

# 工业烟气汞污染排放 监测与控制技术

朱廷钰 晏乃强 徐文青 等 著



科学出版社

# 工业烟气汞污染排放监测 与控制技术

朱廷钰 晏乃强 徐文青 等 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

我国被认为是全球最大的汞使用与排放国家,汞污染问题十分突出。我国汞的人为排放来源较多,其中以燃煤、冶金及水泥行业等工业烟气排放为主。科学地认识中国工业烟气汞排放的行业特点,了解各工艺环节的汞排放特征,以及掌握相关控制技术对中国开展汞污染治理具有重要意义。本书系统介绍了工业烟气汞监测技术与设备,然后分别详细论述了燃煤、有色金属、钢铁、水泥及垃圾焚烧行业主要涉汞生产工艺及各工序烟气汞排放特征,分析了汞排放的影响因素,并总结了各行业污染控制技术。

本书可供从事大气科学、环境科学、大气污染控制等研究工作的科研人员参考,也可供从事环境保护事业的管理人员阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

工业烟气汞污染排放监测与控制技术/朱廷钰,晏乃强,徐文青等著.  
—北京:科学出版社,2017.7

ISBN 978-7-03-053335-7

I. ①工… II. ①朱… ②晏… ③徐… III. ①汞污染—环境监测—研究  
②汞污染—污染防治—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 130592 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:彭珍珠  
责任印制:肖 兴 / 封面设计:北京图阅盛世

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 7 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 7 月第一次印刷 印张:22 1/4

字数:450 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

汞及其化合物具有挥发性、持久性和高度的生物富集性，可在环境和生物体间迁移，对生态环境和人体健康造成严重的影响，且其污染具有全球性迁移的属性，已被联合国环境规划署(UNEP)列为全球性污染物。2003年2月UNEP启动汞消减计划，旨在全球范围消除人为源的汞排放。随后在2013年10月，UNEP主办的“汞条约外交会议”在日本熊本市表决通过了旨在控制和减少全球汞排放的《关于汞的水俣公约》，我国政府已于2016年4月正式批准加入此公约。

我国被认为是世界上人为汞排放量最大的国家，年排放量约为400~500吨，约占全球人为排放量的30%左右。我国汞排放源主要来自化石燃料燃烧与有色金属冶炼，除此之外，钢铁、水泥生产以及垃圾焚烧等工业的汞排放也是人为排放源的重要组成部分。目前我国的汞污染问题非常突出，无论是从国际履约还是从国内汞污染防治的角度均面临巨大的汞减排压力。

然而，我国的汞污染防治工作基础比较薄弱，基础信息、污染防治技术与对策都严重滞后于形势需求。这主要体现在以下几个方面：其一，我国烟气汞的监测技术体系还不成熟，国内尚未对工业烟气汞实现连续监测；其二，国内外研究者大多将关注点放在燃煤烟气汞排放上，而对有色金属冶炼、钢铁生产、水泥生产及垃圾焚烧产生的汞关注较少，且对工业生产过程中产生的汞的流向及特征缺乏深入研究；其三，我国汞污染控制起步较晚，国内汞污染控制技术尚不完善，且各行业由于其排放汞的特点不同，导致汞的控制技术不同，亟须在发展我国汞控制技术的同时对国内外正在使用的技术进行总结，为我国的汞污染控制提供依据。此外，我国的汞污染风险仍有待分析，相关的控制政策仍有待完善。在这样的背景下，研究我国污染源大气汞的排放特征和控制措施，具有重要意义。

为了使我国在防治汞污染问题及履行国际公约方面拥有更好的决策依据和技术手段，并使我国在汞污染及其防治领域走在国际前列，中国科学院过程工程研究所、上海交通大学及相关合作单位对燃煤、有色金属、钢铁、水泥及垃圾焚烧等工业烟气汞污染的排放过程及控制技术进行了分析研究。本书介绍近年来国内外在这些领域内的研究进展，以及作者自身的研究和创新性成果。

