

汞污染的“源”、“控”与“治”

高彦宁¹, 孙静², 马艳玲¹, 王成伟¹, 安丽¹

(1. 中船重工第七一八研究所, 河北邯郸056027; 2. 大连华冶联自动化有限公司, 辽宁大连116023)

摘要:在总结汞污染的来源与危害、环境载体(水、土壤、大气)及工业“三废”中汞污染物的监测与评估、污染治理技术研究与应用现状的基础上,分析目前我国汞污染的可控环节、控制手段及控制途径,并对适合我国国情的汞污染控制及治理技术的未来发展方向进行了讨论与展望。

关键词:汞循环;汞污染;污染在线监测;污染防治技术

中图分类号:X50

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0007-05

Mercury pollution: source, control and treatment

GAO Yan-ning¹, SUN Jing², MA Yan-ling¹, WANG Cheng-wei¹, AN Li¹

(1. The 718th Research Institute of CSIS, Handan 056027, China;

2. Dalian Huayelian Automation Co., Ltd., Dalian 116023, China)

Abstract: The mercury pollution source and hazard, mercury pollutant concentration detection and monitoring for environment (water, soil and air) or industrial waste (sewage, residue and exhaust gas), treatment technology research and application, are summarized. The present pollution controllable links, control methods and pathways are analyzed. Furthermore, the future development direction of controlling and treatment technology especially suitable to China's domestic features are discussed.

Key words: mercury circulation; mercury pollution; on-line detection; pollution treatment technology

1 汞循环与汞污染

1.1 汞循环

汞有3种价态, Hg^0 、 Hg^+ 及 Hg^{2+} ,以元素汞、无机汞及有机汞的形式广泛存在于自然界中;按形态,又分为气态、液态和固态。自然富集的汞多以矿藏形式存在于地层中,通过人类开采及利用迁移到其他环境载体。20世纪90年代始,国外学者对汞的来源(自然源与人为源)、组成及迁移转化进行了大量研究。图1总结了汞在大气、水体、表层土壤及生

态圈中迁移、转化与循环的路径。

1.1.1 大气汞

大气中的汞以气态总汞(TGM)为主,占90%以上,余下为颗粒汞(TPM)。TGM包括气态元素汞(GEM)及活性气态汞(RGM)^[1],其中又以GEM为主。自然源主要向大气释放GEM,而人为源除大量GEM外,还向大气释放相当数量的RGM及TPM。RGM主要为 Hg^{2+} 的无机及有机化合物,性质较活泼,是大气中汞转化的主体。目前已知的RGM化学转化途径有GEM的光或非光氧化反应,无机汞的还原反应,汞的非生物甲基化及有机汞的光降解。大气汞迁移的方式为向水体及土壤的干湿沉降, RGM和TPM一般在几小时至几周内便沉降,而GEM在大气中长期滞留(1~2年),并随之进行长距离传输^[2],污染远离汞源地区。20世纪80年代末,人们便发现大气汞迁移造成北极圈湖泊中鱼体甲基汞(MeHg)富集。而最新研究表明,过去10年间,这一迁移不断进行,并受全球变暖影响而加剧^[3]。

1.1.2 水体汞

水体中汞来自大气沉降、土壤冲刷及人为废水排放。汞进入水体后在水相、水底沉积物和水生动物体内进行迁移转化,又再释放入大气、沉积于淤泥及富集于水生动物体内。水体中汞的3种价态和

