

专论与综述

湿法烟道气脱硫脱硝反应动力学

沈 迪 新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 近年来,发展的同时脱硫脱硝方法,是借助于氧化不容易溶解的 NO 到容易溶解的 NO_2 , 或者利用水溶性亚铁螯合物作为一种催化剂加速 NO 的吸收,也就是亚铁螯合物能够与 NO 形成一个络合物而促进 NO 的吸收。或者应用水溶液中 NO_2 被溶解的 SO_2 还原形成 N_2 , N_2O 或还原到氮化物如 $\text{NOH}(\text{SO}_3^-)_2$ 、 NH_4SO_3^- 和 NH_4^+ 而除去,而 SO_2 被氧化生成硫酸盐。本文综述了湿法烟道气脱硫脱硝反应动力学和机理以及一些中间化合物形成与消失的过程。

关键词 湿法脱硫脱硝,反应动力学

火力发电厂烟道气中含有几百 ppm NO_x 和几百至几千 ppm SO_2 ,其中 NO 约占90%。利用 NO_x 作为氧化剂去氧化溶液中 SO_2 , 达到同时控制烟道气中 NO_x 和 SO_2 的目的。这

些方法处在开发中。可归纳为两种不同类型:一种是氧化-吸收-还原技术;另一是吸收-还原技术。表1概述了添加物、产物、试验条件以及 NO_x 和 SO_2 去除率^[1,2]。

表1 湿法脱硫脱硝的添加剂产物

类型	方 法	试剂/添加剂	产 物	试验条件和去除率
氧化-吸收-还原	Chiyoda	O_3 , CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{O}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$	2000ppm SO_2 , 90—98%; 250ppm NO_x , 80%; 烟气流速=1000 m ³ /h
	Ishikawajima	O_3 , CaO/CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2$, $\text{N}_2\uparrow$, $\text{N}_2\text{O}\uparrow$	1150ppm SO_2 , 90%; 180ppm NO_x , 80%; 烟气流速=5000 m ³ /h
	Mitsubishi	O_3 , CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]_2$, $\text{Ca}[\text{NOH}(\text{SO}_3)_2]_2$, $\text{N}_2\uparrow$, $\text{N}_2\text{O}\uparrow$	1100ppm SO_2 , 95%; 220ppm NO_x , 80—90%; 烟气流速=2000 m ³ /h
吸收-还原	Asahi	Na_2SO_3 , Fe^{2+} (EDTA) CaCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4 , $\text{NH}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}_2\uparrow$	1500ppm SO_2 , 99%; 200ppm NO_x , 80—85%; 烟气流速=50 m ³ /h
	Chisse	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, Fe^{2+} (PCC)	$\text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1600ppm SO_2 , 95%; 200ppm NO_x , 80%; 烟气流速=300 m ³ /h

这两类方法主要在日本发展,但没有达到工业化的程度,原因之一是没有深入研究其中化学问题。美国加州大学 Lawrence Berkeley Laboratory S. G. Chang 等进行了这一体系的反应动力学和机理研究。

一、氧化-吸收-还原法

采用加入一种气体氧化剂,如 O_3 或 ClO_2

到烟道气中,氧化 NO 到 NO_2 , 以 NO_2 或 N_2O_3 形式被吸收在水溶液中形成亚硝酸与硝酸。如果同时存在 SO_2 , 则 SO_2 被吸收生成 SO_3^- 、 HSO_3^- 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 氮氧化物,氮含氧酸,硫含氧酸、氧气,微量金属离子 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 等在洗涤液中互相发生复杂的反应。在这样一个复

收稿日期: 1991年2月19日

杂系统中要弄清所有反应是不可能的。为了使湿法脱硫脱硝正常运转,一些重要反应必须测定和表征。如日本 Ishikawajima, Chiyoda 和 Mitsubishi 方法^[1,2],用 O_3 将 NO 氧化到 NO_2 。 NO_2 和 SO_2 被吸收后,由于 NO_2^- 与 SO_3^{2-} 反应结果,形成 N-S 化合物。

文献 [3—6] 详细叙述这一体系的反应结果,发现由于 NO_2^- 与 SO_3^{2-} 反应所引起一系列连续化学反应,给出一些反应动力学结果,以及以化学反应时间作为函数,给出一系列浓度的计算模式。说明了温度、pH、反应物浓度的影响。

二、早先的动力学研究评论

亚硝酸和亚硫酸反应形成亚硝基磺酸 ($NOHSO_3$)。然后它沿着一个或二个方向进行反应:

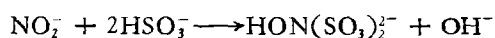
(1) 进一步磺化作用;产生羟胺二磺酸 [$HADS$, $HON(HSO_3)_2$] 和胺基三磺酸 [N ·(HSO_3)₃] 这些磺酸盐能够进行水解形成硫酸同时减少了氮化物。

(2) 水解形成硫酸和连二次硝酸 ($H_2N_2 \cdot O_2$),后者分解产生 N_2O 。

(3) 与亚硝酸反应产生硫酸和 NO 。

这三个不同反应决定于 pH、温度和亚硝酸、亚硫酸浓度。过程 (1) 是在中性或微酸性中进行。过程 (2) 和 (3) 溶液 pH 降低则反应增加。亚硝酸离子和亚硫酸离子之间反应机理模式列于图 1。

1. HNO_2 与 HSO_3^- 反应形成羟胺二磺酸 羟胺二磺酸 ($HADS$) 按下面反应而形成:



Seel 和 Degener^[6] 等 20 多年前,第一次研究了这个反应动力学 (pH 5—7)。他们发现反应有两个协同过程,产生 $HADS$ 反应速率假定如下:

$$\frac{d[HADS]}{dt} = k_{1a}[H^+]^2[NO_2^-] + k_{1b}[H^+][NO_2^-][HSO_3^-] \quad (1)$$

Yamamoto 和 Kaneda^[7] 识别同样两个反应,他们发现首先是普通酸和乙酸有效的催化反应。Seel 和 Knorre^[8] 等后来研究这反应 pH 6.13—6.92。结果以一简单过程的速率定律来解释:

$$\frac{d[HADS]}{dt} = \frac{k_{2a}[NO_2^-][HSO_3^-]^2}{1 + k_{2b}[SO_3^{2-}]} \quad (2)$$

因为这两个结果不一致, S. G. Chang^[3] 在 pH 4.5—7 之间研究了这反应,发现反应由两个连续过程组成,速率表示:

$$\frac{d[HADS]}{dt} = k_{3a}[H^+][NO_2^-][HSO_3^-] + k_{3b}[NO_2^-][HSO_3^-]^2 \quad (3)$$

同时研究了 k_{3a} 、 k_{3b} 与温度和离子强度的关系。

$$k_{3a} = 3.7 \times 10^{12} e^{-6100/T} \cdot L^2/mol^2 \cdot S \quad (a)$$

$$k_{3b} = 9.0 \times 10^{-4} e^{2.1\sqrt{\mu}} \cdot L^2/mol^2 \cdot S \quad (b)$$

