性的大气污染，其危害性也是很大的。氯气广泛用于水处理的消毒剂和漂白剂，在第一次世界大战中还曾用于化学武器。氟、氟化氢和其他含氟挥发性氟化物是炼铝工业的排放物。氟化氢也是磷酸、磷肥工业的主要副产品之一。

氯气是一种化学性质活泼的强氧化剂，溶于大气水滴后，产生盐酸及次氯酸：



排放氯化氢的污染源很多。例如，在焚烧聚氯乙烯废塑料时，就会产生 HCl 废气。最近的研究发现，煤中所含的氯大部分是有机氯形式。在煤的燃烧过程中，也有 HCl 释放。显而易见，随着燃煤量的增加，由此排入大气的 HCl 污染亦随之增加。大气中的某些气态污染物，经水解反应也能生成 HCl 。例如，1974 年 4 月在美国伊利诺斯州南芝加哥曾发生过一起气体四氯化硅 ($SiCl_4$) 泄漏事件，大量外泄的四氯化硅与空气中的水分作用，生成一种窒息性的盐酸雾气：

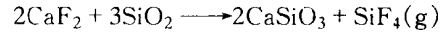


事故发生地的许多居民，由于吸入这种有害气体而得病。

氟化氢气体对人体组织有刺激性危害。呼吸系统对其特别敏感。人若在千分之几水平的氟化氢气氛中作短暂的暴露，会有致命的危险。氟气 (F_2) 的毒性比氟化氢更强，接触高浓度的氟化物会引起氟中毒，主要症状是斑釉齿和氟骨症。

植物对气态氟化物的反应特别敏感。大气中的含氟污染物可通过气孔的交换作用进入植物的叶子组织，进而引起累积性中毒。对于氟化物敏感性较强的植物，即使在浓度很低的氟化物气氛中作较长时间的暴露，也会造成损伤。例如挪威一家制铝工厂排放的含氟废气，致使 13km 以外的银树林遭殃，远离工厂 32km 的针叶林也受到不同程度的损害。

四氟化硅气体（ SiF_4 ）是又一种气态氟化物污染物质。在以氟石（ CaF_2 ）为原料的钢铁和金属冶炼过程，经常有这类废气排放。氟石与二氧化硅作用，释放出四氟化硅气体：



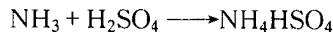
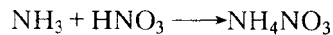
（三）一氧化碳

CO 是在空气不足的情况下，燃料不完全燃烧造成的，它主要来自燃料燃烧和汽车排气。虽然 CO 是一种窒息性气体，但由于大气的扩散稀释和氧化，一般不会造成危害。可是，在城市冬天采暖季节或交通繁忙的十字路口，CO 的浓度会达到危害环境及健康的程度。

（四）大气中的氨

氨是一种常见的化学物质，也是一种天然的生物和化学过程的产物，因此，即使在清洁无污染的空气中，也有氨的存在。大气中的氨有多种来源，包括微生物和动物废弃物的腐败、污水处理、炼焦过程、合成氨工业以及氨剂制冷系统的泄漏等。大气中出现的高浓度氨是一种反常现象，它是氨气泄漏事故的一个信号。

酸碱反应是去除大气中氨的主要机制：在污染大气中，氨能与硝酸和硫酸发生中和反应，并参与形成硝酸盐和硫酸盐气溶胶，在这些反应中，氨是一种关键性的物质。氨与气溶胶酸性气体的反应为：



反应结果生成铵盐，它是大气气溶胶中腐蚀性较强的一种盐类。

（五）气态碳氢化合物

主要来自燃料燃烧和汽车排气，其中多环芳烃类物质（PAH）及其衍生物大多具有致癌作用。特别是苯并[a]芘，是一种很强的致癌物质。除此之外，气态碳氢化合物的危害还在于它参与大气中的光化学反应，生成危害性更大的光化学烟雾。

（六）光化学烟雾

光化学烟雾是在阳光照射下，大气中的氮氧化物、碳氢化合物和氧化剂之间发生的一系列光化学反应而生成的蓝色（有时带些紫色或黄褐色）烟雾，它的刺激性和危害要比一次污染物强烈得多。

