

中国燃煤电厂汞的物质流向与汞排放研究

惠霖霖^{1,2}, 张磊^{1,2}, 王祖光³, 王书肖^{1,2*} (1.清华大学环境学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084; 2.国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室,北京 100084; 3.环境保护部环境保护对外合作中心,北京 100035)

摘要: 为研究中国燃煤电厂中汞的去向,基于 2010 年中国各省份燃煤中的汞含量、燃煤消耗量、燃煤电厂大气污染控制设备的安装比例以及粉煤灰、脱硫石膏的二次利用方式,计算了我国燃煤电厂 2010 年向大气、水体、土壤中排放汞的量。2010 年我国电厂燃煤共输入汞 271.7t (147.1~403.6t)。煤炭在电厂燃烧一次排放到大气中的汞为 101.3t (44.0~167.1t),进入燃煤副产物、水体的汞分别为 167.4t (84.3~266.3t),3.0t (1.2~5.0t)。燃煤副产物二次利用过程向大气排放的汞为 32.7t (12.5~56.1t),进入土壤中的汞为 58.6t (33.6~103.9t),还有 76.1t (30.3~108.6t)汞留在了产品中。结果表明,粉煤灰用于水泥生产和粉煤灰制砖是副产物向大气中二次排放的重要源,分别占总二次排放量的 81.7%和 15.3%。

关键词: 燃煤电厂; 汞; 副产物; 排放; 物质流向

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)08-2241-10

The mercury mass flow and emissions of coal-fired power plants in China. HUI Mu-lin^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, WANG Zu-guang³, WANG Shu-xiao^{1,2*} (1.State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, Beijing 100084, China; 3.Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100035, China). *China Environmental Science*, 2015,35(8): 2241~2250

Abstract: To investigate the fate of mercury (Hg) in coal burned at power plants in China, the amount of mercury released to the air, water and solid waste in 2010 were calculated based on the Hg content of coal, coal consumption, application rate of air pollution control devices, and the re-utilization of coal combustion by-products. All the Hg input of power plants came from coal, totally 271.7t (147.1~403.6t) in 2010. In coal-fired power plant, the mercury emitted to air, to byproducts, and to water were 101.3t (44.0~167.1t), 167.4t (84.3~266.3t) and 3.0t (1.2~5.0t), respectively. During the re-utilization of byproducts, the mercury emitted to air, released to soil and stored in products including cement, gypsum wallboard, and fly ash brick were 32.7t (12.5~56.1t), 58.6t (33.6~103.9t), and 76.1t (30.3~108.6t), respectively. The results indicated that cement production and fly ash brick production were two important processes with atmospheric Hg re-emissions, accounting for 81.7% and 15.3% of the total Hg re-emissions.

Key words: coal-fired power plants; mercury; byproduct; emission; material flow

2010 年全国电力用煤占全国煤炭产量(35.1 亿 t)的 45.3%,是煤炭消耗量最大的部门。燃煤电厂是我国重要的人为汞排放源。已有的研究关注的是燃煤过程的大气汞排放量^[1-2],然而,进入大气中的汞只占燃煤电厂汞输入量的 1/3 左右,更多的汞进入了燃煤固体副产物中^[3],少部分汞进入了水体中。如果副产物在进一步利用过程中经历高温,汞会再次排放到大气中^[4-5]。以往的汞排放清单研究忽视了副产物中汞的再次释放问题,

导致对电力燃煤行业的大气汞排放量有所低估。使用物质流向的研究方法不仅可以得到副产物中的汞二次排放进入大气的量,而且可以定量估算出煤中汞通过不同途径最终进入环境介质的量。关于汞的物质流向研究国外已有文献报道,例如,Jasinski 等^[6]研究了 1989~1990 年间美国主要

收稿日期: 2014-11-25

基金项目: 国家“973”项目(2013CB430001)

* 责任作者, 教授, shxwang@tsinghua.edu.cn

无意用汞行业汞的物质流向; Mukherjee 等^[7]初步构建了世界 1990~1996 年间包括汞在各个地区的进出口流动情况的物质流向; Sundseth 等^[8]进一步定量研究了 2005 年欧盟无意用汞行业和有意用汞行业中汞的物质流向; Chakraborty 等^[9]研究了 2010 年印度无意用汞行业和有意用汞行业中汞的物质流向. 但目前我国尚无这方面的研究.

本研究基于中国各省份电力燃煤的汞含量, 煤炭消耗量, 各省份污染控制设备的安装比例及其脱汞效率等信息, 研究了我国燃煤电厂汞的物质流向. 以期更准确地计算中国燃煤电厂的大气汞排放量, 并为其他行业汞的物质流向研究提供了方法借鉴.

1 研究方法

1.1 计算方法

电力燃煤中的汞向环境的排放分为一次排放和二次排放两部分, 一次排放是指煤炭中的汞在燃烧发电过程中向大气, 水体, 固体副产物(粉煤灰和脱硫石膏)的排放. 二次排放是指粉煤灰和脱硫石膏的再利用或处置过程向环境排放的汞, 例如利用脱硫石膏制造建筑材料, 粉煤灰用作水泥原料以及制造粉煤灰砖的过程等.

燃煤电厂一次汞排放的计算方法如式(1)~式(3)所示.

$$E^1_{air,i} = \sum_j \sum_k [A_i \cdot M_i \cdot R_j \cdot (1 - P_k \cdot \eta_k)] \quad (1)$$

$$E^1_{n,i} = \sum_j \sum_k (A_i \cdot M_i \cdot R_j \cdot P_k \cdot \eta_k \cdot \alpha_{k,n}) \quad (2)$$

$$E^1_{water,i} = A_i \cdot (M'_i - M_i) + E^1_{liquid,i} \quad (3)$$

式中: E 表示汞排放量; 上标 1 表示的是一次排放; 下标 air, water 分别指的是向大气, 水体介质排放汞, n 表示的是 liquid(污染控制设备产生的废水), gypsum(湿法脱硫设备产生的脱硫石膏), fly ash(除尘设备产生的灰尘以及锅炉炉灰)副产物; 下标 i, j, k 分别表示省份, 锅炉类型以及污染设施组合类型; A 表示煤炭消耗量; M 表示洗煤后煤中汞含量, M' 表示洗煤前煤中的汞含量; R 表示锅炉的汞释放率; P 表示污染控制设施组合的安装比例; η 表示污染控制设施组合的脱汞效率; α 表示副产物中汞的分配系数.

