



煤燃烧汞的 排放及控制

Emission and Control of Mercury
from Coal Combustion

Hg

郑楚光 张军营 著
赵永椿 刘晶 郭欣



科学出版社

www.sciencep.com

煤燃烧汞的排放及控制

Emission and Control of Mercury from Coal Combustion

郑楚光 张军营 著
赵永椿 刘 晶 郭 欣

科 学 出 版 社

北 京

前 言

汞作为一种主要的全球性污染物而备受关注,即使是在其浓度很低的情况下,也具有相当大的毒性,对生态环境会造成严重的破坏。在煤燃烧产生的众多污染物中,人们对汞的排放规律和抑制机理的探索与认识最为浅薄,在我国就更是如此。

汞是一种神经毒物,而且是生物累积物质,可以在生物体内沉积,并转化为毒性很大的有机化合物。单质汞是大气中汞的主要存在形式,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。汞还可通过干沉降或湿沉降污染水体,与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再循环进入人体,从而对人类造成极大的危害。

联合国环境规划署在 2003 年发表的一份调查报告中指出,燃煤电厂是汞排放的最大人为污染源。据统计,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%。美国国家环境保护署(EPA)估计,美国每年排放到大气中的汞约为 150t,其中电厂约为 48t,约占 1/3。

现在,有关汞的排放和控制已经成为燃烧污染中的一个新兴而前沿的领域,成为越来越被关注的热点。2000 年 12 月,美国 EPA 宣布开始控制燃煤电厂锅炉烟气中汞的排放;2005 年 3 月 15 日,美国政府首次发布了关于限制燃煤发电厂有毒汞排放的规定 CAMR(Clean Air Mercury Rule),计划将汞的排放量降低过程分为两个阶段:第一阶段,2010 年,将当前的排放量从 48t/a 降低到 38t/a,主要靠在 CAIR(Clean Air Interstate Rule)法规约束下的脱硫和脱硝装置对汞的脱除作用来降低汞的排放;第二阶段,到 2018 年,汞排放降低到 15t/a。EPA 表示,这个规定的制定和实施将是美国首次控制发电厂金属汞排放的标志。这项新规定在充分执行后,其效果相当于将 1999 年汞的排放量减少近 70%。目前,我国除对垃圾焚烧炉和其他与汞相关的化工生产出台了控制排放标准外,还没有制定针对燃煤锅炉汞的排放控制标准。我国大气污染物综合排放标准 GB16297—1996 规定汞的最高允许排放浓度为 $0.015\text{mg}/\text{m}^3$ 。但随着日趋严格的环保要求,燃煤重金属特别是对汞的污染控制必将提到议事日程。因此,开展燃煤汞迁移转化和排放控制的相关研究十分迫切。

针对燃烧过程中痕量元素汞释放、迁徙、转化等理化过程机制开展系统深入的研究,在实验的基础上提出相应的理论模型,建立系统完善的科学描述,揭示其内

在规律,寻求有效而经济的控制方法,为制定合理重金属汞排放标准和相应的环保法规提供依据和奠定基础,这些工作不仅会有力地促进燃烧与污染防治学科的发展,还会为改善我国生态环境,形成和发展环保产业提供可靠的科技支撑。

介绍煤及其燃烧产物中汞的分析方法,论述煤中汞的分布和形态转化,阐明煤燃烧过程中汞的化学反应动力学机理,描述燃煤电厂汞的排放行为,揭示燃煤飞灰与汞的相互作用机制,发展新型脱汞吸附剂和脱汞方法,是我们撰写本书的目的,并以期推动该领域的发展。自 20 世纪 90 年代来,作者先后在国家重点基础研究发展规划项目、国家高技术研究发展计划项目、国家自然科学基金创新群体、重点项目和多个面上项目,以及教育部科技重大项目的支持下,针对煤燃烧汞的分布、赋存、迁移、排放和控制,开展了较具成效的相关研究,积累了不少重要的基础数据,发现了一些颇具价值的现象和规律,提出了一些新的学术观点和方法,这些工作作为撰写本书奠定了较好的基础。同时,我们也尽力收集整理了国内外的研究成果,以反映该领域的最新进展。

本书的特色和取得的一些新认识主要表现在:

(1) 系统分析了中国煤中汞的分布以及燃煤电站汞的排放和形态转化规律。较为详尽地统计整理了煤中汞在各个主要聚煤期和全国煤中的平均含量;计算分析了我国燃煤电站汞的排放量,比较了不同电站锅炉形式、除尘装置等对汞排放的影响;揭示了煤燃烧过程中汞的形态转化规律。