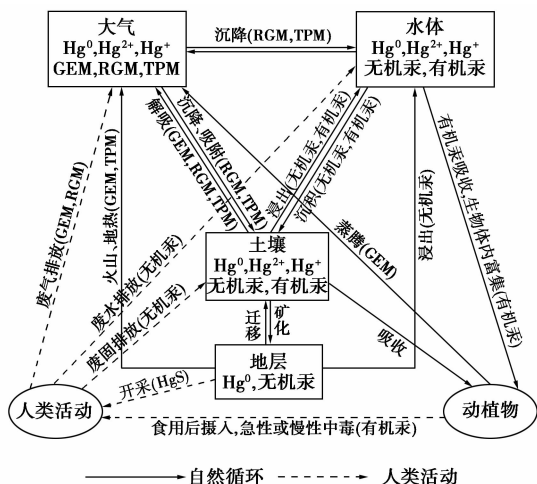


图1 汞循环路径

3 种形式均存在,按形态分,又分为溶解态、颗粒态/胶体态。水科学研究总汞 (THg) 指标,约为溶解性气态汞 (DGM)、活性汞 (RHg) 与总甲基汞 (TMeHg) 之和。其中 TMeHg 包括甲基汞 (MeHg) 和二甲基汞 (DMMHg)。水体中汞转化都与 RHg 有关。研究发现,水相中 RHg 向 DGM 的光化学还原转化是水体汞向大气再释放的主要途径,再释放的 DGM 可达沉降输入量的 50%^[4]。此外,还存在 RHg 的非光还原及生物还原。对水中 DGM 氧化的相关研究较少,一般认为还原作用强于氧化作用。 Hg^{2+} 的甲基化是 RHg 转化的另一方向,主要通过硫酸盐还原菌 (SRB) 的生物转化进行^[5]。去甲基化与甲基化同时存在,目前研究认为,还原去甲基化是最主要的去甲基化方式。虽然水体中无机汞占主要部分,但 MeHg 在水生动物体内的富集程度惊人,鱼类体内甲基汞富集度可达水体汞背景值的 $10^4 \sim 10^8$ 倍。人类食用鱼类摄入并在体内不断累积 MeHg,造成健康风险。

1.1.3 土壤汞

从大气沉降及水体沉积的汞并不能直接回到地层中,而是首先被表层土壤吸附固定。这种固定并不稳定,绝大部分汞来不及向地层慢慢富集,便发生解吸或化学转化,迁移至其他环境载体。根据吸附机理,土壤中汞可分为静电力结合的非专性吸附态、共价键结合的专性吸附态、有机质的螯合态或无机离子的络合态、沉淀态及土壤孔隙水中的离子态^[6]。土壤汞的化学转化与大气及水体中的情况类似,也存在汞的光或非光化学氧化,甲基化和去甲基化。

除自然过程外,人类倾倒含汞废渣、污泥与固体垃圾等生产活动废弃物也造成土壤汞污染,如我国贵州汞产地土壤汞含量普遍偏高^[7]。地表作物-动物生态圈通过食物链摄入及富集汞,对人类及高等动物产生健康危害。

1.2 汞污染

1.2.1 汞在工业中的利用与排放

可以看到,汞循环的各个环节都受到人类活动的直接或间接影响。人类用汞历史由来已久,2 000 多年前,我国劳动人民便懂得使用辰砂炼金及制作颜料。在当代,用汞产业主要为电石法制 PVC、电池、照明灯管、药品及医疗器械生产等。2007 年统计表明,我国最大用汞产业是电石法制 PVC 生产,约占总用量 58.4%^[8],该工艺在乙炔和氯化氢合成氯乙烯阶段采用以活性炭为载体的氯化汞触媒,产

生废触媒、废含汞活性炭、含汞污泥、含汞废酸、含汞废碱等含汞“三废”。含汞医疗器械用量约占总量 20.6%,产品主要有水银血压计、温度计和银汞补齿材料等;药品方面,硫柳汞酸钠常作为疫苗、抗毒素和血清的防腐剂,朱砂 (HgS)、轻粉 (氯化亚汞) 可作为中成药,还有多种汞化合物成分的检测试剂 (二氯化汞、红碘化汞等)。含汞电池行业用量次于医药行业,约占总量 13.5%,主要为糊式锌锰电池、纸板锌锰电池和碱性锌锰电池,这类电池利用汞阻止锌负极氧化以提高电池寿命。含汞照明产品用量约占总量 7.5%,主要为荧光灯和高压汞灯,这类灯管依靠汞蒸气放电过程中辐射的紫外线使荧光粉发光。按目前市场需求发展趋势,到 2015 年,荧光灯需求量预计达 20 亿只,可能污染 1 800 亿 t 的水体。