第三节 大气环境质量和污染物排放标准

大气环境标准按其用途可分为：大气环境质量标准、大气污染物排放标准、大气污染控制技术标准和大气污染警报标准等。按其适用范围可分为：国家标准、地方标准和行业标准。

一、大气环境质量标准

大气环境质量标准系以保障人体健康和一定的生态环境为目标而对各种污染物在大气环境中的容许含量所作的限制规定。它是进行大气环境质量管理及制定大气污染防治规划的大气污染物排放标准的依据，是环境管理部门的执行依据。

制定大气环境质量标准的原则，首先要考虑保障人体健康和保护生态环境这一大气质量目标，为此需综合这一目标的污染物容许浓度。

目前各国判断空气质量时，一般多依据世界卫生组织（WHO）1963年提出的空气质量四级水平。

一级：在处于或低于所规定的浓度和接触时间，观察不到直接或间接的反应（包括反射性或保护性反应）。

二级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，对人的感觉器官有刺激，对植物有损害或对环境产生其他有害作用。

三级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，可以使人的生理功能发生障碍或衰退，引起慢性病或生命缩短。

四级：在达到或高于所规定的浓度和接触时间内，对敏感的人发生急性中毒或死亡。

其次，要合理地协调与平衡实现标准所需的代价与社会经济效益之间的关系。为此需进行损益分析，以求得为实施环境质量标准投入的费用最少，收益最大。此外，还应遵循区域差异的原则。特别是像我国这样地域广阔的大国，要充分注意各地区的人群构成、生态系统结构功能、技术经济发展水平等的差异性。因此，除了制定国家标准外，还应根据各地区的情况，制定地方大气环境质量标准。

为了准确地认识和评价大气质量状况以及对大气环境进行必要的管理，我国陆续制定和颁发了有关的大气质量标准。

根据《中华人民共和国环境保护法》的规定，1982年制定了《环境空气质量标准》（GB 3095—82），1996年又作了修订（GB 3095—1996），它是为控制和改善大气质量，创造清洁适宜的环境，防止生态破坏，保护人民健康，促进经济发展而制定的。这个标准适用于全国范围的大气环境。

二、大气污染物排放标准

大气污染物排放标准系以大气环境质量标准为目标，而对从污染源排入大气的污染物容许含量所作的限制规定。它是控制大气污染物的排放量实行净化装置设计的依据，同时也是环境管理部门的执法依据。

要控制大气污染，必须制定污染气体的排放标准及其相应的法规和监测手段。但是对污染气体排放标准的制定是一个复杂的过程，它涉及到各国的环境政策及经济、技术发展水平。目前在排放标准的制定上基于两种不同的原则：一种原则是制定一个减少污染气体总排放量的总目标，以此为基准制定排放标准，在技术上则必须去寻找、采用和发展符合排放标准的方法，这是技术强制法，是高标准的，德国、奥地利和瑞典采用这个原则；另一种原则是选择现有的、合适的降低污染气体的技术，根据现有技术能达到的水平来制定排放标准，英国就是采取这个原则。介于这两者之间的方案是，根据排放后的情况，制定污染气体排放减少量的总目标，允许选择实际上达到目标的技术措施，这个方案为丹麦等国所采用。

排放标准的制定方法大体上有两种，即按最佳适用技术确定的方法和按污染物在大气中扩散规律推算的方法。

最佳适用技术是指在现阶段效果最好，且经济合理的实际应用的污染物控制技术。按最佳适用技术确定污染物排放标准的方法，就是根据污染现状、最佳控制技术的效果和对控制得好的污染源进行损益分析来确定的标准。这类排放标准的形式，可以是浓度标准、林格曼黑度标准和单位产品容许排放量标准等。

按污染物在大气中扩散规律推算排放标准的方法是以大气环境质量为依据，应用污染物在大气中的扩散规律模式推算出不同烟囱高度时的污染物容许排放量或排放浓度，或者以污染物排放量反推烟囱高度。

为了适应环境保护工作的实际需要，我国于 1983 年颁布了《制定地方大气污染物排放标准的技术原则和方法》（GB 3840—83），它是在总结了国内外经验的基础上，考虑到我国经济和技术的可能性等制定出来的。该标准分为五个部分，包括总则、制定二氧化硫排放标准的技术原则和方法、制定其他有害气体排放标准的技术原则和方法、无组织排放与防护距离标准的制定原则和方法等。方法中还规定了允许的排放量，规定了 SO₂、颗粒状物质及其他有害气体的排放量计算方法。