(2) 建立了不同形态汞在线监测、汞催化氧化实验系统。构建了烟气中汞形态在线监测系统,全面跟踪烟气中不同形态汞的迁移变化过程,突破仅靠分析残余物的方法间接研究汞的挥发释放行为的现状;搭建了多种尺度的汞催化氧化及吸附试验系统,为燃煤汞的排放和控制研究奠定了基础。

(3) 将量子化学计算和化学反应过渡态理论引入燃烧学领域,在原子和分子的水平上对烟气中汞的氧化反应机理进行了系统的理论研究。计算得到了各基元反应的反应速率常数;建立了较为全面的汞的均相氧化模型,从本质上揭示了汞的生成及其与煤中其他元素相互作用的反应机理。

(4) 基于密度泛函理论研究了燃煤烟气中汞的控制机理,从本质上深入揭示了气固吸附作用机制及规律。使用簇模型精确、科学地模拟固体表面,在分子水平上对气固界面上的吸附状态、吸附剂的性能,以及通过负载改性增强捕获汞能力等问题进行系统而本质的描述,为寻求廉价、实用的汞控制方法奠定理论基础。

(5) 系统研究了碳基和非碳基汞排放控制方法与控制机理,提出了新的燃煤烟气汞排放控制技术。对各种碳基和非碳基吸附剂的脱汞性能进行了详细的研究,分析了吸附剂特性、反应条件、烟气组分以及各种改性方法对汞的脱除能力的影响,探讨了吸附剂对汞的吸附氧化机制,提出了新型的燃煤烟气汞排放控制方法。

(6) 系统研究了飞灰脱汞能力以及影响因素,揭示了不同飞灰炭颗粒类型脱汞能力的差异,分析了飞灰对汞的吸附和氧化机制。系统研究了飞灰捕获汞能力与各种类型炭颗粒含量的定量关系,分析了影响飞灰脱汞能力的主要因素,阐明了飞灰吸附汞速率的控制机理,揭示了飞灰-汞-烟气相互作用机制。

全书由郑楚光、张军营、赵永椿、刘晶、郭欣分别执笔完成。具体分工如下:第1章由郑楚光和张军营撰写,第2章由刘晶撰写,第3章由张军营撰写,第4章由刘晶和郭欣撰写,第5章由郭欣撰写,第6章由郑楚光和赵永椿撰写,第7章由张军营、郭欣和赵永椿撰写,第8章由赵永椿撰写。全书由郑楚光和张军营统稿,赵永椿负责整理并协助定稿。

有关煤燃烧汞的排放控制的研究是一个新兴的前沿研究领域,相关工作也是近些年才逐渐展开的,并正在不断地深入和完善中。由于作者的知识视野和学术水平有限,书中难免存在疏漏与不当之处,诚望读者指正。

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 汞的环境化学	1
1.2 汞的排放与危害	2
1.3 汞的排放标准	8
1.4 全球汞排放控制研究进展	11
参考文献	19
2 煤及其燃烧产物中汞的分析方法	21
2.1 痕量分析方法概述	21
2.2 样品的采集和制备	24
2.3 煤和灰中汞的分析方法	25
2.4 燃煤烟气中不同形态汞的分析方法	29
2.5 分析结果的可靠性	40
参考文献	41
3 煤中汞的分布和形态转化	44
3.1 世界煤中汞的含量分布	44
3.2 中国煤中汞的含量分布	48
3.3 煤中汞的赋存形态	55
3.4 煤热解气化过程中汞的释放与形态转化	79
3.5 煤燃烧过程中汞的释放和形态转化	99
参考文献	104
4 煤燃烧过程中汞的反应机理及化学动力学研究	107
4.1 煤燃烧过程中汞反应机理的量子化学计算	107
4.2 煤燃烧过程中汞的化学热力学研究	138
4.3 煤燃烧过程中汞的化学动力学研究	154
4.4 飞灰未燃炭固体表面对汞的多相吸附机理	169
4.5 氧化钙吸附不同形态汞的理论计算	183
参考文献	193
5 燃煤电厂汞的排放与控制	198
5.1 汞在燃煤电厂排放产物中的分布	199