汞是多种矿石和化石燃料的伴生元素,除用汞产业外,含汞矿石开采、有色金属冶炼、水泥生产、化石燃料工业等也会排放大量含汞“三废”。如朱砂矿、氯硫汞矿、硫锑汞矿及煤矿矿区堆积大量汞矿渣和煤矸石,有色金属矿石锌、铅、铜、金等的冶炼过程释汞,水泥生产中焚烧石灰、火电厂及燃煤锅炉排放含汞废气等。从 2002 年起,联合国环境规划署 (UNEP) 每年发表《全球汞状况评估》^[9],公布汞排放监测结果。由于监测手段等的限制,2013 年之前,只有排入大气的汞被定量估算。最新报告显示,全球每年向大气排汞量为 1 010 ~ 4 070 t,人为排汞量为 1 960 t (2010 年数据),其中近 50% 为亚洲地区排放。这之中又以中国为最,占东南亚大气排汞量的 3/4。据 2007 年数据统计,燃煤行业是我国大气汞第一大人造排放源,来自燃煤锅炉及火电站的含汞废气约占总排量的 1/2。有色金属冶炼与水泥生产行业相当,分别约占总排量 1/6。其他排放源包括垃圾焚烧、交通燃料、钢铁工业等,总和也约占总排量 1/6。2013 年的评估报告还首次尝试性对人为排入水体的汞进行估算,该值约为 1 000 t/a。人为源以矿冶行业废水和用汞产品行业废水为主,各占 50% 和 48%,其余 2% 为氯碱及炼油行业废水。

1.2.2 汞污染与危害

随着科技进步和工业规模扩大,人类用汞活动对汞循环的干预和影响加剧。研究显示,早在 20 世纪末,大气汞含量水平已是工业革命前的 3 倍^[10];经过 20 多年迁移、转化,来自欧洲、北美及俄罗斯的汞废气已使得北极海洋生物体内 MeHg 含量增加了 10 ~ 12 倍。而在经济发展迅速的东亚地区,近海鸟

类体汞含量增势尤胜北极圈。值得一提的是,目前全球大气与水体间汞传递仍未平衡,意味着在未来50、几百甚至1 000年间,全球水体汞含量及水生动物MeHg含量将持续增高。在混汞采金及汞矿地区,土壤汞含量远高于一般地表土壤背景值,并且产生持续污染。我国滥木厂汞矿区在关闭10多年后,土壤向大气释汞通量依然惊人^[11]。

环境中不断积累的汞沿食物链在生物圈迁移、富集,对动植物及人类健康产生持续威胁。汞及其化合物对机体产生毒害的基本机理是抑制细胞的酶活性,妨碍代谢作用。富汞土壤中微生物活性降低,土质变差,造成作物减产。植物因吸收了汞而使光合作用、根系生长和养分吸收受到抑制,影响发育^[12]。汞污染区域水生动物鱼、虾及以其为食的海鸟的孵化及发育受到影响,造成孵化率低、致畸及发育不良等。人体摄入过量汞后,神经系统、肾脏及免疫系统受到毒害,对胎儿的影响尤其严重。不同形态汞对人体影响程度不同,有机汞特别是甲基汞吸收率高、脂溶性强、排出缓慢,生物毒性远大于无机汞和元素汞^[13]。发生在20世纪50年代的著名的日本“水俣病”事件、50—70年代的伊拉克3次农药中毒事件及70年代我国松花江和蓟河流域的汞中毒事件都是群体性甲基汞中毒事件,其中水俣病曾致5 000多人患病,近800人死亡,是“全球八大公害事件”之一。除急性中毒事件外,亦不可忽视甲基汞对人体的慢性、累积性毒害作用,2003年的《全球汞状况评估》显示,近500万美国妇女体汞含量超标,可能导致30万名新生儿神经系统受损。我国贵州汞矿区及南方沿海地区人群发汞含量均超过推荐健康标准,令人担忧。

2 汞的检验、形态分析与监测

汞形态分析及含量检测是汞污染控制与治理的基础手段。目前,汞检测的基本方法为原子光谱法,尤以适用于痕量元素定量分析的冷原子吸收光谱法(CVAAS)和冷原子荧光光谱法(CVAFS)为主。这2种方法都是将各种形态的汞转化为 Hg^0 后进行测定。标准原子吸收光谱法抗干扰能力较差,根据塞曼效应(ZAAS)进行背景校正后较好地改进了这一问题。目前原子吸收光谱仪主要从国外进口,设备及试剂成本较高。而原子荧光仪是我国自主知识产权设备,成本较低,在近年制定的各项国家标准中推荐使用。汞化合物检测还常用到质谱法(电感耦合等离子体质谱,ICP-MS),利用等离子将各种形