全书共七章，主要围绕汞的排放特征、影响因素及控制技术展开，主要内容包括工业烟气汞监测技术与设备介绍，燃煤、有色金属冶炼、钢铁生产、水泥生

产及垃圾焚烧过程中的汞排放特征与控制技术。在编写上既考虑专业研究人员的需要，又兼顾普通读者的需求。全书力图通过对典型工业汞排放特征与控制措施的分析，深刻理解我国人为源汞污染的现状，为汞污染的控制决策提供依据。希望本书的出版能对读者了解我国汞排放特征及控制有所帮助，并进一步推动该方向的研究和技术发展。

全书由中国科学院过程工程研究所朱廷钰研究员总体设计。上海交通大学晏乃强教授、中国科学院过程工程研究所徐文青研究员负责全书的统稿和整体修改工作。各章的具体执笔人如下：第1章由吴应红、周璇撰写；第2章、第5章由徐文青、邵明攀共同撰写；第3章由李玉然、郭阳阳共同撰写；第4章、第6章由晏乃强、瞿赞共同撰写；第7章由刘霄龙撰写。在本书成稿过程中，杨阳、王健、郝军科、付伟等参与了书稿校对工作。感谢科学出版社的杨震编辑、刘冉编辑在本书立项和出版各环节提供的诸多建议和帮助；感谢中国科学院过程工程研究所、上海交通大学、清华大学等单位在相关研究中提供的大力支持。

感谢国家重点基础研究发展计划(“973”计划)、国家高技术研究发展计划(“863”计划)、国家自然科学基金以及公益性行业科研专项的资助。

由于受资料、知识和时间的限制，书中若有疏漏或不足之处，恳请广大读者批评指正。

朱廷钰 晏乃强 徐文青

2017年6月

# 目 录

前言	
第1章 概述	1
1.1 环境中汞的来源及其主要赋存形态	1
1.2 汞在环境中的迁移转化及危害	2
1.2.1 汞在环境中的迁移	2
1.2.2 汞在环境中的危害	4
1.3 汞的典型排放源	7
1.3.1 大气汞自然排放源	7
1.3.2 大气汞人为排放源	8
1.4 国内外关于汞污染问题的关注历程或行动计划	10
1.4.1 《关于汞的水俣公约》的签署和生效	10
1.4.2 国外汞污染控制历程	10
1.4.3 国内汞污染控制历程	11
第2章 工业烟气汞监测技术与设备	14
2.1 烟气汞分析方法	14
2.1.1 冷蒸气原子吸收光谱法	14
2.1.2 冷蒸气原子荧光光谱法	18
2.1.3 塞曼原子吸收光谱法	20
2.1.4 原子发射光谱法	23
2.1.5 电感耦合等离子体质谱法	24
2.2 烟气汞监测方法与设备	27
2.2.1 湿化学法	27
2.2.2 固体吸附法与设备	54
2.2.3 烟气汞连续在线监测法与设备	82
第3章 燃煤过程汞排放与控制	115
3.1 煤炭不同转化方式中的汞排放	115
3.1.1 煤的直接燃烧	115

3.1.2	煤气化	118
3.1.3	煤的液化利用	120
3.2	煤燃烧过程中汞的排放特征	121
3.2.1	燃烧过程汞的迁移与转化	122
3.2.2	汞流向特征	123
3.2.3	汞的形态分布	124
3.2.4	燃煤工业汞排放量及排放因子	129
3.3	煤燃烧过程中汞排放的影响因素	132
3.3.1	燃用煤种	132
3.3.2	燃烧方式	135
3.3.3	燃烧条件	138
3.4	燃煤烟气汞排放协同控制技术	143
3.4.1	脱硝系统对汞排放的控制	143
3.4.2	除尘系统对汞排放的控制	146
3.4.3	脱硫系统对汞排放的控制	147
3.4.4	污染物净化系统组合对汞排放的控制	150
3.5	燃煤烟气汞排放控制强化技术	154
3.5.1	吸附剂脱汞技术	154
3.5.2	烟气中单质汞的氧化强化技术及其研究进展	166
	参考文献	172
<b>第4章</b>	<b>有色金属冶炼行业汞排放与控制</b>	<b>185</b>
4.1	我国有色金属行业的发展现状	185
4.2	有色冶炼过程主要污染物	186
4.2.1	硫氧化物	186
4.2.2	颗粒物	186
4.2.3	汞	187
4.3	铅、锌冶炼工艺及汞的排放	187
4.3.1	铅冶炼	187
4.3.2	锌冶炼	198
4.4	铜、镍、钴冶炼工艺及汞的排放	211
4.4.1	铜冶炼	211
4.4.2	镍冶炼	215