5.2	燃煤烟气中汞的形态分布	205
5.3	现有污染控制技术对汞排放的影响	210
	参考文献	221
6	碳基吸附剂脱汞	224
6.1	活性炭脱汞	224
6.2	未燃炭颗粒特征及汞吸附特性	236
6.3	活性碳纤维脱汞	245
	参考文献	267
7	非碳基吸附剂脱汞	271
7.1	硅酸盐吸附剂脱汞	271
7.2	钙基吸附剂脱汞	282
7.3	光催化氧化脱汞	294
7.4	SCR 多功能吸附剂脱汞	316
7.5	新型纳米吸附剂脱汞	336
7.6	其他非碳基汞吸附剂	340
	参考文献	343
8	燃煤飞灰与汞的相互作用机制	346
8.1	飞灰的物理化学特征	346
8.2	飞灰岩相分类	351
8.3	飞灰吸附脱汞性能	357
8.4	飞灰吸附汞的动力学模拟	369
8.5	飞灰对汞的氧化	374
8.6	飞灰与汞的相互作用机制	379
	参考文献	381

Contents

Preface

1	Introduction	1
1.1	The environmental chemistry of mercury	1
1.2	Mercury emission and harmful	2
1.3	Emission standards of mercury	8
1.4	Progress of global coal-fired mercury emission and control	11
	References	19
2	Analysis method of mercury in coal and coal combustion product	21
2.1	Outline of trace analysis method	21
2.2	Sampling and preparation of coal	24
2.3	Analysis method of mercury in coal and ash	25
2.4	Analysis method of different species mercury in flue gas from coal combustion	29
2.5	Reliability of analysis results	40
	References	41
3	Distribution and partition of mercury in coal	44
3.1	Content and distribution of mercury in global coal	44
3.2	Content and distribution of mercury in Chinese coal	48
3.3	Occurrence of mercury in coal	55
3.4	Release and partition of mercury during coal pyrolysis and gasification	79
3.5	Release and partition of mercury during coal combustion	99
	References	104
4	Reaction mechanism and chemical kinetics of mercury during coal combustion	107
4.1	Quantum chemistry calculation of mercury reaction mechanism during coal combustion	107
4.2	Chemical thermodynamics studies of mercury during coal combustion	138
4.3	Chemical kinetics studies of mercury during coal combustion	154

4. 4	Heterogeneous adsorption mechanism of mercury on unburned carbon of fly ash	169
4. 5	Theoretical study of different speciation of mercury adsorption on CaO surface	183
	References	193
5	Characterization of mercury emission and control from coal-fired power plant	198
5. 1	Mercury distribution in the products of coal-fired power plant ...	199
5. 2	Distribution and speciation of mercury in coal-fired flue gas	205
5. 3	Impact of existing air pollution control equipments on mercury emission	210
	References	221
6	Removal of mercury by carbon-based sorbents	224
6. 1	Removal of mercury by activated carbon	224
6. 2	Removal of mercury by unburned carbon	236
6. 3	Removal of mercury by activated carbon fiber	245
	References	267
7	Removal of mercury by non-carbon-based sorbents	271
7. 1	Removal of mercury by silicate sorbents	271
7. 2	Removal of mercury by calcium-based sorbents	282
7. 3	Removal of mercury by photocatalytical oxidation	294
7. 4	Removal of mercury by SCR sorbents	316
7. 5	Removal of mercury by novel nano sorbents	336
7. 6	Removal of mercury by other non-carbon-based sorbents	340
	References	343
8	Interaction mechanism of fly ash and mercury	346
8. 1	Physical-chemical characteristics of fly ash	346
8. 2	Petrographic classification of fly ash	351
8. 3	Removal of mercury by fly ash	357
8. 4	Dynamics simulation of mercury adsorption by fly ash	369
8. 5	Oxidation of mercury by fly ash	374
8. 6	Interaction mechanism of mercury and fly ash	379
	References	381

1 绪 论

煤炭是我国最主要的一次能源,2009 年煤炭产量接近 30 亿 t,大量煤炭的消耗给人类的生存环境造成了严重的危害。汞由于其特殊的物理化学性质和强的毒性,已经成为全球关注的污染物。煤炭的利用是大气中汞的主要来源,因此,系统掌握煤炭利用过程中汞的排放及控制技术有重要意义。

1.1 汞的环境化学

地壳中汞总量达 1600 亿 t,99.98%呈稀疏的分散状态,0.02%富集于可以开采的汞矿床中。岩石中汞含量平均为 $0.08\mu\text{g/g}$ 。页岩含汞量最高,为 $0.4\mu\text{g/g}$;花岗岩最低,为 $0.01\mu\text{g/g}$ 。含汞矿物主要有辰砂、黑辰砂、硫汞锑矿和汞黝铜矿等。土壤中汞主要来源于成土母岩。我国土壤中汞含量为 $0.005\sim 2.240\mu\text{g/g}$,大多数低于 $0.1\mu\text{g/g}$ 。天然水体中汞含量很低,海水、湖水不大于 1.0ng/g 。植物中都含有微量汞,为 $1\sim 100\text{ng/g}$ 。大气中汞的本底含量为 $1\sim 10\text{ ng/m}^3$ 。