建议下面反应机理:

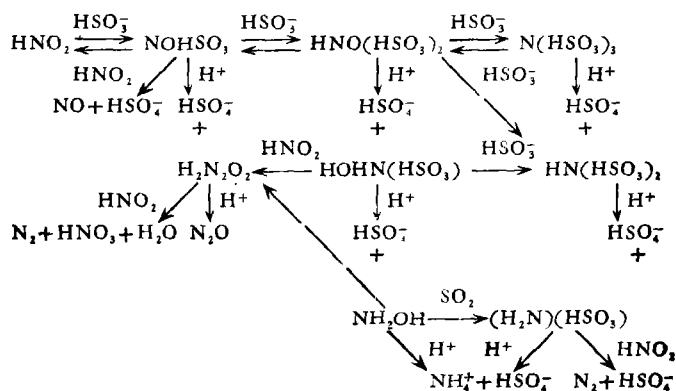
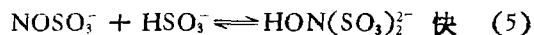
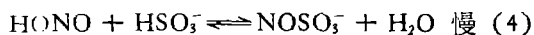
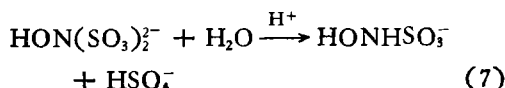


图 1 亚硝酸离子和亚硫酸离子反应机理模式



2. 羟胺二磺酸 [HADS] 水解

HADS 水解得到羟胺磺酸 [HAMS] 和硫酸:



Naiditch 和 Yost^[9] 研究这水解的速率与机理, 他们发现酸与水能够催化这个水解反应。但是水的影响比较小, 速率方程表示:

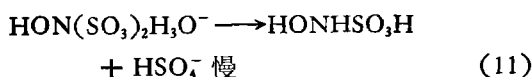
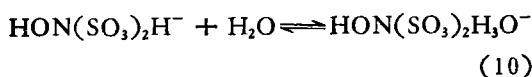
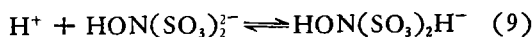
$$-\frac{d[\text{HADS}]}{dt} = \{k_{sa}[\text{H}^+] + k_{sb}[\text{H}_2\text{O}]\}[\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-] \quad (8)$$

k_{sa} 和 k_{sb} 分别为酸、水催化反应速率常数(离子强度为零时)。

$$k_{sa} = 2.1 \times 10^{11} e^{-17600/RT} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{s} \quad (c)$$

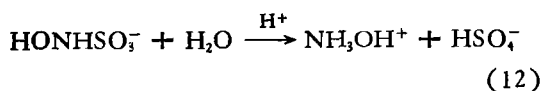
$$k_{sb} = 1.67 \times 10^{11} e^{-23000/RT} \cdot \text{s}^{-1} \quad (d)$$

$\text{HON}(\text{SO}_3)_2\text{H}^-$ 离子形成机理是假定为与水的络合, 从水解产物的速率来测定总的速率:



3. 羟胺磺酸 [HAMS] 的水解

HAMS 在酸性溶液中水解, 但水解速率比 HADS 慢^[9]。HAMS 水解产生羟胺 (HA) 和硫酸:



假定速率方程为:

$$-\frac{d[\text{HAMS}]}{dt} = k[\text{HONHSO}_3^-][\text{H}^+] \quad (13)$$

速率常数没有测定, 但是从 Naiditch 和 Yost 的结果可以获得^[9]:

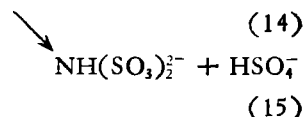
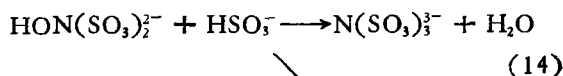
$$k \leq 2.65 \times 10^{11} e^{-19500/RT} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{s} \quad (e)$$

离子强度 $\mu = 0.01\text{mol}$

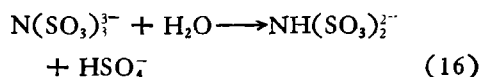
4. 羟胺二磺酸的磺化作用

Seel 等研究了 HADS 和 HSO_3^- 反应^[10], 发现这反应生成 70% 胺基三磺酸 (ATS) 和 30% 胺基二磺酸 (ADS), 温度范围 25—60℃,

离子强度从 1.0—1.2mol, 反应时间大于 4.5 小时, pH7。反应步骤照方程 (14) 和 (15) 进行



通过羟胺三磺酸水解也能生成胺基二磺酸



HADS 消失速率表示为:

$$-\frac{d[\text{HADS}]}{dt} = A e^{-\Delta Ea/RT} [\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-] [\text{HSO}_3^-] \quad (f)$$

这里 $A = 7.2 \times 10^9 \cdot \text{L/mol} \cdot \text{s}$,

$$\Delta Ea = 75.4 \text{KJ/mol}.$$

速率决定于方程 (14) 和 (15), 而方程 (16) 为快反应。活化能测定是由反应 (14)、(15) 和 (16) 的加权值。

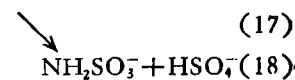
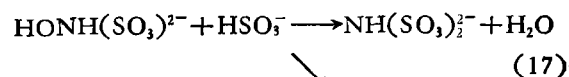
Yamamoto 和 Kaneda^[9] 测量了 ATS 形成速率, 并且得到独立速率方程

$$A = 3.4 \times 10^{10} \text{L/mol} \cdot \text{s}, \Delta Ea = 80.4 \text{KJ/mol},$$

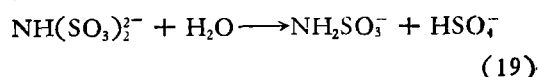
其中 $\mu = 1.0\text{mol}$.

5. 羟基磺酸 (AHMS) 的磺化作用

按照 Seel 等^[10], HAMS 和 HSO_3^- 反应是一个支化反应, 方程 (17) 和 (18), 在温度 26—60℃ 和离子强度 1.0—1.2 M, 反应时间 12 小时, pH7 条件下, 反应产物 70% 是 ADS, 30% 是氨基磺酸 (SAM)。



胺基二磺酸水解形成氨基磺酸:



速率测定步骤是按反应 (17) 或 (18)。速率方程是:

$$-\frac{d[\text{HAMS}]}{dt} = A e^{-\Delta Ea/RT} [\text{HONH}(\text{SO}_3)_2^-] [\text{HSO}_3^-] \quad (g)$$

这里 $A = 2.0 \times 10^{13} \text{L/mol} \cdot \text{s}$, $\Delta Ea = 102.6$

kJ/mol. 其中羟胺邻磺酸假定为一中间产物.