4.4.3 钴冶炼	219
4.4.4 铜、镍、钴冶炼过程中汞防治策略	224
4.5 汞、金冶炼工艺及汞的排放	227
4.5.1 汞冶炼	227
4.5.2 金冶炼	232
4.6 其他有色金属工艺及汞的排放	235
4.6.1 铋冶炼	235
4.6.2 铝冶炼	238
4.6.3 镁冶炼	242
4.7 含高浓度硫和汞烟气的测试方法	245
4.7.1 采样方法	246
4.7.2 分析方法	247
4.8 有色金属行业汞的排放控制技术现状与展望	249
4.8.1 源头控制技术	249
4.8.2 汞协同控制技术	249
4.8.3 高浓度含汞烟气的治理与回收技术	251
4.8.4 有色冶炼烟气高浓度汞的去除及回收技术	262
4.8.5 有色冶炼烟气低浓度汞的去除及回收技术	265
4.8.6 控制措施的综合评价及发展趋势	266
参考文献	267
<b>第5章 钢铁生产过程中烟气汞的排放与控制</b>	<b>271</b>
5.1 钢铁生产工艺流程	272
5.1.1 炼焦工序	272
5.1.2 烧结工序	273
5.1.3 造球工序	274
5.1.4 高炉炼铁工序	274
5.1.5 转炉炼钢工序	275
5.1.6 电炉炼钢	275
5.2 钢铁生产中烟气处理方式	276
5.2.1 焦炉烟气	276
5.2.2 烧结烟气	276
5.2.3 高炉烟气和转炉烟气	277



5.3	钢铁生产过程中汞的流向分析	278
5.4	钢铁生产过程中汞的排放特征	279
5.4.1	采样及监测方法	279
5.4.2	烟气汞监测结果	280
5.5	钢铁行业烟气汞排放的影响因素	285
5.5.1	原料中汞的含量	285
5.5.2	烟气污染物控制设备	288
5.5.3	烟气成分	290
5.6	钢铁行业烟气中汞的控制技术	291
5.6.1	燃烧前控制	291
5.6.2	燃烧后控制	292
5.7	钢铁行业烟气汞防治建议	297
	参考文献	298
<b>第 6 章</b>	<b>水泥生产过程汞排放与控制</b>	<b>301</b>
6.1	水泥厂汞排放特征	301
6.1.1	水泥生产工艺流程	301
6.1.2	汞的来源及流向	304
6.1.3	汞分布	306
6.1.4	汞的输出及排放	309
6.2	水泥生产过程汞排放影响因素	311
6.2.1	生产原料及燃料	311
6.2.2	生产工艺和参数	312
6.2.3	污染物控制单元的协同除汞能力	313
6.3	水泥窑汞排放监测及控制技术	313
6.3.1	水泥窑汞排放的监测方法	313
6.3.2	水泥窑烟气汞控制技术	314
6.3.3	水泥窑协同处置废弃物	318
	参考文献	319
<b>第 7 章</b>	<b>垃圾焚烧过程汞排放与控制</b>	<b>321</b>
7.1	垃圾焚烧汞排放概况	321
7.2	垃圾焚烧烟气汞排放特征	323
7.3	烟气汞采样和监测	325

---

7.3.1 安大略法(OHM 法).....	325
7.3.2 EPA 方法 29.....	327
7.4 烟气汞排放影响因素.....	328
7.4.1 垃圾成分.....	328
7.4.2 烟气特性.....	329
7.5 垃圾焚烧烟气汞控制技术.....	329
7.5.1 现有烟气净化单元协同除汞能力.....	329
7.5.2 活性炭喷射协同脱二噁英脱汞技术.....	336
7.5.3 其他脱汞技术.....	338
参考文献.....	343

