



火电厂污染物排放
控制技术丛书

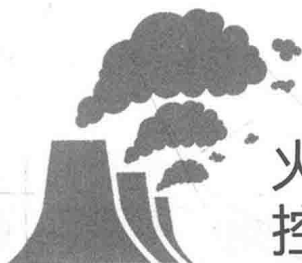
烟气脱汞

胡将军 盘思伟 唐 念 著
叶 凯 陈思维 李鸿鹄

YANQI TUOGONG



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS



火电厂污染物排放
控制技术丛书

烟气脱汞

胡将军 盘思伟 唐 念 著
叶 凯 陈思维 李鸿鹄

YANQI TUOGONG



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

大气环境中汞污染问题越来越严重,燃煤锅炉烟气中汞污染控制是当前大气污染控制的重点之一。本书在结合实验室模拟实验研究和现场实验的基础上,介绍了近年来燃煤锅炉烟气汞污染控制技术研究方面的最新成果。全书共分五章,包括大气环境中汞污染及危害、燃煤锅炉烟气中汞的排放与控制、燃煤锅炉烟气催化脱汞技术、吸附烟气脱汞机理研究及同时除尘脱汞工艺开发、湿法烟气脱硫系统同时脱硫脱汞技术等。本书既有燃煤锅炉烟气脱汞相关的理论研究,又有实验室模拟实验,是一本具有较高学术水平的著作。

本书可供环境科学、环境工程等相关专业的科研人员 and 研究生使用,也可作为燃煤锅炉烟气中重金属污染控制研究的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

烟气脱汞/胡将军等著. —北京:中国电力出版社, 2016. 2
(火电厂污染物排放控制技术丛书)
ISBN 978-7-5123-5450-0

I. ①烟… II. ①胡… III. ①空气污染-煤烟污染-汞-废气处理-研究 IV. ①X701.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 004131 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>)

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2016 年 2 月第一版 2016 年 2 月北京第一次印刷
787 毫米×1092 毫米 16 开本 10.25 印张 215 千字
印数 0001—2000 册 定价 45.00 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

随着人们对环境污染的日益关注,近年来,燃煤机组排放的汞污染受到广泛关注。研究表明,燃煤电厂是主要的汞人为排放源,据统计美国燃煤电厂排放的汞约占全部人为汞污染排放源的40%。烟气中的汞污染成为燃煤电厂粉尘、二氧化硫、氮氧化物之后的又一重大污染物。美国国家环保署(EPA)在2000年12月宣布开始控制燃煤电厂烟气汞的排放,并于2005年在全球率先制定燃煤电厂烟气中汞的排放标准。我国最新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)也已经将烟气中汞的控制列为新的指标,要求汞及其化合物的排放限值低于 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 。世界范围内的煤炭平均汞含量为 $0.13\text{mg}/\text{kg}$,我国煤炭中汞含量偏高一些,平均汞含量为 $0.22\text{mg}/\text{kg}$,因此我国燃煤电厂烟气中汞的污染更为严重。因此,必须对燃煤机组烟气中的汞污染进行控制。

燃煤锅炉烟气汞污染控制是当前世界各国大气污染控制的重点。本书重点介绍了在燃煤锅炉烟气催化脱汞技术、吸附烟气脱汞机理研究及同时除尘脱汞工艺开发、湿法烟气脱硫系统同时脱硫脱汞技术等方面取得的研究成果,为燃煤锅炉烟气汞污染控制提供技术支持。

本书是在相关理论研究的基础上,结合实验室模拟实验取得的研究成果,许多老师和研究生参与了课题的研究和本专著的撰写。参与的研究生有李徐、祁旻、范荣洋、邝继府等。

由于作者水平有限,书中难免存在缺点和疏漏,望有关专家及广大读者批评指正。

作 者

2016.1



目 录

前言

第一章 大气环境中汞污染及危害	1
第一节 大气环境中汞污染的来源	1
第二节 环境中汞污染的危害	3
参考文献	7
第二章 燃煤锅炉烟气中汞的排放与控制	9
第一节 燃煤锅炉烟气中汞的产生与排放	9
第二节 燃煤锅炉烟气中汞的控制措施及政策	15
参考文献	28
第三章 燃煤锅炉烟气催化脱汞技术	35
第一节 烟气催化脱汞的工艺及机理	37
第二节 钴钛层柱粘土催化剂催化脱汞研究	48
第三节 钴-铁复合催化剂催化脱汞研究	68
第四节 锰-铈催化剂催化脱汞试验结果	75
参考文献	81
第四章 吸附烟气脱汞机理研究及同时除尘脱汞工艺开发	87
第一节 活性炭在烟气吸附脱汞中的应用	87
第二节 改性飞灰吸附烟气脱汞的试验研究	97
第三节 同时除尘脱汞工艺研究与开发	110
参考文献	120
第五章 湿法烟气脱硫系统同时脱硫脱汞技术	125
第一节 烟气脱硫系统的脱汞机理	125
第二节 湿法络合型脱汞添加剂的研究与开发	127
第三节 氧化型新型添加剂的研究	135
第四节 烟气条件和浆液条件对 WFGD 系统脱汞性能的影响	143
参考文献	152

第一章

大气环境中汞污染及危害

第一节 大气环境中汞污染的来源

汞是一种金属元素，通常是银白色液体，俗称“水银”。汞的熔点只有一 -38.87°C ，是各种金属中熔点最低的，也是唯一在常温状态下呈现为液体状态并且易流动的金属。单质汞的沸点是 356.7°C ，比重为 $13.595\text{g}/\text{cm}^3$ ，蒸汽比重为6.9。汞的内聚力很强，在空气中是非常稳定的。汞蒸气有剧毒，在室温下能蒸发，温度越高蒸发量越大，它能随着气流移动，具有较强的附着力，容易吸附在墙壁、地面、天花板、桌椅、工作台以及其他的物品上，还能因为附着在工作服上而带到其他场所。由于汞的表面张力较大，工作中若不慎将汞粒渗入地面或工作台面的缝隙中，不容易被清除，汞粒表面粘附灰尘后就不再凝聚，因而增加了蒸发面积，成为持续释放汞蒸气的毒源。