从我国的大气污染源排放标准体系看，可以将大气污染物的排放标准分为国家标准、地方标准和基础方法标准三大类。按照污染源类型的不同，又可分为固定源排放标准和流动源排放标准两类。

（一）国家排放标准

为了保护大气环境，我国陆续制定（修订）了不少有关大气污染控制的排放标准，主要有以下几种。

《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）；

《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271—91）；

《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078—1996）；

《恶臭污染物排放标准》（GB 14554—93）；

《轻型汽车污染物排放标准》（GB 14761—93）；

另外还有一些其他方面的污染物排放标准，具体可参考有关环保法规。

（二）地方排放标准

有的地区在地理位置、气象条件及功能等方面有其不同的特点，因此为适应地区特点而制定了地方污染物排放标准，如北京市废气排放标准，上海市工业废气排放试行标准，辽宁省、四川省、重庆市及广东省茂名市等也都作了各地区的排放标准。

（三）基础方法标准

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，进一步防止大气的污染，使制定和修订地方大气污染物排放标准能遵循统一的技术原则和方法，例如 1983 年发布的国家标准《制定地方大气污染物排放标准的技术原则和方法》（GB 3840—83）就属于基础方法标准。

三、重要的大气污染物排放标准

随着人们对污染气体危害的认识逐步加深，全球气候变化及臭氧层破坏问题日益引起各国政府的关注，控制污染气体排放的各种技术逐渐推出，工业发达国家正在分阶段地制定越来越严格的污染气体排放标准，促使工业部门去开发、寻找并采用新技术，以适应新的更严格的污染物排放标准，从而有力地推动了技术的进步，使能源消耗与原材料消耗进一步降低。因此在环保与发展的问题上，不应简单地认为环保标准严格影响工业企业的发展，而应看到严格的环保标准，是推动企业技术进步和经济结构调整的重要动力。对于发展中国家，环保标准的制定同时也要切实考虑国民经济水平和技术水平等方面的问题。

根据我国《大气污染防治法》（1995 年）和《环境空气质量标准》（GB 3095—1996）的规定，从我国的经济、技术条件出发，我国制定了若干重要的大气污染物排放标准。

(一)《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)

该项标准从 1997 年 1 月 1 日起实施,规定了 33 种大气污染物的排放限值,设置了三项指标体系:

通过排气筒排放的废气,规定了最高允许排放浓度;

通过排气筒排放的废气,除规定了排气筒高度外,还规定了最高允许排放速率;

任何一个排气筒必须同时遵守上述两项指标,超过其中任何一项均为超标排放。

以无组织方式排放的废气,规定了排放的监控点及相应的监控浓度限值;

对排放速率标准进行了分级,对现有污染源分为一、二、三级,新污染源分为二、三级,按污染源所在的环境空气质量功能区分类别,执行相应级别的排放速率标准,即位于一类区的污染源执行一级标准,位于二类区的污染源执行二级标准,位于三类区的污染源执行三级标准。

该标准对现有污染源与新污染源产生的大气污染物中二氧化硫、氮氧化物和颗粒物给出了排放限值。

(二)火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—1996)(1997 年 1 月 1 日实施)

该项标准是根据我国大气二氧化硫及酸雨污染日趋加剧,火电厂是排放二氧化硫的重点行业的特点而制定的,标准对 1997 年 1 月 1 日起待审查批准环境影响报告书的新、扩、改建火电厂实行二氧化硫的全电厂排放总量及各烟囱排放浓度的双重控制,同时,为推动四电场高效静电除尘器的应用和及早控制火电厂氮氧化物的排放,该项标准首次规定了排放氮氧化物的标准限值。该项标准将火电厂按年限划分为三个时段:

I 时段—1992 年 8 月 1 日之前建成投产或初步设计已通过审查批准的新、扩、改建火电厂;

II 时段—1992 年 8 月 1 日至 1996 年 12 月 31 日期间环境影响报告书通过审查批准的新、扩、改建火电厂;