态的汞全部电离为 Hg^{2+} 进行测定。由于质谱法可根据荷质比定量分析化合物构成,因此常用于分析甲基汞的含量。质谱法与同位素标记追踪结合,对汞的生物地球化学迁移转化的定量研究,是近年来的研究热点和发展方向,对汞迁移模型的建立及验证具有十分重要的意义。我国在此方面的应用研究尚少。对汞形态的分析方法有以下2种,一是通过预处理将不同形态的汞分离测量,如研究土壤中的汞形态分布时,根据汞化合物释放温度差异,采用连续升温的方式分离各形态汞化合物,再采用CVAFS法逐一测量^[14];二是采用联用技术,将具有分离作用的色谱法等技术与检测技术结合,如联用气相色谱与电感耦合等离子体质谱(GC-ICP-MS)测定凝析油中多种汞化合物含量^[15]。在实际的检验及监测中,常常仅检测总汞指标。我国国家标准对大气、水、土壤及食品等的汞检测方法以CVAFS为主(表1),而发达国家对人为源尤其废气排放的监测更为严格。如美国环保署针对不同情况推荐了3种检测方法,其中安大略法(OHM)^[16]可测总汞及汞的3种化合物,较准确但烦琐;吸附管离线采样法(30B)^[17]仅可测总汞,但较为简便快捷;与前2种方法相比,连续在线监测系统Hg-CEM(30A)^[18]的优点在于可实现实时监控。2011年起,我国也尝试引进烟气在线监测系统,在16家燃煤电厂进行了试点^[19]。目前对于废水、废渣排放暂无在线监测设备。

表1 汞检验标准方法

样本来源	测定项目	标准方法	在线
矿石	总汞	预处理 + CVAFS	否
油气	总汞	预处理 + CVAAS	否
空气与废气			
环境大气	总汞	预处理 + CVAFS	否
废气	总汞	预处理 + CVAFS	否
	总汞及汞的 3种化合物	OHM:人工采样 + 预处理 + CVAAS	否
	总汞	30B:吸附管采样 + ZAAS	否
	总汞	Hg-CEM(30A):自动采样 + ZAAS	是
水和废水	总汞	预处理 + CVAFS	否
土壤及固废			
土壤	总汞	预处理 + CVAFS	否
固废	总汞	预处理 + CVAFS	否
食品类	总汞	预处理 + CVAFS	否
	有机汞	GC/预处理 + CVAAS	

3 汞污染治理技术

自然界中的汞循环过程,非人力所能控制,如人们不能阻止大气中的汞迁移及沉降,也不能阻止水体中甲基汞的转化与富集。所谓污染的治理,还应从人类向环境的排放活动入手,一方面减少排放,减量或降低排放浓度;另一方面采取技术措施对已排放的污染物进行无害化处理。

3.1 大气汞污染治理

对大气汞污染的治理重点在于对主要排污产业——火电厂含汞废气的控制与治理。根据治理方法,可分为燃烧前脱汞、燃烧中脱汞及燃烧后脱汞。燃烧前可以通过洗煤、选煤等洁净煤技术减少煤燃料中的汞含量,也可以通过温和热解的方式减少气态汞的释放。对燃烧中脱汞技术的研究较少,一般通过优化燃烧方式,如采用流化床燃烧、低氧燃烧等,使汞较多地转化为易被下游除尘系统去除的固态 HgO ,并抑制其再释放。燃烧后脱汞技术的基本思想是增大汞化合物中固体 HgO 的含量,并选用对 HgO 捕集率高的除尘器^[20]。增大 HgO 含量或去除 HgO 首先可以依靠脱硫及脱硝系统的协同去除效果,湿法脱硫系统的酸性水溶液可以溶解 HgO ,脱硝系统的 SCR 催化剂可增加 HgO 产量。选用袋式除尘器可使汞捕集率达到 90%,静电除尘器和湿式洗涤器的脱汞效果也较显著,而机械除尘器如旋风除尘器的脱汞效果较差。如果以上协同去除方法不能满足脱汞要求,可考虑采用专门的除汞技术。目前采用较多、技术较成熟的是活性炭吸附剂喷射技术(ACI)。但活性炭成本较高,吸附容量也较低。对活性炭的改性及开发低成本、高效率的新型吸附剂是未来技术的发展方向。活性炭改性研究有卤素改性、硫改性及喷涂金属氧化物催化剂等,卤素可将 Hg^0 氧化,硫可生成 HgS ,金属氧化物如 TiO_2 可在光照条件下催化氧化气态元素汞^[21]。新型吸附剂有钙基矿石、金属及金属氧化物等,这些吸附剂依然成本较高,无法大规模采用。国外已尝试采用废旧轮胎、核桃壳、农业残渣等制作吸附剂。