根据燃煤的消耗量和洗煤后燃煤中汞含量数据可以得到电力燃煤行业汞的输入量, 结合锅炉的汞释放效率和污染控制设备的脱汞效率, 安装比例以及不同污染控制设备组合下副产物中汞的分配系数可以计算出排放到大气及副产物中的汞; 进入水体的汞包括进入洗煤工艺废水和湿法脱硫工艺废水中的汞.

式(4)~式(7)给出了燃煤副产物二次利用过程向环境中释放汞的计算方法.

$$E_{gypsum,m} = \sum_i E^1_{gypsum,i} \cdot N_{gypsum,m} \quad (4)$$

$$E_{fly\ ash,m} = \sum_i E^1_{fly\ ash,i} \cdot N_{fly\ ash,m} \quad (5)$$

$$E^2_{air} = \sum_m E_{gypsum,m} \cdot R_{gypsum,m} + \sum_m E_{fly\ ash,m} \cdot R_{fly\ ash,m} \quad (6)$$

$$E^2_{solid} = \sum_m E_{gypsum,m} \cdot (1 - R_{gypsum,m}) + \sum_m E_{fly\ ash,m} \cdot (1 - R_{fly\ ash,m}) \quad (7)$$

式中: E^1_{gypsum} 是指一次排放到脱硫石膏中的汞; N 表示的是不同利用途径所占的比例; 下标 m 表示的是副产物 gypsum, fly ash 的不同处理方式, 包括用于筑路填充材料, 用于农业, 制造粉煤灰砖, 提取矿物质等; $N_{gypsum,m}$ 是指脱硫石膏的某种利用途径所占的比例; $E^1_{gypsum} \cdot N_{gypsum,m}$ 表示的是流向某种途径的汞的量; 根据这种利用途径下汞向大气的释放率 R , 可以得到该利用途径下汞二次排放到大气及固体的量; 上标 2 表示是二次排放.

1.2 一次排放过程关键参数的确定

1.2.1 2010 年中国电力煤炭消耗量 2010 年全国电力用煤 15.9 亿 t, 各省(区, 市)发电消耗原煤量情况如图 1 所示. 内蒙古, 山东和江苏为电力煤炭消耗最大的三个省份, 其 2010 年燃煤消耗均超过 1.2 亿 t, 广东, 河南, 河北, 山西的消耗量也在 1.0 亿 t 左右^[10].

1.2.2 煤炭汞含量 本研究中原煤汞含量来自于 Zhang 等^[11]. 煤炭消费过程中存在着广泛的跨地区运输现象, 因此电厂燃煤与本地开采原煤中汞的含量不同. 如图 2 所示, 北京原煤中的汞浓度高达 0.55 g/t, 燃煤中的汞浓度只有 0.15 g/t. 本研究基于煤炭的传输矩阵确定各省电力燃煤中的汞含量^[12], 以降低由于煤炭的跨地区运输而带来的汞输入的不确定性.

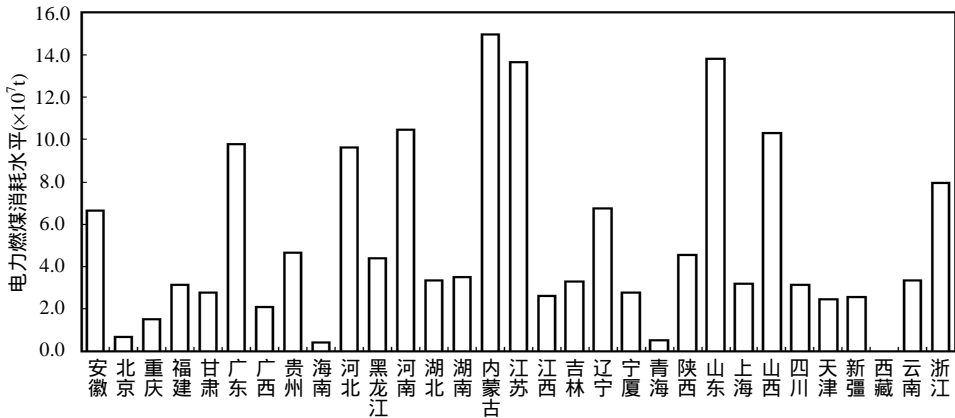


图 1 2010 年中国分省电力煤炭消耗量

Fig.1 Coal consumption of power plants by province, 2010

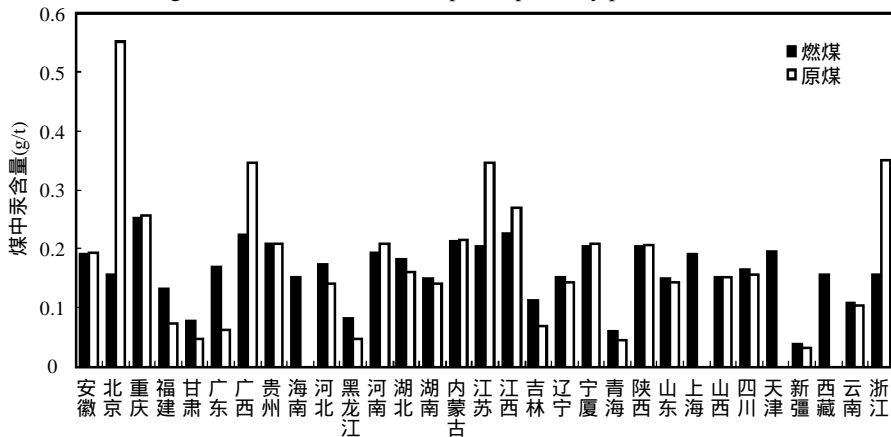


图 2 各省份原煤和燃煤中的汞含量

Fig.2 Mercury concentrations in raw coal and burned coal by province

1.2.3 大气污染控制设备工艺组合及其脱汞效率 2010 年我国仅有 2.1%的燃煤电厂使用洗煤^[13].经过洗煤后,30%的汞进入了洗煤废水中,70%的汞留在煤中^[14].