III 时段—1997 年 1 月 1 日起环境影响报告书待审查批准的新、扩、改建火电厂。

表 1-2 为第 III 时段火电厂锅炉烟囱 SO₂ 最高允许排放浓度。表 1-3 为第 III 时段火电厂锅炉氮氧化物最高允许排放浓度。

表 1-2 第 III 时段火电厂锅炉 SO₂ 最高允许排放浓度

燃料收到基硫分/%	≤1.0	>1.0
最高允许排放浓度/(mg/m ³)	2100	1200

表 1-3 第 III 时段火电厂锅炉氮氧化物最高允许排放浓度

锅炉额定蒸发量 ^①	煤粉锅炉/(mg/m ³)	
	液态排渣	固态排渣
≥1000t/h	1000	650

① 锅炉额定蒸发量低于 1000t/h 的暂不要求。

(三)锅炉大气污染物排放标准(GB 13271—91)(1992 年 8 月 1 日实施)

该项标准适用于单台功率在 45.5MW (65t/h) 及以下各种用途的燃煤锅炉,并划分为两个时段,1992 年 8 月 1 日之前安装(包括已立项未安装)的锅炉,只对烟气浓度和林格曼黑度作了规定。而对于 1992 年 8 月 1 日起立项新安装或更换的锅炉,则增加了二氧化硫

排放浓度的限制。1992年8月1日以后安装的锅炉执行表1-4的规定。

表 1-4 1992年8月1日后安装的锅炉最高允许烟尘、二氧化硫排放浓度与烟气黑度

烟尘浓度/(mg/m ³)			二氧化硫浓度/(mg/m ³)		林格曼黑度级
一类区	二类区	三类区	含硫≤2%	含硫>2%	
100	250	350	1200	1800	1

注：一类区、二类区、三类区与 GB 3095—1996 的一、二、三类区相一致。

第四节 大气污染控制概况及综合防治

随着工业的发展和人口的激增，世界各国都不同程度地产生了大气污染，从国外发达国家看，自18世纪末到20世纪中，污染是逐步加剧的，这一时期主要是以烟尘和SO₂为主的“煤烟型”污染。到20世纪50~60年代，石油消耗剧增，发展成为“石油型”污染。多种大气污染物的存在，如飘尘、SO₂、NO_x、CO和HC等，造成了广域的复合污染。在几十年的时间里，陆续发生了闻名世界的伦敦烟雾、日本四日气喘病、美国洛杉矶烟雾等一系列的大气污染典型事件。

由于严重的环境污染，迫使各国重视了治理工作。自20世纪70年代以来，各国花费了大量的人力、物力和财力，取得了显著的成效，使环境质量明显改善。例如曾被世界公认的“公害大国”日本，现在在工业继续增长的情况下，大气中污染物的浓度却在不断下降。近年来，随着煤炭在一次能源中的比例不断增长，烟尘、SO₂的控制问题又重新引起各国的注意，SO₂和NO_x造成的酸雨污染已成为一个重大的国际污染问题。另外，随着汽车用量的不断增加，NO_x、HC和光化学烟雾的污染仍然困扰着一些发达国家。

我国是世界上大气污染状况比较严重的国家之一，目前，我国主要的大气污染物是烟尘和SO₂，即属“煤烟型”污染。1994年排尘量1414万t，其中燃煤占70%，年排SO₂量1825万t，燃煤占85%。据54个城市酸雨监测，45个城市超标。在最严重的重庆地区和贵阳地区，酸雨的pH值竟分别达3.35和3.44。

除此之外，苯并[a]芘、CO、氟、铅等的污染在不少省市也是相当严重的。

一、我国大气污染控制技术概况

环境污染的加剧，给人们提出了控制大气污染的严重任务。随着科学技术的发展，人们对大气污染物的控制提出了不少行之有效的办法。

(一) 二氧化硫污染控制

控制二氧化硫污染的主要技术措施有前脱硫、中脱硫、后脱硫。

1. 前脱硫

所谓前脱硫，系指燃料（主要是煤和石油）在进入燃烧系统之前，即采取一定方法，将其中的一部分或大部分硫脱去。随着对环境质量要求的提高和需要燃烧量的激增，燃料脱硫问题日益重要起来。目前，重油脱硫存在着脱硫率低、费用高等问题，据国外报道，若将硫分降到0.5%，重油价格将增加35%~50%。对于煤，通过洗选，可将90%的无机硫脱去，但对有机硫却毫无办法，要想进一步脱去，必须采取气化或液化的方法。目前已开发出一些成本较低的煤的气化或液化技术。

