

HUODIANCHANG RANMEI ZHONGJINSHU FENBU
JIQI WURAN KONGZHI

火电厂燃煤重金属分布 及其污染控制

■ 林木松 李宇春 苏伟 等 著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

双色版

HUODIANCHANG RANMEI ZHONGJINSHU FENBU
JIQI WURAN KONGZHI

火电厂燃煤重金属分布 及其污染控制

■ 林木松 李宇春 苏 伟 著
汪菊珍 高毓堂 杨培秀



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书密切结合我国火力发电厂燃煤在储存和运输过程中存在的问题,通过科学的测试和分析,系统地研究了三个方面的内容。第一,研究火电厂典型燃煤的重金属含量及其分布情况;第二,研究各种情况的模拟雨水浸溶燃煤后对重金属扩散的规律特征;第三,对煤流抑尘剂的合成及其对燃煤浸溶效果影响进行了分析和研究。

全书共分8章,第1章介绍火电燃煤与电力环境的关系;第2章重点阐述了燃煤电厂的重金属污染问题;第3、第4章研究了进口燃煤及国产燃煤的特征分析及其重金属分布;第5章分析、讨论了燃煤灰渣中的重金属分布规律及分析;第6章研究了典型褐煤、烟煤、无烟煤在模拟雨水各种条件下的浸溶特征及规律;第7、第8章重点探讨了煤流抑尘剂的合成及其对燃煤浸溶后重金属分布的影响。

本书专门针对燃煤重金属问题进行了较系统的研究,并结合了最新的元素测试分析技术,充分应用了数据统计与分析的优势,比较全面地分析了燃煤重金属分布及其环境污染控制问题。

本书可作为电力系统燃煤、环境及化学相关工作人员、技术管理人员、高等院校热能动力、电厂化学及电力环境专业学生和教研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

火电厂燃煤重金属分布及其污染控制/林木松等著. —北京:中国电力出版社,2015.11

ISBN 978-7-5123-8234-3

I. ①火… II. ①林… III. ①火电厂-重金属污染-污染控制 IV. ①X773

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第210252号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京九天众诚印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2015年11月第一版 2015年11月北京第一次印刷

710毫米×980毫米 16开本 8印张 148千字

印数0001—3000册 定价35.00元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究



前 言

随着火力发电机组参数和火电装机总功率容量的不断增高,燃煤对环境的影响越来越受到关注和重视。由于火电燃煤的用量巨大,而且我国以火电作为主要能源供应方式的现状在很长时期内不会改变,所以燃煤对大气、天然水体的重金属污染越来越受到重视,燃煤已经构成了大气污染物的主要来源之一,专门对各种燃煤进行重金属的分析、分布研究是非常有必要的。

目前,电力燃煤储存、环境污染及重金属排放方面的问题属于电厂燃料、环境、动力、化学等专业的交叉领域,在电厂实际运行中缺乏一个专门解决该问题的技术机构或部门。正是因为这样的现状,再加上电力燃料对环境的影响越来越受到关注,就非常有必要进行系统的研究和探讨。所以,在本书的编著过程中,重点体现三个特点。第一,电力燃煤多种多样,选取烟煤、褐煤、无烟煤分类进行分析;第二,随着进口煤种的比例逐渐增大,应对进口煤种详细分析和探讨;第三,在分析方法上,不仅对重金属测试数据进行简单的分布分析,而且应更加重视统计分析的手段,强调数据的统计规律描述、相关性分析、非正态分布数据类型的非参数检验及聚类分析等。

本书第1、第8章由广东电网有限责任公司电力科学研究院林木松高级工程师编著,第3、第6章由长沙理工大学李宇春教授编著,第4、第5章由广东电网有限责任公司电力科学研究院苏伟教授级高工编著,第7章由粤电集团云河发电有限公司汪菊珍高工编著,第2章由粤电集团沙角C电厂高毓堂高工编著。另