汞在自然界以金属汞、无机汞和有机汞的形式存在。无机汞有一价和二价化合物;有机汞包括甲基汞、二甲基汞、苯基汞和甲氧基乙基汞等。汞的甲基化是汞在自然界的主要转化形式。不同化学形态的汞具有不同的物理特性、化学特性、生物特性和环境迁徙能力。元素汞 Hg^0 易挥发,且难溶于水,是大气环境中相对比较稳定的形态,在大气中的平均停留时间长达半年至两年,可以在大气中被长距离地输运而形成大范围的汞污染。在 Hg^+ 和 Hg^{2+} 两种离子态中, Hg^{2+} 比较稳定,并且许多二价形态的汞易溶于水。汞的有机化合物[如一甲基汞(CH_3Hg)和二甲基汞($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$)]不易降解,因而在生物体内外环境中易造成蓄积,是汞最具毒性的形态,通过食物链直接危害人类健康。

大气汞依据物理化学形态主要分为气态单质汞(Hg^0)、活性气态汞 [$\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 HgCl_2 、 HgBr_2 和有机汞等]和颗粒汞。在过去的 100 年中,约 20 万 t 的汞被释放到大气中,目前仍有 3500t 左右的汞存留在大气中。我国城市地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞的浓度分别为 $5.4\sim 18.4\text{ng/m}^3$ 、 132pg/m^3 和 $22\sim 2630\text{pg/m}^3$,明显高于偏远地区的含量(分别为 $2.7\sim 7.5\text{ng/m}^3$ 、 $6.2\sim 90\text{pg/m}^3$ 和 $30.7\sim 660\text{pg/m}^3$)。我国城市及偏远地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞均远高于欧美同类型地区的浓度,这主要是由于我国较强的人为活动

排汞造成的^[1]。大气中汞污染主要来源于汞冶炼、有色金属冶炼和化石燃料燃烧等。

表 1.1 给出了环境中不同种类的汞的物理化学性质。可以看出,不同形态汞的物理化学性质差异较大,如蒸气压、溶解度和亨利系数变化了几个数量级,不同化学形态的汞具有不同的物理特性、化学特性、生物特性和环境迁徙能力,所具有的环境意义也是各不相同的。

表 1.1 汞及其重要化合物的物理化学性质

Table 1.1 Physical-chemical properties of mercury and its compounds

性质	Hg ⁰	HgCl ₂	HgO	HgS	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg
熔点/℃	-39	277	分解 (500℃)	升华 (584℃)	升华 (167℃)	—
沸点/℃	357 (1atm)	303 (1atm)	—	—	—	—
蒸气压/Pa	0.180 (20℃)	8.9×10^{-3} (20℃)	9.2×10^{-12} (25℃)	nd	1.76 (25℃)	8.3×10^{-3} (20℃)
溶解度/(g/L)	49.4×10^{-6} (20℃)	66 (20℃)	5.3×10^{-2} (25℃)	2×10^{-24} (25℃)	5—6 (25℃)	1.95 (25℃)
亨利系数 /(Pa·m ³ /mol)	729(20℃)	3.69×10^{-5} (20℃)	3.76×10^{-11} (25℃)	nd	1.6×10^{-5} (15℃, pH=5.2)	646 (20℃)

注: 1) 1atm=1.013 25×10⁵Pa。

2) nd 表示没检测到(或)无法使用。

1.2 汞的排放与危害

1.2.1 燃煤汞的排放

20 世纪以来,大气汞的释放量与工业化前相比,一直保持着较高的水平,在 20 世纪后半叶,全球汞的释放量和冰芯中汞的质量浓度都显示出稳定增长的趋势。该时期的人为释汞源主要是燃煤、垃圾焚烧和氯碱工业。270 年的冰芯记录显示,人为释汞量占总汞释放量的 52%,近 100 年增加了 72%^[2]。

有统计显示,全球每年向大气中排放总量约为 5000t,其中 4000t 是人为的结果。汞的人为来源与以下几个方面有关:汞矿和其他金属的冶炼、氯碱工业和电器工业中应用以及矿物燃料的燃烧。以美国为例,美国每年汞的排放量占世界向大气排放汞总量的 3%,大约为 158t,其中份额最大的来源为燃料燃烧,占 87%,10%