燃煤电厂使用的锅炉有煤粉炉(PC)和循环流化床锅炉(CFB)两类.2010 年我国电力燃煤行业 PC 锅炉的使用比例为 88.0%, CFB 锅炉的使用比例为 12.0%^[15].经过炉内的燃烧过程,煤炭中约 99%的汞会释放到烟气中,1%的汞留在锅炉底灰中^[1].

使用煤粉炉的机组中,有 93.0%安装静电除尘器,7.0%的安装高效布袋除尘器^[12].使用循环流化床锅炉的机组均使用静电除尘器. 2010 年,全国燃煤电厂脱硫设备的平均安装比例为 86.0%,其中石灰石-石膏湿法脱硫(WFGD)是最

主要的脱硫方法,循环流化床烟气脱硫(CFB-FGD)的应用比例不到 2.0%;脱硝设备的安装比例为 14.0%左右,其中 95.0%采用选择性催化还原法(SCR),仅 5.0%采用选择性非催化还原法(SNCR)^[16].根据美国的测试结果,SNCR 对烟气中汞的形态分布影响尚不明确^[17],因此本研究不考虑 SNCR 的影响.分省脱硫和脱硝污染控制设备的安装比例分别如图 3 和图 4 所示.

不同类型污染控制设施工艺组合的脱汞效率如表 1 所示.燃煤电厂的除尘设备以高效布袋除尘器(FF)或静电除尘器(ESP)为主,但在使用循环流化床法脱硫时,会同时安装这两种除尘设备.ESP 的去除效率很大程度上受到锅炉类型的影响,使用煤粉炉时,ESP 的平均脱汞效率为 29%;使用流化床锅炉时,ESP 的平均脱汞效率可达

74%.脱硫设备的脱汞效率受 SCR 的安装与否影响较大,SCR 的安装可以使WFGD 平均脱汞效率从 58% 提高到 79%.这是因为 SCR 有利于零价汞

向二价汞的转化,二价汞易溶于水,湿法脱硫主要去除的是二价汞,燃煤电厂脱硫烟囱排放的汞以零价汞为主^[18-19].

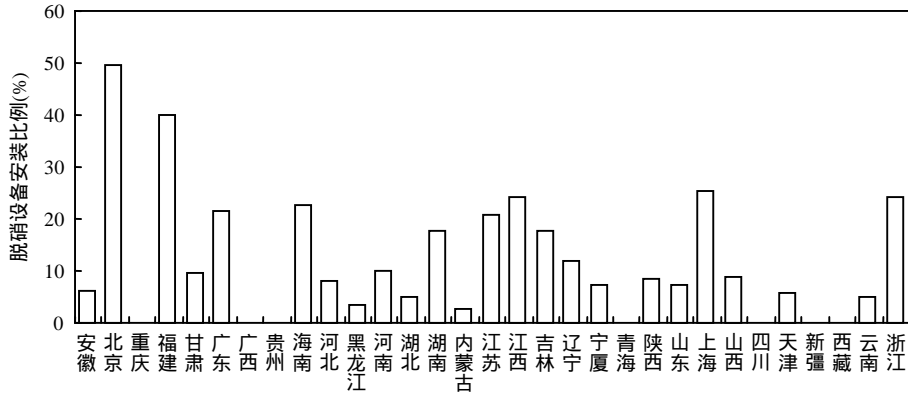


图 3 2010 年不同省份 SCR 脱硝设备安装比例^[16]

Fig.3 Application rate of SCR by province in 2010

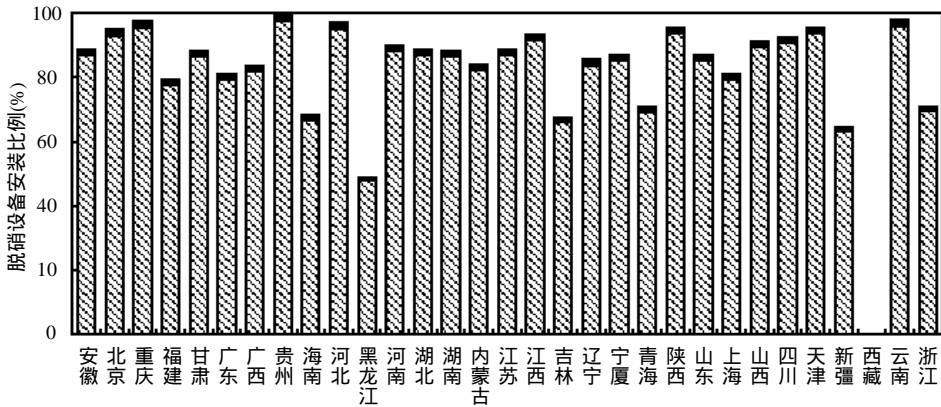


图 4 2010 年不同省份脱硫设备安装比例^[16]

Fig.4 Application rate of desulfurization devices by province in 2010

■ 循环流化床脱硫 ■ 石灰石湿法脱硫

表 1 不同锅炉和污染控制设施的组合及其脱汞效率

Table 1 Mercury removal efficiency of different types of boils and APCD configurations

锅炉类型	污控设备组合	平均去除效率 (%)	去除效率范围 (%)	测试数目	参考文献
PC	ESP	29	1~83	63	[17-18,21-29,31-34]
PC	FF	67	9~92	10	[20,27,30,32]
PC	ESP+WFGD	62	13~88	19	[17,21,27,28]
PC	FF+WFGD	86	79~97	3	[17]
PC	SCR+ESP+WFGD	69	36~95	3	[19, 22]
PC	SCR+FF+WFGD	93		1	[12]
PC	ESP+CFB-FGD+FF	68		1	[19]
CFB	ESP	74	56~99	3	[17,20]

