燃煤电厂
重金属排放与控制

RANMEI DIANCHANG
ZHONGJINSHU PAIFANG YU KONGZHI

李丽　唐念　张凯 等　编著



非外借

中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

燃煤电厂
重金属排放与控制

RANMEI DIANCHANG
ZHONGJINSHU PAIFANG YU KONGZHI

李　丽　唐　念　张　凯　汤龙华
盘思伟　黄成吉　赵　宁　李华亮　　编著
王　宇　吴　丽　樊小鹏

中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 简 介

燃煤电厂重金属排放与控制研究是21世纪最重要的环保课题之一。

本书较为系统地整理了燃煤电厂重金属的分析方法，论述了煤中重金属的分布和煤燃烧发电重金属的形态转化，对煤燃烧发电过程中重金属的反应热力学、化学反应动力学机理等进行了系统的总结和归纳，调查了燃煤电厂重金属的排放状况，探究了燃煤电厂重金属的控制方法，尤其是对采用固体吸附剂控制燃煤电厂重金属的排放进行了系统研究，以期为燃煤电厂重金属的控制技术应用奠定基础；同时还融入作者多年来的研究思想和成果，以期推动该领域科研的发展。本书兼具理论性、资料性和实践性。

本书可作为热能工程、工程热物理、火力发电、环境保护和化工等专业的教师、研究生和本科生的教学和学习用书，也可供能源、煤炭、电力、环保和化工等行业的科研、工程技术和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

燃煤电厂重金属排放与控制/李丽等编著. —北京：中国电力出版社，2018.9
ISBN 978-7-5123-8656-3

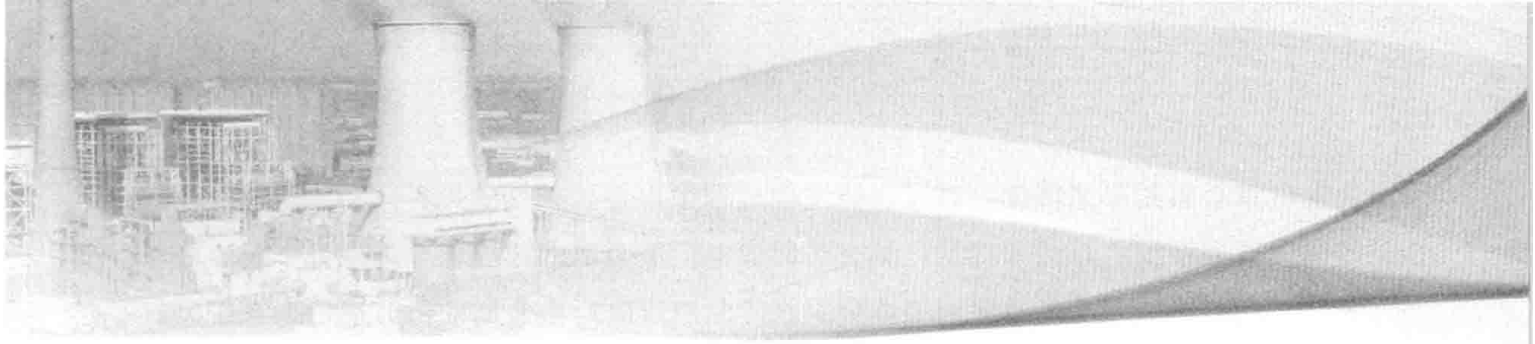
Ⅰ.①燃… Ⅱ.①李… Ⅲ.①燃煤发电厂—重金属污染—污染控制 Ⅳ.①X773

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第233877号

出版发行：中国电力出版社
地　　址：北京市东城区北京站西街19号(邮政编码100005)
网　　址：http://www.cepp.sgcc.com.cn
责任编辑：郑艳蓉
责任校对：黄　蓓　李　楠
装帧设计：赵丽媛
责任印制：蔺义舟

印　　刷：北京雁林吉兆印刷有限公司
版　　次：2018年9月第一版
印　　次：2018年9月北京第一次印刷
开　　本：787毫米×1092毫米　16开本
印　　张：15.75
字　　数：384千字
印　　数：0001—1000册
定　　价：**78.00**元

版 权 专 有　侵 权 必 究
本书如有印装质量问题，我社发行部负责退换



前　言

煤炭是我国主要的能源之一，在我国的能源消费中占有极大的比例，以燃煤为主的火力发电在我国电力行业中占主导地位，而且预计在今后的相当长时间内，其比重仍会保持在60%～70%。煤的大量燃烧带来工业发展的同时也造成了环境危害，尤其是痕量重金属的污染。

由于各种重金属元素本身的化学性质以及在煤中的存在形式不同，导致它们在燃烧过程中的特性也不同。煤燃烧过程中，一些容易挥发的重金属如Hg、Pb、As、Zn、Ni、Cd、Cu等汽化后以气态的形式停留在烟气中。随着烟气温度逐渐下降，经过物理吸附、化学吸附和化学反应等作用，一部分重金属逐渐被飞灰颗粒吸附而留于飞灰中；未被吸附的部分随着烟气一起排入大气。另一些在高温燃烧时难以汽化的重金属元素，在燃烧过程中被飞灰和底渣所吸附，存留于飞灰和底渣中，再经冲灰渣水排至贮灰场。排入大气中的重金属随着温度降低会通过成核、凝聚、凝结等方式富集到亚微米颗粒表面。亚微米颗粒在大气中主要以气溶胶形式存在，不易沉降，而且重金属元素不易被微生物降解，可以在生物体内沉积，并转化为毒性很大的金属有机化合物，给环境和人类的健康造成危害。灰渣中的部分可溶的微量重金属元素会因雨水冲洗、渗透等原因流入地表水或地下水中，对环境水体造成污染。