外,在本书的编著过程中,马磊、徐召金、钟峰、杨帆、王伟、何玉武、李梅、米梦芯、陈琳等研究生

提供了很多的支持与帮助，在此一并感谢。

限于作者的水平，虽然对书稿进行了反复研究推敲，但难免仍会存在疏漏与不足之处，恳请读者谅解并批评指正。

著者于云塘

2015 年 4 月



目 录

前 言

1 煤炭与重金属污染	1
1.1 煤的元素组成	1
1.2 煤中的有害元素——重金属	3
1.3 煤中重金属元素的污染特点与危害	4
1.4 煤炭重金属污染相关的法律与法规	8
2 燃煤电厂的重金属污染排放	12
2.1 煤储存过程的重金属污染排放	12
2.2 煤燃烧过程中的重金属排放	13
2.3 烟气中重金属的污染排放	16
3 进口燃煤的重金属分析及特征	18
3.1 印尼褐煤的重金属分析及特征	18
3.2 澳大利亚烟煤的重金属分析及特征	22
3.3 俄罗斯烟煤的重金属分析及特征	26
3.4 菲律宾烟煤的重金属分析及特征	28
本章小结	33
4 国产燃煤的特征分析及其重金属分布	34
4.1 神华煤的特征分析及重金属分布	34
4.2 山西平朔煤的重金属分布特征	36

4.3	内蒙古煤的特征分析及重金属分析	40
4.4	国内主要煤种的重金属分布及特征分析	42
5	燃煤灰渣中的重金属分布规律及分析	49
5.1	灰渣重金属的分布特征	49
5.2	不同煤种灰渣的重金属分布特征比较	54
5.3	燃煤向灰渣的重金属迁移特征分析	56
6	燃煤在模拟雨水中的重金属浸溶特征	64
6.1	重金属浸溶方案及分析方法	64
6.2	典型烟煤的重金属浸溶分析	70
6.3	典型褐煤的重金属浸溶分析	77
6.4	典型无烟煤的重金属浸溶分析	92
6.5	本章小结	96
7	煤流抑尘剂及合成	98
7.1	煤流抑尘剂及其特点	98
7.2	煤流抑尘剂的合成工艺研究	100
7.3	煤流抑尘剂助剂的评价试验及分析	103
7.4	本章小结	107
8	煤流抑尘剂对重金属污染的控制	109
8.1	煤流抑尘剂 A 对燃煤中重金属的浸溶影响	109
8.2	煤流抑尘剂 B 对燃煤中重金属的浸溶影响	114
8.3	本章小结	119
	参考文献	121

煤炭与重金属污染

火力发电厂使用的燃料主要是煤，通常称为动力煤。目前，我国动力煤全年消费标准煤约 30 亿 t。基于科学产能和用能的能耗目标，预计到 2020 年，我国能源消耗总量在 40 亿 t 标准煤左右。煤的燃烧对环境的影响巨大，电力生产企业作为动力煤的主要使用领域，责任很大。

1.1 煤的元素组成

煤的组成异常复杂，煤中存在的元素有数十种之多。煤的组成以有机质为主体，煤的工艺用途，如炼焦、气化等，主要是由煤中有机质的性质决定的。另外，还含有水、灰等无机质。在煤中含量很少，种类繁多的其他元素，只当作煤中伴生元素或微量元素。按照这些元素在煤中含量的不同，可将煤中元素分为三大类：主量元素、次量元素和痕量元素。主量元素指含量高于 $1000\mu\text{g/g}$ 的元素，如 C、H、O、N、S。次量元素指含量为 $100\sim 1000\mu\text{g/g}$ 的元素，如煤中矿物质 Si、Al、Ca、Mg、K、Na、Fe、Mn、Ti 及卤族元素 F、Cl、Br、I。痕量元素即含量低于 $100\mu\text{g/g}$ 的元素，重金属元素基本上都属于痕量元素，如 Cr、Cd、Hg、Pb、As 等。重金属元素虽然含量很低，但造成的危害很大。

1. 碳

碳是煤中最重要的组成元素，是煤发热量的主要来源。每千克碳完全燃烧时，能释放出 34.08MJ 的热量。煤中含碳量的多少，与煤的变质程度有关，变质程度浅的煤，含碳量相对要低。例如泥炭的碳含量为 50%~60%，褐煤为 60%~77%，烟煤为 74%~92%，无烟煤为 90%~98%。因此，整个成煤过程，也可以说是增碳过程。

同时，煤中还存在着少量的无机碳，如石灰岩和方解石等，这些无机碳的主要形式是碳酸盐类矿物。如果不考虑无机碳的含量，可以使用干燥无灰基（dry-

ash-free, 缩写为 daf) 的分析指标。例如, 泥炭中干燥无灰基碳含量为 55%~62%, 而褐煤干燥无灰基碳含量就增加到 60%~77%, 烟煤的干燥无灰基碳含量为 77%~82%, 高变质无烟煤的干燥无灰基碳含量高达 89%。