注:APCD(Air pollution control device)空气污染控制设备,SCR(Selective catalytic reduction)选择性催化还原脱硝,ESP(Electrostatic precipitator)

静电除尘器,FF(Fabric filter)布袋除尘器,WFGD(Wet-flue gas desulfurization)湿法烟气脱硫,CFB-FGD循环流化床烟气脱硫

1.3 二次排放过程关键参数的确定

1.3.1 副产物的综合利用率 我国燃煤电厂产生的粉煤灰从 2001 年的 1.6 亿 t 上升到 2010 年的 4.8 亿 t, 脱硫石膏从 2001 年的 500 万 t 增长至 2010 年的 5230 万 t. 2010 年粉煤灰和脱硫石膏的综合利用率分别为 68.0% 和 69.0%^[35]. 中国资源综合利用年度报告给出了 2011 年我国脱硫石膏以及粉煤灰的利用途径及其比例^[35]. 由于无法获得 2010 年的各种利用途径分配比例, 本研究中使用 2011 年的该部分数据替代, 如表 2 所示. 由表 2 可见, 粉煤灰的主要利用方式为生产水泥和制造粉煤灰砖, 脱硫石膏的主要用途是制备水泥缓凝剂以及墙体材料.

表 2 电力燃煤行业副产物的利用途径及比例(%)

Table 2 Utilization and rate of byproducts from coal-fired power plants (%)

应用方式	粉煤灰	脱硫石膏
水泥生产	41.0	77.0
商品混凝土	19.0	-
墙体材料	-	7.1
粉煤灰砖	26.0	-
筑路	5.0	10.9
农业	5.0	
提取矿物	4.0	5.0

1.3.2 二次利用过程汞的释放率 在水泥行业中, 粉煤灰作为原料用于制造水泥熟料. 这个过程中粉煤灰会经历 1000 以上的高温煅烧过程^[36], 原料中的汞会挥发到烟气中. 尽管经过后续的除尘设备, 烟气中的部分汞被捕集到收集尘中, 但由于水泥厂中广泛存在着返尘工艺, 使得粉煤灰向大气中的表观释放率高达 95%^[37]. 最终粉煤灰中仅有 5% 的汞进入了水泥熟料中, 而这部分的汞将以硅酸盐的形式稳定存在. 在粉煤灰制砖过程中, 粉煤灰需要经过升温—恒温—降温过程, 恒温时温度在 184 以上维持 5~8h^[38]. 孟阳等^[39]使用程序升温模拟了这一过程, 检测出汞的平均释放率为 28%. 而粉煤灰用在农业上主要用于改善土质, 并不经过高温过程, 因此没有汞的再释放, 粉煤灰中的汞全部进入土壤中; 在用于生产商品混凝土, 做路基回填材料, 提取矿物质的过程中, 也没有经

过高温过程, 粉煤灰中的汞全部进入产品中.

脱硫石膏在制造水泥缓凝剂的过程中并不经过高温, 脱硫石膏中的汞会全部进入水泥产品中. 脱硫石膏在制作石膏砌块, 石膏面板等墙体材料的过程中, 需要经历高温, 会向大气中释放汞. Liu 等^[5]利用程序升温的方法模拟了脱硫石膏生产石膏墙板的过程, 发现汞的平均释放率为 31%. 利用脱硫石膏生产石膏板与建筑石膏砌块的工艺相仿, 只是配料比以及干燥曲线不同^[40]. 制作建筑石膏砌块的煅烧温度为 180~200 , 持续时间 2h; 制造石膏板过程中, 煅烧是在 128~163 下持续 1~2h^[41]. 可近似认为生产石膏砌块过程汞的释放率也是 31%. 脱硫石膏的其他应用与粉煤灰类似, 包括用做路基的回填材料, 提取矿物以及农业的土壤改良剂.

未综合利用的粉煤灰和脱硫石膏一般是填埋或者是堆放. 殷立宝等^[42]在 100 以下时, 没有检测到脱硫石膏有汞的释放. 王书肖等^[43]的研究结果也表明, 飞灰中的汞在渗滤过程中释放率均小于 0.2%, 一般不会对周围环境产生汞污染. 因此, 本研究视堆放或者填埋的副产物中的汞也进入土壤中, 不向其他介质转移.

1.4 不确定性分析

本研究使用 Crystal ball 软件进行了不确定性计算. 本研究的不确定性有两个来源, 一个是测试数据带来的不确定度, 包括原煤中汞含量的不确定度以及污染控制设备去除效率的不确定度, 该部分的不确定使用 Crystal ball 中的 Batch Fit 对原始的测试数据进行概率分布模拟得到; 另一来源是统计数据的不确定度, 如各省份的电力燃煤消耗量以及污染控制设备的安装比例, 粉煤灰和脱硫石膏的综合利用率等, 这部分的不确定度难以确切评估, 本研究中取 Crystall ball 的系统默认值 10%.

2 结果与讨论

2.1 电力燃煤行业汞的一次排放

2010 年, 我国燃煤电厂汞的总输入为 271.7t. 从一次汞排放来看, 进入大气中的汞为 101.3t, 占总汞输入的 37.3%, 进入固体中的汞 167.4t, 占总汞输入

的 61.6%。进入固体中的汞,有 66.6t 进入了脱硫石膏中,有 2.7t 进入了锅炉底灰中,有 98.1t 进入到了除尘器捕集到的飞灰中。进入废水中的汞为 3.0t。

图 5 给出了 2010 年中国分省燃煤电厂向大气、固体、水体中排放汞的量。内蒙古、江苏、山东、河南、河北、广东、安徽、山西、浙江、贵州向环境中排放的汞量最大,均超过了 10.0t,其中内蒙古的排放量最大,超过了 30.0t。北京、重庆、甘肃、海南、黑龙江、青海、新疆的排放量均比较小,低于 5.0t。北京、海南、青海和新疆排入大气中的汞量均在 1t 以下。各省份向大气中排放汞的