随着人们对环境质量要求的不断提高，煤燃烧系统中潜在有毒重金属元素的排放引起了世界各国的重视，一些发达国家已制定了相应的排放标准。联合国欧洲经济委员会对于大气中重金属元素污染已达成了协议并于1998年颁布了草案，美国也签署了这个草案，其他加入国有加拿大、欧洲和俄罗斯。草案要求成员国减少固定源中汞、镉和铅的排放。现在许多国家都制定了减少重金属元素排放的法规和计划，以求与国际协议相一致。美国国家环保局（EPA）目前已经规定：要尽量利用各种先进的技术控制燃烧过程中重金属元素的排放，特别是清洁空气法（CAA）和资源保护与回收法（RCRA）中已确定了14种限制排放的重金属元素。对煤燃烧过程中有毒重金属元素排放也已经制定了部分元素的排放标准或指导值（如澳大利亚）。

燃煤电厂重金属排放与控制研究是21世纪最重要的环保课题之一。目前的研究主要着重于局部技术的开发，而在基本方法的延伸、深入方面，缺乏基础理论和跨学科方面的突破性的技术成果。因此，开展该领域的研究具有重要的理论价值和现实意义。

本书较为系统地整理了燃煤电厂重金属的分析方法，论述了煤中重金属的分布和煤燃

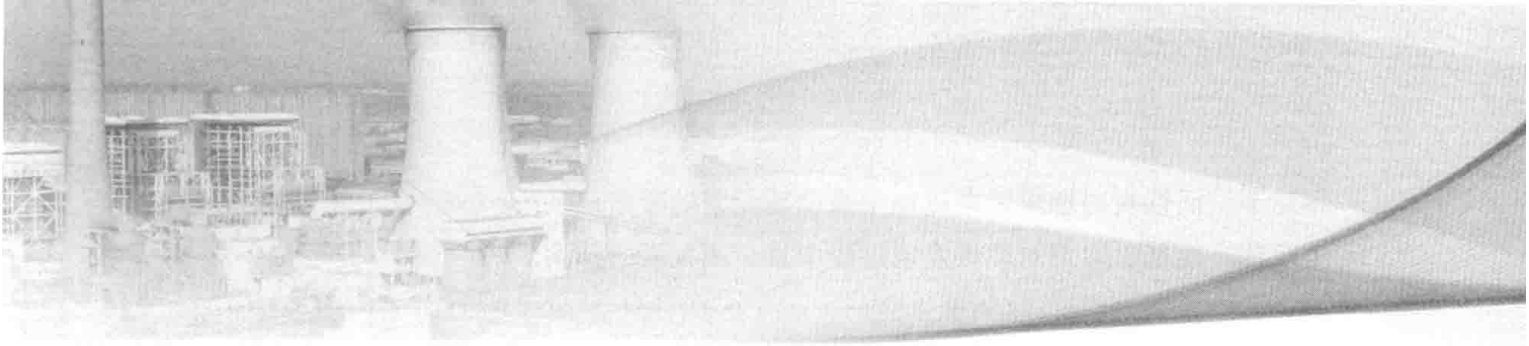
烧发电重金属的形态转化，对煤燃烧发电过程中重金属的反应热力学、化学反应动力学机理等进行了系统的总结和归纳，调查了燃煤电厂重金属的排放状况，探究了燃煤电厂重金属的控制方法，尤其是对采用固体吸附剂控制燃煤电厂重金属的排放进行了系统研究，以期为燃煤电厂重金属的控制技术应用奠定基础。

全书共分六章，第一章由赵宁、汤龙华编写，第二、第四章由张凯、盘思伟、黄成吉编写，第三、第五章由唐念、李华亮、王宇编写，第六章由李丽、吴丽、樊小鹏编写。全书由唐念统稿，李丽定稿，张凯负责整理并协助定稿。

有关煤燃烧重金属排放与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，正在不断地深入和完善之中。但囿于作者有限的知识视野和学术水平，疏漏与不当之处在所难免，诚望读者斧正。