汞可以溶解于硝酸和热的浓硫酸，汞还可溶解许多金属。元素汞是七种同位素的混合物，具有极强的亲硫性和亲铜性，即使在常温状态下，也很容易与硫和铜的单质反应生成稳定的化合物，因此常用有机硫处理撒漏的水银。但是汞与稀硫酸、盐酸、碱等不会发生化学反应。

汞的用途比较广泛，在具体使用过程中，金属状态的汞约占30%，化合状态的汞约占70%，其中汞的化合价有+1价和+2价。在冶金工业中常用汞齐法（利用汞溶解其他金属形成汞齐）提取金、银和铊等金属。化学工业中用汞作阴极采用电解食盐溶液制取烧碱和氧气。在制造汞弧整流器、水银真空泵的生产中都要使用到汞，在医药上使用汞的一些化合物用于消毒、利尿和镇痛，汞银合金是良好的牙科材料。在中医上，汞还是用作治疗恶疮、甲癣药物的原料。精密铸造的铸模、原子核反应堆的冷却剂和镉基轴承合金的元素等都用到汞。

一、大气环境中汞污染及分布

汞元素会因各种因素在环境中发生形态的转化，存在的形式包括单质汞、含汞的无机化合物、含汞的有机物。汞单质（俗名水银）与其他金属单质不同，在一般情况下不是以固态形式而是作为液态金属存在的，在空气中非常稳定。工业上单质汞常常采用辰砂矿（ HgS ）加少许碳在空气中加热而制得。无机汞化合物中，汞的化合价表现为正一

价（如 Hg_2Cl_2 ）和正二价（如 HgCl_2 ），有机汞化合物种类繁多，包括甲基汞、二甲基汞和甲氧基乙氧基汞等^[1]。汞会在各种环境如空气、水体、土壤及岩石圈中存在，在地壳中汞的平均丰度为 0.08×10^{-6} ，土壤中汞的浓度范围是 $0.03 \sim 0.3 \times 10^{-6}$ ，大气环境中汞的丰度为 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 。在不同的水体中汞的本底浓度区别较大，但普遍较低，例如：内陆地下水汞含量为 0.1×10^{-9} ，海水中汞浓度为 $0.03 \sim 2 \times 10^{-9}$ ，在泉水中汞浓度可能较高，可达 80×10^{-9} 以上^[2]。

二、大气环境中汞的来源

由于汞在环境和生物体内具有较高的积累性，即使在较低的浓度范围内，也会对人类和野生动植物产生较大的毒性，因此，美国环保局（EPA）将汞定义为一种高度危险的元素。大气中汞污染的来源比较广泛，这些来源有些是自然过程排放的，但是大部分是人为因素造成的。一篇世界环境相关机构的《全球汞评估报告》提出，目前在全球

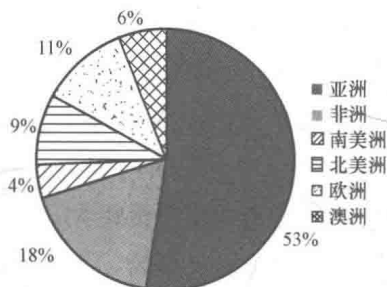


图 1-1 汞在各大洲的排放比例

范围内人为因素造成的汞排放量与实现工业化之前相比增加了许多，特别是工业发达地区，汞排放速度增长很快，在两个世纪内增加了数倍。据估计，世界范围内向大气排放的汞总量中，人为因素造成的汞污染源的排放量约占 60%，为 2000~3000t/年。图 1-1 显示的是全球各大洲的汞污染排放比例情况。其中，亚洲地区人为因素造成的汞排放量最大^[3]，“全球汞状况评估”报告表明，亚洲年均汞排放量为 1060t。

1. 自然释放

大气中的汞污染自然源主要是来自土壤、水体等与大气之间进行物质交换、释放至大气中的汞。另外，一些自然现象也会造成汞向大气环境的自然排放，如森林火灾、地壳风化、火山喷发、土壤释放和植被释放等。

2. 人为排放

人为因素排放至大气环境的汞主要来自工业生产，如矿石燃料和生活废物（垃圾）的燃烧、汞及其他有色金属的冶炼，塑料工业、电子工业及氯碱工业生产等。其中，化石燃料的燃烧，尤其是煤炭的燃烧是最主要的人为汞污染排放源。

据统计，全球每年向大气中排放的汞总量约为 3400t，其中 2000t 是人为污染源排放的^[4]。美国环保局（EPA）估计，美国每年向大气中排放的汞量约为 158t，其中燃料燃烧排放量占 87% 的份额，制造行业占 10% 的份额，另外 1% 来源于其他方面^[4]。在燃料燃烧中，煤炭燃烧造成的汞排放量所占比例最大，达 33%，生活垃圾焚烧排放的汞量约占 19%，工业锅炉排放的汞量占 18%，医疗垃圾焚烧排放的汞量达 10%^[4]。Lindqvist 等人^[5]也认为，燃煤发电厂中煤炭燃烧所排放烟气中的汞是大气汞污染的主要来源。尽管煤炭中的汞含量较低，世界范围内的各种煤炭中汞的平均含量为 0.12mg/kg，但由于燃煤电厂煤炭的使用量非常巨大，导致煤炭经燃烧过程排放至空气的汞累计量较大。例如，我国是以煤炭作为主要能源结构的国家，煤炭的消耗量占中国