量占总汞输出比例的范围为 33.1%~48.8%,这反映了各省份的污染控制设备对于汞的总去除效率在 51.2%~66.9%范围内。汞进入水体有两个排放节点,洗煤工艺和湿法脱硫工艺。目前我国电厂使用洗煤比例只有 2.1%,而湿法脱硫的应用比例虽然高达 80.0%,但 98.0%的汞会进入脱硫石膏中,只有 2.0%进入水体中,因此燃煤电厂向水体中排放的汞较少。同时现行的 GB 8978-1996《污水综合排放标准》^[50]规定了工业排放废水中汞含量的限值,因此进入水体中的汞浓度基本得到控制,对环境的潜在影响不大。

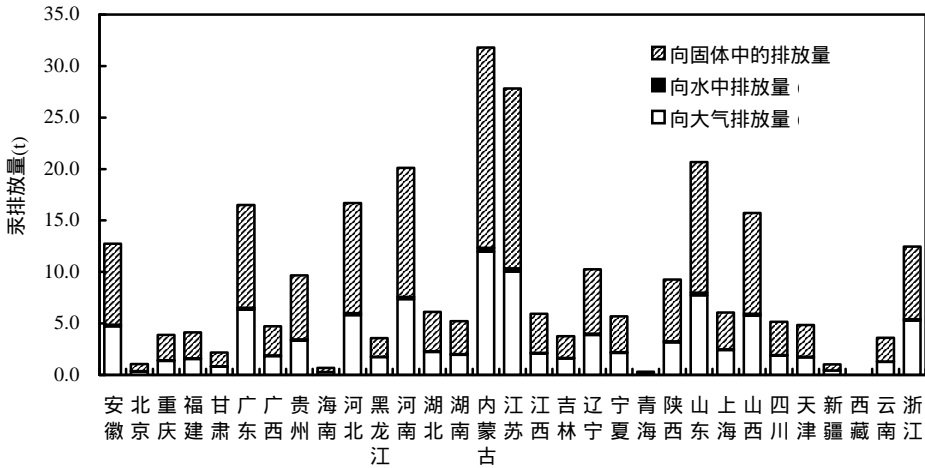


图 5 2010 年燃煤电厂向环境中排放的汞

Fig.5 The amount of mercury released to environment from coal-fired power plants in 2010

西藏的排放量为 0,是因为缺乏西藏的燃煤数据

2.2 电力燃煤行业汞的二次排放

表 3 脱硫石膏中汞的二次排放

Table 3 Re-emission of mercury in gypsum

应用方式	输入(t)	大气 (t)	产品(t)	土壤 (t)
水泥生产	35.4		35.4	
墙体材料	3.3	1.0	2.3	
筑路	2.7		2.7	
农业	2.3			2.3
提取矿物	2.3		2.3	
未综合利用量	20.6			20.6

如表 3 所示,进入脱硫石膏的 66.6t 汞,随着脱硫石膏的处置利用,有 35.4t 的汞随着作为缓凝剂的脱硫石膏进入了水泥产品中;有 3.3t 的汞进入

了墙体材料制造过程,进而有 1.0t 的汞再释放进入大气中,剩余的 2.3t 留在了墙体材料中;2.7t 通过筑路的方式进入产品中;2.3t 汞通过矿物提取的方式留在了产品中;有 2.3t 汞通过农业利用的方式进入了土壤中;还有 20.6t 的汞随着脱硫石膏的未综合利用也进入了土壤中。

如表 4 所示,粉煤灰中的汞共有 100.8t。粉煤灰可用于水泥生产,有 28.1t 汞随原料进入了水泥生产过程。在水泥生产过程中,有 26.7t 汞重新进入大气,剩余的 1.4t 留在了水泥产品中;粉煤灰中有 17.8t 汞进入了粉煤灰砖生产制造过程,在这个过程中,5.0t 的汞再次排入大气中,剩余 12.8t 汞进入粉煤灰砖中;通过制造商品混凝土,筑路,提取

矿物质过程,分别有 13.0t,3.4t,2.7t 的汞留在产品中;通过农业进入土壤的汞为 3.4t;由于粉煤灰的未综合利用进入土壤中的汞有 32.3t.

表 4 粉煤灰中汞的二次排放

Table 4 Re-emission of mercury in fly ash

应用方式	输入(t)	大气 (t)	产品(t)	土壤 (t)
水泥生产	28.1	26.7	1.4	
商品混凝土	13.0		13.0	
粉煤灰砖	17.8	5.0	12.8	
筑路	3.4		3.4	
农业	3.4			3.4
提取矿物	2.7		2.7	
未综合利用量	32.3			32.3

值得注意的是,通过缓凝剂脱硫石膏进入水泥行业的汞不向大气释放,而通过粉煤灰进入水泥行业中的汞向大气释放,这是因为缓凝剂是添加进水泥熟料中的,不经过高温过程,而粉煤灰是

作为原料用于生产的,要经过回转窑的高温加热过程.总体看来,二次排放到大气中的汞,有 15.3% 来自于粉煤灰造砖,81.7% 来自于粉煤灰制造水泥.因此,从减少大气汞排放的角度看,水泥行业应避免使用返尘方式处理含汞的捕集尘,改为采用安全填埋或脱汞后再返尘等其他方式处理;粉煤灰造砖过程也应避免高温煅烧过程,可采用加入复合激发剂的新工艺^[44-46].

2.3 电力燃煤行业汞的物质流向

综合考虑电力燃煤行业汞的一次和二次排放,图 6 给出了 2010 年全国范围内电力燃煤行业汞的物质流向.2010 年电力燃煤行业向大气排放了 134.0t 汞,其中 32.7t 来自二次排放,约占一次排放量的 32%.有 58.6t 的汞进入了土壤中,进入土壤的汞 90% 是由于由于粉煤灰和脱硫石膏的未综合利用.进入产品中的汞为 76.1t, 93.0% 集中在建材行业.还有 3.0t 的汞进入了水体中.