2. 氢

氢是煤中的重要组成元素, 也是重要的可燃物。每千克氢完全燃烧时, 能产生 143.15MJ 的热量。腐泥煤的氢含量为 6%~11%, 比腐殖煤高, 原因在于形成腐泥煤的低等生物富含氢。煤中氢元素的含量, 一般随着煤变质程度的增加而降低。尤其在无烟煤阶段最为明显。当碳含量由 92% 增至 98% 时, 氢含量则由 2.1% 降到 1% 以下。

同时, 煤中还存在着少量的无机氢。无机氢主要存在于矿物质的结晶水中, 例如高岭土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等物质都含有结晶水。

3. 氧

氧是煤中不可燃的物质成分, 氧含量是随着煤变质程度的增高而减少。氧在煤中存在的总量和形态直接影响着煤的性质。煤中氧以有机和无机两种状态存在。有机氧主要存在于羧基 (COOH)、羟基 (OH) 和甲氧基 (OCH_3) 等含氧官能团中。煤中有机氧随煤化度的加深而减少, 甚至趋于消失。褐煤在干燥无灰基碳含量小于 70% 时, 氧含量为 20% 以上; 烟煤碳含量在 85% 时, 氧含量要小于 10%; 而当无烟煤碳含量高达 92% 时, 其氧含量只有 5% 以下。

煤中无机氧主要存在于水分、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氧化物中。

4. 氮

煤的有机质中氮的含量少, 一般只有 1%~3%。一般条件下, 煤中的氮为有机氮, 其中有一些是杂环形的。煤中的氮主要由成煤植物中的蛋白质转化而来。

植物中的植物碱、叶绿素等组织的环状有机结构中均含氮, 这些氮的性质相当稳定, 在成煤过程中基本不发生变化。另外, 以蛋白质形态存在的氮, 仅在泥炭和褐煤中存在, 在烟煤中几乎没有发现。氮含量也与煤变质程度的深浅有关。煤的变质程度深, 则氮含量少。煤在炼焦过程中, 一部分氮转化为氨及其他氮化合物, 这些化学产品可以回收制成硫酸铵、尿素、氨水等氮肥。

5. 硫

煤中的硫是有害杂质, 煤燃烧过程中产生的二氧化硫 (SO_2) 酸性较强。它能使金属设备腐蚀, 污染大气, 并且导致酸雨形成, 严重污染人类生存环境。煤中的硫分为有机硫和无机硫, 有时有少量元素硫。无机硫又分为硫化物硫和硫酸盐硫。硫化物硫主要以黄铁矿为主, 其次为白铁矿、磁铁矿 (Fe_7S_8)、闪锌矿

(ZnS)、方铅矿 (PbS) 等。当煤中全硫大于 1% 时, 多数情况是硫化物硫。硫酸盐硫主要以石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为主, 也有少量的绿矾 ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等。我国煤中硫酸盐硫含量较低, 大部分小于 0.1%。

有机硫主要来自成煤植物中的蛋白质和微生物的蛋白质。组成复杂, 主要有硫醚、硫醇、硫酮、噻吩类杂环物等组成。有机硫与有机质紧密结合, 分布均匀, 很难清除。

所以, 硫分含量是评价煤质的重要指标之一。无论是变质程度高还是变质程度低的煤, 都或多或少地存在着有机硫。在评价煤种时, 必须测定全硫 (S_t) 含量, 并以干燥基 (分析基) ad 表示, 为 $S_{t,ad}$ 。

1.2 煤中的有害元素——重金属

有害痕量元素是含量小于 1.0% 的有毒元素、致病元素、腐蚀性元素、放射性元素以及其他对环境有害的元素的总称。根据有关资料, 有害痕量元素理论上应包括: 氟 (F)、氯 (Cl)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、铬 (Cr)、铅 (Pb)、砷 (As)、铍 (Be)、镍 (Ni)、钍 (Th)、铀 (U)、锑 (Sb)、碲 (Te)、锗 (Ge)、锡 (Sn)、镓 (Ga)、铟 (In)、钋 (Po)、镭 (Ra)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、锂 (Li)、钴 (Co) 等。