编　者

2018 年 8 月



目　　录

前言

第一章　概述 …… 1

第一节　燃煤电厂重金属的种类与环境化学 …… 1

第二节　燃煤电厂重金属的排放与危害 …… 3

第三节　燃煤电厂重金属的排放标准及发展 …… 8

第二章　燃煤电厂重金属的分析方法 …… 20

第一节　痕量分析方法概述 …… 20

第二节　样品的采集和制备 …… 24

第三节　煤和灰中重金属的分析方法 …… 27

第四节　燃煤烟气中重金属的分析方法 …… 37

第三章　燃煤中重金属的分布和煤燃烧发电重金属的形态转化 …… 54

第一节　世界煤中重金属的含量分布 …… 54

第二节　中国煤中重金属的含量分布 …… 70

第三节　煤中重金属的赋存形态 …… 87

第四节　煤热解气化过程中重金属的释放与形态转化 …… 113

第五节　煤燃烧过程中汞的释放和形态转化 …… 124

第四章　煤燃烧发电过程中重金属的反应机理 …… 128

第一节　煤燃烧过程中重金属的化学热力学 …… 128

第二节　煤燃烧过程中重金属的化学动力学 …… 143

第三节　煤燃烧过程中重金属的气溶胶动力学 …… 147

第五章　燃煤电厂重金属的排放与控制 …… 154

第一节　重金属在燃煤产物中的分布 …… 154

第二节　锅炉类型及运行参数对燃煤重金属排放的影响 …… 166

第三节　现有污染控制技术对燃煤重金属排放的影响 …… 173

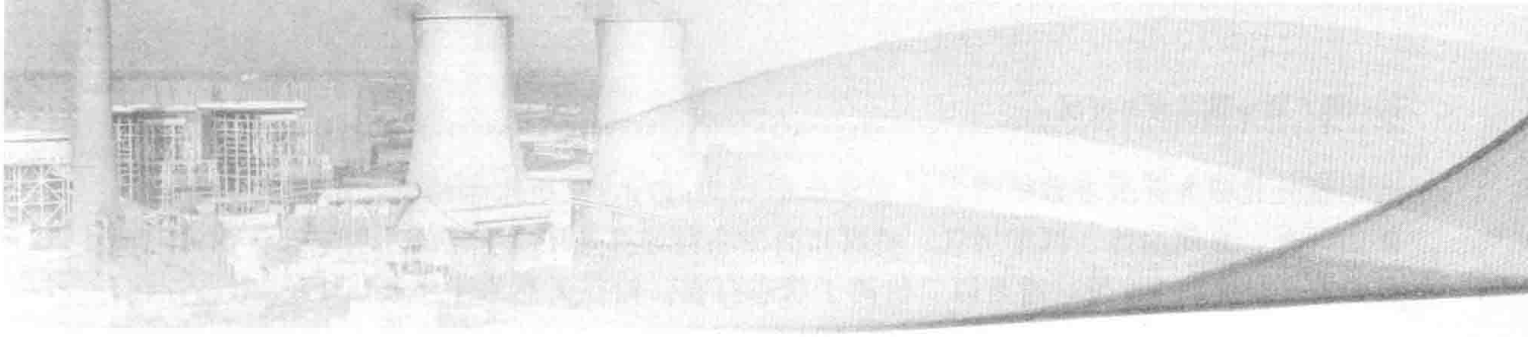
第六章　固体吸附剂对燃煤电厂重金属排放的影响 …… 206

第一节　燃煤发电过程中重金属元素的矿物吸附 …… 206

第二节　煤飞灰对燃煤发电过程中重金属元素的吸附 …… 215

第三节　活性炭对燃煤发电过程中重金属元素的吸附 …… 224
第四节　钙基吸附剂对燃煤发电过程中重金属元素的作用 …… 235
第五节　金属/金属氧化物催化剂 …… 239

参考文献 …… 243



第一章　概　　述

据统计，全世界每年因燃煤排放到大气中重金属汞的量达3000t，砷达1500t，作为用煤大户的燃煤电厂已成为重金属污染的重要污染源。

第一节　燃煤电厂重金属的种类与环境化学

密度在5000kg/m^{3}以上的金属统称为重金属，包括汞（Hg）、铅（Pb）、砷（As）、镉（Cd）、铬（Cr）、锌（Zn）、铜（Cu）、镍（Ni）、钴（Co）、银（Ag）和金（Au）等45种金属。从环境污染毒性方面来看，主要有Hg、As、Cd、Pb、Cr和类金属砷等生物毒性显著的重金属，以及具有一定毒性的一般重金属，如Zn、Cu、Co、Ni、Sn等。燃煤电厂的重金属污染主要来源于煤炭的燃烧。煤燃烧过程中，部分易挥发的重金属如Hg、As、Pb、Zn、Ni、Cd、Cu等极易气化挥发进入烟气，然后随煤灰颗粒一起经烟道到烟囱并逐渐降温，气态重金属被飞灰颗粒吸附，部分经冲灰渣水排至贮灰场，部分随烟气释放到大气中。在这一过程中，灰渣中部分可溶的重金属元素转入水中，如果冲灰渣水外排至江河，则还可能导致环境水体污染。

一、Hg

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0.08μg/g。页岩含汞量最高，为0.4μg/g；花岗岩最低，为0.01μg/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0.005～2.240μg/g，大多数低于0.1μg/g。天然水体中汞含量很低，海水、湖水小于或等于1.0 ng/g。植物中都含有微量汞，1～100ng/g。大气中汞的本底含量为1～10ng/m^3。大气中汞污染的重要来源是汞冶炼、有色金属冶炼和化石燃料燃烧等。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。植物通过根系吸收金属汞或甲基汞。

二、Pb

铅在地壳中的含量为13μg/g。铅的主要来源是火成岩和变质岩。铅在自然界多以硫化物和氧化物存在。常见的矿物有方铅矿（PbS）、白铅矿（$PbCO_3$）和铅矾（$PbSO_4$）。世界土壤中铅含量大部分为2～200μg/g，平均为20μg/g。我国土壤平均含铅25μg/g。未污染大气中铅的浓度为0.0001～0.001μg/m^3，淡水中含铅量为0.06～120ng/g，中间值为3ng/g。海水中铅含量低于淡水，为0.03～13ng/g，中间值为0.1ng/g。植物中的自然

含铅量变化很大，大多数植物含铅量为 0.2～3.0μg/g，某些水生植物含铅量达 106μg/g。矿山开采、金属冶炼、汽车尾气、燃煤和油漆涂料等都是环境中铅的主要来源。铅的主要价态有＋2 价和＋4 价，通常以二价离子状态存在。铅在天然水中主要以 Pb^{2+} 形态存在，土壤中铅主要以 $Pb(OH)_2$、$PbCO_3$ 和 $PbSO_4$ 固体形态存在。大气中铅主要吸附在悬浮颗粒物中。植物通过根系和茎叶气孔吸收土壤和大气中的铅。

三、As

地壳中砷的平均含量为 2μg/g，含砷矿物主要有砷黄铁矿（FeAsS）、雄黄（AsS）、雌黄（As_2S_3）等，但砷多伴生于铜、铅、锌等硫化物中，和黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿共生。最主要的砷化合物是三氧化二砷（As_2O_3）。土壤中含砷量一般约为 6μg/g。中国土壤平均含砷量为 10μg/g 左右。大气中的自然含砷量为 15～53ng/m^3。淡水自然含砷量为 0.2～230ng/g，平均为 1.0ng/g。海水中含砷量为 0.5～10ng/g，平均为 2.6ng/g。黄河、长江、珠江沉积物中砷含量分别为 7.5、9.6μg/g 和 17.0μg/g。生物体中都含有微量的砷。多数陆生植物的自然含砷量在 1.0μg/g 以下。但是海洋植物含砷量高，如海藻砷含量可达 17.5μg/g。大气中砷的人为输入源主要是砷矿冶炼、金矿及其他矿业冶炼，化石燃料的燃烧也将大量的砷引入环境。砷在环境中的化学形态有多种，有亚砷酸盐（AsO_3^{3-}）、砷酸盐（AsO_4^{3-}）、甲基砷酸（$H_2AsO_3CH_3$）、二甲基砷酸盐［$(CH_3)_2AsO_3H$］、三氢化砷（AsH_3）、二甲基胂［$HAs(CH_3)_2$］和三甲基胂［$As(CH_3)_3$］等。由于砷存在－3、0、＋3 和＋5 等价态，所以砷在环境中的化学行为比较复杂。环境中的砷化合物可以发生氧化-还原、甲基化、络合、沉淀以及生物化学等反应。导致各种形态的化合物在一定条件下相互转化。