能源结构消费量的 70% 左右, 我国燃煤锅炉烟气排放的汞总量在 2003 年已经突破 250t, 且保持 3.0% 左右的年增长率^[6]。在未来很长的一段时期内, 我国的能源结构还会是以煤炭为主, 并且随着经济的不断发展, 煤炭的年消耗量只增不减, 燃煤数据表明, 2000~2012 年期间我国燃煤使用总量平均年增长率为 12%^[7,8], 而我国的煤炭平均含汞量高达 0.22mg/kg^[9], 因此, 燃煤锅炉烟气汞污染问题将会成为我国电力行业未来面临的主要环境问题。

从自然源和人为源排放出来的汞在地球上会经历一系列复杂的物理化学生物循环过程, 在大气、陆地和水体之间迁移, 如图 1-2 所示。进入大气的汞一部分在排放源附近的局部地区或区域范围内通过干沉降或湿沉降随降尘、降水沉降到地面和水体, 一部分会随着大气环流在全球范围内流动; 进入土壤的汞倾向于与土壤中的有机及无机胶体结合富集, 并持续向地表水释放, 时间甚至可以长达上百年; 进入水体的汞则易于甲基化, 从而转化成毒性很大的甲基汞, 在鱼类组织中富集的汞几乎 100% 为甲基汞; 也可随着洋流而传播到世界上的其他地方。生态系统中的汞通过动植物的新陈代谢活动和食物链, 在动植物体内转移并逐渐蓄积, 最后随食物和饮用水进入人体。

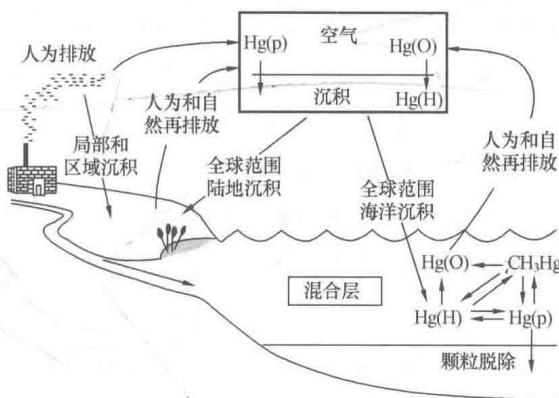


图 1-2 大气汞循环模型

进入水体的汞则易于甲基化, 从而转化成毒性很大的甲基汞, 在鱼类组织中富集的汞几乎 100% 为甲基汞; 也可随着洋流而传播到世界上的其他地方。生态系统中的汞通过动植物的新陈代谢活动和食物链, 在动植物体内转移并逐渐蓄积, 最后随食物和饮用水进入人体。

第二节 环境中汞污染的危害

汞在自然界中的存在形式主要有金属汞、有机汞和无机汞三种, 它存在的价态有 0 价汞 (Hg^0)、一价汞 (Hg^+) 和二价汞 (Hg^{2+})。 Hg^0 也就是金属汞, 容易挥发, 在水中微溶, 在大气中停留时间长, 是大气中存在形式相对稳定的一种形态; Hg^{2+} 与硫离子 (S^{2-}) 有很强的亲和力, Hg^{2+} 与 S^{2-} 相遇便迅速结合成稳定的 HgS 沉淀, 因此地表中的汞通常以稳定的 HgS 即朱砂的形式存在。有机汞主要包括甲基汞、二甲基汞、苯基汞和甲氧基乙基汞等化合物, 其中甲基汞是环境中毒性最大的汞化合物, 易于在水生生态系统的食物链中累积, 并最终进入人体, 而且环境中任何形态的汞均可在一定条件下“甲基化”, 转化成剧毒的甲基汞。“水俣病”即为人们长期食用含甲基汞的海产品而造成的汞中毒。

与铜、铁、锌等元素不同, 汞不是人体必需的微量元素, 可通过呼吸吸入、皮肤吸附或者食物摄入的方式进入人体, 绝大多数普通人群摄入汞的途径是通过饮食, 特别是通过食用被甲基汞污染的鱼类。汞进入人体后就会侵害人的神经系统, 特别危害人的中枢神经系统。不同形态的汞, 对人体毒性的大小依次为有机汞、无机汞、单质汞, 有机



汞中，以甲基汞致病最为严重。

因人为活动或自然现象排放至环境中的汞会通过各种途径进入生物圈，进而对环境中的生物的正常生理活动造成不同程度的危害。例如，含汞废水排放到环境后，会和营养源一起被水生生物包括细菌及其他微生物消化和吸收至生物体内，之后被其他生物捕食，汞会随着食物链被高等生物甚至人类富集，因而危害各种生物^[10,11]。当然，大气中的汞污染物还能通过呼吸作用被动植物甚至人体吸收进入生物体内造成危害。在农业应用中，很多含汞农药的使用也会造成植物果实中的汞积累，然后含汞蔬菜和水果作为食物被人食用，汞被人体消化。某些自然现象（如降雨及降雪）也会将空气中的汞污染物带入生物附近进而被消化吸收。

一、汞对植物的影响

植物主要从土壤和大气环境中吸收汞。土壤是植物吸收汞的主要来源，无论土壤中的汞含量高或低，植物都会持续不断吸收土壤中的汞，因此土壤是陆地生态系统食物链中汞的主要来源^[12]。土壤中汞的含量较低时，对植物生长发育的影响甚微，但是土壤中汞的含量一旦超过一定浓度，植物的生长就会完全受到抑制，主要抑制作用表现为抑制植物的光合作用、根系生长、养分吸收、酶的活性、根瘤菌的固氮作用等。

尽管一般食品中不会积累过多的汞，但是在我国的作物中出现汞含量过高引发汞中毒的事故并不少见，这是因为即使经过清洗、加工处理，被汞污染过的食物仍然无法除净其中的汞。

二、汞对人体健康的影响

汞具有较强的积累性，在人体内的生物半衰期为 70d，在脑内的储留时间更长，生物半衰期达到 180~250d。人体吸收到的汞会分布到全身组织和器官，尤其以肝肾脑等器官的含量最高。