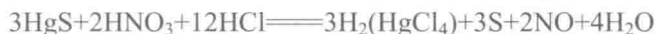
# 第 1 章 概 述

## 1.1 环境中汞的来源及其主要赋存形态

汞，俗称水银，化学符号 Hg，银白色液体，是常温下唯一以液态存在的金属。熔点 $-38.87^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $356.6^{\circ}\text{C}$ ，密度 $13.59\text{ g/cm}^3$ 。化学性质稳定，在常温干燥空气中不易被氧化，但在室温下会与所有卤族元素反应生成卤化物。汞蒸气有剧毒，可溶于硝酸和热浓硫酸中，但与稀硫酸、盐酸、碱都不发生反应。具有强烈的亲硫性和亲铜性，即在常温下，很容易与硫和铜的单质化合生成稳定的化合物，因此在实验室通常用硫单质去处理撒漏的水银。

常见汞的无机汞化合物有硫化汞、氯化汞、氯化亚汞等。

硫化汞，分子式为 HgS，熔点 $583.5^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $584^{\circ}\text{C}$ ，密度 $8.1\text{ g/cm}^3$ ，难溶于水。室温下的形态有红色六方晶体(或粉末)和黑色立方晶体(或无定形粉末)，常用于油画颜料、印泥及朱红雕刻漆器等。自然界中的硫化汞呈红褐色，称为辰砂或朱砂。将硫化氢通入汞盐溶液，可得黑色硫化汞。黑色硫化汞加热升华，能转化成红色硫化汞。利用汞和单质硫也可制得黑色硫化汞。硫化汞有毒，不溶于盐酸和硝酸。能溶于硫化钠溶液与王水。其中溶于王水的化学反应方程式为：



这是一个典型的既用形成配合物法、又用氧化法溶解沉淀的例子。

氯化汞，俗称升汞，分子式为 HgCl<sub>2</sub>，熔点 $276^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $302^{\circ}\text{C}$ ，密度 $5.44\text{ g/cm}^3$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )，白色晶体、颗粒或粉末，有剧毒，溶于水、醇、醚和乙酸。在水溶液几乎不解离，遇光或暴露于空气中缓慢分解，生成氯化亚汞。氯化汞可用于木材和解剖标本的保存、皮革鞣制和钢铁锈蚀，是分析化学的重要试剂，还可作消毒剂和防腐剂。

氯化亚汞，俗称甘汞，分子式为 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，白色有光泽的晶体或粉末，在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时升华，无熔点。在日光下渐渐分解成氯化汞和汞，需密闭保存。能被碘化钠、溴化钠、氰化钠溶液分解为高汞盐和金属汞。遇氢氧化钠溶液和氨水变黑。可溶于王水和硝酸汞溶液，微溶于稀硝酸和盐酸，不溶于水和有机溶剂，用于制造甘汞电极、药物(利尿剂)和农用杀虫剂，也可制暗绿色烟火、轻泻剂、防腐剂，与金混合可作瓷器涂料等。

常见有机汞化合物有甲基汞、二甲基汞、二乙基汞等。

甲基汞，化学式为  $\text{CH}_3\text{Hg}$ ，是一种无色、无味，具挥发性、腐蚀性的液体，受热可分解为有毒汞熏烟。某些微生物的代谢过程，可使无机汞转化为甲基汞，在河流或湖泊中易发现，通过食物链进行累积和富集，最终危害到人类。

二甲基汞，化学式为  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ，常温常压下为无色液体，具有挥发性，易燃，味带甜，剧毒。易溶于乙醇和乙醚，难溶于水。二甲基汞可穿过橡胶、聚氯乙烯、生胶等，接触时必须戴特制手套。

二乙基汞，化学式为  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ，是一种具有刺激性气味的无色液体，沸点  $159^\circ\text{C}$ ，不溶于水，微溶于乙醇，易溶于乙醚，相对密度( $\rho_{\text{水}}=1$ )为 2.47，主要用于有机合成。