四、Cd

镉是一种稀有的分散元素，它在岩石中的含量多低于 1μg/g。含镉矿物主要有硫化镉（CdS）、碳酸镉（$CdCO_3$）和氧化镉（CdO）等。世界上土壤含镉量多数为 0.01～0.2μg/g，平均为 0.35μg/g。我国土壤中含镉量为 0.010～1.800μg/g，平均为 0.163μg/g，低于世界土壤平均值。大气镉的平均含量为 1～50ng/m^3。镉在大气中的分布规律是冶炼厂＞工业区＞城市＞乡村＞海洋。天然水中镉含量也很低，为 0.01～3ng/g，中间值为 0.1ng/g。植物体中镉含量都很低，大部分在 1μg/g 以下。冶炼、燃煤、石油燃烧以及垃圾焚烧处理都能造成镉对大气环境的污染。在自然界环境中，镉主要以 Cd^{2+} 存在，有时也以 Cd^+ 存在。镉的化合物最常见的有氧化镉、硫化镉、卤化镉、氢氧化镉和硝酸镉等。镉在环境中的存在形态大致可分为水溶性镉、吸附性镉和难溶性镉。

五、Cr

铬的地壳丰度为 100μg/g。我国土壤中铬含量一般小于 100μg/g，平均为 82μg/g。大气中铬含量为 0.04μg/m^3。海水中铬含量为 0.05～0.5mg/L，地表水中为 9.7mg/L。植物体内含有微量的铬，一般海生植物为 1μg/g，大多数陆生植物在 0.5μg/g 以下。铬的主要矿物有氧化物、氢氧化物、硫化物、铬酸盐和硅酸盐，其中氧化物是铬的主要工业矿物。铬以含铬粉尘排入大气中。金属冶炼、化石燃料燃烧、耐火材料制备以及化学工业等排放的含铬粉尘扩散面大、污染面广、产生的危害大。铬通常可以有 Cr^{2+}、Cr^{3+} 和 Cr^{6+}

等氧化态。在天然水系中，Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 是两种主要的氧化态。在水体和土壤中主要有 4 种离子形态：Cr^{3+} 、CrO_2^- 、CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 。

六、Zn

锌是自然界分布比较广的金属元素，地壳中锌的平均含量为 70μg/g。主要以硫化锌和氧化锌形态存在。常见的矿物有闪锌矿（ZnS）、菱锌矿（$ZnCO_3$）、红锌矿（ZnO）等。土壤中锌含量为 25～100μg/g，平均为 50μg/g。我国土壤含锌量为 3～709μg/g，中间值为 100μg/g，比世界土壤高。大气中含锌较低，锌含量与工业污染关系密切，大气中锌浓度的分布为工业区＞商业区＞居民区。一般，城市地区大气悬浮颗粒物中锌的含量仅次于铁，比其他重金属高。海水中锌浓度为 10ng/g，天然水为 1～100ng/g，平均为 10ng/g。我国天然水中含锌量为 2～330ng/g。锌在植物体内自然含量为 1～160μg/g。大气中锌主要是焙烧硫化矿物、熔锌、冶炼其他含锌杂质的金属产生的，煤燃烧、垃圾焚烧等也是大气中锌的来源之一。在天然水中锌以 Zn^{2+} 离子状态存在，锌是最容易迁移的重金属元素之一。锌能够和腐殖酸络合，也可与普通配位体生成络合物。

第二节 燃煤电厂重金属的排放与危害

由于各种重金属元素本身的化学性质以及在煤中的存在形式不同，导致它们在燃烧过程中的特性也不同。煤燃烧过程中，一些容易挥发的重金属如 Hg、Pb、As、Zn、Ni、Cd、Cu 等汽化后以气态的形式停留在烟气中。随着烟气流经炉膛，经过换热面，烟气温度逐渐下降。在此过程中，经过物理吸附、化学吸附和化学反应等作用，一部分重金属逐渐被飞灰颗粒吸附而留于飞灰中；未被吸附的部分随着烟气一起排入大气。另一部分在高温燃烧时难以汽化的重金属元素，在燃烧过程中被飞灰和底渣所吸附，存留于飞灰和底渣中，再经冲灰渣水排至贮灰场。排入大气中的重金属随着温度降低会通过成核、凝聚、凝结等方式富集到亚微米颗粒表面。亚微米颗粒在大气中主要以气溶胶形式存在，不易沉降，而且重金属元素不易被微生物降解，可以在生物体内沉积，并转化为毒性很大的金属有机化合物，给环境和人类的健康造成危害。灰渣中的部分可溶的微量重金属元素会因雨水冲洗、渗透等原因流入地表水或地下水中，对环境水体造成污染。

在环境污染中最受关注的重金属元素有 Hg、Pb、As、Cr、Cd、Zn 等，其中部分元素在很低浓度时就具有很大的毒性。重金属化合物在水体中不能被微生物降解，而只能发生金属迁移。生物从环境中摄取重金属，经食物链的生物放大作用逐级富集，再通过食物进入人体，引发某些器官和组织产生病变。从燃烧炉排出的污染物中最有害的是有机物（如苯并芘）、硫化物、氮氧化物以及未完全燃烧物和重金属，其中以亚微米颗粒形式存在的重金属排放物具有最大的威胁性，是造成几乎所有癌症的原因。以下将就典型重金属元素排放与危害进行详细阐述。