6. 羟胺 (HA) 的磺化作用

Sisler 和 Audrieth^[11] 研究了氨基磺酸的生成. 采用羟胺与 SO₂ 水溶液反应, 提出的反应机理是 NH₂OH 和 SO₂ 分子配位重排形成氨基磺酸. Brackman 和 Higginson^[12] 在室温下研究这反应动力学. 他们发现除了氨基磺酸外, 还有微量的 NH₄HSO₄ 形成, 它的量决定于 pH Fraser 和 Gomiscek 等^[13] 研究了这反应动力学与温度关系. 文献[12]和[13]的作者检测了这反应发生的总亚硫酸消失的速率. 同时 Gomiscek 等^[19] 检测反应总羟胺的消失速率.

反应表示:



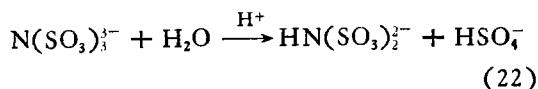
$$-\frac{d[\text{HA}]}{dt} = (k_{20} + k_{21})[\text{NH}_2\text{OH}][\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (\text{h})$$

形成氨基磺酸和 NH₄HSO₄ 的热函和活化熵是:

	氨基磺酸		NH ₄ HSO ₄	
	ΔH ₂₀	ΔS ₂₁	ΔH ₂₀	ΔS ₂₁
	kJ/mol (e. u.)		kJ/mol (e. u.)	
Fraser ^[13]	45.6	-16	4.2	-56
Gomiscek ^[19]	56.1	-6.1	12.6	-45.8

7. 胺基三磺酸 (ATS) 的水解

Sisler 和 Audrieth^[11] 在温度 25、40、67 和 100℃ 下研究了胺基三磺酸钾水解. 他们发现这反应方程 (22) 被酸催化, 同时也发现即使是中性溶液在 25℃ 时, ATS 很快转化为胺基二磺酸和硫酸:



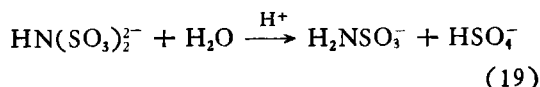
速率方程可写作:

$$-\frac{d[\text{ATS}]}{dt} = k_{22}[\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{i})$$

然而, 这速率常数没有测定.

8. 胺基二磺酸 (ADS) 水解

ADS 水解是一个不可逆反应, 定量形成氨基磺酸 (SAM) 和硫酸, 按照方程 (23):



在 25—40℃ 温度条件下, 这个催化反应已经研究了. 离子强度恒定时, 速率方程如下:

$$-\frac{d[\text{ADS}]}{dt} = k_{23}[\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-][\text{H}^+] \quad (\text{j})$$

其中速率 k_{23} 变化, 在离子强度为零时与温度关系用下列方程描述:

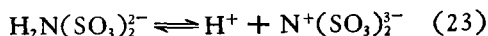
$$k_{23} = 2.54 \times 10^{14} e^{-23500/RT} \text{ L/mol} \cdot \text{s}.$$

关于巨大频率因子的解释是由于活化络合物具有一个巨大正熵 (ΔS[‡] = 21.3 e. u.) 缘故.

在 25℃ 离子强度下, 这特殊速率常数是基于 Brnsted-Debye-Hückel 理论研究^[15].

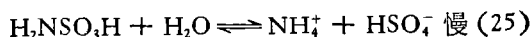
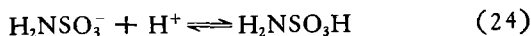
$$\log_{10} k_{23} = \log_{10} k_{23}^0 + \frac{2AZ_1Z_2\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} + \beta\mu \quad (\text{k})$$

其中: $A=0.5065$, $Z_1Z_2 = -2$ 和 $\beta\mu=0.092$. 在 NaCl 溶液中离子强度为 1.0 (25℃ 下), 对于反应 (23) 离子化常数是 $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



9. 氨基磺酸 (SAM) 的水解

Maron 和 Berens^[16] 在稀酸、温度 80—98℃ 下, 研究氨基磺酸水解动力学. 而 Wilkins^[23] 用 10^{-3} mol 到 6 mol 高氯酸在 95℃ 条件下, 研究 SAM 水解动力学. 反应机理包括氨基磺酸离子和氨基磺酸 [方程 (24)] 之间的每个平衡.



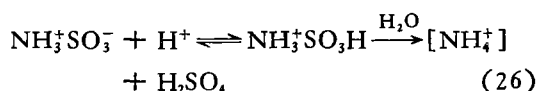
速率方程表示:

$$-\frac{d[\text{SAM}]}{dt} = \frac{k[\text{H}^+]}{k + [\text{H}^+]} [\text{NH}_2\text{SO}_3^- + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}] \quad (\text{i})$$

这里 $k = 2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (95℃), 离子强度 $\mu = \text{mol}$. K 是氨基磺酸离子化常数, 它已经被 E. M. F. 测定^[18], 电导也被测定^[19]. 一个关系式 $-\log K = (3792.8/T) - 24.122 + 0.041544T$, 是在温度 10 到 50℃ 之间测定的. $K = 0.1 \text{ mol/L}$ 是在 25℃ 下; 在 95℃ 时 $K = 0.266 \text{ mol/L}$.

Maron 和 Berens^[4] 测定了活化能和熵, 活化能为 127.9 kJ/mol, 熵为 9.7 e. u., 包括氨基磺酸形成的活化能和熵, 即方程(24)和(25). 从 King 数据可估计氨基磺酸形成活化能和熵为 3.8 kJ/mol 和 9.0 e. u.^[24]. 而方程(25)氨基磺酸水解活化能与熵, 分别为 123.9 kJ/mol 和 0.7 e. u., 另外 Candlin 和 Wilkins 测定氨基磺酸水解活化能与熵分别为 124.3 kJ/mol 和 3.2 e. u. 是一致的^[23].

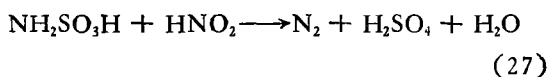
Maron 和 Berens^[4] 与 Candlin 和 Wilkins^[27] 等提出一个一步酸催化分解氨基磺酸离子, 然后又有 Hughes 和 Lusty^[20] 发展包括氨基磺酸二步酸催化分解的发生方程(26)



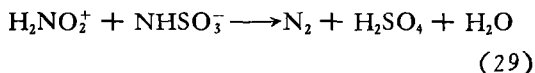
在 2 mol 高氯酸中上述反应占优势, 也是唯一的。

10. 氨基磺酸与 HNO_2 的反应

Hughes^[21] 研究了氨基磺酸和 HNO_2 反应动力学[方程(27)], 并说明了机理。



在酸性小于 0.248 mol 时, 反应按照(28)和(29)进行:



质子化亚硝酸与胺基磺酸离子反应是一个慢步骤。速率方程可写作为:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = K_{29}[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{NH}_2\text{SO}_3^-] \quad (m)$$

其中离子化强度 $\mu = 0.25\text{M}$, 温度分别为 0、18、25、34.5℃ 时, k_{29} 分别为 170、667、1130、2040 $\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$. 根据这些温度研究,

$$\Delta S^\ddagger = -6.6 \text{ e. u.}$$

和 $\Delta H^\ddagger = 47.3 \text{ kJ/mol}$.