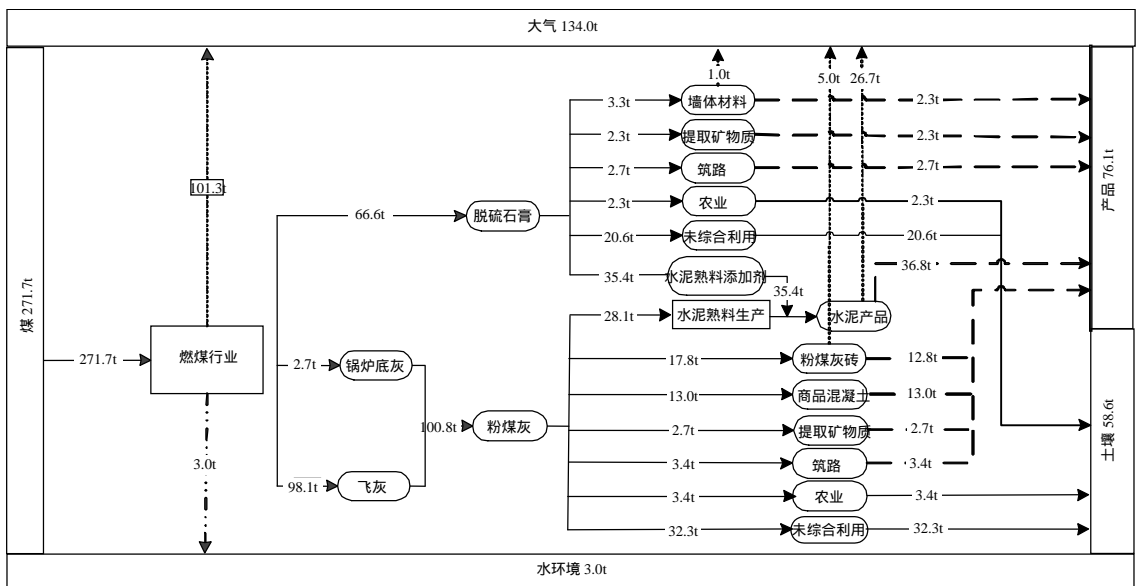


图 6 2010 年电力燃煤行业汞的物质流向

Fig.6 Mercury mass flow of coal-fired power plants in 2010

未综合利用的副产物以填埋或者堆放处理,由于难以获得堆放与填埋的比例,本研究中全部按照进入土壤来统计

进入大气中的汞的一部分会随着雨水的冲刷沉降到地面或者水体中,另一部分会随着气团进行远距离的输送,因此容易造成更大范围的汞污染.存在于产品和土壤中的汞,不容易向其他介

质中转移,能够比大气中的汞更稳定的存在.从减少汞对环境的影响的角度来看,更多的汞转移到产品和土壤中是有利的.燃煤电厂在进行汞污染控制时,不仅应该选用脱汞效率更高的污染控制

设备的组合,使更多的汞转移到副产物中,而且应该重视副产物在下游的综合利用,避免汞向大气中的二次排放。

表 5 将本文计算的燃煤电厂大气汞排放量与以往学者的研究结果进行了比较.可以看出,不同研究的燃煤电厂大气汞排放有较大差异,最低 63.4t,最高可达 219.5t.一方面是由于计算方法的不同,另一方面主要是由于年份不同因而煤炭消

耗量和污染控制设备的安装比例存在很大的差别.例如,张乐^[49]对 2010 年的预测结果与本研究向大气中一次排放的结果相差很大,是由于该研究对煤炭的消耗量预测高达 24.5~26.6 亿 t, 远高于 2010 年实际煤炭消耗量 15.9 亿 t;此外,该研究对脱硝和脱硫设备的安装比例预测过低,分别只有 5%和 50%,而脱硝和脱硫设备的实际安装比例分别为 14%和 86%.

表 5 与之前研究的比较
Table 5 Comparison with previous studies

年份	大气 (t)	水体 (t)	固体/产品 (t)	土壤 (t)	煤中汞含量 (g/t)	煤炭消耗量(亿 t)	污染控制设备的安装比例 (%)	污染控制设备的脱汞效率(%)	参考文献
1995	72.9	0	25.3		0.03~0.34	4.5	-	-	[3] ^a
1995	63.4	-	-		0.18	-	-	-	[48]
1999	68.1	-	-		0.02~0.52	4.9	ESP: 50	洗煤:30,湿式除尘器:6.5, ESP:30.6,机械除尘器:0.1	[47] ^b
2000	161.6	0.7	22.8		0.02~0.26	5.3	ESP: 86.3	洗煤:30,湿式除尘器:6.5, ESP:30.6,机械除尘器:0.1	[1] ^c
	219.5	1.0	30.7		0.03~0.52				
2003	100.1	-	42.0		0.186	9.6	ESP:95;FGD:2.5		[48]
2005	152.0	-	-		0.19	≈10.0	ESP+FGD:12;ESP:88	洗煤:30,湿式除尘器:6.5,ESP:12.5,FGD:9	[49] ^d
2010	144.9	-	-		0.19	24.5-26.6	ESP:100;SCR+ESP+FGD:5; ;ESP+FGD:50	7.5, SCR+ESP+FGD:94.3	[49] ^e
2010	101.3	3.0	167.4		0.04~0.25	15.9	ESP:100, SCR 和 FGD 的安	污控设备组合的脱汞效率见表 1	本研究 ^f
2010	134.0	3.0	76.1	58.6					

注:- 表示没有对应, a: 使用的是通过测试得到的分布因子: 排入大气和灰渣中的汞分别占总汞的74.3%和25.7%; b: 考虑了煤炭传输矩阵的, 本文列出的是分省燃煤中的汞含量; c: 使用两组考虑了煤炭传输矩阵的分省煤中汞含量数据, 本文列出的是燃煤中的汞含量; d: 煤炭消费数据由文中的图中得; e: 2010年数据为预测数据; f: 本研究一次排放的结果; g: 本研究一次排放和二次排放的综合结果