一、Hg

Hg 的毒性以有机汞化合物的毒性最大。甲基汞的毒性是甲基汞侵入机体，与－SH 基结合形成硫醇盐，使一系列含－SH 基酶的活性受到抑制，从而破坏了细胞的基本功能和代谢；并且甲基汞能使细胞的通透性发生变化，因而破坏了细胞离子平衡，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。汞中毒引起肾功能衰竭，并损害神经系统，使人体运动失调，听觉受损，语言发生障碍等。Hg 也是危害植物生长的元素之一。汞不仅能在植物体中累计，还会对植物产生毒害，导致植物叶片脱落、枯萎。我国规定居民区大气 Hg 的最高允许含量为 300ng/m³，饮用水中 Hg 的最高允许含量小于 10ng/g。

在大气中，由于人类活动而向大气排放的汞量占到了汞排放总量的 1/3～1/2。人为释汞源主要包括燃煤、垃圾焚烧、金属的开采和冶炼以及氯碱工业。化石燃料的燃烧是大气中汞污染的重要来源之一。大气中汞的含量为 1～5g/m³，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，大气中汞的含量为 1～5 μg/m³，天然气中汞的含量为几百μg/m³至几千μg/m³，煤型气中汞含量可达几千μg/m³至几万μg/m³，有的甚至高达几十万μg/m³。由于腐殖质有机质呈球粒状，比表面积大，胶体吸附容量高，并具有负电荷，不仅与汞离子发生吸附和交换，还能发生螯合作用。

燃煤过程向大气的排汞量占了人为总量的大部分，成为大气中汞的最大污染源。全球每年约有 34.0%的汞排放来自煤炭燃烧，2000 年我国人为汞排放 604.7t，占全球排放总量的 28.0%。AMAP（北极监测与评估机构）/UNEP（联合国环境规划署）在《全球汞评估报告》中指出，2010 年我国人为源大气汞排放量约为 582.75t，占全球排放总量的 1/3。表 1-1 所示为 2010 年世界各地区汞排放量。2010 年，全球范围内人为汞的排放量达到 1960t，亚洲的汞排放量达到汞排放总量的 1/2 以上，其中又以中国和印度所排放出的汞量最大；人为汞的排放在欧洲和北美洲呈下降的趋势，但是由于亚洲的人口巨大，能源消耗也逐年增加，因此人为汞的排放量也会不断增加。预计到 2020 年全球汞的排放总量仍将持续增加，并且在亚洲，仅化石燃料燃烧、金属的冶炼和氯碱工业所排放出的汞量就将达到 1300t 以上。全球人为汞的分布为北半球排放量巨大，而汞浓度较大的区域包括亚洲、非洲北部、欧洲中部和北美洲东南部等，这些地区都是人口较密集或经济较发达的地区，可以推断人类活动是导致汞污染加剧的重要原因之一。

表 1-1　　2010 年世界各地区汞排放量

地区	排放量（t）	比例（%）
澳大利亚、新西兰和大洋洲	22.3（5.4～52.7）	1.1
中美洲	47.2（19.7～97.4）	2.4
欧洲独联体（CIS）和其他欧洲国家	115（42.6～289）	5.9
东亚和东南亚	777（395～1690）	39.7
欧盟（EU27）	87.5（44.5～226）	4.5
中东	37.0（16.1～106）	1.9
北非	13.6（4.8～41.2）	0.7
北美洲	60.7（34.3～139）	3.1
南美洲	245（128～465）	12.5
南亚	154（78.2～358）	7.9
撒哈拉以南非洲	316（168～514）	16.1
其他	82.5（70.0～95.0）	4.2
总计	1960（1010～4070）	100

从图 1-1 也可以看出中国的汞排放量远高于美国、俄罗斯、南非、澳大利亚和韩国等其他一些国家的汞排放量的总和。同时可以看出不同类型的汞在汞释放中所占的比例。在

我国发电和供热用化石燃料燃烧所释放出的汞约占汞排放总量的1/2，而煤是我国最主要的发电和供热用化石燃料，即煤燃烧所释放出的汞在我国汞排放中占了相当大的比重，为大气中人为汞排放的主要来源。

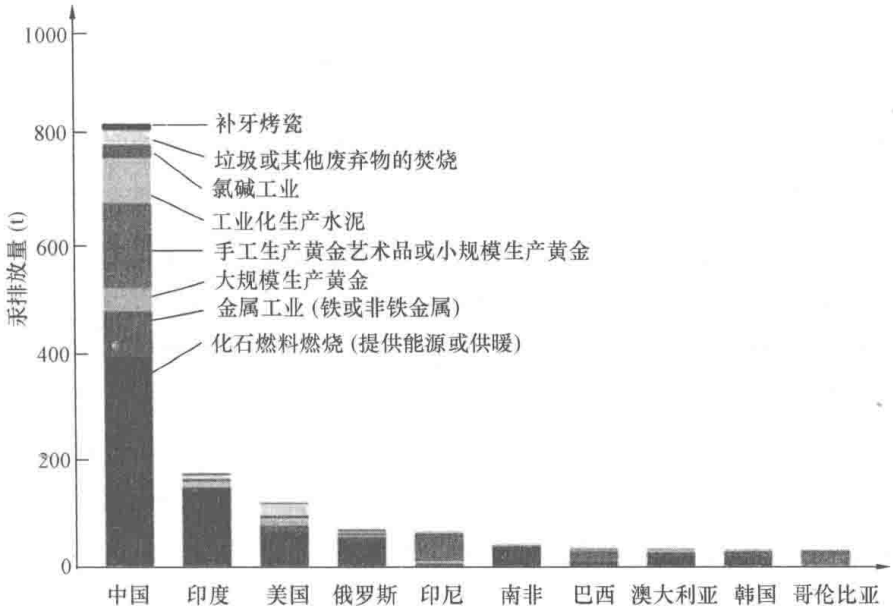


图 1-1 2005年不同类型的汞在全球的释放

2005年以后，尽管我国煤炭消费量仍在快速上升，但汞的排放趋于稳定。燃煤电厂和工业部门是我国燃煤大气汞排放的重点行业，近年来随着火电行业烟气治理设施的不断完善，尤其是2005年后现有和新建燃煤电厂湿法脱硫（WFGD）装置安装数量的快速增长，“十二五”期间 NO_x 排放总量控制要求所带来的烟气脱硝设施的不断上马，以及电除尘器、布袋除尘器等高效除尘装置的普及，均使我国燃煤电厂大气汞污染协同控制已经初见成效，这可能是2005年以后我国燃煤大气汞排放趋于稳定的主要原因。但是工业部门燃煤大气汞排放量依然保持增长趋势，值得进一步关注。