人体对汞单质及其化合物的吸收主要通过三种方式，其中大部分经消化道吸收，少部分会以皮肤和呼吸道吸收。一般肠道能吸收 95% 以上的有机汞化合物。金属汞进入人体的主要方式是通过汞蒸气的形式经呼吸道吸入，超过 75% 的部分会在经过肺泡时被人体所吸收。

无机汞主要是通过呼吸、口腔摄取和皮肤吸收等途径进入人体内。汞蒸气进入人体的最重要途径是呼吸，呼吸吸入的汞蒸气有 80% 左右可以透过肺泡进入人体血液中，食物中的无机汞大约有 7% 通过口腔摄取而被吸收。通过皮肤吸收的汞蒸气仅仅是通过呼吸吸收的 1% 左右，但是使用一些高无机汞含量的美白护肤品也可以造成汞吸收和积累^[13]。

汞进入人体后，若含量较大会对机体的正常生理活动造成损害，影响人的神经系统或危害人体器官。进入人体内的汞有一部分会经过汗液及正常排泄的途径排出体外，但大部分会滞留在体内，汞在人体中的沉积滞留比率约 80%^[14]。不同形态的汞在机体内的滞留时间及毒性不同，汞单质以及汞的无机化合物会对人体的肝脏及肾脏等器官造成一定程度的损害，它们一般在人的机体内的停留时间较短，不会造成累积中毒；有机汞



不仅毒性强,还会在体内停留较长时间,所以毒性会发生累积。随着医学的不断发展,人们已经认识到汞对人的机体会产生较大的损害,受损部位较多,分布较广,包括脑部、脊髓和内脏的器官等,对人的机体所表现的行为举止和人的感觉产生较大的影响。 Hg^0 能够被人体直接吸入机体,其中吸入的大部分的汞单质会在机体消化吸收,机体会表现为颤栗且容易兴奋等症状,同时造成内脏的损害,若零价汞的浓度太高,会直接危害机体的肺部,更可能导致机体呼吸困难而致死。

在生物体内汞与生物蛋白质中的巯基有高度的亲和力,它与巯基结合形成硫醇盐,汞一旦进入生物体内,就会抑制系列含巯基酶的活性和蛋白质的合成,致使生物中毒,生物生长功能发生变化。一些参与体内代谢的重要酶,如细胞的色素氧化酶、琥珀酸脱氢酶和乳酶脱氢酶等,其活性中心是巯基($-\text{SH}$),汞与酶中的巯基结合就会使酶失去活性,因此,尽管汞中毒的机理尚未完全清楚,汞及其化合物与生物体内蛋白质和酶系统中巯基($-\text{SH}$)的反应,是汞中毒的生物化学基础。此外,汞会导致细胞的通透性发生变化,破坏细胞的离子平衡,抑制营养物质进入细胞,引起离子渗出细胞膜,导致细胞坏死。职业性暴露和饮食是人体摄入汞的主要途径,此外,汞还可以通过呼吸和皮肤接触进入人体。汞对人体的健康危害与汞的化学形态、环境条件和侵入人体的途径、程度有关^[15]。

无机汞对神经和肾脏具有较大的毒性,其中汞蒸气对中枢神经系统的影响最大,中枢神经发生汞中毒后其典型症状主要有:震颤、情绪不稳定、注意力不集中、失眠、记忆衰退、说话震颤、视力模糊、肌肉神经功能变化、头痛以及综合性神经异常等。肾脏和中枢神经系统一样,也是对汞蒸气敏感的靶器官。人体汞中毒的不良后果还包括致癌性、呼吸系统毒性、心血管毒性、消化系统毒性、免疫系统毒性、皮肤毒性和生殖系统毒性等。

1. 汞对神经系统的危害

张毅等测定了汞污染区和对照区居民体内的尿汞和发汞含量,同时测定了受检对象体内神经递质的含量,结果显示汞污染区居民体内的尿汞和发汞含量均高于对照区,而且差异非常显著。由于神经递质在体内的合成、储存、释放、降解和排泄这一整个代谢过程是一个非常复杂的生化反应过程,需要多种酶的参与,汞可能与这些酶中的金属辅基争夺同一受体,使神经递质的代谢过程发生异常改变。有关报道称,汞能通过血脑屏障进入中枢神经系统,干扰正常神经活动,通过促使神经递质过度释放而影响机体的神经功能。

苏雯^[16]研究金属汞对视觉系统的危害发现,金属汞可以导致视网膜双极细胞和神经节细胞胞体、胞突超微结构发生改变,从而对视觉系统造成危害,而且金属汞对视觉系统超微结构的损害程度与空气中汞蒸气浓度及暴露时间呈正相关性,EGR检测结果与电镜观察发现的形态学改变结果是一致的。

2. 汞对产妇和新生儿的危害

Tejning 通过对有汞接触史的怀孕妇女研究表明,新生儿体内红细胞中汞含量要比



母亲体内的平均值高 28%。丰伟悦等分析母亲怀孕时期的发汞值变化情况时发现,目前发汞值随着怀孕时间呈现降低的趋势,这说明汞在母亲体内随怀孕时间逐渐转移到了胎盘,而且汞的侵害在胎儿初期就已经开始发生。由于妇女怀孕是婴儿人脑及神经系统发育的关键时期,因此受汞毒害的母亲就很可能生出水俣病婴儿。总之,婴儿属于汞的易感人群,他们对毒素汞的承受能力比成人小得多,汞在新生儿体内的排泄速度也比成人慢,即使微量汞也可能给婴儿带来终生损害。此外还有大量文献报道,长期接触汞蒸气的妇女,其乳腺癌的发病率与没有接触汞蒸气的妇女相比,发病率明显增加。