来源于制造业,3%来源于其他方面。燃料燃烧中尤以燃煤汞排放所占比例最大,达到33%,垃圾焚烧炉年排放汞量占19%,工业锅炉汞排放比例约为18%,医疗垃圾焚烧约占10%。

燃料燃烧是大气中汞污染的重要来源之一。据报道,煤和石油中汞含量平均不低于1000ng/g,高于汞的克拉克值12.5倍,天然气中汞的含量为数百微克每立方米至数千微克每立方米,煤型气中汞含量可达数千微克每立方米至数万微克每立方米,有的甚至高达几十万微克每立方米。

煤中除常量有害元素硫、氮外,目前已经从煤中发现了80余种微量元素,其中有害或潜在有害的微量元素有22种。这些有害或潜在有害的微量元素很容易在煤的燃烧、气化过程中挥发,以不同的形式排放到大气中,造成有害或潜在有害微量元素的大气污染。尽管与常量有害污染物相比,有害或潜在有害的微量元素污染物在大气中的浓度不高,但有些有害或潜在有害微量元素污染物对生态环境的破坏是相当严重的。

世界各国对燃煤汞的排放都进行了研究,美国2000年的燃煤电厂汞排放为48t,2004年欧盟25国电厂汞排放量为12.06t^[3]。Dabrowski等^[4]对全球各国的燃煤汞排放量进行了研究(见表1.2)。结果表明,全球燃煤汞排放量占总排放量的65.0%,中国、美国、欧盟等国燃煤汞排放量居前列,南非煤中汞含量按0.2μg/g计算,每年燃煤1.123亿t,南非燃煤电厂汞排放量在2.6~17.6t/a。日本燃煤中汞含量按0.045μg/g计算,燃煤电厂汞排放量为0.63t/a^[5]。波兰2005年大型燃煤电厂汞排放量为20.1t/a,硬煤汞排放量比褐煤高3倍,工业和民用燃煤汞排放量为3.5t/a^[6]。韩国燃煤总汞排放量为10.3t/a,通过烟气净化设备后排入环境的汞量为3.2t/a^[7]。

表 1.2 不同国家人为汞排放占总汞排放的百分比^[4]

Table 1.2 Contribution of sources of anthropogenic mercury emissions expressed as a percentage of total emissions^[4]

排放类型	美国	中国	加拿大	欧洲	非洲	全球
煤燃烧	发电厂	32.6	12.7	3.6	26.1	51.5
	工业	13.1	19.3	—	—	—
	居民	—	3.7	—	26.1	0.1
	总计	45.7	35.7	3.6	52.2	51.6
垃圾焚烧 ¹⁾	33.8	1.1	9.4	2.8	—	3.0
金属熔炼 ²⁾	0.1	36.9	66.0	4.5	2	6.8
黄金生产 ³⁾	—	13.6	9.4	—	44.6	11.3

续表

排放类型	美国	中国	加拿大	欧洲	非洲	全球
水银生产	0.3	1.6	—	—	—	1.1
氯-碱工业	4.5	0.04	1.4	12.1	0.1	3.0
水泥生产	3.1	4.2	3.0	8.4	1.3	6.4
钢铁工业	—	—	0.8	3.4	0.1	1.4
其他	12.5	6.9	28.0	16.6	0.4	2.0

- 1) 包括市政、医疗、污水污泥和危险废弃物焚化。
- 2) 包括铜、铅、锌的熔炼。
- 3) 包括家庭式的和大规模的金矿业。

王起超等^[8]按中国煤炭的平均汞含量为 0.22μg/g 计算,主要燃煤行业中大气汞排放因子为 64.0 %~78.2%,1995 年全国燃煤共排放汞 302.9t,其中向大气中排汞量为 213.8t,排入灰渣及产品中的汞为 89.07t。燃煤汞排放总量超过20t/a 的省份有山西、贵州、河南、四川,排放强度以北京、上海、天津等超大城市为最高。任建莉等^[9]采用中国煤炭平均汞含量为 0.15μg/g,计算 2003 年燃煤电站向大气的汞排放量达到了 86.8t,废渣汞排放量为 28.94t。

Streets 等^[10]估算 1999 年中国总汞排放量达 536t,误差在 236t,38%来自煤炭燃烧。其中 Hg⁰ 占 56%,Hg²⁺ 占 32%,Hg^p(颗粒态汞)占 12%。各省总汞的排放及形态见表 1.3。安徽、贵州、河南、山西、河北、山东、辽宁和江苏等省燃煤汞排放量较大。