重金属是指密度大于 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属元素, 燃煤过程中所排放的有毒痕量金属元素基本上属于此范围, 因此习惯上将燃煤过程排放的痕量有毒金属元素称为重金属元素。美国环保协会报道: 燃烧装置中排放的大气污染物中最重要的有害物如有机成分 (如苯并芘)、硫氧化物、氮氧化物、未燃尽可燃物以及重金属, 其中尤以亚微米颗粒形式存在的重金属排放物对环境具有最大的威胁。

以往, 欧美国家主要关注废物和垃圾焚烧过程中所造成的重金属污染, 其目的是避免焚烧带来的二次污染。近年来, 由于燃煤电厂的大量建立, 以及煤在以后一段时间内依然是极为重要的能源, 因而继 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 等污染物之后, 燃煤排放重金属污染问题在世界范围内引起了广泛的关注, 我国在此领域的研究才刚刚开始。随着人们环境保护意识的提高和认识的深入, 对重金属污染排放的限定必然会愈来愈广泛和严格, 作为以煤为主要能源的中国更需要重视。

砷、汞、铬、镉、钴、镍、锡、锌、铅和钒等是在煤的利用中最值得关注的 10 种对环境和人类健康造成危害的痕量重金属元素。据报道, 它们易挥发和富集在飞灰上, 或是直接排入大气中, 其中大部分元素被美国、德国、法国、英国等国家列入有毒空气污染物中。国际权威机构于 1980 年将煤中痕量元素分为以

下六类:

I类: 砷、硼、锡、汞、钼、铅、硒;

II类: 铬、铜、氟、镍、钒、锌;

III类: 钡、溴、氯、钴、锗、锂、锰、锶;

IV类: 钋、镭、氡、钍、铀;

V类: 银、铍、锡、铊;

VI类: 除上述五类的其余痕量元素。

其中, I类元素为需要特别关注; II类元素为需要关注; III类元素为需要加以关注, 从上向下需要关注的程度逐渐下降, 直至VI类元素为对环境基本无害。

1.3 煤中重金属元素的污染特点与危害

美国环境保护协会报道“燃烧装置中排放的大气污染物中最重要的是有害的有机成分(如苯并芘)、硫化物、氮氧化物、未燃尽可燃物以及重金属, 其中尤以亚微米量级颗粒形式存在的重金属排放具有最大的威胁性。”某些重金属及其化合物, 即使在浓度很低的情况下, 也具有相当大的毒性, 对生态环境会造成严重的污染, 包括对水、大气以及土壤的污染, 其中, 最重要的是对人体的直接伤害。煤在燃烧过程中, 痕量重金属会释放, 经迁移而富集在飞灰粒子(尤其在亚微米的细小颗粒)上, 它们在大气中有很长的驻留期, 不易降解, 可以在生物体内沉积, 并转化为毒性很大的有机化合物。

1. 重金属污染的特点

自从1848年Richardson首次在煤中发现Zn和Cd元素以来, 人们对煤中痕量元素的探索从未停止过。多数元素以痕量级浓度存在于煤中, 就其赋存状态而言, 可分为与有机结合的、与无机结合的, 或者二者兼有, 正如Swaine1990年指出的那样, 这些元素以多种形态在煤中产生, 一般而言, 大部分元素部分是与无机矿物质结合的, 部分是与有机质结合的。而且与矿物无机质结合的部分贡献了煤中该元素丰度的大部分。这些矿物分属于硅酸盐矿物、氧化物和氢氧化物矿物、硫化物矿物、碳酸盐矿物、硫酸盐矿物以及少量的自然单质元素。

从毒性及对生物与人体的危害方面看, 重金属污染的特点表现如下:

(1) 金属及其化合物的毒性几乎都通过与机体结合而发挥作用。

(2) 重金属不能被微生物分解, 生物从环境中摄取重金属可以经过食物链的生物放大作用, 逐级在较高级的生物体内成千万倍地富集起来, 然后通过食物进

入人体，而在人体的某些器官中积蓄造成慢性中毒，影响人体健康。

(3) 重金属及其化合物即使在浓度很低的情况下，也具有相当大的毒性，对生态环境造成污染（水源、大气、土壤），而最严重的是对人体产生直接的伤害。

美国国家环保局 EPA 估计，美国每年排放到大气中的汞为 150t，其中电厂约占三分之一，为 48t。单质汞是大气中汞的主要形式，它具有较高的挥发性和较低的水溶性，极易在大气中通过长距离的大气运输形成全球性的汞污染，是最难控制的形态之一。燃煤排放的汞是大气中汞的重要来源。燃煤烟气中汞的含量一般为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右，小部分为固相，存在于底灰，大部分是气相，存在于烟气中，如果不加控制排入大气，会污染环境。大量的汞通过干沉降或湿沉降污染水体，生物反应后形成剧毒的甲基汞，在鱼类和其他生物体内富集后又会循环进入人体，给人类带来极大的危害。