3. 汞对脏器的危害

试验表明,长期接触汞蒸气的大鼠肝脏中会积累大量的汞元素,并引起肝脏脂肪的变性、细胞的变形萎缩、间质淤血等。汞与蛋白质结合后可由半抗原成为抗原,引起变态反应,产生肾病综合症。此外,由于在细胞的分裂过程中,汞能引起染色体的异常导致其畸形,可见汞还有致畸作用。

4. 汞对环境的危害

口腔科银汞合金中所挥发出的汞蒸气也是一种水和空气的污染源。在 1997 年 12 月 19 日环境保护组织作出的题为“汞的研究”报告者指出:在美国大约每年造成的汞排放量约有 10% 来源于口腔临床。口腔科银汞合金中的汞污染环境有两种方式,一种是通过人体来进行,在美国口腔医务人员每天吸入汞蒸气约为 $16\mu\text{g}$,这些汞长期蓄积在人体内,部分通过尿和粪便排入污水系统中,其余部分当人死后,又重新进入环境中;另一种污染方式是口腔诊室的排放,汞蒸气除了被直接排入大气中,大部分口腔诊所产生的残余汞都不经过处理会直接排入城市废水系统中,现有的废水处理系统一般没有设计专门的重金属处理设施单元,一般的水处理设施对废水中的汞等重金属处理效果较差,经过废水处理系统后的水将直接进入江湖或海洋中,排入环境中的汞会在环境中积累起来,不仅直接影响植物的生长发育,而且还会通过食物链最终威胁人类的自身健康^[17]。

5. 汞中毒

甲基汞等有机汞进入人体的主要途径是食用鱼类及其他水产品。甲基汞中毒大体上可分为急性、亚急性、慢性和潜在性中毒 4 种类型^[18],具体内容包括:

(1) 急性中毒。当大量甲基汞迅速进入人体时,可出现急性脑损伤,如意识障碍、痉挛、麻痹等,表现为急性发作、预后不良,大多数人很快死亡。

(2) 亚急性中毒。当反复进入人体的甲基汞量较少时,出现典型神经症状,主要出现末梢感觉障碍、向心性视野缩小、神经性听力降低、语言障碍、运动失调等症状。

(3) 慢性中毒。当反复进入人体的甲基汞量很少时,则出现不典型或不完全的神经症状,其中末梢感觉障碍最先出现,其次是向心性视野缩小和神经性听力降低,而运动失调和语言障碍等则比较少见。

(4) 潜在性中毒。当进入人体的甲基汞很微量时,不出现特异性临床症状,而呈潜伏状态,即所谓亚临床型。



汞的脂溶性会造成长期暴露在汞蒸气中的皮肤出现不同程度的中毒现象。慢性中毒时,机体主要表现为疲乏和头痛,其原因是汞对中枢神经的负面影响。急性中毒主要是因为短期内吸入大量的汞蒸气,可能会导致死亡。当人所处环境的空气中的汞蒸气浓度达 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 时会导致慢性中毒,超过 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ 就能造成汞急性中毒事件。

汞中毒可导致心脏病、高血压等心血管疾病,并影响人的肝、甲状腺和皮肤功能;严重者会引起肾功能衰竭、损害神经系统、使人体运动失调、损害听觉、导致语言障碍等。汞在损害神经系统时,会使神经系统中末梢感觉神经元出现强烈的变性,中枢神经中各处都产生神经细胞变性、脱落,并发生感觉障碍^[19]。特别是孕妇、胎儿、婴儿最易受到伤害,相关病理学研究表明,甲基汞可以穿过胎盘屏障侵害胎儿,使新生儿发生先天性疾病^[20]。汞也是危害植物生长的元素之一,不仅能在植物体中累积、通过植物体进入食物链,而且对植物产生毒害,导致植物叶片脱落、枯萎。环境中的甲基汞,由汞及其化合物在水体、土壤中受微生物作用产生,它能沿着食物链传递,主要是进行高度生物富集。在海洋中处于食物链顶级的鲈鱼、箭鱼、金枪鱼、带鱼等大型鱼类以及海豹体内汞含量最高;在湖泊、河流中,处于食物链最高层的肉食鱼甲基汞含量最高^[21-23]。

三、惨痛教训——日本水俣病

汞及其化合物中,甲基汞对人体的危害最为严重,不同形式的汞经过一系列的生化反应会转化为甲基汞,甲基汞的毒性很强,具有亲脂性,会直接侵害神经系统。1956年发生在日本水俣湾轰动世界的“怪病”,是最早出现的由于工业废水排放污染造成的公害病,这次汞中毒事件是由于用乙炔法生产氯乙烯和乙醛时使用了汞盐做催化剂,汞盐随着生产废水排出而累积在污泥中,被微生物作用转化为甲基汞,并随水生生物食物链传递使甲基汞进入鱼的体内,人们食用了含甲基汞的鱼、贝类而导致的汞中毒,症状表现为轻者口齿不清、步履蹒跚、面部痴呆、手足麻痹、感觉障碍、视觉丧失、震颤、手足变形,重者精神失常,或酣睡,或兴奋,身体弯弓高叫,直至死亡。自1953年发现的第一个水俣病患者起,超过17000人受到了感染并有约1000人死于甲基汞中毒,日本的汞污染至今还在继续危害人民,目前,在水俣湾地区的河流底泥中汞的含量高达 $2000\text{mg}/\text{kg}$,鱼类的含汞量为 $10\sim 20\text{mg}/\text{kg}$,最高的达到 $50\text{mg}/\text{kg}$,汞污染的威胁尤其严重。

参 考 文 献

- [1] 郑楚光,徐明厚,张军营,等. 燃煤痕量元素的排放与控制[M]. 武汉:湖北科学技术出版社, 2002: 82-83.
- [2] 徐蕴,程欣. 环境汞污染对人体健康的影响[J]. 江苏预防医学, 2006, 3: 35-37.
- [3] E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, F. Steenhuisen, et al. Global mercury emission inventory for 2000 [J]. Atmos. Environ. 2006, 40: 4048-4063.