表 1.3 1999 年中国各省总汞排放清单(t/a)^[10]

Table 1.3 The total Hg emission inventory of Chinese provinces in 1999 (t/a)^[10]

省份	煤燃烧	有色金属熔炼	其他来源	Hg ^T	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg ^p
安徽	10.01	1.39	3.15	14.56	5.49	7.29	1.78
北京	5.11	2.02	1.70	8.83	3.80	3.12	1.92
福建	1.88	0.02	1.76	3.66	1.73	1.56	0.37
甘肃	1.25	26.06	1.49	28.80	22.17	4.80	1.83
广东	7.42	31.10	5.72	44.24	30.82	10.94	2.48
广西	5.37	22.18	2.54	30.09	20.80	7.13	2.16
贵州	19.24	9.57	10.20	39.00	18.39	11.08	9.53
海南	0.24	0.00	0.56	0.79	0.51	0.23	0.06
河北	13.29	4.66	4.51	22.46	9.40	9.35	3.71
黑龙江	4.49	1.40	3.35	9.24	4.82	3.62	0.80
河南	14.03	16.09	4.67	34.80	18.88	11.64	4.27

续表

省份	煤燃烧	有色金属熔炼	其他来源	Hg ^T	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg ^P
香港	0.81	0.00	1.28	2.08	0.97	1.00	0.12
湖北	8.76	3.74	3.45	15.95	7.29	6.46	2.20
湖南	3.64	25.49	3.21	32.34	23.63	6.43	2.27
江苏	11.78	3.16	4.52	19.46	8.35	9.37	1.74
江西	3.90	3.64	2.10	9.64	5.31	3.32	1.00
吉林	5.73	1.79	1.71	9.23	3.70	3.85	1.67
辽宁	10.28	40.66	3.12	54.06	36.45	12.76	4.85
澳门	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
内蒙古	8.56	4.06	3.69	16.31	7.42	5.99	2.90
宁夏	1.41	0.00	0.57	1.98	0.52	0.93	0.53
青海	0.21	0.99	0.85	2.06	1.58	0.29	0.19
陕西	2.52	9.75	1.69	13.96	9.46	3.17	1.33
山东	13.03	1.02	6.07	20.12	7.75	9.44	2.92
上海	6.14	1.07	1.38	8.60	2.91	4.67	1.01
山西	15.32	0.64	1.83	17.79	3.68	9.31	4.81
四川	9.40	6.06	6.10	21.56	11.51	7.51	2.53
天津	3.33	0.24	0.82	4.40	1.34	2.13	0.93
新疆	0.44	4.89	1.91	7.24	5.52	1.11	0.61
西藏	0.00	0.00	1.20	1.20	1.14	0.01	0.05
云南	6.79	17.91	2.60	27.30	17.50	6.73	3.06
浙江	8.00	2.73	3.38	14.10	6.38	6.70	1.02

注: Hg^T 表示总汞; Hg^P 表示颗粒态汞。

蒋靖坤等^[11]按经济部门、燃料类型、燃烧方式和污染控制将排放源划分为 65 种不同类型,根据各类型的煤炭消费量、燃料汞含量和汞排放因子计算汞排放量,并建立了分省燃煤汞排放清单(见图 1.1)。基于两组原煤汞含量数据计算出 2000 年中国燃煤大气汞排放量分别为 161.5t 和 219.5t,排放量较大的省份有河南、山西、河北、辽宁和江苏,均超过 10t/a。2000 年中国燃煤排入大气的汞约有 16% 的 Hg⁰、61% 的 Hg²⁺ 和 23% 的 Hg^P。中国燃煤排放的大气汞主要是 Hg²⁺ 和 Hg^P,大气停留时间较短,不容易进行长距离传输。此前,冯新斌和洪业汤^[12]、王起超和沈文国^[8]也估算过全国燃煤的汞排放量,由于这些学者采用的煤中汞含量均高于中国煤种资源数据库,因而算出的排放量更高。我国是煤炭消费大国,也是燃煤量最大的国家,国际上对我国燃煤的汞排放量十分关注。因此,准确地计算煤中汞含量及燃煤所引起的汞排放量尤为重要。