Streets等人估算了中国总汞释放量，在不考虑自然汞释放源和沉降汞再释放的情况下，中国总汞释放量为536t±236t，其中，约45%来源于有色金属冶炼，38%来源于煤炭燃烧。在所释放的汞中，Hg^0（汞单质）占56%，Hg^{2+}（氧化态汞）占32%，Hg^P（颗粒态汞）占12%。人为汞释放源主要分布在经济、工业中心以及贵州、河南、山西等地。贵州等地较大的汞释放量，主要是由于煤中汞含量高，且大量家庭和小企业煤炭的直接燃烧缺乏污染物控制装置造成的。

2012年，Wang等人估算了2008年中国燃煤电厂汞释放量为96.5t，并建立了各省的燃煤汞排放清单，预计在现有的能源消费结构和污染物控制政策下，到2020年，燃煤电厂汞释放总量将达196t。

二、Pb

近年来，我国工业和交通业迅猛发展，铅污染日趋严重，已成为影响人们健康的一大公害。造成慢性铅中毒的主要原因是环境污染，据测定，当人体内血铅浓度超过30μg/100mL时，就会出现头晕、肌肉关节痛、失眠、贫血、腹痛、月经不调等症状。

据权威调查报告透露，现代人体内的平均含铅量已大大超过1000年前古人的500倍，

而人类却缺乏主动、有效的防护措施。据调查，现在很多儿童体内平均含铅量普遍高于成年人。

铅进入人体后，除部分通过粪便、汗液排泄外，其余在数小时后溶入血液中，阻碍血液的合成，导致人体贫血，出现头痛、眩晕、乏力、困倦、便秘和肢体酸痛等；有的口中有金属味，动脉硬化、消化道溃疡和眼底出血等症状也与铅污染有关。儿童铅中毒则出现发育迟缓、食欲不振、行走不便和便秘、失眠；若是小学生，还伴有多动、听觉障碍、注意力不集中、智力低下等现象。这是因为铅进入人体后通过血液侵入大脑神经组织，使营养物质和氧气供应不足，造成脑组织损伤所致，严重者可能导致终身残疾。

铅是一种严重的环境毒物和神经毒物，主要影响儿童的智力发育，损伤认知功能、神经行为和学习记忆等脑功能。国内外的大量研究表明，婴幼儿和儿童的血铅水平与 IQ 值显著相关。汽油需求量的迅速膨胀和煤炭燃烧过程中释放的铅量是造成严重铅污染的主要因素。同时，铅能影响神经系统，严重的可导致脑病；铅也抑制血红蛋白的合成代谢，导致贫血和贫血引起的疾病；铅可使肾脏功能衰退和肾脏病变；铅还能引起血管痉挛，血压升高和增加脑溢血的发病；铅还对生殖系统有毒害作用。

大气铅的污染源，主要是汽车废气。煤燃烧产生的工业废气也是大气铅污染的一个重要来源。煤燃烧产生大量的粉煤灰进入大气，粉煤灰是铅的良好载体。煤炭燃烧后约有 1/3 的灰分排入大气中形成飘尘，这些飘尘的铅含量约在 1×10^{-4} 体积浓度，随可吸入颗粒物进入人体肺部。沉淀于肺泡中。铅随可吸入颗粒物进入人体肺部，在肺部湿润、弱酸性的环境中，可吸入颗粒物吸附的铅溶解进入人体肺泡中，进而溶入血液中。人吸入的可吸入颗粒物 90%随呼吸呼出，只有少部分沉积于肺泡中。而铅则不同，人体呼吸系统成为一个复杂的过滤系统，在呼出可吸入颗粒物的同时，将铅滤下残留于肺中。这样在低浓度的环境中长期作用会造成大量铅中毒事件。

裴冰等选取 30 台燃煤电厂锅炉开展燃料铅含量及烟尘铅排放浓度的系列外场测试。结果表明，燃煤电厂燃料铅含量均值为 8.50mg/kg，烟尘铅平均排放浓度为 0.0081mg/m^3，排放因子为 0.0643g/t。不同机组容量及有无选择性催化还原（SCR）装置状况下烟尘铅排放因子无显著性差异，不同除尘设施类型下烟尘铅排放因子有显著性差异，布袋除尘（Fiber Filter，FF）电厂烟尘铅排放因子低于静电除尘（Electro Static Precipitator，ESP）电厂。国外对燃煤电厂铅排放因子的研究结果以美国 EPA 的 AP42 为主（USEPA，1998），其中，固定源燃煤 Pb 排放因子为 0.21g/t，摘录其中燃煤电厂数据，均值为 0.0439g/t，本研究中 Pb 排放因子低于国内估算值，与 AP42 燃煤电厂铅排放因子处于同一水平。基于本研究排放因子计算的全国 2011 年燃煤电厂烟尘铅排放量为 126.76t。按照本研究所得排放因子，结合全国电煤消费量，计算出全国燃煤电厂铅年排放量变化趋势如图 1-2 所示。由于电煤用量的增加，1990～2011 年全国燃煤电厂铅排放量呈增加趋势，2011 年全国燃煤电厂烟尘铅排放量为 126.67t。需要说明的是，该排放因子是在较低燃煤铅含量水平高效除尘（四电场电除尘