3.2 水体汞污染治理

含汞废水常偏酸性或碱性,如电石法制 PVC 工艺中产生的含汞废酸及废碱。对含汞废水的处理主要采用化学或物理的方法,有化学沉淀法、吸附法、电解法和离子交换法。化学沉淀法是投加 Na_2S 或石灰,生成 HgS 或 HgCO_3 沉淀后过滤去除汞,这类方法运行简单,成本较低,是目前最常用的处理技

术,但对低浓度含汞废水效果较差,不能回收汞。吸附法采用活性炭等天然吸附剂或硅石等聚合吸附剂,对低浓度含汞废水有深度处理效果,但吸附剂需再生,运行成本高。电解法可再生回用汞,成本和能耗也较高。离子交换法也可以回收汞,但同样存在成本问题。目前,大部分企业对废酸废碱的处理方式是将废酸大量外售,废碱除一部分综合利用以外,大部分稀释后排放,造成很大排污压力。

3.3 土壤汞污染治理

作为废气或废水处理工艺的终点,含汞残渣或污泥堆放于地表或进入水底沉积物。这种土壤容纳并不能从根本上解决污染,随着风雨侵蚀冲刷,污染物又将重新进入大气水体,形成循环污染。土壤既是污染的“汇”,又是污染的“源”。土壤污染的处理是一个历史性和世界性的难题,没有治本的方法。目前所谓土壤修复,只是稀释、转移、弱化毒性及尽可能减少污染扩散的技术。

汞是土壤重金属污染物的一种,其污染处理技术与其他危险固废处理技术具有共通性。根据处理原理,可分为物理修复法、化学修复法和生物修复法;根据处理场所,可分为原位修复和异位修复,具体技术有客土法、热脱附法、电动修复技术、化学淋滤法、固定化技术和生物修复技术。客土法源于日本,是将污染土壤深翻或转移,简单、成本低,但仅是稀释及转移污染;热脱附法是美国在 20 世纪 80 年代研发的一种异位重金属污染修复技术^[22],即在热解设备中将土壤加热(600~800℃)释放汞蒸气,高效快速,可回收利用汞,但这种方法能耗高,对土壤营养成分破坏大,近年来又发展出低温热脱附技术(150~315℃);电动修复是利用通电电极分解及收集污染物^[23],是一种原位修复技术,但修复效果受土壤性质影响较大,还需加入化学药剂改善导电性能,收集到的污染物仍需进一步处理;化学淋滤也叫洗土法^[24],是采用碘化物、EDTA、硫代硫酸盐等溶液将重金属从土壤中移出,可采用原位或异位方式,其优点是时间短、效果好,但淋滤液处理仍是一大难题;固定化技术又分为物理化学固定及化学固定,物理化学固定包括水泥基固化、陶瓷化^[25]及纳米(FeS)吸附^[26],化学法指利用硫基化合物、石灰等螯合剂对土壤汞进行吸附、氧化还原、拮抗或沉淀^[27]。固定化技术工艺简单、能耗小、无需考虑汞回收,但不能移除土壤中的汞,其浸出毒性仍需长期监测;生物修复技术包括微生物修复和植物修复,分别利用对汞有富集效果的微生物和植物(如印度芥

菜)^[28]吸收土壤中的汞。近年来的研究热点之一,是利用转基因技术植入植物螯合肽和重金属转运蛋白基因,以提高植物对重金属的富集度。生物修复具有绿色、经济的优点,但处理周期长,转基因可能产生健康风险,富集后植物仍然存在处理问题。

不同处理场合应采用不同处理技术,美国环保署建议,汞含量在 260 mg/kg 以上的高浓度场合采用热脱附技术,低浓度场合采用化学淋滤或固定化技术^[25]。在我国,从经济性考虑,一般根据土壤浸出浓度将污染分级,再将多种方法联合使用。此外,由于无需考虑污染物回收利用问题,化学固定方法得到越来越多的重视和应用。

4 汞污染防治现状与展望

面对全球日益严峻的汞污染现状,2013年,联合国环境规划署通过了旨在控制及减少汞排放的国际公约《水俣公约》,对具体限排范围做出详细规定。作为全球最大的汞消费及汞排放国,我国面临空前的履约减排压力。