2. 重金属对人体健康的常规危害

重金属的危害在于它不能被微生物分解且能在生物体内富集形成其他毒性更强的化合物。在环境中重金属经历地质和生物双重循环迁移转化，最终通过大气、饮水、食物等渠道，以气溶胶、粉尘颗粒或蒸气的形式被人吸入体内。小于 $0.1\mu\text{m}$ 的重金属颗粒可经肺泡上皮扩散至淋巴管，最终进入血液；沉淀于上、下呼吸道黏膜上较大的不溶性颗粒，则可经黏液纤毛清除作用随痰排出，其中一部分可进入消化道；金属蒸气通常不易溶于水，可直达肺泡，进入血液；沉着于肺泡内的微粒大部分经巨噬细胞的吞噬作用被清除，进入淋巴系统，或存留于附近淋巴结内，或被转运至肝、胃肠道。重金属不仅危害人体的呼吸系统，甚至随着血液循环，在体内长期积蓄，有的会与体内某些有机物结合并转化为毒性更强的金属有机化合物。

重金属及其化合物有吸强的毒性。例如化合态的镉和铅、重金属单质如汞，都是常见的全身毒物，它们不但可以从食品、水源进入体内，有的还以蒸汽形式从呼吸道吸入体内。

3. 各种重金属成分对人体健康的具体危害

对人体毒害最大的重金属元素有铅、汞、镉、铬、砷等。这些重金属在水中不能被分解，人饮用后毒性放大，与水中的其他毒素结合生成毒性更大的有机物或无机物。另外，很多种重金属都能引起人的头痛、头晕、失眠、健忘、神经错乱、关节疼痛、结石、癌症（如肝癌、胃癌、肠癌、膀胱癌、乳腺癌、前列腺癌）及乌脚病和畸形儿等。

(1) 铅。接触铅的危险性比接触其他重金属的危险性要大，且进入体内，很难排除。铅中毒者有面色苍白、贫血等症状。即使在人体内积累小剂量的铅对中枢神经和周围神经系统、造血系统、消化系统以及肾脏功能也有影响，引起贫

血，脑缺氧、脑水肿，出现运动和感觉异常。铅会直接伤害人的脑细胞，特别是胎儿的神经板，可造成先天大脑沟回浅，智力低下；对老年人会造成痴呆、脑死亡等。

(2) 汞。汞是一种神经毒物，而且是一种生物累积物质，对脑神经和视神经破坏极大，对肾脏也有损伤。汞对人神经系统的危害包括：使脑部受损，造成汞中毒脑症引起的四肢麻痹，运动失调、视野变窄、听力困难等症状，重者心力衰竭而死亡。

一般情况下，汞是随食物、饮水、呼吸进入体内的。随食物进入体内的汞会直接沉入肝脏。天然水每升水中含 0.01mg 汞，就会使人严重中毒；含有微量汞的饮用水，长期食用会引起蓄积性中毒。在焚烧含汞物时，汞主要以气态形式排入大气，通过呼吸道吸入的方式进入机体，或者被微生物转化为甲基汞，甲基汞的毒性最大，通过食物进入人体后，会损坏中枢神经，造成儿童发育畸形等。

2003 年初，联合国环境规划署发表的一份调查报告指出，燃煤电厂是最大的人为汞污染源。据 2000 年统计，我国每年排放到大气中的汞为 219.5t，其中电厂的排放量为 77.5t，约占 35.3%。

(3) 镉。镉金属能影响机体内几种重要酶的功能，产生痛骨病、造成肾损伤，吸入镉的烟尘可引起肺水肿和肺的上皮坏死为特点的肺炎，其次还可以引起缺铁性贫血等。镉的氧化物具致癌性。镉能导致高血压，引起心脑血管疾病；破坏骨钙，引起肾功能失调。镉也可在人体中积累引起急、慢性中毒，急性中毒可使人呕血、腹痛、最后导致死亡；慢性中毒能使肾功能损伤，破坏骨骼、致使骨痛、骨质软化、瘫痪。