酸范围在 0.25—3 mol 第二途径出现 H_2NO_2^+ 攻击氨基磺酸。在较高酸性中, 氨基磺酸离子浓度变化很小。虽然氨基磺酸离子比氨基磺酸

更有反应性, 但与氨基磺酸反应更重要。通过氨基磺酸增加酸性对反应有利。

在体系中发生的一些反应上面已经讨论了, 然而它们的动力学和机理没有被表征。这些反应是:

(1) 从酸催化硝基磺酸水解而形成连二次硝酸 ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$).

(2) 硝基磺酸与 HNO_2 反应产生硫酸和

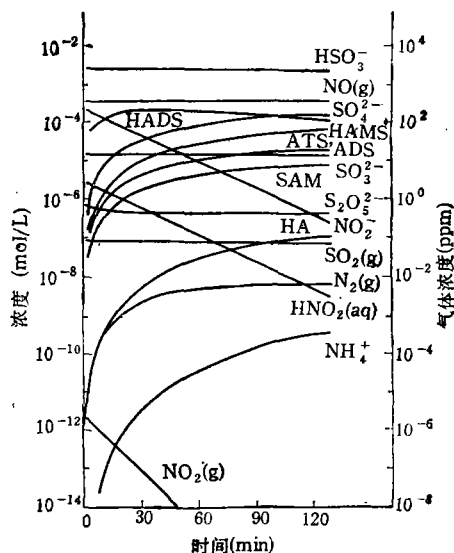


图 2 反应时间与浓度关系

pH = 5 T = 328K $P_{\text{SO}_2} = 1000$ $P_{\text{NO}} = 450$
 $P_{\text{NO}_2} = 50 \text{ ppm}$ G/L = 75

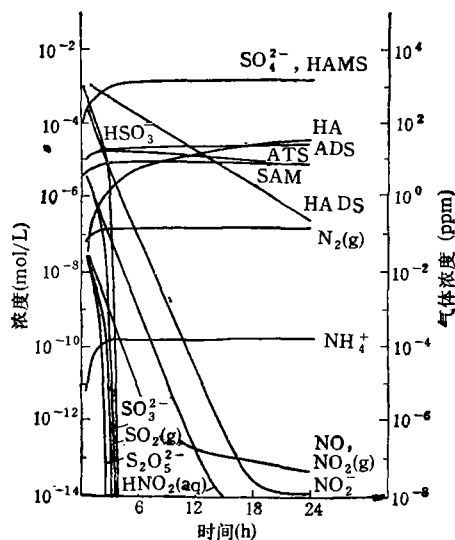


图 3 反应时间与浓度关系

pH = 5 T = 328K $P_{\text{SO}_2} = 1000$ $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} = 250 \text{ ppm}$
G/L = 75

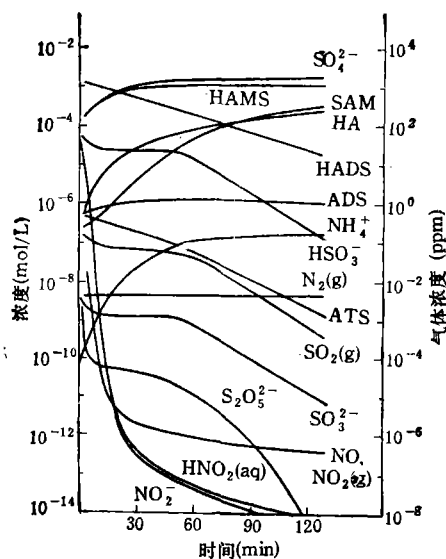


图 4 反应时间与浓度关系

$\text{pH} = 3$ $T = 328\text{K}$ $P_{\text{SO}_2} = 1000$
 $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} = 250\text{ppm}$ $G/L = 75$

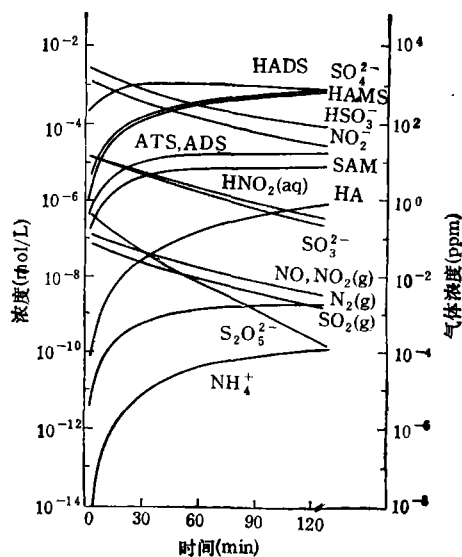


图 6 反应时间与浓度关系

$\text{pH} = 5$ $T = 328\text{K}$ $P_{\text{SO}_2} = 1000$ $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} = 250\text{ppm}$
 $G/L = 75$

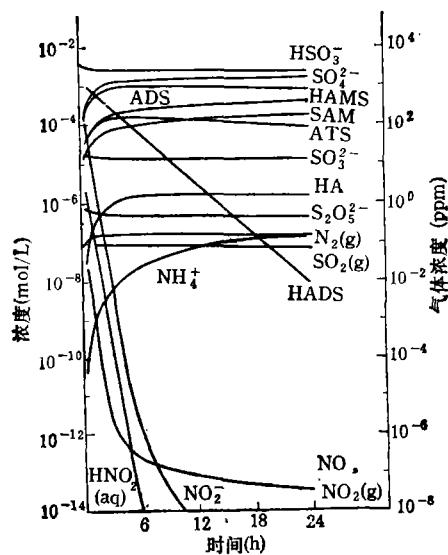


图 5 反应时间与浓度关系

$\text{pH} = 5$ $T = 328\text{K}$ $P_{\text{SO}_2} = 2000$ $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} = 250\text{ppm}$
 $G/L = 75$

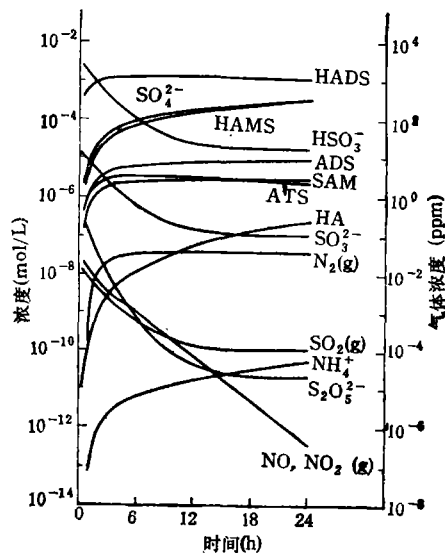


图 7 反应时间与浓度关系

$\text{pH} = 5$ $T = 298\text{K}$ $P_{\text{SO}_2} = 1000$ $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} = 250\text{ppm}$
 $G/L = 75$