## 1.2 汞在环境中的迁移转化及危害

### 1.2.1 汞在环境中的迁移

#### 1.2.1.1 水中汞的迁移

自然界水体中的汞浓度约在  $\text{ppb}^{\text{①}}$  级。例如，河水中的汞浓度为 1.0  $\text{ppb}$ ，海水中约为 0.3  $\text{ppb}$ ，雨水中约为 0.2  $\text{ppb}$ 。在水相中，汞以  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_m^{2-m}$ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3\text{HgCl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$  为主要存在形态。从各种污染源排放的汞污染物，主要存在于排污口附近的底泥和悬浮物中。其主要原因是水体的腐殖质、底泥、悬浮物中有多种无机物及有机胶体，它们对汞有强烈的吸附作用，其中以腐殖质吸附力最大。水体底泥中的汞，无论以何种状态存在，都会直接或间接地在微生物的作用下转化为甲基汞或二甲基汞，这种转化称为汞的生物甲基化作用。水体中微生物代谢类型不同，汞的甲基化可在厌氧条件下发生，也可在好氧条件下发生。在其他条件相同时，汞的甲基化速率随着微生物活动的增加而增加。汞在厌氧条件下主要转化为二甲基汞( $\text{CH}_3\text{—Hg—CH}_3$ )，它难溶于水，易挥发，易被光解为甲烷、乙烷和汞；在好氧条件下主要转化为甲基汞( $\text{HgCH}_3$ )，在 pH 值为 4~5 的水体中二甲基汞可转化为甲基汞，后者易被水体吸收而进入食物链。此外在鱼体内也可进行汞的甲基化作用。

一般来说，汞通过食物链富集可使某些生物体内的含汞量比水体中的浓度增加几倍至几十万倍。一般水生生物食物链是：浮游植物—浮游动物—贝类、虾、小鱼—大鱼。汞通过吸入、饮水和食物摄入人体，其中最主要的是通过食物链摄入。由于甲基汞能在食物链中被高浓度富集，所以即使环境中甲基汞的浓度非常

<sup>①</sup>  $\text{ppb}$ , parts per billion,  $10^{-9}$

低, 通过食物链, 也能将较大量的甲基汞输送到人体内, 从而造成巨大危害。

### 1.2.1.2 大气中汞的迁移

除少有的独特矿山产出之外, 汞还大量存在于燃煤之中。汞由于特殊的物理化学性质, 常以气体方式交换释放, 因此是一种通过大气进行跨国界传输的全球性污染物。大气汞的化学形态可分为颗粒态汞、金属汞、以氯化汞蒸气为代表的无机汞和以氯化甲基汞为代表的有机汞等。煤作为世界上一种主要的燃料, 因其燃烧量大, 燃烧过程中 Hg 的排放和控制正逐渐成为继  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  之后的又一研究重点。煤炭燃烧时, 其中的 Hg 元素以  $\text{Hg}^0$ 、 $\text{HgO}$  及  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  的形式释放。煤炭燃烧向大气中排放汞是导致大气污染的最直接方式, 如一个 700 MW 的热电站每天就可排放汞 2.5 kg。煤粉在锅炉中燃烧时, 排放的烟气中气态汞总量( $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}^0$ ) 在  $10\sim 15\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  占气态总汞的比例在 40% 以上。烟气不同冷却速率或烟气在冷却段的停留时间对于汞的形态转化是有影响的, 较低的冷却速率可以促进  $\text{Hg}^0$  向  $\text{Hg}^{2+}$  转化。

汞蒸气甚至可以随着大气环流迁移到北极。每年春天, 当两极经过漫长的冬夜之后, 原来存在于空气中的汞与海水蒸发的盐分, 经突然再现的阳光照射后发生化学反应, 以较重的悬浮粒子形态迅速降落地面, 因此称为“汞雨”。氧化汞较元素形态的汞更容易被动植物吸收, 经混入融化的冰雪进入食物链。汞也随之残留在食用者体内。

### 1.2.1.3 土壤中汞的迁移

土壤中汞的含量为  $0.01\sim 0.3\ \text{mg}/\text{kg}$ , 平均为  $0.03\ \text{mg}/\text{kg}$ 。由于土壤中的黏土矿物和有机质对汞有强烈吸附作用, 汞进入土壤后, 95% 以上能被土壤迅速吸附或固定, 因此汞容易在土壤表层积累。土壤中的黏土矿物带有负电荷, 可以吸收以阳离子形态存在的汞, 而以阴离子形态存在的汞也能被黏土矿物吸附。不同的黏土矿物对汞的吸附能力存在差异, 并且受 pH 等因素的影响。研究认为黏土矿物对汞的吸附能力为: 伊利石>蒙脱石>高岭土>粉砂>中砂>粗砂。腐殖质固定汞的能力比黏土矿物大得多。腐殖质是一些含有芳香结构的化合物, 通过酚羟基、羧基、羟基醌、烯醇基、磺酸基、氨基、醌基、甲氧基等反应基团的作用, 汞被腐殖质螯合或吸附。一般来说, 土壤腐殖质含量越高, 土壤吸附汞的能力越强。植物对汞的吸收主要是通过根来完成的。很多情况下, 汞化合物在土壤中先转化为金属汞或者甲基汞后才能被植物吸收。植物吸收和积累汞与汞的形态有关, 其顺序为: 氧化甲基汞>氧化乙基汞>乙酸苯汞>氧化汞>硫化汞。从这个顺序可以看出, 挥发性高、溶解度大的汞化合物容易被植物吸收。汞在植物各部分的分布一