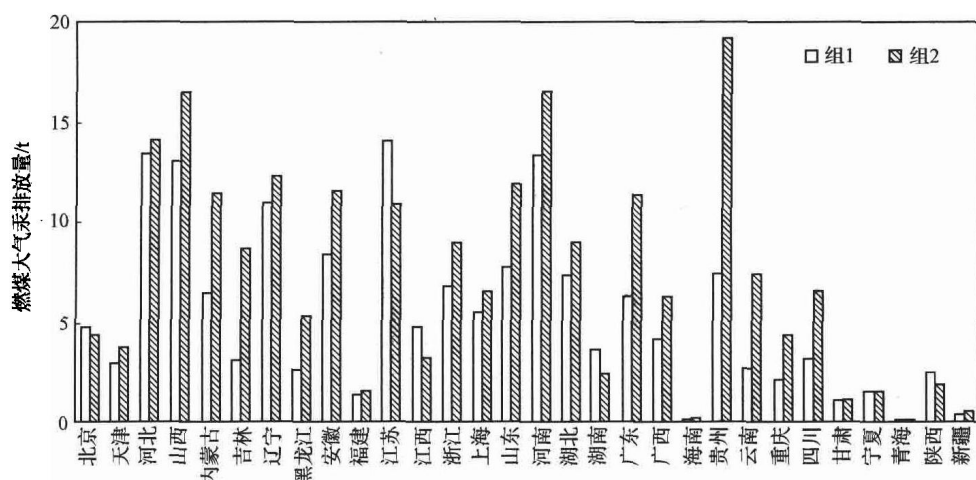


图 1.1 2000 年各省燃煤大气汞排放量(组 1 按 $0.15\mu\text{g/g}$ 计算,组 2 按 $0.20\mu\text{g/g}$ 计算)^[11]

Figure 1.1 The atmospheric mercury emissions from coal combustion in 2000

(Group 1 evaluated according to $0.15\mu\text{g/g}$, and Group 2 evaluated according to $0.20\mu\text{g/g}$)^[11]

由于中国燃煤电厂汞的排放相关研究才起步,系统测试的电厂很少,加之中国燃用煤种十分丰富和多变,中国燃煤电厂种类众多,烟气净化效率差别较大,因此关于中国燃煤电厂汞的排放量很不准确,不同研究者估算值差别巨大。

1.2.2 汞的危害

汞及其化合物具有很强的生物毒性,汞危害问题已引起国际环境、卫生界的极大关注。煤中汞及其化合物的释放会对包括大气、水以及土壤在内的生态环境产生污染,它们不被微生物降解,可以在人体内沉淀,并转化为毒性很大的金属有机化合物,对人类的身体健康产生直接或间接的危害。

无机汞的毒性主要表现为神经毒性和肾脏毒性。中枢神经系统可能是汞蒸气暴露的最敏感靶器官,比较典型的症状包括震颤、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,也是汞蒸气暴露的要害器官。其他毒性包括致癌性、呼吸系统毒性、心血管疾病影响、消化系统毒性、免疫系统影响、皮肤毒性和生殖毒性等。甲基汞的毒性主要为神经毒性,大脑和神经系统被视为发生甲基汞中毒的靶器官,典型症状为末梢感觉错乱、视野收缩、运动性共济失调、构音障碍、听觉错乱以及震颤^[1]。

汞的毒性以有机汞化合物的毒性最大。汞中毒以甲基汞致病最严重。甲基汞的毒性是甲基汞侵入机体,与—SH 基结合而形成硫醇盐,使一系列含—SH 基酶的活性受到抑制,这些酶包括氧化酶、细胞色素酶、琥珀酸氧化酶、琥珀酸脱

氢酶、葡萄糖脱氢酶等,它们与甲基汞结合失去活性,从而破坏了细胞的基本功能和代谢,破坏了肝脏细胞的解毒作用,中断了肝脏的解毒过程,损害了肝脏合成蛋白质的功能和其他功能。另外,甲基汞能使细胞的通透性发生改变,因而破坏了细胞离子平衡,抑制营养物质进入细胞,并引起离子渗出细胞膜,导致细胞坏死,肾功能衰竭。同时,甲基汞还能引起神经系统的损害,在末梢神经中感觉神经元出现强烈的变性,而中枢神经中各处均可产生神经细胞变性、脱落,发生感觉障碍。日本水俣病的致病物质就是甲基汞。1953 年发现第一个水俣病患者,到 1972 年发现了 283 个病例,其中已有 60 人死亡,仅水俣镇受害的居民有 10 000 多人。