放出 NO 。

(3) 羟胺磺酸与 HNO_2 反应产生二 连次 硝酸和硫酸。

(4) 羟胺和 HNO_2 反应产生二 连次 硝酸 或 N_2O 。

(5) 二 连次 硝酸与 HNO_2 反应产生 HNO_3

和 N_2 。

11. 化学动力学模式

以 HADS 、 HAMS 、 HA 、 ATS 、 ADS 、 SAM 、 NH_4^+ 、 N_2 和硫酸盐为反应时间函数，在各种条件下，计算了亚硫酸离子与亚硝酸在水溶液中反应结果，如图 2-7。一个 CHEMK 软件应用于这体系。美国加州 San Rafael 公司

表 2 反应方程和速率常数模式

序号	反 应	$k, k' \text{ or } H$ (298°K) ^a	ΔE_a (kJ/mol)
1	$\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{H}_2\text{O}$	1.24	
2	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	1.27×10^{-2}	
3	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	6.24×10^{-8}	
4	$2\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	7.0×10^{-2}	
5	$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HNO}_2(\text{g})$	5.31×10^{-2}	
6	$\text{HNO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2$	49	
7	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	5.1×10^{-4}	
8	$\text{H}^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.08×10^2	84.1
9	$\text{NO}^+ + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NOSO}_3^- + \text{H}^+$		
10	$\text{HNO}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NOSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2.43	50.7
11	$\text{NOSO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$		
12	$\text{NO}_2^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{ON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	1.29×10^{-2}	
13	$\text{ON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$		
14	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HONHSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	1.92×10^{-2}	73.7
15	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HONHSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$	1.52×10^{-4}	96.3
16	$\text{HONHSO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	9.45×10^{-4}	81.6
17	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{HSO}_3^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	2.02×10^{-4}	80.4
18	$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HN}(\text{SO}_3)_3^{2-} + \text{HSO}_4^-$		
19	$\text{HN}(\text{SO}_3)_3^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$	9.85×10^{-4}	98.4
20	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	2.84×10^{-4}	75.4
21	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HN}(\text{SO}_3)_3^{2-} + \text{HSO}_4^-$	1.22×10^{-4}	75.4
22	$\text{HONHSO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HN}(\text{SO}_3)_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1.50×10^{-2}	102.6
23	$\text{HONHSO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$	6.44×10^{-4}	102.6
24	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	2.58×10^4	56.1
25	$\text{HN}_2\text{OH} + \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^-$	6.7×10^{-1}	12.6
26	$\text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{HONO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	1.13×10^2	47.3

注: 1. 单位为 mol/L

2. 速率常数 9, 11, 13, 18 被假定为很快

应用这种计算, 考虑了三个不同的原始浓度 SO_2 和 NO_x (ppm). SO_2 , NO 和 NO_2 浓度分别为 1000, 450 和 50; 1000, 250 和 250; 2000, 250 和 250. 在两个不同温度 (55°C 和 25°C) 和三个不同 pH (3, 5 和 7) 条件下进行计算. 溶液 pH 在反应全过程中假定不变. 表 2 列出基本反应和应用的速率常数.

在计算过程中应用如下一些假设:

(1) 气体溶解和释放速率比化学反应速率大.

(2) 任何反应包括在水溶液中 HNO_3 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_4 是被忽略.

(3) 表 2 中 1—7 反应在全部时间内保持平衡.

(4) NO 氧化到 NO_2 (在气相和水溶液) 是不考虑的.

图 2—7 表示各种 pH; 各种温度和 SO_2 、 NO_x 原始分压下, 2 小时内及 24 小时内, 时间与浓度关系, 气液比 (G/L) 是 75. 图 2 说明 NO 仅仅去除 10%, 而 NO_2 几乎全部除去. 这是因为 NO 不可能转化到 HNO_2 . 在开始反应 1—1/2 小时内主要产物是 HADS ; 当反应继续进行, 随着时间增加, HAMS 和硫酸增加则 HADS 减少. 如果反应继续进行, 最终产物是 NH_4^+ 、 N_2 和硫酸. 不考虑 HAMS 和 HA 与 HNO_2 反应以及亚硝基磺酸水解, 则没有 N_2O 形成.

利用 O_3 作为氧化剂, NO 氧化到 NO_2 (图

3), 结果表明能够提高 NO_x 去除率。因为溶液中含有较多亚硝酸和硝酸, HADS、HAMS、ATS 等浓度比图 2 大, 同样假定 HSO_3^- 消耗很快。

图 4 是溶液的 pH 影响, 在较低的 pH(5—3) 下反应速度增加, NO_x 速率减小较快, 20 分钟后 HAMS 浓度比 HADS 大。在一定时间内, 能够观察到 HA、SAM 和 NH_4^+ 。由于酸催化水解反应, 低 pH 条件下形成水解产物。

如果 SO_2 浓度增加而 NO_x 浓度保持不变, 即 SO_2/NO_x 比例大, 产生 ATS、ADS 和 SAM 速率增加(图 5)。因为 SO_2/NO_x 比例增加有助于磺化反应进行。随着 SO_2/NO_x 比例增加, NH_4^+/N_2 比例也增加。这是因为 N_2 形成速率对 SO_2/NO_x 影响很小。而在恒定 pH 溶液中, NH_4^+ 形成速率增加反映出 SAM 浓度增加。

温度影响记录在图 6。结果指出总反应速率在较高温度下是加速的。

三、吸收-还原法

这类方法是加入金属螯合物, 如 Fe(II) EDTA 在水溶液中促进 NO 的吸收^[1,2]。金属螯合物能结合 NO 形成亚硝酰金属螯合物, 它能与 SO_2 吸收液反应减少氮化物和硫酸盐, 而金属螯合物被再生。

鉴定金属螯合物最佳吸收 NO 的效率, 需要各种金属螯合物 NO 的配位体热力学和动力学的知识。同时亦需要亚硝酰金属螯合物和吸收 SO_2 溶液的反应动力学和机理的知识。计算金属螯合物再生速率和调整洗涤器操作条件, 从而达到控制反应产物。有几种亚铁和钴螯合物作为添加剂用在实验室规模湿法烟道气