(4) 铬。铬的毒性与其存在的价态有关，金属铬对人体几乎不产生有害作用。三价铬是对人体有益的元素，六价铬是有害的。下面主要讲述六价铬对人体的危害。

六价铬易被人体吸收且在体内蓄积，主要积存在人体组织中，如肺、肝、肾等器官和内分泌系统中，代谢和被清除的速度缓慢。六价铬有强氧化作用，对人主要是慢性毒害，往往从局部损害开始逐渐发展到不可救药。它可以通过消化道、呼吸道、皮肤和黏膜侵入人体，对皮肤、黏膜、消化道有刺激和腐蚀性，致使皮肤充血、糜烂、溃疡、鼻穿孔，患皮肤癌。经呼吸道侵入人体时，开始侵害上呼吸道，引起鼻炎、咽炎和喉炎、支气管炎。进入血液后，主要与血浆中的铁球蛋白、白蛋白、 γ -球蛋白结合，还可透过红细胞膜，进入红细胞后与血红蛋白结合。铬的代谢物主要从肾脏排出，少量经粪便排出。

(5) 砷。砷俗称砒，为银灰色晶体，具有金属性，单质毒性很小，但其化合物都有毒性。三价砷化合物的毒性较五价砷强，其中以毒性较大的三氧化二砷

(俗称砒霜)中毒为多见,口服 0.01~0.05g 即可发生中毒,致死量为 0.76~1.95mg/kg。砷化物还可经皮肤或创面吸收而中毒。

慢性砷中毒可引起皮肤病变、神经、消化和心血管系统障碍,有积累性毒性作用,破坏人体细胞的代谢系统。某些地区由于近海,浅层井水质过咸不适饮用;当地居民遂掘深井,引进一种以粗径竹筒连接打入地下深度 100~200m,汲取低盐分的深层地河水饮用。然而,此种深井水经研究发现,砷含量竟高达 0.4~0.6ppm,远超过国家标准 0.005ppm (以下)。乌脚病与其他相关皮肤病变都是慢性砷中毒引起的不同病症。

(6) 钴。对皮肤有放射性损伤。煤中的钴含量为 1~90mg/kg,平均 4mg/kg。1975 年全世界因燃烧煤和石油而向大气排放的钴约 11000t。欧洲大气中的钴含量为 0.2~37ng/m³,北美为 0.13~23ng/m³,日本为 1.4~4ng/m³,南极仅为 0.0005ng/m³。

从淡水与海水的钴浓度之比可以看出,钴在入海河口附近沉积物中有中等程度的富集。钴对鱼类和水生动物的毒性比对温血动物大。钴的毒性作用临界浓度为 0.5mg/L,钴浓度达到 10mg/L,可使鲫鱼和丝鱼死亡。

(7) 钒。常见的钒化合物有三氧化二钒 (V₂O₃)、五氧化二钒 (V₂O₅)、三氯化钒 (VCl₃)、偏钒酸铵 (NH₄VO₃) 等。这些化合物均有毒性。

急性钒中毒常由短时间内吸入高浓度含钒化合物的粉尘或烟雾引起,以眼和呼吸道黏膜刺激症状为主要临床表现。中毒症状一般较轻,重者亦可造成心、肾、胃肠及中枢神经系统功能损害。临床上钒中毒多为急性中毒。

(8) 铈。铈中毒会导致发病甚急,表现高热、昏迷、头痛、呕吐、烦躁、痉挛等,并可发生广泛性出血,而心脏和肝脏可无明显损害。此外,在铈剂治疗的过程中,可出现过敏反应的症状,甚至发生过敏性休克。对皮肤有放射性损伤。

(9) 铊。会使人得多发性神经炎。铊对哺乳动物的毒性高于铅、汞等金属元素,与砷相当,其对成人的最小致死剂量为 12mg/kg 体重,对儿童为 8.8~15mg/kg 体重。中毒后表现症状为下肢麻木或疼痛、腰痛、脱发、头痛、精神不安、肌肉痛、手足颤动、走路不稳等。铊中毒一般具有较为典型的神经系统、消化系统以及毛发脱落、皮肤损伤等症状。但由于铊中毒较为罕见,因此常被忽略,导致误诊。