2.4 研究结果的不确定性分析

表 6 给出了本研究的不确定性分析结果, 在 80%的置信区间下, 各个结果的不确定性范围较大, 以汞的总输入量为例, 不确定性范围为 -46%~94%.图 7 对汞输入结果的敏感性分析表明, 输入结果的不确定性主要来自煤中的汞含量数据. 尽管本研究使用的煤中的汞含量数据来自我国目前样本数最多的数据库, 但同一地区的不同煤田、同一煤田的不同煤矿甚至同一煤矿的不同采样点, 煤中汞含量都可能存在较大差异, 由于采样样本数的限制, 这种不确定性是难以避免的. 同样, 对于输出结果进行敏感性分析发现, 除了煤中的汞含量外, 污染控制设备的脱汞效率是不确定度的另一主要来源. 这是

由于在使用不同污控设施组合的脱汞效率时, 部分污控设施组合(如 FF+WFGD、SCR+ESP+WFGD、SCR+FF+WFGD 等)的现场测试结果较少, 因此存在较大的不确定性而且污染控制设备的脱汞效率由于使用条件的不同也会在一定的范围内变化.

表 6 研究结果的不确定度分析
Table 6 The uncertainty analysis of the results

项目	总输入量(t)	土壤	产品	大气	水体
计算值	271.7	58.6	76.1	134.0	3.0
P10 值	147.1	33.6	30.3	62.1	1.2
P90 值	403.6	103.9	108.6	217.7	5.0

注:P10值和P90值, 分别表示拟合得到的概率分布曲线在累积概率达到10%和90%时对应的汞的量

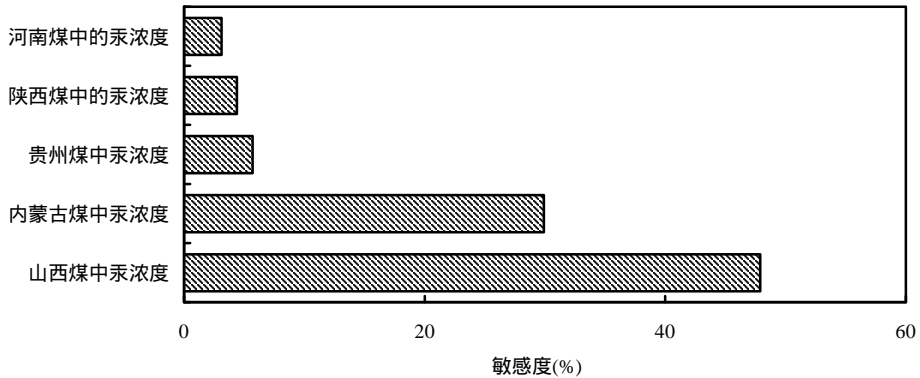


图 7 总输入量的敏感性分析

Fig.7 Sensitivity analysis for total mercury input

3 结论

3.1 2010 年通过燃煤进入电力行业的汞为 271.7t(147.1~403.6t)。煤炭燃烧过程中有 101.3t(44.0~167.1t)汞排放到大气中,3.0t(1.2~5.0t)汞进入水体中,167.4t(84.3~266.3t)汞进入粉煤灰和脱硫石膏中。

3.2 粉煤灰和脱硫石膏的综合利用过程导致 32.7t (12.5~56.1t)的汞被再次排放到大气中,76.1t(30.3~108.6t)的汞进入了水泥,石膏墙板,粉煤灰砖等产品中,58.6t(33.6~103.9t)的汞进入了土壤中。

3.3 电力燃煤行业应减少汞向大气的排放,促进汞向产品和土壤中的转移。一方面使用脱汞效率高的污染控制设备,另一方面避免副产物的综合利用过程中汞向大气的二次排放,尤其是粉煤灰用作水泥原料和制造粉煤灰砖过程。

参考文献：

[1] 蒋靖坤,郝吉明,吴 焯,等.中国燃煤汞排放清单的初步建立[J]. 环境科学, 2005,26(2):34-39.

[2] 冯新斌,洪业汤.中国燃煤向大气排放汞量的估算 [J]. 煤矿环境保护, 1996,10(3):10-13.

[3] 王起超,沈文国.中国燃煤汞排放量估算 [J]. 中国环境科学, 1999,19(4):318-321.

[4] Mukherjee A B, Zevenhoven R, Bhattacharya P, et al. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008,52(4):571-591.

[5] Liu X, Wang S, Zhang L, et al. Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China [J]. Fuel, 2013,111:621-627.

[6] Jasinski S M, The materials flow of mercury in the United States [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1995,15:145-179.

[7] Mukherjee A B, Zevenhoven R, Brodersen J, Hylander L D, et al. Mercury in waste in the European Union:sources, disposal methods and risks [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004,42(2):155-182.

[8] Sundseth K, Pacyna J M, Pacyna E G, et al. Substance flow analysis of mercury affecting water quality in the European Union [J]. Water Air Soil Pollut., 2012,223:429-442.

[9] Chakraborty L B, Qureshi A, Vadenbo C, et al. Anthropogenic Mercury Flows in India and Impacts of Emission Controls [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47:8105-8113.

[10] 中国电力年鉴编辑委员会.中国电力年鉴 2010 [K]. 北京:中国电力出版社, 2010

[11] Zhang L, Wang S X, Meng Y, et al. Influence of mercury and chlorine content of coal on mercury emissions from coal-fired power plants in China [J]. Environmental Science and Technology, 2012,46(11):6385-6392.

[12] 张 磊.中国燃煤大气汞排放特征与协同控制策略研究 [D]. 北京:清华大学, 2012.

[13] 中国电力年鉴编辑委员会.中国电力年鉴 2011 [M]. 北京:中国电力出版社, 2011.

[14] United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for identification and quantification of mercury releases [M]. Geneva, Switzerland: UNEP, 2005.

[15] 李建锋,郝继红.我国循环流化床锅炉机组数据统计与分析 [J]. 电力技术, 2009,10:70-74.