2. 中脱硫

所谓中脱硫，系指燃料在燃烧过程中脱硫的方法，俗称炉内脱硫法。基本原理是把石灰

石细粉（或其他碱性物质）通过一定装置喷入炉内，在一定温度范围内生成的氧化钙具有很强的吸附活性，从而在炉内吸附由燃料燃烧而生成的 SO_2 ，达到脱硫的目的。此法在 20 世纪 40~50 年代有所应用，但因脱硫率低而被逐渐淘汰。随着大气污染总量控制的提出，到 20 世纪 80 年代又重新引起了人们的兴趣而逐渐深入研究，提出了一些数学模型并进行了一些工业装置试验。目前一些炉内脱硫工艺已在工业上成功地应用。

3. 后脱硫

所谓后脱硫是指烟气脱硫，由于一般燃烧烟气中 SO_2 浓度较低（一般为 0.05%~0.4%，不超过 1.0%），烟气量大（尤其是电力工业），脱硫成本较高，使烟气脱硫技术的应用受到限制。但自 20 世纪 70 年代以来，由于 SO_2 污染日趋严重，一些发达国家如美国、日本、德国等，制定了更严格的 SO_2 排放标准，加强了总量控制，迫使工业部门安装烟气脱硫装置越来越多。1994 年的统计显示，全球已有 18 个国家安装了烟气脱硫装置，总容量达 168GW。目前已出现了较多的烟气脱硫成熟工艺并已工业化。

而对于 SO_2 浓度较高（在 2%~3% 以上）的有色金属冶炼烟气，一般采用催化氧化法生产硫酸。

我国的烟气脱硫工作始于 20 世纪 50 年代，起步不晚，但进展不快。20 世纪 70 年代初才有一些装置投入应用。多年来，为解决火电厂烟气脱硫问题，进行了大量的研究，同时也从国外引进了几套较大的烟气脱硫装置。到 1998 年底，已投运的脱硫机组容量达 1.68GW。目前约有 5GW 的机组正在建设或设计脱硫装置。

为了控制我国酸雨和二氧化硫污染不断恶化的趋势，1998 年 1 月 12 日国务院正式批复了我国酸雨控制区和二氧化硫污染控制区（简称“两控区”）的划分方案。

“两控区”的污染控制目标为：到 2000 年，排放二氧化硫的工业污染源达标排放，并实行二氧化硫排放总量控制；有关重点城市环境空气二氧化硫浓度达到国家环境质量标准，酸雨控制区酸雨恶化的趋势得到缓解。到 2010 年二氧化硫排放总量控制在 2000 年排放水平以内；城市环境空气二氧化硫浓度达到国家环境质量标准，酸雨控制区降水 pH 值小于 4.5 的面积比 2000 年有明显减少。

控制措施包括禁止新建煤层含硫分大于 3% 的矿井，对已建成的生产煤层含硫分大于 3% 的矿井，逐步实行限产和关停；新建、改造含硫分大于 1.5% 的煤矿，应当建设煤炭洗选设施；禁止在大中城市城区及近郊区新建燃煤火电厂；现有燃煤含硫量大于 1% 的电厂要在 2010 年前分期分批建成脱硫设施或采取其他具有相应效果的减排二氧化硫的措施；并从制定规划、强化监督管理、推行二氧化硫污染防治技术和经济政策，完善酸雨和二氧化硫监测网络，开展科技研究，积极进行宣传培训等方面提出具体计划，以实现控制目标。

（二）氮氧化物 (NO_x) 污染控制

NO_x 污染控制主要是指对机动车、锅炉和工业排气中 NO_x 的控制。对于机动车，主要是采取预防措施同时加装净化装置。对于锅炉排气中 NO_x 的控制，其研究重点也是放在预防性的措施上，如流化床燃烧技术等。对于烟气脱硝技术，目前投入应用的还不普遍。日本制定出世界上最严格的 NO_x 排放标准，并大量采用氨催化还原法脱硝，到 1992 年发电厂脱硝装置总容量达 36000MW。目前一些较大的化肥厂采用催化氧化法处理含 NO_x 浓度较高的尾气生产硝酸。

（三）有害金属元素排放控制

当前，有害金属元素排放控制方法的研究主要集中在吸收剂的开发和吸收过程的物理化