(10) 锰。超量时会使人甲状腺机能亢进。慢性锰中毒一般在接触锰的烟、尘 3~5 年或更长时间后发病。早期症状有头晕、头痛、肢体酸痛、下肢无力和沉重、多汗、心悸和情绪改变。病情发展,出现肌张力增高、手指震颤、腱反射亢进,对周围事物缺乏兴趣和情绪不稳定。后期出现典型的震颤麻痹综合征,有四肢肌张力增高和静止性震颤、语言障碍、步态困难等以及有不由自主哭笑、强迫

观念和冲动行为等精神症状。锰烟尘可引起肺炎、尘肺，还可发生结膜炎、鼻炎和皮炎。

(11) 锡。锡与铅是古代剧毒药“鸩”中的重要成分，入腹后凝固成块，使人致死。锡中毒主要体现在锡尘肺发生。临床上少有咳嗽、咳痰、胸闷等症状，多数患者无肺功能改变。胸部X片典型表现为两肺叶广泛分布的成簇状圆形或类圆形小斑点状阴影，似花瓣的小桂花朵，但彼此不融合，其直径可达3~5mm，密度高，边缘锐利。

(12) 锌。空气、水源、食品被锌污染以及电子设备的辐射均可造成锌过量进入人体。过量时会得锌热病。出现口、咽及消化道糜烂，唇及声门肿胀，腹痛，泻、吐以及水和电解质紊乱。重者可见血压升高、气促、瞳孔散大、休克、抽搐等。吸入大量锌蒸气可引起急性金属烟雾热。慢性锌中毒极少见。

4. 重金属危害人体健康的案例

煤中As、Cr、Pb、Hg、Cd、F、Cl等有害元素在燃烧过程中向大气的排放以及产生的固体残渣造成的严重环境污染及局部地区的病害已引起有关政府的高度重视。如我国西南地区由于燃煤引起的砷中毒、氟中毒已相当严重；北方的北票矿区矿工肺切片中Cr的含量异常高；贵州部分地区的As中毒、湖北恩施等地的Se中毒现象都与燃煤有关。在捷克斯洛伐克，由于燃煤电场释放的Pb和As，已造成附近儿童骨能生长延缓；在美国弗吉尼亚一些地区，燃煤废物中的V和Se引起附近居民水井的污染；在美国北卡罗来纳州和得克萨斯，燃煤所产生的Se已经造成大范围的鱼类死亡。美国西部大部分煤矿对煤中痕量元素要求要有基本的数据，新墨西哥和科罗拉多州要求有10~20种元素的数据。

我国不少城市和工业区大气污染超过国家标准，煤源污染对农业和生态的破坏相当严重。此外，腐蚀性有害元素在燃烧过程中还会腐蚀工业设备；煤中异常高的有害元素本身有其特定的地质意义。因此，对煤中有害元素研究不仅有重要的理论意义，而且有重大的环境意义和经济价值。

1.4 煤炭重金属污染相关的法律与法规

煤是一种“不清洁”的燃料，除常量有害元素S外，目前，已经从煤中发现了80余种痕量元素，其中有害或潜在有害的痕量元素有22种。在燃煤过程中，这些有害或潜在有害的痕量元素将以不同的形式排放到大气中，造成有害或潜在有害的痕量元素污染大气。尽管与常量有害污染物相比，有害或潜在有害的痕量

元素污染物在大气中浓度不高,但有些对生态环境的破坏是相当严重的。

长期以来,相对于燃煤首要污染物 SO_2 和 NO_x ,燃煤造成的痕量元素污染问题一直没有引起人们的足够重视。近年来,随着燃煤污染问题的严重、环境保护意识的增强、相关环境保护法规的制定与实施、特别是痕量元素测试技术的发展,燃煤造成的痕量元素污染问题开始得到重视,相关研究陆续开展。

1. 国际在重金属方面的控制标准

1990年,美国将煤中16种痕量元素列入189种“有害大气污染物”之中。并且与加拿大、墨西哥已达成共识,制订北美行动计划。美国环保局EPA已经规定:要尽量利用各种先进的技术控制燃烧过程中微量元素的排放,特别是清洁空气法案(CAAA, Clean Air Act Amendments, 1990年修订)和资源保护与回收法案(RCRA, Resource Conservation and Recovery Act, 1986年修订)中已经明确确定了14种限制排放的微量元素,而汞元素也包括其中。表1-1列出了不同国家的重金属汞的排放标准。