我国汞污染防治进程借鉴西方发达国家“逐步限汞、最终禁汞”的策略,首先体现在政策方面,1992年,我国便批准通过了涉汞的《巴塞尔公约》;2011年,国家《重金属污染综合防治“十二五”规划》发布实施,对汞控制提出了明确要求,同时,国家环保部启动了全国汞污染排放源现状调查评估工作。我国限汞工作逐步推进,2006年,首先在北京积水潭医院试点无汞医疗;2010年,工信部下发了《电石法聚氯乙烯行业汞污染综合防治方案》,期望通过无汞触媒研发,力争实现电石法聚氯乙烯行业的无汞化。

应该看到,我国汞污染防治仍处于起步阶段,管理和技术力量均比较薄弱。未来应首先明确立法,加强对主要废气排放产业如燃煤行业和土壤污染的监督管理;其次,应鼓励和大力发展汞污染防治技术研发及改造,如在荧光灯管生产工艺中推广固汞工艺、研发含汞医疗设备替代产品、研发电石法制PVC的无汞触媒、改进烟气脱汞工艺、推广污染在线监控和土壤汞污染处理技术等。我国的汞污染防治及相关环保市场将进入新的发展阶段。

参考文献

[1] Pleijel K, Munthe J. Modeling the atmospheric chemistry of mercury [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80(1): 317 - 324.
[2] Seth N, Gustin M S, Prestbo E M, *et al.* Estimation of dry deposition

of atmospheric mercury in Nevada by direct and indirect methods [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(6): 1970 - 1976.
[3] Christopher W, Moore, Daniel O, *et al.* Convective forcing of mercury and ozone in the Arctic boundary layer induced by leads in sea ice [J]. *Nature*, 2014, 506: 81 - 84.
[4] Mason R P, Sullivan K A. Mercury in Lake Michigan [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(3): 942 - 947.
[5] King J K, Kostka J E, Frischer M E, *et al.* Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, 66(6): 2430 - 2437.
[6] Schuster E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes; A review of the literature [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 56(1): 667 - 680.
[7] 仇广乐, 冯新斌, 王少锋, 等. 贵州汞矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 550 - 555.
[8] 孙阳昭, 陈扬, 蓝虹, 等. 中国汞污染的来源、成因及控制技术路径分析 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 937 - 942.
[9] UNEP. Global mercury assessment [R]. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme, 2013.
[10] Fitzgerald W F. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80: 245 - 254.
[11] Wang S, Feng X, Qiu G, *et al.* Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air polluted area, eastern Guizhou, China [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41: 5584 - 5594.
[12] 鲁洪娟, 倪吾钟, 叶正钱, 等. 土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响 [J]. *土壤通报*, 2007, 38(3): 597 - 600.
[13] 陈影, 邵玉芳. 汞污染及人体负荷研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, 31(12): 1934 - 1941.
[14] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤中汞存在形式的研究 [J]. *矿物学报*, 1996, 16(2): 218 - 222.
[15] 邓筑井, 蒋洪, 段方玮, 等. 油气中汞的形态分析 [J]. *天然气与石油*, 2013, 31(5): 30 - 33.
[16] ASTM. D6784 02—2008, Standard test method for elemental, oxidized, particle-bound, and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (Ontario Hydro Method) [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2008.
[17] USEPA. Method 30A, Determination of total vapor phase mercury emissions from stationary sources [S]. Washington D C: United States Environmental Protection Agency, 2008.
[18] USEPA. Method 30B, Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps [S]. Washington D. C.: United States Environmental Protection Agency, 2008.
[19] 钟犁, 肖平, 江建忠, 等. 燃煤电厂大气排放监测方法分析及试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(s1): 158 - 163.
[20] 谭增强, 牛国平. 烟气汞脱除的研究进展 [J]. *热力发电*, 2013, 42(10): 1 - 8.
[21] 张国英. 光氧化反应脱汞技术发展综述 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(12): 126 - 129.