[16] 清华大学.中国燃煤电厂汞排放清单与减排建议阶段报告 [R]. 北京:清华大学, 2014.

[17] Information Collection Request (ICR). Personal communication: US EPA, 2010.

[18] Wang S, Zhang L, Wu Y, et al. Synergistic mercury removal by conventional pollutant control strategies for coal-fired power

- plants in China [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2010,60(6):722-730.
- [19] Wang S, Zhang L, Li G, et al. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010,10(3):1183-1192.
- [20] Chen L, Duan Y, Zhuo Y, et al. Mercury transformation across particulate control devices in six power plants of China: The co-effect of chlorine and ash composition [J]. *Fuel*, 2007,86:603-610.
- [21] Kellie S, Duan Y, Cao Y, et al. Mercury emissions from a 100-MW wall-fired boiler as measured by semicontinuous mercury monitor and Ontario Hydro Method [J]. *Fuel Process Technol.*, 2004,85:487-499.
- [22] Cheng C M, Hack P, Chu P, et al. Partitioning of mercury, arsenic, selenium, boron, and chloride in a full-scale coal combustion process equipped with selective catalytic reduction, electrostatic precipitation, and flue gas desulfurization systems [J]. *Energy Fuel*, 2009,23:4805-4816.
- [23] Lee S J, Seo Y C, Jang H N, Park K S, et al. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant [J]. *Atmospheric Environment*, 2006,40,(12):2215-2224.
- [24] Yokoyama T, Asakura K, Matsuda H, et al. Mercury emissions from a coal-fired power plant in Japan [J]. *Sci. Total Environ.*, 2000,259:97-103.
- [25] Otero-Rey J R, Lopez-Vilarino J M, Moreda-Pineiro J, Alonso-Rodriguez E, Muniategui-Lorenzo S, Lopez-Mahia P, Prada-Rodriguez D. As, Hg, and Se flue gas sampling in a coal-fired power plant and their fate during coal combustion [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003,37:5262-5267.
- [26] Shah P, Strezov V, Nelson P. Speciation of mercury in coal-fired power station flue gas [J]. *Energy. Fuel.*, 2010,24:205-212.
- [27] Meij R, Winkel H. Mercury emissions from coal-fired power stations: The current state of the art in the Netherlands [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2006,368:393-396.
- [28] He B, Cao Y, Romero C E, et al. Comparison and validation of OHM and SCEM measurements for a full-scale coal-fired power plant [J]. *Chem. Eng. Commun.*, 2007,194:1596-1607.
- [29] Goodarzi F. Speciation and mass-balance of mercury from pulverized coal fired power plants burning western Canadian subbituminous coals [J]. *J. Environ. Monitor.*, 2004,6:792-798.
- [30] Shah P, Strezov V, Prince K, et al. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions [J]. *Fuel*, 2008,87:1859-1869.
- [31] Ito S, Yokoyama T, Asakura K. Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan [J]. *Sci. Total Environ.*, 2006,368:397-402
- [32] Wang Y, Duan Y, Yang L, et al. Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases [J]. *Fuel Process Technol.*, 2009,90:643-651.
- [33] Kim J H, Pudasainee D, Yoon Y S, et al. Studies on speciation changes and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant by combining field data and chemical equilibrium calculation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010,49:5197-5203.
- [34] Duan Y, Cao Y, Kellie S, et al. In-situ measurement and distribution of flue gas mercury for a utility PC boiler system [J]. *J. Southeast University (English Edition)*, 2005,21:53-57.
- [35] 国家发展和改革委员会, 中国资源综合利用年度报告 (2012)[EB/OL]. http://hzs.ndrc.gov.cn/zhly/201304/t20130412_602086.html, 2013-04-12
- [36] 刘方, 宋正昶, 杨丽, 等. 水泥回转窑温度分布研究 [J]. *冶金能源*, 2009,28(5):21-25.
- [37] 杨海. 中国水泥行业大气汞排放特征以及控制策略研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [38] 李庆繁, 高连玉, 赵成文. 高性能蒸压粉煤灰砖的生产工艺 [J]. *砖瓦*, 2010,3:3-7.
- [39] 孟阳, 王书肖. 粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究 [J]. *环境科学*, 2012,33(9):2993-2999.
- [40] 曹志强. 利用脱硫石膏生产纸面石膏板的工艺技术 [J]. *粉煤灰*, 2009,4:41-42.
- [41] 姜伟, 范立瑛, 王志. 煅烧温度对脱硫石膏性能影响 [J]. *济南大学学报: 自然科学版*, 2008,22(3):244-247.
- [42] 殷立宝, 高正阳, 钟俊, 等. 燃煤电厂脱硫石膏汞形态及热稳定性分析 [J]. *中国电力*, 2013(9):145-149.
- [43] 王书肖, 孟阳. 燃煤飞灰中汞的渗滤特性及再释放研究 [J]. *清华大学学报*, 2013,53(5):673-678.
- [44] 马振义. 2010 亚洲国际燃煤副产物—粉煤灰及脱硫石膏处理与利用技术大会及展览论文集[C]//北京: 中国固体废物综合利用网, 2010.
- [45] 苏同兴, 王爱民, 王庆珍, 等. 免煅烧免蒸压养护脱硫石膏砌块: 中国, 200910014800 [P]. 2011-12.
- [46] 高兴沛, 高兴东, 高兴安. 粉煤灰免烧, 免蒸砖 [P] 中国: CN1962532, 2007-05-16.
- [47] David G. Streets, Jiming Hao, Ye Wu, et al. Anthropogenic mercury emission in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:7789-7806.
- [48] Wu Y, Wang S X, Streets D G, et al. Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006,40:5312-5318.
- [49] 张乐. 燃煤过程汞排放测试及汞排放量估算研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [50] GB 8978-1996 中华人民共和国污水综合排放标准 [S].

作者简介: 惠霖霖(1991-), 女, 河南郑州人, 清华大学硕士研究生, 主要从事中国人为源汞排放物质流向的研究。