表 1-1 部分国家的重金属汞的排放标准

重金属	芬兰	德国	美国
汞 (mg/m^3)	0.05	0.03	0.06

联合国欧洲经济委员会对大气中的微量元素已经达成协议并与1998年颁布了草案,美国2002年也签署了这份草案,其他加入国有加拿大、欧洲各国和俄罗斯。草案要求各成员国减少固定源中的汞、镉和铅的排放。草案认为微量元素主要是通过气态或者颗粒态的形式排放,因此推荐采用控制颗粒物排放的方法来控制微量元素的排放。

根据控制颗粒物排放的方法,对于矿物燃料的燃烧在没有提出更加严格的排放限制之前颗粒物的排放标准为 $50\text{mg}/\text{m}^3$,对于毒性或者医用废物焚烧炉和城市废物焚烧炉限制更为严格,它们的排放标准为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $25\text{mg}/\text{m}^3$,其中规定有毒废物炉和城市垃圾焚烧炉中的汞排放标准为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。

欧共体(欧盟)致力于减少汞等微量元素的排放,欧盟各成员国除了执行联合国欧洲经济委员会协议外还有三个其他协议。它们分别是:OSPAR 奥斯陆和巴黎协议,减少大陆污染物向北海迁移;ELCOM 赫尔辛基协议,保护波罗的海,类似于OSPAR计划;巴塞罗那协议,保护地中海地区的污染。

这些协议中,欧盟各个国家没有燃煤电站中汞或其他微量元素的排放标准。1998年欧共体制定的大于 $3\text{t}/\text{h}$ 的废物焚烧炉的排放标准中也没有汞,现行的汞排放标准为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$,也适用于废物和其他燃料混合燃烧。

丹麦、芬兰、挪威和瑞典等北欧国家,希望在不改变能源结构的情况下

2010 年减少汞等污染物的排放。通过技术和政策来实现提高能源的有效供给和利用效率，尽可能地利用可再生能源，以及通过调整运输结构来完善北欧能源管理系统。

2. 中国在重金属方面的控制标准

我国 1982 年颁布的 GB 3095—1982《大气环境质量标准》中规定了 6 种有害污染物浓度限值，依次为：总悬浮微粒（TSP）、飘尘（PM₁₀）、二氧化硫（SO₂）、氮氧化物（NO_x）、一氧化碳（CO）和光化学氧化剂（O₃）。1996 年我国重新颁布了 GB 3095—1996《环境空气质量标准》，在 GB 3095—1982 规定的 6 种有害污染物基础上，增加了 4 种污染物控制物种，将氟化物（F）、二氧化氮（NO₂）、铅（Pb）和苯并芘列入大气环境质量监测有害污染物之列，并于 1996 年颁布了 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》。

针对燃煤火电厂，我国在颁布的 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》中，明确列出了以汞为代表的重金属及其化合物控制标准。表 1-2 给出了该标准关于燃煤锅炉的相关控制要求。

表 1-2 火电厂烟气控制标准

燃料及热能转化设施类型	污染物项目	适用条件	限值（mg/m ³ ）
燃煤锅炉	烟尘	全部	30
	二氧化硫	新建锅炉	100
		现有锅炉	200
	氮氧化物	全部	100
	汞及其化合物	全部	0.03

另外，在各个领域与重金属有关的国家标准还包括：

GB/T 12496.22—1999《木质活性炭试验方法 重金属的测定》

GB/T 5009.74—2003《食品添加剂中重金属限量试验》

GB 20424—2006《重金属精矿产品中有害元素的限量规范》

GB/T 17593.1—2006《纺织品 重金属的测定 第 1 部分：原子吸收分光光度法》

GB/T 17593.2—2007《纺织品 重金属的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法》

GB/T 17593.3—2006《纺织品 重金属的测定 第 3 部分：六价铬分光光度法》

GB/T 17593.4—2006《纺织品 重金属的测定 第 4 部分：砷、汞原子荧光分光光度法》

GB/T 20380.1—2006《淀粉及其制品 重金属含量 第 1 部分：原子吸收光谱法测定砷含量》

GB/T 20380.2—2006《淀粉及其制品 重金属含量 第 2 部分：原子吸收光