- [4] U. S. Environmental Protection Agency, Mercury Study Report to Congress, Volume 1: Executive Summary, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, EPA-452rR-97-003, December, 1997.
- [5] Lindqvist O. Atmospheric mercury-review[J]. *Tellus*, 1985, 37B: 136-159.
- [6] Jiang G B, Shi J B, Feng X B. Mercury pollution in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3673-3678.
- [7] China Electricity Council. Annual Development Report for Chinese Electricity Power Sector (2005); China Electricity Council; Beijing, China, 2006.
- [8] China Electricity Council. Annual Development Report for Chinese Electricity Power Sector (2008); China Electricity Council; Beijing, China, 2009.
- [9] Y. J. Wu, S. X. Wang, D. G. Streets, J. M. Hao, M. Chan, J. K. Jiang. Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5312-5318.
- [10] 费斯特纳, 维特曼编; 王忠玉, 姚重华译. 水环境的金属污染[M]. 北京: 海洋出版社, 1988: 68.
- [11] 冯新斌, 洪业场. 酸沉降对人类的威胁之一引起湖泊体系鱼体汞污染[J]. *地质地球化学*, 1996, 24(5): 50-53.
- [12] 欧阳谏, 刘德绍. 青长乐一山地土壤-植物系统中汞污染问题的初步调查[J]. *四川环境*, 1998, 17(3): 59-62.
- [13] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. *化学进展*, 2009, 21 (2): 436-457.
- [14] John D M. Casarett and Doull's Toxicology 2. sup. nd Ed. (Macmillan Publishing Co. , Inc. , 1980)
- [15] 范燕燕, 蒋治良. 汞的环境生化分析进展[J]. *分析测试技术与仪器*, 2009, 15 (2): 76~83
- [16] 苏雯. 金属汞对视觉系统危害的毒理学研究[D]. 中南大学, 2012.
- [17] 邹群, 周经涛. 银汞合金对人体与环境的危害及防治[J]. *预防医学*, 2004, 6(1): 33-34.
- [18] 张义生, 吴俊民. 甲基汞污染对人类生态的危害[J]. *环境与健康杂志*, 1988, 5 (2): 43-45.
- [19] 山县登. 微量元素与人体健康(乔志清, 乔志源, 温宁译). 北京: 地质出版社, 1987.
- [20] 喜田村正次, 近藤雅臣, 藤井正美. 汞. 原子能出版社, 1988, 3.
- [21] Chu P, Porcella D B. Mercury stack emissions from USA. electric utility power plants. *Water, Air, and Soil Pollution*; 1995, 80: 135-144.
- [22] Itri P A D, Itri F D. Mercury contamination a human tragedy. Wiley, New York, 1977, 23-24.
- [23] Clarkson T W, Amin-Zaki L, Al-Tikriti S K. An outbreak of methylmercury poisoning due to consumption of contaminated grain. *Mass Health Disasters Related to Environmental Chemicals*, 1976, 35 (12): 2395-2399.

第二章

燃煤锅炉烟气中汞的排放与控制

第一节 燃煤锅炉烟气中汞的产生与排放

煤炭是世界上储量最大的化石燃料能源, 约占世界化石燃料储存总量的 70% 以上, 也是市场上价格最便宜的化石能源。目前, 在世界范围内煤炭约占一次能源消费的 30%。我国拥有丰富的煤炭资源, 是世界上最大的煤炭生产国和消费国。从 1990 年起我国煤炭生产量和消费量一直位居世界第一, 且是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一。在我国的能源生产和消费结构中, 煤炭一直占主导地位, 其产量占全国一次能源生产总量的 70% 左右^[1], 如表 2-1^[1]所示。由于中国一次能源构成的格局, 决定了发电能源以煤炭为主的现状。长期以来, 我国绝大部分大型电站都是燃煤电站, 以燃煤为主的火力发电机组在我国电力工业中占有绝对主导地位。

表 2-1

我国的能源构成 (%)

年份	煤炭	石油	天然气	水能	核能	新能源
1985 年	72.8	20.9	2.0	4.3	/	/
2003 年	69.3	22.1	2.4	5.3	0.8	/
2004 年	68.7	22.4	2.5	5.6	0.8	/
2005 年	69.9	20.9	2.6	5.7	0.8	
2006 年	70.2	20.4	2.9	5.7	0.7	
2007 年	70.5	19.5	3.4	5.9	0.8	
2008 年	70.2	18.8	3.6	6.6	0.8	
2009 年	71.2	17.7	3.7	6.4	0.7	0.3
2010 年	70.5	17.6	4.0	6.7	0.7	0.5
2011 年	70.4	17.7	4.5	6.0	0.7	0.7
2012 年	68.5	17.7	4.7	7.1	0.8	1.2
2013 年	67.5	17.8	5.1	7.2	0.9	1.5

注 数据引自 BP 公司《Statistical Review of World Energy》。

预计到 2050 年, 煤炭占比仍然在 60%~70% 之间。



煤炭燃烧是造成我国生态环境破坏的最大污染源, SO_x 和 CO_2 排放总量世界排名第一, NO_x 排放量占世界总排放比例的 10.1%。20 世纪 90 年代以来, 国内外对 SO_2 和 NO_x 颗粒物的排放等污染物的控制研究做了大量工作, 而燃煤造成的微量和痕量元素污染问题近年来逐渐开始引起人们重视。煤炭中除了含有硫、氮元素外, 还含有多种微量元素, 根据现有资料, 目前煤中已发现的元素有 84 种^[2], 除了常量有害元素硫以外, 有害或者潜在有害的痕量元素有 22 种, 如 Hg、Pb、F、Cl、As、Se 等, 这些元素会在燃烧过程中伴随着烟气以不同的形式排放到大气中, 造成大气环境污染。尤其是痕量元素中的汞是最具毒性、最易挥发、最难控制的污染物, 它的排放会造成神经损害、肝脏破坏并伤害婴儿、影响婴儿发育等一系列问题, 同时汞在大气中的停留时间长, 难以控制, 因此, 目前国内外对烟气排放汞污染物的研究和控制十分重视。