一般是根>茎、叶>种子。这种趋势是由于汞被植物吸收后，常与根上的蛋白质反应沉积于根上，阻碍了向地上部分的运输。

#### 1.2.1.4 生物态汞的迁移

水体中汞的生物态迁移量是有限的，但由于在微生物的参与下，沉积在水中的无机汞能转变成剧毒的甲基汞，并且沉积物中生物合成的甲基汞能连续不断地释放到水体中。由于甲基汞具有很强的亲脂力，因此水中低量的甲基汞能被水生生物吸收，通过生物的放大作用威胁人类的健康与安全。因此，汞的生物态迁移过程，实际上主要是甲基汞的迁移与累积过程，这与无机汞在气、水中的迁移完全不同，它是一种危害人体健康与威胁人类安全的生物地球化学迁移。

### 1.2.2 汞在环境中的危害

#### 1.2.2.1 汞对人体的危害

汞是一种分布广泛的重金属，其毒性众所周知，对人体的危害主要累及中枢神经系统、消化系统及肾脏，此外对呼吸系统、皮肤、血液及眼睛也有一定的影响。食入后直接沉入肝脏，对大脑视力神经破坏极大。天然水每升水中含 0.01 mg，就会导致人体强烈中毒。含有微量汞的饮用水，长期食用会引起蓄积性中毒。汞也可通过胎盘屏障进入胎儿体内，使胎儿的神经元从中心脑部到外周皮层部分的移动受到抑制，导致大脑麻痹。

无机汞化合物对皮肤具有刺激性，唇、舌等部位一旦接触，会出现水泡或溃疡，无机汞化合物不能穿入血脑屏障，但可以到达肾脏，严重的将导致肾衰竭。饮食是人体中无机汞化合物的主要来源，部分美白化妆品也能造成无机汞的暴露。

有机汞为亲脂性毒物，侵入人体后主要侵犯神经系统。无论任何途径侵入(吸入、食入、经皮吸收)，均可发生口腔炎，口服者引起胃肠炎。精神症状有神经衰弱综合征、精神障碍、昏迷、瘫痪、震颤、共济失调、向心性视野缩小等，可发生肾脏损害，可致皮肤发生剥脱性炎症。在日本发生的震惊全球的公害病——水俣病就是有机汞中毒。患者脑组织受到损害，神经系统症状非常突出，全身抽搐，肌肉震颤，非常痛苦。

#### 1.2.2.2 典型汞污染事件

##### 1. 日本水俣病事件

水俣病最初出现在日本熊本县水俣湾外围的猫身上，被称为“猫舞蹈症”。病猫步态不稳，抽搐、麻痹，甚至跳海死去，被称为“自杀猫”。随后不久，该地也发现了患这种病症的人。患者由于脑中枢神经和末梢神经被侵害，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，重者神经失常，直至死亡。当时这种病由于病因不明而被叫做“怪病”。这个镇在几年中先后有一万人不同程度地患有此种病状，其后附近其他地方也发现此类症状。经数年调查研究，于1956年8月由日本国立熊本大学医学院研究报告证实，这是由于居民长期食用八代海水俣湾中含有汞的海产品所致。

“水俣病”的罪魁祸首是当时处于世界化工业尖端技术的氮(N)生产企业。氮用于肥皂、化学调味料等日用品以及乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )等工业用品的制造上。日本的氮产业始创于1906年，其后由于化学肥料的大量使用而使化肥制造业飞速发展，甚至有人说“氮的历史就是日本化学工业的历史”，日本的经济成长是“在以氮为首的化学工业的支撑下完成的”。然而，这个“先驱产业”的肆意发展，却给当地居民及其生存环境带来了无尽的灾难。