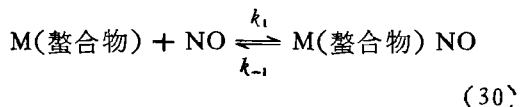
同时脱硫脱硝过程中。

1. 金属螯合物与 NO 配位体反应平衡常数、热函和熵

近年来, 人们认识到 NO 与各种络合物能够形成 NO 络合物, 而且有许多研究者已经测定 NO 络合物结构, 但是没有测定它们的热力学性质和反应动力学。Hishinuma 等^[22]和 Chang 测定了 Fe(II) EDTA 、 Fe(II) NTA 的 NO 配位体平衡常数, 热函和熵。这两个实验方法是将已知浓度的 NO 与 N_2 混合气, 鼓泡通过金属螯合物溶液, 然后在出口气中测量 NO 浓度, 直到进、出口气体中 NO 浓度相等, 表示平衡已经达到。实验是在不同温度下进行, 计算的反应热函和熵列于表 3。

近年来, Chang 等^[23]测定了 NO 与 $\text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_5$ 、 Fe(II) (柠檬酸) 和 Fe(II) (乙酰丙酮盐) 配位体的平衡常数。

NO 配位到金属螯合物配位体可写成:



可以明显看到 Fe(II) (EDTA) 和 Fe(II) (NTA) 吸收 NO 比 $\text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_5$ 、 Fe(II) (柠檬酸) 和 Fe(II) (乙酰丙酮盐) 多。

2. 亚硝酰金属螯合物形成与解离速率常数

Teramoto^[24]测定了 Fe(II) EDTA 水溶液吸收 NO 的吸收速率。Sado 等^[25]采用一种装有搅拌的气-液表面接触反应器, 测定了 Fe(II) EDTA 水溶液吸收 NO 的吸收率。络合反应正方向速率常数是应用于气体吸收理论推导得到的。结果列于表 3。

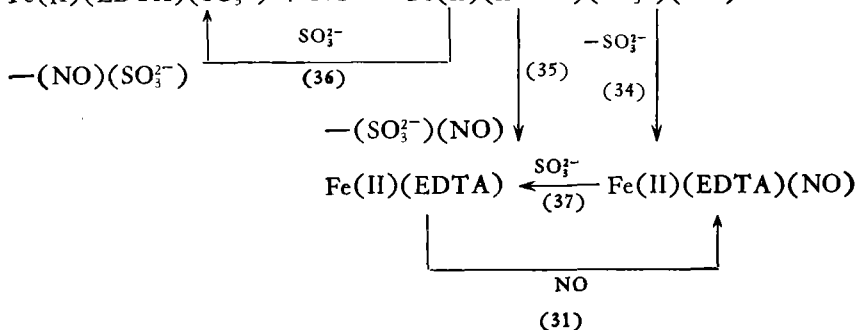
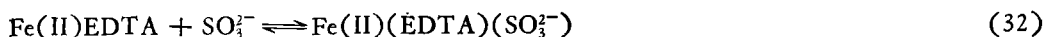
Chang^[23]等应用温度跳跃技术, 直接测量了 $\text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_5\text{NO}$ 、 Fe(II) (柠檬酸)NO

表 3 NO 与亚铁螯合物动力学和热力学数据

亚铁螯合物	反应平衡系数 k_1 $\text{mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$	k_{-1} sec^{-1}	K $\text{mol}^{-1}\text{at } 298^\circ\text{K}$	ΔH kJ/mol	ΔS e. u.
$\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_5(\text{NO})$	$(7.1 \pm 1.0) \times 10^3$	$(1.5 \pm 0.6) \times 10^3$	$(4.7 \pm 2.0) \times 10^2$		
$\text{Fe(II)(citrate)(NO)}$	$(4.4 \pm 0.8) \times 10^3$	$(6.6 \pm 2.4) \times 10^2$	$(6.7 \pm 2.0) \times 10^2$		
$\text{Fe(II)(acac)}_3(\text{NO})$	$(4.0 \pm 3.0) \times 10^2$	24 ± 2	17 ± 14		
Fe(II)(NTA)(NO)	$\geq 7 \times 10^7$	≥ 35	2.14×10^6	-50.0	-11.0
Fe(II)(EDTA)(NO)	$\geq 6 \times 10^7$	≥ 60	1.15×10^7	-66.2	-20.7

和 Fe(II)_2 (乙酰丙酮盐)₂ NO、 Fe(II)(EDTA) NO、 Fe(II)(NTA) NO 形成与解离的速率常数(表 3)。Kustin^[27] 等已经研究和测定了 $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ 的形成速率常数和平衡常数。形成 Fe(II)(柠檬酸)NO 的正-反速率常数与 $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6\text{NO}$ 络合物相似,但是平衡常数较大。 Fe(II)_2 (乙酰丙酮盐)₂ NO 络合物形成与解离比任何一个已经研究过的络合物要慢。

对于 Fe(II)(EDTA)NO 和 Fe(II)(NTA) NO 正-反速率常数见表 3。



其中反应 (34)、(35) 和 (36) 比 (37) 慢;而反应活化能 (34) 和 (37) 比 (31) 和 (33) 大。在 25℃ 条件下,反应 (33) 正方向反应速率常数是 $1.4 \times 10^8 / \text{mol} \cdot \text{s}$, 而另一反应速率常数和产物没有给出。

Chang 等研究了 Fe(II)(NTA)NO 和 Na_2CO_3 的水溶液反应动力学,结果说明:反应速率同 Fe(II)(NTA)NO 浓度关系是二级反应;同 SO_3^{2-} 浓度关系为一级反应。主要含氮产物是 N_2O 。在 20℃ 时速率常数为 $2.15 \times 10^3 / \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}$, 以及研究了 $\text{Fe(II)(NTA)(SO}_3^{2-})$ 和 NO 之间的反应动力学。

综上所述,研究湿法同时脱硫脱硝过程中,液相反应机理,不仅是机理研究,又是为脱硫脱硝工艺流程、效率分析、最终副产物综合利用的可能性以及投资的估算提供科学依据,指导实际的应用。

3. NO 和 SO_2 在金属螯合物水溶液中反应动力学

无氧条件下,NO 和 SO_2 与金属螯合物 [如 Fe(II)(EDTA)] 在水溶液中能够反应,形成 Fe(II)(EDTA)NO 和 $\text{Fe(II)(EDTA)SO}_3^{2-}$ 。发生反应后,产生一系列产物。如 N_2O 、氨基磺酸、二氨基磺酸,连二硫酸 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 和硫酸^[26]。

近年来, Teramoto^[5] 等提出下面反应可能发生的步骤:

参 考 文 献

- 1 Yaverbaum, L. H. "Nitrogen Oxides Control and Removal, Recent Developments", Noyes Data Corp.: Park Ridge, NJ, 1979
- 2 Martin, A. E. "Emission Control Technology for Industrial Boilers", Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1981
- 3 Chang, S. G. *J. Phys. Chem.* 1981, **85**: 1017
- 4 Chang, S. G. *Atoms. Environ.* 1981, **15**: 1287
- 5 Chang, S. G. *J. Phys. Chem.* 1981, **85**: 2567
- 6 Seel, V. E. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1956, **284**: 101
- 7 Yamamoto, S. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1959, **80**: 1908
- 8 Seel, V. F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1961, **313**: 70
- 9 Naiditch, S. *J. Amer. Chem. Soc.* 1941, **63**: 2133
- 10 Seel, V. F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1959, **299**: 122
- 11 Sisler, H. H. *J. Amer. Chem. Soc.* 1939, **61**: 3389
- 12 Brachman, D. S. *J. Chem. Soc. London*, 1953, 3896
- 13 Fraser, R. T. M. *J. Chem. Soc. London*, 1965, 1747
- 14 Raschig, F., *Ann.* 1887 **241**: 161
- 15 Benson, S. W. "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill: New York, 1960
- 16 Maron, S. H. *J. Amer. Chem. Soc.* 1950, **72**: 3571
- 17 Candlin, J. P. *J. Chem. Soc. London*, 1960, 4236
- 18 King, E. J. *J. Amer. Chem. Soc.*; 1952, **74**: 1212

德尔斐法在省(区)环境规划战略 对策研究中的应用及其结果分析*

曹 磊

(甘肃省环保局,兰州 730030)

摘要 为科学编制省(区)环境保护整治规划,采用德尔斐法,组织近百名专家和环境管理干部,就甘肃省(和全国)今后五年、十年和三十年间的环境问题、宏观国土环境问题构成因素的相对权重、环保工作的战略重点、环境污染控制途径的可行性和有效性权重、环境规划战略对策和措施的相对重要度、环保投资比例和投资方向等 11 类问题,进行集合评估和预测,历时一年多,分两轮次,获得基础数据二万多个,经数理统计和计算机辅助判断处理,得到一系列概率分布状态的主要结论,为甘肃省环保规划战略对策的决策过程提供了科学依据。

关键词 德尔斐法,环境规划,评估,预测。

一、集合判断法的技术特点和应用条件

德尔斐法是美国兰德公司研究员 赫尔默 (O. Helmer) 和达尔基 (N. Dalkey) 于 1964 年设计提出并首先用于技术预测。将此方法应用于甘肃省环境规划战略对策的研究,还是首次尝试。德尔斐法和智暴法都是集合判断(又称专家意见)法中应用最广的方法。它属于逻辑判断的范畴,不仅应用于预测领域,也广泛应用于其它决策科学领域。

智暴法是组织专家会议,通过专家间的互相启发(激励),使创造性设想产生连锁反应(思维共振),启迪出更多的创造性设想,从而产生组合效应,形成宏观的智慧结构而得到最终判断。

德尔斐法(Delphi)是由主持机构将所要判断或评估预测的内容设计出含意明确的评估意见征询表,请有关专家采用书面通讯形式匿名多轮次函询;每轮次都对所有函询结果进行统计处理,直至意见趋于集中为止。与智暴法相比较,这种用通讯方式进行的集合判断,其优

点在于它避免了专家们在面对面开会讨论时,由于权威人士或领导人在场受心理因素的影响和受专家个人表达能力差异的影响,从而得到专家们的真实想法;其次是主持机构对每轮的判断结果都要作出科学的分析综合,将统计归纳的结果以信息反馈方式提供每个专家作下一轮判断参考,通过专家轮间信息反馈和充分思考,会得出更实际和更准确的判断。判断的精度取决于参加判断人员的学识和知识结构、已知信息的数量和质量以及调查提纲的设计和综合归纳的质量等因素。

本研究邀请了近百名环境专家和专业技术管理干部参加,分两轮次,共评估预测了 11 个环境规划中的问题,历时一年多,得到 2 万多个数据,经过数理统计和计算机辅助判断,评估预测的结果,为环境规划目标决策和战略对策决策提供了科学依据。由于影响环境规划战略对策的随机因素的复杂性和综合性,采取任何预

* 李昌迪、乔彩玉、胡晓明、祁国炜和陈维东等参加了工作。

收稿日期: 1991 年 6 月 12 日

19 Spiro, M. *Trans. Faraday Soc.* 1959, 55: 1746

20 Hughes, M. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 509

21 Hughes, M. N. *J. Chem. Soc.* 1967, (A) 902

22 Hishinums, Y. *Chem. Soc. Japan Bull.* 1979, 52: 2863

23 Chang, S. G. *J. Phys. Chem.* 1982, 86(4), 537

24 Toramoto, M. *J. Chem. Eng. Japan* 1978, 11: 450

25 Sado, E. *Ind. Eng. Chem., Process Dec. Dev.* 1980, 19: 377

26 Sawai, K. *Kyusan to Kogyo*, 1976, 187

27 Kustin, K. *et al., Inorg. Chem.* 1966, 5: 1966

Key Words: Anaerobic Fluidized Bed Reactor(AFBR), Steady theoretical model, Model of parameter estimation.

Characterization of Distribution of Carbon in Haihe River Valley. Liu Quanyou, Sun Jianzhong, Wang Zijian (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.26—32

This paper approaches the distribution of carbon content in different types of soil in Haihe River valley and the horizontal and vertical changes of various forms of carbon in the soils, studies the ways of natural enrichment, increasing or decreasing, the environment for self-cycling and characteristics of carbon in soil under given conditions and therefore lays a foundation for the study of inventory and flux cycling system of carbon in this region.

Key Words: carbon distribution in soil, carbon cycling.

Characteristics of Temperature Profile in the Polluted Urban Atmosphere of Lanzhou. Wang Haixiao, Gao Huiwang, Chen Changhe (Atmospheric Science Department of Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.33—35

Based on the comparison of temperature profiles of Polluted urban atmosphere in Lanzhou with those of rural atmosphere in Gaolan, the urban island effect and the influence of air pollutants on lower atmospheric layer at different altitudes were analysed. An analysis of regression was carried out with the data of temperature increment in middle lower atmosphere and lower atmospheric turbidity during daytime. A linear correlation was observed.

Key Words: urbanisland effect, atmospheric temperature profile

Study on Biodegradability of Benzene Chlorides. Zhao Jianfu (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shan hai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.36—38

Biodegradability of six benzene chloride compounds (chlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachlorobenzene) in the priority pollutants were studied with continuous, completely mixed flow activated sludge reactors. Results showed that, except hexachlorobenzene, all the other five benzene chlorides could be biodegraded by domesticated microorganisms. Biodegradation rates of the compounds decreases with the increase of chlorine substituents in the benzene ring, and hexachlorobenzene could not be degraded by the microorganisms in the test during a period of 28 days.

Key Words: priority pollutants, Benzene Chlorides, biodegradability, activated sludge process.