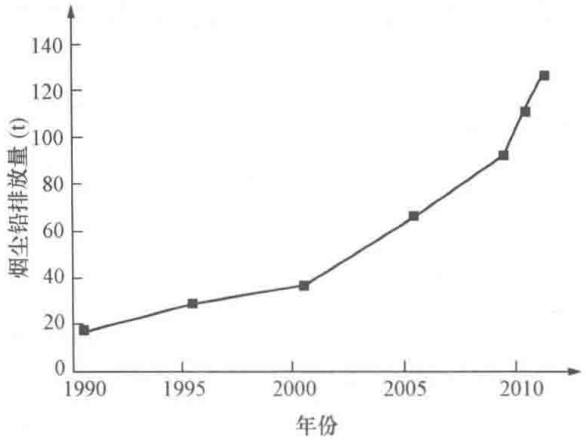


图 1-2　1990～2011 年全国燃煤电厂烟尘铅排放量

器及布袋除尘器）及湿法脱硫的条件下得出，由于全国燃煤电厂燃料铅含量水平不一，且较早年份时多数电厂无湿法脱硫装置，故实际排放量可能高于计算值。

由于近几年我国工业部门发展迅速，耗煤量增长较快，燃煤锅炉现有除尘、脱硫工艺相对落后，而大气铅污染物主要是富集在细颗粒上或形成重金属细颗粒，不易被普通除尘器捕获，因此导致烟气中铅的释放率较高，如不加以控制，势必会对大气环境和人体健康产生不利影响。

三、As

科学界公认，砷是当前环境中使人致癌的最普遍、危害性最大的物质之一。砷的毒性是阻碍与巯基有关的酶的作用。三价砷可与机体内酶蛋白的巯基反应，形成稳定的螯合物，使酶失去活性。砷中毒还可使细胞正常代谢发生障碍，导致细胞死亡。慢性砷中毒还伴随着砷的致癌、致畸、致突变作用。砷中毒的主要表现为神经损伤，产生末梢神经炎症；四肢疼痛，运动功能失调，甚至行动困难；肌肉萎缩；头发变脆易脱落；皮肤色素高度沉着；消化不良，腹痛，呕吐等。

世界卫生组织规定饮用水中砷最高允许含量为 50ng/g；美国规定饮用水中砷最高允许含量为 50ng/g，并建议达到 10ng/g；在欧洲，规定饮用水中砷最高允许含量为 200ng/g；苏联规定为 50ng/g。中国居民区，要求大气中砷含量不大于 0.003mg/m^3，饮用水中不大于 0.05mg/L，酿造工业用煤中砷不能高于 8μg/g。一般饮用水中砷浓度达到 0.10～0.15mg/L 以上会出现砷中毒，但在饮用水中浓度在 0.05～0.15mg/L 之间的人群中，各种癌症、心血管疾病、周围循环系统疾病的风险度大大提高。人终生饮用砷浓度为 50ng/g 的水，皮肤癌的风险度为 5%，大大超过可接受的风险度，如降低到安全范围，则砷应为 2ng/g。

煤燃烧、垃圾焚烧和金属冶炼等都会产生含砷废气污染环境。其中燃煤是大气中砷的主要来源。据估计从 1900～1971 年间世界消耗煤量大约为 117×10^9t，排入大气中的砷总量高达 27 万 t。我国每年燃煤 5.45 亿 t，砷的排放量在 5000t 以上。高炜等调查了 1980～2007 我国燃煤大气砷排放趋势，1980～2007 年我国燃煤大气砷排放量总体也呈增加趋势，年均增长 4.1%，其中 2005～2007 年增长较快，年均增长达 10.2%，这主要与我国工业部门和燃煤电厂耗煤量的快速增长有关。砷作为一种具有中等挥发性的类金属污染物，在锅炉高温燃烧环境中蒸发率较低，主要以飞灰形式存在，可被除尘装置捕集。目前工业部门是我国耗煤量最大的经济部门，大部分燃煤锅炉都安装了除尘装置，但相当一部分还是采用湿式除尘器和机械式除尘器，这两类除尘器对烟气中砷的去除效率较低，所以工业部门燃煤大气砷排放量始终最高。

燃煤砷中毒和对人体造成明显危害在世界许多用煤国家都有发生。前捷克斯洛伐克燃煤电厂排放的 Pb、As 已造成附近儿童骨骼生长延缓。伦敦上空的烟雾，其大气中砷含量为 0.04～0.14μg/m^3，布拉格上空大气中砷含量为 0.56μg/m^3。印度某燃煤电厂附近大气中砷浓度高达 20μg/m^3。天津电厂周围顺风向 30m 处大气飘尘中砷浓度为 0.062μg/m^3。我国抚顺、沈阳、兰州、贵阳、成都、重庆等大城市上空，大气中砷污染也是比较严重的。中国西南地区由于高砷煤的使用，已造成 3000 多例砷中毒事件，影响人口达 10000 人以上。当地居民用高砷煤烘干的辣椒中含砷竟高达 500μg/g。

四、Cd

镉是危害植物生长的有毒重金属元素，土壤中过量的镉不仅在植物体内残留，而且也

会对植物的生长发育产生明显的危害，使植物叶片受到严重伤害，生长缓慢，根系受到抑制，甚至死亡。镉对人体也可产生毒性效应，镉中毒可引起肾功能障碍。此外，长期摄入微量镉，通过器官组织中的积蓄还可引起骨痛病。据估计，美国在1970年燃烧烟煤454Mt，煤中镉平均含量为0.5μg/g，以50%释放到大气中计算将是120t。