氯乙烯和乙酸乙烯在制造过程中要使用含汞(Hg)的催化剂，这使排放的废水含有大量的汞。当汞在水中被水生物食用后，会转化成甲基汞( $\text{CH}_3\text{Hg}$ )。这种剧毒物质只要有挖耳勺的一半大小就可以致人于死命，而当时由于氮的持续生产已使水俣湾的甲基汞含量严重超标。水俣湾由于常年的工业废水排放而被严重污染，水俣湾里的鱼虾类也由此被污染。这些被污染的鱼虾通过食物链又进入了动物和人类的体内。甲基汞通过鱼虾进入人体，被肠胃吸收，侵害脑部和身体其他部分。进入脑部的甲基汞会使脑萎缩，侵害神经细胞，破坏掌握身体平衡的小脑和知觉系统。

## 2. 伊拉克汞中毒事件

20世纪中期，伊拉克相继发生过两次汞中毒事件，起因是食用汞杀虫剂处理过的小麦。而1972年，伊拉克出现了更为严重的类似爆发性汞中毒事件。因为患者食用的面包是由被汞污染过的小麦制作的。这批麦子来源于英国，经杀霉菌剂(乙基汞)处理，染成棕红色并在外包装袋上贴了相应的警告标签。但当时人们误以为只需洗净小麦上的棕红色即可消除毒物，于是便用其来制作面包，从而导致了大规模中毒现象的发生。后经相关学者研究发现，这批小麦中甲基汞平均含量为 $7.9 \mu\text{g/g}$ ，而在小麦磨成的面粉中其平均含量为 $9.1 \mu\text{g/g}$ 。

## 3. 加拿大汞中毒事件

加拿大汞污染事件源于1970年，加拿大安大略省瓦比贡河内的鱼检出 $16 \text{ mg/kg}$ 的汞。其污染源来自苛性钠车间排出的无机汞，以鱼为载体，这些无机汞转化有机汞，进而引起食用鱼的人和动物中毒。同年，当地政府检测发现，居民毛发和血液中的汞最高值分别为 $198 \text{ mg/kg}$ 和 $385 \mu\text{g/kg}$ ，其中血液中汞平均值

高达 77.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此，政府明令禁止职业性渔业和摄食鱼的行为。5 年后，研究者经现场调查发现，从污染源到下游 50 km 遍布了汞中毒死亡的淡水鱼，其体内含汞量为 16~27.8  $\text{mg}/\text{kg}$ 。且河堤胶状污泥表层 2 cm 和 6 cm 的含汞量分别为 8.4  $\text{mg}/\text{kg}$  和 7.8  $\text{mg}/\text{kg}$ 。据推算，仅古里湖残留汞就高达 2 t。

#### 4. 委内瑞拉汞污染事件

1974~1975 年间，临加勒比海的莫龙工厂地带曾出现过一种怪病。据现场调查研究发现，患者尿液中检出 60~90  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的汞是无机汞，而其源头在于一家苛性钠生产工厂，因生产工艺过程中使用汞而导致了此次事件的爆发。该厂中有 22.55% 工人的血液中检出了超过 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的汞。即使两年后该工厂已停产，但 15 年间其排出的汞至少有 30 t 左右。因为该厂临近海域，其污水全部排入大海，检测发现该海中鱼的含汞量最高达 5  $\text{mg}/\text{kg}$ 。1979 年通过检测该厂排水管水路经过的椰林中的水果分析得知，椰林中的椰子和柠檬含汞在 2.4~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  左右。同时，约有 1/5 的当地居民血汞含量超过 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 5. 国内汞污染事件

1950~1960 年间，我国某河流域上游渔民聚居的许多村子里都出现了一种怪病，表现为肌体无力，双手颤抖，关节弯曲，双眼向心性视野狭窄。经医生检查，这是一种汞中毒的症状。渔民的患病情况受到国家的重视，水质专家对该河污染情况的调查显示，当时该河存在着严重的汞污染，而污染源就来自于其上游的某石化公司。进入该河的汞，不是高度集中在某个地方，而是散布在河床上，随着水的流动逐渐向下游推移。汞在水中有扩散的作用，并通过微生物的作用由无机汞变为有机汞，毒性扩大 100 倍；有机汞进入鱼体，人食用鱼而产生中毒症状。当地的渔民以鱼为食，因此产生的中毒症状最为严重。在对上千名沿江渔民头发里的汞含量检测显示，经常吃江鱼的渔民体内的汞含量比普通人高出几十倍甚至上百倍。