多数地区,汞的本底浓度并不构成对人体的危害。汞的环境污染多数是由于人类开发和使用汞而造成的汞的释放产生的,我国第二松花江汞的污染,日本由于汞污染造成震惊世界的水俣病就是典型的例子。这类病症是由乙炔法生产氯乙烯和乙醛时使用汞盐作催化剂,汞盐随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而使甲基汞进入鱼体,人吃了含甲基汞的鱼、贝类而造成汞中毒。

造成汞环境污染的来源主要是天然释放和人为两个方面。从局部污染来看,人为来源是相当重要的。

大气汞通过干湿沉降返回到表生生态环境中,加速了汞在水生生态系统食物链中富集强度和速度,对人类的生存构成了潜在威胁。郑州市雨水中汞最高值为 0.136mg/L,为饮用水标准的 136 倍,该地区的地下水与地表水中的汞也普遍接近饮用水标准的极限值。研究表明,这是含汞煤燃烧使大气受汞污染的结果。贵阳市雨水样品中汞含量平均为 36.5ng/L,是全球雨水中汞含量背景值(10ng/L)的近 4 倍。

汞是危害植物生长的元素之一。如果土壤中含汞量过高,那么汞不但能在植物体内累积,还会对植物产生毒害。通常有机汞和无机汞化合物以及汞蒸气,都会引起植物汞中毒。大气中的汞化合物、喷施的有机汞农药、雨水和尘埃以及土壤中的汞蒸气都能被植物吸收,吸收量过大时,叶片会遭受损害。汞通过吸收转移到各种农作物中,并积累;后经食用进入人体,并对人体造成危害。

人体吸收汞及其化合物是经过三种途径,即主要是经消化道,其次是呼吸道以及皮肤吸收。一般有机汞化合物,有 95% 以上易被肠道吸收。对于无机汞来说,离子型和金属汞在肠道的吸收率较低,其平均吸收率仅为 7%,通过食物和饮水摄入的金属一般不会引起中毒。金属汞主要以汞蒸气经呼吸道吸入人体,汞蒸气经肺泡吸收的量很高,肺泡吸收的汞量占吸入汞量的 75%~80%。由于汞在金属中是较富于脂溶性的,通过皮肤可达到某种程度的吸收而呈现毒性。汞化合物侵入人体,被血液吸收后可迅速弥散到全身各器官。人体对汞具有一

定的解毒和排毒能力,血液和组织中蛋白质的硫基能与汞迅速结合,并逐渐将汞集中到人体具有解毒功能的肝脏和肾脏,它们一面排汞,一面将汞暂时蓄积起来,随着进入人体汞量的增加,体内蓄积的汞量也增高。在肾脏内蓄积汞量可占体内总荷量的 70%~85%,以肾皮质的含汞量最高。当重复接触汞后,肾内金属硫蛋白质与汞结合耗尽时,就会引起肾脏损害,排汞的能力将随之降低。

1.3 汞的排放标准

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,特别是微量元素控制测试技术的发展,燃煤造成的微量元素污染问题开始得以重视,相关研究陆续开展。排入大气的汞元素在大气中存在较长的时间并随风漂移到很远的地区沉积,所以大气中汞污染不是一个地区或是一个国家的问题,而是一个国际性的问题。目前已制定了许多国际协议限制汞元素的排放^[13]。例如:

1. 联合国欧洲经济委员会

联合国欧洲经济委员会对大气中微量元素污染已达成了协议并于 1998 年颁布了草案,美国近期也签署了这个草案,其他加入国有加拿大、欧洲各国和俄罗斯。草案要求成员国减少固定源中汞、镉和铅的排放。

草案认为,微量元素主要是通过气态或颗粒态的形式排放,因此它推荐采用控制颗粒物排放的方法来控制微量元素的排放。基于这个目的对于矿物燃料燃烧在没有提出更加严格的排放限制前颗粒物的排放标准为 $50\text{mg}/\text{m}^3$,对于有毒物或医用废物焚烧炉和城市废物焚烧炉限制更加严格,它们的标准分别为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 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汞的排放标准为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 欧共体(现欧盟)

致力于减少汞等微量元素的排放,欧共体成员国除了执行《联合国欧洲经济委员会协议》外还有三个其他的协议。它们分别是:

- (1)《OSPAR 奥斯陆和巴黎协议》——减少大陆污染物向北海迁移。
- (2)《ELCOM 赫尔辛基协议》——保护波罗的海,类似于 OSPAR 计划。
- (3)《巴塞罗那协议》——减少地中海地区的污染。

在这些协议中,欧共体国家没有燃煤电站中汞或其他微量元素的排放标准。1989 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,现在汞的排放标准为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$,也适用于废物与其他燃料混合燃烧。