

文章编号:1672-9250(2004)02-0012-05

管道煤气生产中汞的分布

洪冰, 朱咏煊, 冯新斌, 王羽

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:为了解城市管道煤气生产中可能存在的汞污染,对贵阳市管道煤气及煤气生产所使用的洗精煤、煤气生产过程中产生的化学产品焦碳、焦油及焦炉煤气脱硫洗涤物硫浆中汞的含量和分布进行了研究。研究发现,管道煤气中汞的含量低于二次金汞齐-冷原子吸收光谱法检测限 0.05 ng/m^3 ,较贵阳市城区大气汞的含量还低。在原煤转化为城市管道煤气过程中,煤中的汞在煤气生产的各个环节都有不同程度的脱除;其中原煤的洗选过程是最主要的脱汞过程,约75%左右的汞在该过程中被脱除;焦碳中汞含量占洗精煤汞含量的14.1%;煤焦油中汞含量占洗精煤中汞的15.5%;硫浆的生成过程则脱除了煤气生产用洗精煤中51%的汞。

关键词:汞;管道煤气;硫浆

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

汞作为一种重要的全球性污染物已倍受世界各国研究工作者的关注。即使是在浓度非常低的情况下,它对人类和野生动植物都有较大的毒性。大气环境中的汞除一部分来自于天然排放外,如火山活动、矿藏释放等,很大一部分来源于人为活动。其中煤炭燃烧所释放的汞就达30%以上^[1]。而在今后相当长时期内,中国的一次性能源依然将以煤炭为主。1978年至1995年,中国燃煤大气汞排放量的年平均增长速度为4.8%,累计汞排放量达2493.8 t^[2]。其中,没有任何污染控制措施的民用燃煤的大气汞排放量在1995年就占当年大气汞总排放量的26.8%^[3]。近20年来,对煤炭利用所引起的汞污染的研究主要侧重于煤中汞的含量、赋存状态以及煤炭燃烧利用过程中汞的排放通量和排放形态上。在我国,随着黑色金属冶炼工业和焦化工业的发展,炼焦过程中所产生的焦炉煤气经过精制回收,已经作为民用管道燃气在城乡日益普及推广使用。煤中汞除了煤炭直接燃烧释放进入大气环境对人体健康构成严重影响外,城市居民管道煤气中的汞是否也是一个潜在的释放源,目前还未见有研究报道。本项目利用二次金汞齐-冷原子吸收光谱法对城市居民

家中所用管道煤气汞进行了不同时段连续采样和测定,同时对生产民用焦炉煤气的原料和中间产物的汞含量,包括炼焦用洗精煤、主产品焦碳、焦油及焦炉煤气脱硫洗涤物硫浆中汞的含量进行了测定,以了解汞在管道煤气生产各个主要环节中的分布,为控制煤炭利用过程中可能的汞污染提供依据。

1 样品采集与测试

贵阳煤气气源厂是“八五”期间贵州省为贵阳市城市用煤气而兴建的。生产装置为两座JN43-80型42孔焦炉。日产煤气60万 m^3 ,年产机焦55万t。管道煤气样品在贵阳市不同居民家中分早、中、晚三个不同时段采集。利用汞在常温下与金产生汞齐的原理,将两支金丝捕汞管串联连接到煤气管道,利用管道煤气的自身压力以1 L/min的流量计量采集。样品采集完毕后,用蜡将捕汞管两头封闭,以隔绝空气待测试用。炼焦用洗精煤、焦碳、焦油和焦炉煤气脱硫洗涤物硫浆等样品在煤气气源厂现场缩分采集,均装入玻璃瓶中带回实验室处理备用。

捕集在金丝捕汞管中的管道煤气汞用两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定^[4]。称取0.1 g焦油、硫浆和粒径 $<0.074 \text{ mm}$ 洗精煤样、焦炭样于30 mL聚四氟乙烯溶样管中,加入3 mL优级纯浓 HNO_3 ,加盖后用不锈钢外套密闭,放入烘箱中,140 $^\circ\text{C}$ 温度下加热24 h,取出后放入酒精液氮冷阱中冷却至

收稿日期:2003-02-25;修回日期:2003-06-15

基金项目:国家自然科学基金(40273043);贵州省自然科学基金

第一作者简介:洪冰(1971-),男,副研究员,主要从事地球化学及污染环境行为研究。

-18℃, 减低内压, 打开溶样器, 将溶液移入 25 mL 比色管中, 加入 2 mL BrCl 溶液, 用去离子水稀释至刻度。取 5 mL 溶液于还原瓶中, 加入 1 mL 12% 盐酸羟胺溶液, 摇匀。再加入 10% SnCl₂ 溶液 2 mL, 以 0.5 mL/min 流速通入高纯氮气 5 min, 同时将释放出的汞蒸汽收集在金丝捕汞管中, 用两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定汞含量^[5]。

2 结果与讨论

2.1 管道煤气中的汞含量

对不同居民家中、不同时段采集的 18 个管道煤气样品中汞进行了测定。测定结果见表 1。从中可以看出 18 个管道煤气样品的汞含量都低于方法检

测限 0.05 ng/m³。研究表明, 贵阳市大气中汞平均含量为 38.3 ng/m³^[6]。由此可以看出, 管道煤气中汞的含量远远低于贵阳市大气中汞的含量。这说明贵阳市煤气气源厂生产的供城市居民用的管道煤气中汞的含量是很低的。以该厂日产煤气 60 万 m³ 计, 并假设当日所产煤气全部为城市居民所消耗, 则贵阳市一年通过管道煤气使用而释放的汞的上限含量仅为 10.95 mg/a。而根据研究和估算显示, 2000 年贵阳市不采取任何污染控制措施而产生的燃煤年排汞量为 2.31 t^[6]。因此, 作为一种清洁型燃料, 管道煤气的使用不仅在很大程度上可以降低燃煤中硫的排放, 有利于控制酸雨, 同时也极大地降低了汞的排放量, 有利于控制汞的大气污染。