五、Cr

铬是致癌元素，同时也有致畸与致突变作用。目前世界上公认某些铬化合物可致肺癌，称为铬癌。植物体内累计铬过量也会引起很大的害处。人体血液中铬含量超过0.02mg/L，可致严重疾病。世界各国的环境标准对铬都做了限制。我国生活饮用水卫生标准中规定Cr^{6+}的含量小于0.05g/L，地面水有害物质最高允许浓度中限制Cr^{6+}的含量为0.05g/L、Cr^{3+}的含量为0.5g/L。东北北票煤中铬含量相对较高，造成该地区患肺病矿工数量多，分析发现病人肺切片中铬含量是正常值的10倍。

六、Zn

过量的锌对人体有致癌等毒害作用。锌对许多鱼类有剧毒，其致死浓度很低。锌对微生物有毒性。美国在1968年排放到大气中的锌为159922t，其中18%来自燃料的燃烧。一般来说，城市地区大气飘尘中的锌含量高于其他重金属元素含量。

第三节　燃煤电厂重金属的排放标准及发展

排入大气的重金属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，所以大气中重金属元素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和国家法规限制重金属元素的排放。

联合国欧洲经济委员会对于大气中重金属元素污染已达成了协议并于1998年颁布了草案，美国也签署了这个草案，其他加入国有加拿大、欧洲各国。草案要求成员国减少固定源中汞、镉和铅的排放。草案认为重金属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重金属元素的排放。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50mg/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10mg/m^{3}和25mg/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0.05mg/m^{3}和0.08mg/m^3。目前这些标准限值均已大幅降低。

致力于减少汞等重金属元素的排放，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3个其他的协议。它们分别是：

（1）SPAR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重金属元素的排放标准。1989年欧共体制定的大于3t/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0.05mg/m^3，镉和铊为0.5mg/m^3，其他锑、砷、铬、铅、钴、铜、锰、镍和钒为0.5mg/m^3，它们也适用于废物与其他燃料混合燃烧。

北欧计划包括丹麦、芬兰、挪威和瑞典，希望在不改变能源结构的情况下到2010年减少汞等污染物的排放。通过以下技术和政策来实现，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，调整运输结构以及完善北欧能源管理系统。北极委员会已经建立了一个北极环境保护战略，认为汞是北极海洋环境保护、北极检测和评价的主要污染物。加拿大、墨西哥和美国已达成共识，制定了北美行动计划。其中关于减少汞排放的目标和最终期限已于1999年6月通过。

现在许多国家都制定了减少重金属元素排放的法规和计划，以求与国际协议相一致。美国EPA目前已经规定：要尽量利用各种先进的技术控制燃烧过程中重金属元素的排放，特别是清洁空气法（CAA）和资源保护与回收法（RCRA）中已确定了14种限制排放的重金属元素，见表1-2。对于煤燃烧过程中有毒重金属元素排放也已经制定了部分元素的排放标准或指导值（如澳大利亚，见表1-3）。

表1-2　　RCRA和CAA限制排放的重金属元素

金属	元素符号	CAA	RCRA
		是否限排	是否限排
锑	Sb	是	是
砷	As	是	是
钡	Ba	是	否
铍	Be	是	是
铬	Cr	是	是
镉	Cd	是	是
钴	Co	否	是
铅	Pb	是	是
锰	Mn	否	是
汞	Hg	是	是
镍	Ni	是	是
硒	Se	是	是
银	Ag	是	否
铊	Tl	是	否

表1-3　　贸易、工业生产、工业过程重金属元素排放的指导值和标准

国家或地区		类型	限排组分	限制值（mg/m^3）	适用范围
澳大利亚	全国	指导值	Hg及其化合物	3	贸易、工业及生产过程
	全国	指导值	Cd及其化合物	3	贸易、工业及生产过程
	全国	指导值	Ni及其化合物	20	发电厂
	全国	指导值	Sb、As、Cd、Hg、Pb、Se及其化合物	10	贸易、工业及生产过程

续表

国家或地区		类型	限排组分	限制值（mg/m^3）	适用范围
澳大利亚	首都地区	标准	Hg 及其化合物	3	任何生产过程
	首都地区	标准	总的 Hg、As、Cd、Pb、Se 及其化合物	10	任何生产过程
	新南威尔士州	标准	Hg 及其化合物	1	任何工业或生产过程（新建电厂）
		标准	Cd 及其化合物	1	任何工业或生产过程（新建电厂）
		标准	总的 Sb、As、Cd、Pb、Hg 及其化合物	20	1986 年前已建电厂
		标准	总的 Sb、As、Cd、Pb、Hg 及其化合物	10	1986 年后已建电厂
		标准	总的 Sb、As、Be、Cd、Co、Pb、Mn、Hg、Ni、Se、V 及其化合物	5	贸易、工业及生产过程
		标准	总的 Hg、As、Cd、Pb、Se、V 及其化合物	10	任何生产过程
	昆士兰州	标准	总的 Hg、As、Cd、Pb 及其化合物	20	已建发电厂
		标准	总的 Sb、As、Cd、Hg、Pb 及其化合物	10	贸易、工业及生产过程（新建）
		标准	Cd 及其化合物	3	贸易、工业及生产过程（新建）
		标准	Hg 及其化合物	3	贸易、工业及生产过程
		标准	Ni 及其化合物（除羰络基镍外）	20	贸易、工业及生产过程（新建）
		标准	羰络基镍	0.5	贸易、工业及生产过程（新建）
	南澳大利亚州	标准	Sb 及其化合物	10	贸易、工业及生产过程
		标准	As 及其化合物	10	贸易、工业及生产过程
		标准	Pb 及其化合物	10	燃烧设备
		标准	Cd 及其化合物	3	贸易、工业及生产过程
		标准	Hg 及其化合物	3	燃烧设备
		标准	总的 Hg、As、Cd、Pb、Se 及其化合物	10	燃烧设备
	Tasmania 州	标准	总的 Hg、As、Cd、Pb、Se 及其化合物	10	1975 年以后设备
	Victoria 州	标准	总的 Hg、As、Cd、Pb、Se 及其化合物	10	发电厂