素,氮肥、磷肥和钾肥也是世界上使用量最大的化肥。从全球平均水平看,从20世纪60年代以来,全世界氮肥的消费量迅速增加并超过磷肥和钾肥,目前氮肥的消费量占化肥消费总量的60%,而磷肥和钾肥只占23%和17%。国外学者对于不同地区和国家的化肥生产能源消费的研究主要针对于氮肥、磷肥和钾肥,本文中研究范围也是我国氮肥、磷肥和钾肥在生产过程中的能源消费情况。

1.1 氮肥生产能源消费

氮肥90%以上的成分是氨(NH_3)或铵盐,如碳酸氢铵、氯化铵、硝酸铵、尿素等。目前全球合成氨工艺主要是基于哈伯制氨法,即在高温高压将氮(N_2)和氢(H_2)按体积比1:3混合,在催化剂作用下化合成氨。其中氮(N_2)直接从大气中获取,而氢(H_2)主要来源于石化能源中的天然气(CH_4)、煤、原油(烃)作为原料和水蒸汽在高温下重整、气化和烃类部分氧化转化生成。所以,按制氢原料的不同,合成氨生产工艺通常分为气头、煤头、油头3类。目前在全世界范围内,77%的合成氨生产来源于天然气,14%来源于煤(主要集中在中国),7%来源于原油(主要集中在印度)^[12]。

中国和印度是目前世界氮肥产量最多的国家,其产量分别占全世界氮肥产量的30%和8%。与世界大多数国家不同的是,中国由于缺油、少气、有煤的能源资源条件决定了中国氮肥生产中的能源消费以煤为主,天然气和原油为辅的格局。煤、天然气和原油在我国氮肥生产中的消费比例分别为76%,22%和1%^[13]。印度氮肥生产能源消费50%来源于天然气,50%来源于原油^[12]。

从能源效率的角度看,以天然气为原料合成氨生产工艺能源消费效率最高。以煤和原油为原料的单位产量合成氨所需的能源消费分别是以天然气的1.7倍和1.3倍。由于全球不同地区合成氨原料和工艺水平的差异,导致全球不同地区单位产量合成

氨的能源消费效率也不同。国外学者针对不同地区的合成氨能源消费进行了研究和探讨,如Kongshaug(1998)^[6]提出欧洲单位产量合成氨平均能源消费效率为32.1 GJ/t,而Williams等(2007)^[14]通过对全球有代表性的66家合成氨生产企业的调查研究,得出结论是世界单位产量合成氨的能源消费效率在27.6~50 GJ/t间变化,世界平均单位产量合成氨所需能源消费效率为36.9 GJ/t。为了进一步精确统计全球不同地区和国家的合成氨能源消费情况,国际化肥协会(IFA)2008年对全世界33个国家的93家合成氨生产企业做了一次大范围调查,被调查的93家企业合成氨年产量共400万t,约占全球合成氨产量的1/4。调查结论是世界单位产量合成氨所需的平均能源消费效率是36.6 GJ/t,单位产量合成氨所需的能源消费效率最低值和最高值分别是27 GJ/t、60 GJ/t。根据IFA报告,全球不同地区合成氨生产能源消费比例及能源消费效率如表1所示^[13,15]。

表1 全球不同地区合成氨能源消费比例及能源消费效率

地区	不同能源消费比例/%			平均能源消费效率/(GJ·t ⁻¹)		
	天然气	煤	原油	天然气	煤	原油
西欧	100.0			35.0		
中、东欧	98.9		1.1	40.7		
北美	100.0			37.9		
中国	22.0	76.0	1.0	34.0	54.0	42.0
印度	50.0		50.0	36.5		50.0
其他地区	100.0			36.4		

1.2 磷肥和钾肥生产能源消费

磷肥的主要成分是磷酸盐和硫酸,我国生产硫酸的硫资源主要来自硫铁矿,磷酸盐主要来源于磷矿。钾肥的主要成分硫酸钾(K_2SO_4)和氯化钾(KCl),生产原料是钾石盐矿、光卤石、卤水等。因此,磷肥和钾肥生产所需能源消费主要是用于磷矿、

Agency,2007.

[26] Xiong Z, He F, Zhao D, *et al.* Barnett, Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Water Res*, 2009, 43:5171-5179.

[27] Piao H, Bishop P L. Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide[J]. *Environ Pollut*, 2006, 139:498-506.

[28] Moreno F N, Anderson C W N, Stewart R B, *et al.* Effect of thioligands on plant-Hg accumulation and volatilisation from mercury-contaminated mine tailings [J]. *Plant Soil*, 2005, 275: 233-246. ■

(上接第11页)

[22] Chang T, Yen J. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 128:208-217.

[23] Jurate V, Mika S, Petri L. Electrokinetic soil remediation-critical overview[J]. *Sci Total Environ*, 2002, 28(9):97-101.

[24] Dermont G, Bergeron M, Mercier G. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 152:4-8.

[25] USEPA. Treatment technologies for mercury in soil, waste and water [R]. Washington D C: United States Environmental Protection