一、煤中汞存在形态

燃煤电厂以煤炭为能源, 燃烧后产生大量烟气, 烟气中除了有粉尘、二氧化硫、氮氧化物、二氧化碳等污染物外, 还有微量的汞等重金属, 烟气中的汞来源于煤炭。煤炭中的汞经过高温燃烧后, 一小部分会赋存于灰渣中, 其他的汞会以元素态 (Hg^0) 这种热稳定态的形式释放, 然后进入燃煤烟气中, 之后汞的形态会根据烟气温度的变化^[3]、飞灰的吸附作用、烟气以及飞灰成分的作用等因素发生改变^[4]。燃煤锅炉出口的烟气中会存在三种形式的汞: 元素汞 (Hg^0)、二价汞 (Hg^{2+}) 和颗粒态汞 [$\text{Hg}(\text{p})$]^[5]。而元素汞 (Hg^0)、二价汞 (Hg^{2+}) 和颗粒态汞 [$\text{Hg}(\text{p})$] 的性质具有明显的差别, $\text{Hg}(\text{p})$ 可以同飞灰被燃煤电厂的除尘设备捕集, 二价汞吸附性强、具有很强的水溶性, 遇到颗粒会发生吸附作用而易于被除尘器收集, 或者遇到湿法烟气脱硫系统被浆液吸收而脱除。而元素汞非常稳定, 具有较高的挥发性, 同时水溶性低, 不易被除尘装置或湿法脱硫装置去除^[6]。目前燃煤电厂普遍安装了除尘器和烟气脱硫装置, 可以对二价汞和颗粒态汞进行有效脱除, 所以一般自烟囱排放至大气环境的烟气中, 汞的形态主要为 Hg^0 。

由于汞的沸点低, 容易挥发, 同时煤中汞的含量较低 (通常 $< 0.5 \mu\text{g/g}$), 因此要研究煤中汞的赋存状态具有一定困难。

目前, 国内外研究学者对煤中汞存在的形态进行了广泛的研究, 采用的方法有浮沉实验、单组分分析、逐级化学提取、数理统计分析等, 也有的采用直接测定汞元素赋存形态的显微分析法和光谱分析法, 包括电子微探针 (EM 队)、扫描电镜+能谱或波谱分析 (SEM-EDX, SEM-WDX)、X 射线吸收精细结构谱 (XAFs) 等, 其中, 使用较为广泛的为浮沉实验和逐级化学提取法。经过国内外研究者的广泛研究和探索, 形成的共识是煤中汞的含量与硫、黄铁矿的含量呈现显著的正相关性, 汞主要存在于辰砂、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物中, 也可存在于硒化物中, 或者以金属汞、有机汞化合物、氯化汞的形式存在, 与煤种和产地密切相关^[7]。

煤炭中汞的存在形态可分为有机结合态、碳酸盐结合态、硫化物结合态、硅酸盐结合态等。由于 Hg 是一种亲硫元素, 研究认为与硫化物结合的 Hg 主要赋存于黄铁矿



中,尤其是后期成因的黄铁矿中,有机结合态的 Hg 可能主要与有机硫结合,如与 Hg 亲和性很高的硫醇 (R-SH)。冯新斌等人认为汞在黄铁矿中不是以固溶体的形式存在的,而是以细小的机械包裹物的独立矿物(辰砂)形式存在,并且在不同时期形成的黄铁矿中汞的分布存在显著差异^[8]。

煤样的浮沉及逐级化学提取研究发现,煤样不同密度段的 Hg 含量与 S 含量显示了很好的相关性,47%的 Hg 以硫化物结合态存在;但另一煤样的 Hg 主要存在于有机质和粘土矿物中,与 S 含量无相关性。将煤样用 HCl/HF/HNO₃ 酸液洗涤,分别脱除其中的碳酸盐、硅酸盐和硫铁矿物质后,在 N₂ 气氛中进行热解试验,结果显示, HCl 洗涤可使得低温区 ($\leq 300^{\circ}\text{C}$) 的部分 Hg 析出曲线消失, HF 洗涤可消除高温区 ($800\sim 1000^{\circ}\text{C}$) 的 Hg 析出曲线, HNO₃ 则可大大降低 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内的 Hg 析出浓度,显示煤样中的 Hg 在碳酸盐、硅酸盐、硫化物中均有分布,还有部分 Hg 可能以有机态形式存在。刘晶等人采用连续化学浸提法对三种煤样中汞的存在形态进行了测定,发现可交换态汞占总汞量的 0.9%~2.4%,有机结合态汞占总汞量的 0.3%~1.5%,硫化物结合态占总汞量的 40.1%~78.3%,残渣态汞占总汞量的 17.8%~57.9%,且汞主要存在于矿物质中,煤的密度越大其中汞的质量浓度就越大。