Changes of Content of Protein, Nucleic Acid, Free Amino Acid and Peroxide Isoenzyme in Woody Plant Leaves in Petrochemical Air Pollution Area of Daging, Heilongjiang Province. He Shimin, He

Yanling (Department of Biology, Qiqihar Teachers College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.38—40
Obvious changes were observed in the content of protein, nucleic acid, free amino acid and peroxide isoenzyme in woody plant leaves in petrochemical air pollution area compared to the trees in unpolluted areas. The trees with small change in content of above chemicals possess strong pollution-resistant ability. Among the compounds mentined above, Protein and nucleic acid content decreased and free amino acid and peroxide isoenzyme content increased in the polluted tree leaves. The order of pollution-resistant ability of the trees observed is as follows; *Picea koraiensis*, *Salix matsudana*, *Populus berolinensis*, *Ulmus pumila*, *Syringa obvata* and *Acer negundo*.

Key Words: air pollution, petrochemical plant pollution, pollution indicator, protein, nucleic acid, free amino acid, peroxide isoenzyme.

Studies on Mixed Oxide Catalysts for Automobile Exhaust Control Yang Hanpei, Qiu Fali (Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.41—44

Non-noble metal containing mixed oxide catalysts used for automobile exhaust control were investigated. Results indicated that, among the mixed oxide catalysts under study, ASC(mixed oxides of rare earth, Pb, Mn, Cu, Cr, and additives) has the highest activity and a prolonged resistance to thermal shocks, carbon deposit, and poisoning of sulphur, lead and phosphorous compounds, and therefore possesses certain prospect of application under vehicle operation conditions.

Key Words: automobile exhaust control, mixed oxide catalysts, catalyst of non-noble metal.

RS-1 Type Catalyst for the Combustion of Sulphur-Containing Organic Waste Gases Jiang Xiaoyuan, Yu Qingrui, Jin Songshou (Hangzhou University, Department of Chemistry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.44—46

In this paper, The oxidation activity of RS-1 type catalyst for ethyl mercaptan, n-butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate, ethyl alcohol, and xylene etc. was discussed. Experimental results showed that the catalytic activity was excellent for those sulphur-containing organic waste gases. Oxidation product SO_x from organic sulphur did not react with the catalyst. Analytical results showed that the emission efficiency SO_x was nearly 100%. At reaction temperature of 380°C, space velocity of 10000h⁻¹, and concentrations of ethyl mercaptan and n-butyl mercaptan equal to 4000—8000 mg/m³ and 6000—8000 mg/m³, respectively, purification efficiency reached as high as 99%. This catalyst is mainly applied to purify industrial exhaust sulphur-containing waste gases from pharmaceutical and agricultural chemical factories.

Key Words: sulphur-containing organic waste gases, combustion catalyst, ethyl mercaptan, butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate.

Kinetics of Reaction in the Process of Simulta-

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

neous Desulfurization and Denitrification of Wet Flue Gas. Dixin Shen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp. 47—56

A number of processes currently undergoing development for simultaneous removal of SO_2 and NO_x are based on either the oxidation of relatively insoluble NO to more soluble NO_2 or the employment of a water-soluble ferrous-chelating compound, which can react with NO to form complexes, as catalyst to aid in the absorption of the insoluble NO. Or, NO_x in solution can be reduced by the absorbed SO_2 to form molecular N_2 , N_2O , or reduced nitrogen compounds such as $\text{NOH}(\text{SO}_3^-)_2$, NH_4SO_3^- and NH_4^+ , while SO_2 is oxidized to sulfate. The kinetics and mechanisms of the reactions involved in these processes, the formation and disappearance of reaction intermediates in the processes are discussed.

Key Words desulfurization, denitrification, ferrous chelating reagents

The Application of Delphi Rule in the Study of Strategic Countermeasures in Provincial and District Environmental Programme and Analysis of Its Outcome. Cao Lei (Provincial Bureau of Environment Protection of Gansu): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.56—59

A draft programme for the provincial environmental protection of Gansu was formulated by using the Delphi Rule. Nearly one hundred experts and environment management officials were involved in the programme drafting process in which eleven categories of problems, including environmental problems in the province, the relative weights of the constituting factors of the macroscopic territorial environmental problems, the focal points of environmental protection strategy, the feasibility and weight of effectiveness of environmental protection control approaches, the relative importance of strategic countermeasures and steps of the environmental programme, and the proportion and direction of investment in environmental protection etc. in the next 5, 10 and 30 years, were integrately evaluated and predicted. More than 2000 fundamental data were obtained during the process. The data underwent statistical treatment and computer aided auxiliary judgement and a series of principal conclusions concerning the state of probability distribution were thus obtained. This provides the scientific basis for the strategic decision making process of Gansu provincial environmental programme.

Key Words: Delphi Rule, environmental programme, environmental protection.

Progress and Outlook on Removing Heavy Metals from Waste Water by Ferrite Process. Ding Ming, Zeng Huanxing (Department of Materials Science and Engineering, The University of Science and Technology of China): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.59—67

Theoretical researches on the mechanism and condition of the formation of ferrite sediments, development and practical application of technological process and present situation of comprehensive utilization of ferrite sediments in recent years were reviewed. It was indicated that carrying out profound studies on formation mechanism of ferrites and composition, structure and property of ferrite sediments will promote the application of the process in treatment of heavy metal containing waste water.

Key Words: ferrite, waste water treatment, heavy metals.

Estimation of Losses Caused by Water Pollution in the Taihu Area of Jiangsu Province. Ge Jiqi (Nanjing Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.68—72

This paper reports the methods and results of the estimation of economical losses by water pollution in the Taihu area of Jiangsu province. The losses totaled 1008 million yuan during the period from 1985 to 1988 which accounted for 3.12 percent of average GNP.

Key Words: water pollution losses, Taihu area of Jiangsu.

Rapid Determination of Benzo (a) Pyrene with Synchronous Fluorimetric Scanning in Defined Range of Dual-Wavelengths. Wei X Yao, Tao Xiong, Wenxian Cui, Xiaobai Xu (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.73—76

A rapid method for the determination of BaP using the synchronous fluorescence spectroscopic scanning in defined range of dualwavelengths (SFDW) was developed. No pre-separation for the samples under analysis is needed. The method proved to be simple, rapid and sensitive. The minimum detection limit of BaP is about 5×10^{-10} g and the linear range is over three orders of magnitude. The average relative deviation is less than $\pm 20\%$. The results obtained with this method are comparable with those obtained with high performance liquid chromatography (HPLC).

Key Words: synchronous fluorimetry, Benzo (a) pyrene, Carcinogens.

Measurement of ^{222}Rn in Groundwater by Liquid Scintillation Method. Jiang Huixia, Zhao Yongcheng, Liu Qingfen (Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.76—79

A liquid scintillation counting method for determining ^{222}Rn in groundwater is described in this paper. the method proved to be simple, rapid, sensitive and reliable. Only 10 mL of water sample is needed for the analysis. Sample preparation can be finished in less than one minute. the detection limit is about 0.82 BqL^{-1} . Sample counting can be done automatically. A commercial liquid scintillation counting system is effective enough for the procedure. It proved to be an ideal method for conducting large-scale survey on ^{222}Rn le-