1950~1980 年间，国内某汞矿开采年产汞量平均为 800 t，冶炼后的废渣年排放量达 476 000 t，还未包括矿石。该矿区自投产以来，累积总排放汞量约为 185 t(含汞废气、工业废渣和废水)。通过大量的调查研究证实，该地区受汞污染的土壤有 117.4  $\text{hm}^2$ ，土壤中含汞量为 4.71~723  $\text{mg}/\text{kg}$ ，含汞量在 200  $\text{mg}/\text{kg}$  以上的土壤有 66  $\text{hm}^2$ 。厂周边环境受到了不同程度的汞污染，水底含汞量达 76.9%，大米含汞量为 0.03~0.13  $\text{mg}/\text{kg}$ ，还含一定的甲基汞，均超过国家食品标准。该受汞污染的地区，大牲畜骨瘦如柴，抽查村民头发，其含汞量均偏高。由于受含汞废水的影响，当地粮食、蔬菜等作物年平均减产 30%~40%。实验研究证明，作物对汞的富积，可通过食物链，将汞输入到人体中，在蓄积到一定程度时会造成极大危害。



## 1.3 汞的典型排放源

### 1.3.1 大气汞自然排放源

大气汞自然排放源来源于自然界,包括壳幔物质、土壤表面的释放、自然水体的释放、植物表面的蒸腾作用、火山排气作用、森林火灾和地热活动等。大气中汞的形态主要分为三类:单质汞( $\text{Hg}^0$ )、二价汞( $\text{Hg}^{2+}$ )和颗粒态汞( $\text{Hg}^{\text{P}}$ )。单质汞是大气汞的主要存在形态,占大气中各种形态汞的95%以上,在大气中的停留时间较长,可远距离传输。二价汞和颗粒态汞在大气中的停留时间较短,易于通过干湿沉降去除,迁移距离相对较短。大气汞的自然来源多样,影响因素复杂,目前对于自然源汞释放总量的估算还存在较多困难,已有的地球化学循环模型对自然源的估算为1000~4000 t/a不等,偏差很大,并且主要以气态单质汞为主。

海洋水体向大气释放是大气汞的一个重要来源,水体中其他形态的汞转化为易于挥发的 $\text{Hg}^0$ 是水体汞持续释放的途径,目前对海洋水体表面的汞释放量估算为600~1400 t/a。

土壤是大气汞的另一个重要来源,相对于海洋水体的释放,目前对土壤汞释放的精确估算还存在一定难度,这主要因为土壤的汞释放取决于地表类型、地表土壤汞含量、气象条件等因素。此前的野外研究发现,土壤汞含量、光照强度、土壤温度和湿度是影响土壤汞释放最重要的几个因素,与土壤汞释放通量成正相关关系。然而,最近的研究发现,近地表的大气化学反应及土壤微生物活动对土壤汞释放通量也有很大影响,如近地表大气中臭氧等大气氧化物含量的升高能够明显增强地表的汞释放强度。

植被覆盖是影响土壤汞释放的另一个重要因素,植物冠层及落叶对土壤的覆盖能够降低到达土壤表面的光照强度,降低土壤温度,对土壤的汞释放有一定抑制作用。植物叶片和大气的汞交换是近年来提出的新的科学问题。研究指出,植被既可以从大气中吸收汞,又可以释放汞到大气中,形成一个双向的动态过程。植物叶片和大气的汞交换通量主要取决于地表土壤汞含量、大气汞浓度和植物类型。有研究指出,全球的森林和草地是大气汞的一个重要来源,每年可向大气排放超过1000 t的汞。当然,目前对植物的汞释放量下结论还为时尚早,对植物汞释放的来源以及不同类型植物存在的差异还需更多研究。

森林火灾和火山地热活动的发生也能向大气排放大量的汞。植物叶片可以吸收或吸附各种形态的大气汞,这些汞的绝大部分(大于90%)在植物叶片燃烧过程