总体而言,煤炭中的汞主要与黄铁矿结合,有机态和硅酸盐结合态次之,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态含量较低,煤炭中汞的赋存形态分布因煤炭样品中汞的含量以及煤炭样品产地不同表现出较大的差异。不同研究者的研究结果表明,贵州部分煤炭中水溶态汞含量最高,可能与煤层埋藏较浅、部分风化有关;淮北部分煤中硅酸盐结合态汞的含量较高,与煤层遭受岩浆进入有关,造成煤中汞明显富积;碳酸盐结合态汞含量高是由于低温热液成因的方解石中部分富积汞,个别后期淋滤成因的方解石中汞含量也较高;有机态汞含量高可能与有机硫有关。煤中汞的赋存形态及分布对汞的排放控制有重要影响,有助于预测洗煤、煤的存放、煤加工利用等过程中汞的迁徙去向,如在煤的洗选过程中,脱除了煤炭中密度最大的组分即可除去与黄铁矿结合的汞。但目前煤炭中汞的赋存形态研究方面还没有统一的标准方法,无法判断结果的准确性。

二、煤燃烧过程中汞的形成机理

煤炭在燃烧过程中,痕量元素在锅炉中可以以气相、亚微米大小的气溶胶、较大超微米颗粒形式存在,其分布主要取决于痕量元素在煤中的存在形式、痕量元素的挥发性及其迁移机理。其中,痕量元素由气相向冷凝相迁移转化的途径对评价其危害性具有非常重要的作用,相关研究表明,大部分的挥发性组分主要存在于烟气中,传统的除尘器难以脱除这些挥发性的组分^[9]。

煤粉在锅炉中燃烧时,炉膛中温度 ($1100\sim 1600^{\circ}\text{C}$) 一般高于痕量元素的熔沸点温度,因此痕量元素在炉膛内会部分或全部气化。这些气化了痕量元素蒸气在烟道里会与烟气中的其他组分发生化学反应;痕量元素有不同的特性和存在形式,有的挥发性低,一般和飞灰富集在一起,有的具有高挥发性,很难富集。有些痕量元素在低温下、同时当烟气到达温度较低的尾部烟道时,这些痕量元素蒸气会发生吸附、冷凝、凝结和



结核等物理化学变化而富集在亚微米颗粒表面，亚微米颗粒很难被现有的除尘和脱硫设备脱除，有的会排入大气中。汞具有高挥发性，在燃烧时具有相似的迁移特性，对燃煤电厂汞的脱除效率已经开展了系列研究。

研究汞的脱除效率，必须了解汞的形态分布，“形态分布”是指一个样本中某种元素的各种物理、化学形式的分布。汞的化学形态不同，其物理特性、化学特性、生物特性和环境迁徙能力都不同，分析测试燃煤烟气中汞的形态对研究探索汞的迁移富集规律、汞排放的控制、评估汞对人类健康和环境的危害等问题有重要的意义。

煤燃烧产生的汞主要有三种形式，零价汞又称元素汞 (Hg^0)、离子汞（或称二价汞或氧化态汞， Hg^{2+} ）和颗粒态汞 [$\text{Hg}(\text{p})$]。零价汞具有较高的蒸气压，一般以气体的形式存在，是大气环境中汞的主要存在形式；零价汞极易挥发，难溶于水，在大气中可以通过长距离的大气迁移输送形成全球性的汞污染，它在大气中的平均停留时间长达半年至两年，是最难控制的形态之一。离子汞可以形成许多有机和无机的化合物，离子汞的无机化合物比较稳定，在环境中普遍存在，许多二价态汞的化合物易溶于水。对于不同电厂而言，烟气中的 Hg^0 和 Hg^{2+} 之间的比例都不可能完全相同，且差别很大。现场测试研究表明，电厂烟气中汞的形态分布各具特色，零价汞与离子汞的比例变化较大，从 90:10~10:90 不等，大部分在 70:30 左右，其影响的因素很多。

对气相汞来说，在烟气温度小于 400°C 时以二价态 (Hg^{2+}) 的汞为主，Constanee 等认为 Hg^{2+} 多数为 $\text{HgCl}_2(\text{g})$ ，大于 600°C 温度时以 Hg^0 为主，温度为 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 时， Hg^{2+} 和 Hg^0 二种价态的汞共存；固态颗粒汞指的是与颗粒表面结合的那部分汞，它较容易被除尘器脱除。在一价汞 (Hg^+) 和二价汞 (Hg^{2+}) 这两种离子态汞中，由于在典型烟气温度条件下的低浓度 Hg^+ 不稳定，所以一般认为离子态 Hg^{2+} 为烟气中汞的主要存在形式。离子态汞比较稳定，并且许多二价形态的汞非常易溶于水，容易被湿法洗涤系统所捕获而脱除。烟气中的颗粒碳可以吸附部分氧化状态的汞蒸气，颗粒碳上吸附汞蒸气的量与烟气的温度和颗粒碳的性质有关，这样借助颗粒碳的吸附这部分汞可以通过除尘装置从烟气中除去，因此随烟气排入大气的离子态汞 Hg^{2+} 的量比较少；而零价汞 Hg^0 蒸气压比较高，又难溶于水，是相对比较稳定的形态，很难被烟气污染控制装置收集而直接随烟气排入大气。

煤粉进入锅炉炉膛后，煤炭中的汞在高温燃烧的条件下主要分为两部分，一部分以化合物的形式直接存留在炉渣和飞灰中。煤炭中另一部分汞在高温条件下 ($>1400^\circ\text{C}$) 分解后以单质汞的形态释放到烟气中，这部分主要是煤炭中黄铁矿 (FeS_2) 和朱砂 (HgS) 等含汞物质。煤炭中汞的具体形态和结果并不影响这一燃烧转化机理，也就是说，在火焰高温条件下，气态汞主要以单质汞形态 Hg^0 存在，进入炉膛的煤粉中的汞，绝大部分在火焰温度下转化为零价汞。

烟气中的零价汞和离子汞之间的分布比例依赖于煤中 S 和 Cl 的含量，与烟气 HCl 、 H_2S 、 SO_2 、Cl 原子和其他组分的浓度、燃烧方式和温度、尾部受热面的温度和形式、常规污染物脱除工艺的类型和特性等多种因素有关。如果煤炭中的氯元素含量增大，烟