表 1 贵阳市管道煤气中汞含量
Table 1. Mercury contents in coal gas

样品编号	采样时段	汞含量	样品编号	采样时段	汞含量
MQ01	09:00 - 10:00	<0.05	MQ10	09:00 - 10:00	<0.05
MQ02	14:30 - 15:30	<0.05	MQ11	14:30 - 15:30	<0.05
MQ03	20:30 - 21:30	<0.05	MQ12	20:30 - 21:30	<0.05
MQ04	08:00 - 09:00	<0.05	MQ13	08:00 - 09:00	<0.05
MQ05	15:30 - 16:30	<0.05	MQ14	15:30 - 16:30	<0.05
MQ06	19:30 - 20:30	<0.05	MQ15	19:30 - 20:30	<0.05
MQ07	10:00 - 11:00	<0.05	MQ16	10:00 - 11:00	<0.05
MQ08	18:30 - 19:30	<0.05	MQ17	18:30 - 19:30	<0.05
MQ09	22:30 - 23:30	<0.05	MQ18	22:30 - 23:30	<0.05

2.2 煤气生产所产生的化学产品中汞的含量

目前国内炼焦用煤主要使用焦煤、肥煤、气煤和瘦煤。为扩大炼焦用煤来源和改善焦炭质量, 通常采用配煤炼焦。所用原料煤应首先考虑选择硫份、灰份相对较低的煤种。研究表明, 煤中的硫一般可分为无机硫和有机硫两种。其中 60%~70% 的硫为无机硫, 30%~40% 为有机硫。而在无机硫中, 绝大多数又以为黄铁矿硫为主, 硫酸盐硫只占极少部分。但所占比例又根据煤炭的分布和种类又有所差异^[7]。从原料煤看, 贵阳煤气气源厂煤气生产所使用的原料煤为贵州省水城和盘县煤田, 包括汪家寨、老鹰山、那罗寨、土城和木冲沟等煤矿产出的肥煤、气煤和焦煤。倪建宇等通过对这些煤矿产出煤中硫的组成特征的研究表明, 总硫的平均值为 1.71%, 而黄铁矿硫只占总硫的 11.08%^[8]。因此, 贵阳煤气气源厂煤气生产所选原料煤中黄铁矿的含量是很

低的。需要说明的是, 这里所说的原料煤是指从煤矿开采出的、未经任何煤炭加工处理的原煤, 而在焦化工业中, 原煤是不能直接用于炼焦生产的。为提高焦碳的强度和焦碳块度的均匀性, 除了选择低硫煤为原料煤外, 还必须将原料煤中各种杂质, 如硫和灰份等除去, 以获得硫份更低、灰份更低、粘结性比原料煤又有所提高的洗精煤。这个过程即为煤碳的洗选。因此, 真正的炼焦用煤是经过煤炭洗选的洗精煤。许多研究已经清楚地表明, 通过跳汰、流槽、重介质、浮游和高梯度磁选等洗选工序后, 原料煤中黄铁矿的脱除率一般可以达到 79.64%~90.98%^[9~12]。

冯新斌等^[13]利用重液浮选法对贵州省水城、盘县煤田产出煤中汞的赋存状态的研究显示, 煤中硫化物相, 主要为黄铁矿, 其含量随重液密度的增大而增高, 并主要在 $>2.8 \times 10^3$ kg/m³ 密度段富集。同

时,对各密度段中汞含量的测定显示,汞含量分布具有一致的规律性,即汞的含量随样品密度的增大呈指数关系增加。汞的含量在低于 $2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 密度段中呈明显亏损状态,而在 $>2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 密度段则呈明显富集状态。结合煤中汞与硫化物和有机相之间的关系研究,认为煤中汞大部分赋存于硫化物相中。由于煤中的硫化物主要为黄铁矿,因此汞主要是赋存于黄铁矿中。Shell 等^[14]通过对煤炭中汞在矿物相与有机相之间的分配研究,也认为汞为亲硫化物的元素,因此,原煤在清洗过程中,随

着大部分硫被脱除,平均有 30% 的汞也将被脱除。我们对贵阳煤气气源厂 18 个炼焦用洗精煤中汞含量的测定显示,汞的平均含量为 $0.17 \mu\text{g/g}$ (表 2)。冯新斌等^[15]对水城和盘县煤田产出原煤中汞含量的测定平均值为 $0.69 \mu\text{g/g}$ 。结合上述研究,我们认为,在煤炭洗选过程中,随着大部份黄铁矿硫的脱除,煤炭中大部分的汞也同时被脱除,炼焦用洗精煤中汞的含量仅为原煤的 25% 左右。因此,在煤气生产和煤炭炼焦的第一个重要步骤,即煤炭的洗选的过程中,煤中的汞已经大部分被脱除了。

表 2 煤气生产中汞在各化学产品中的含量

Table 2. Mercury contents in different products during coal gas generating procedure

洗精煤		焦炭		焦油		硫浆	
样品编号	$w(\text{Hg})/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	样品编号	$w(\text{Hg})/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	样品编号	$w(\text{Hg})/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	样品编号	$w(\text{Hg})/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
XJM01	0.25	JT001	0.03	JY001	0.37	LJ001	25.4
XJM02	0.24	JT002	0.01	JY002	0.56	LJ002	21.7
XJM03	0.12	JT003	0.03	JY003	1.21	LJ003	35.2
XJM04	0.17	JT004	0.03	JY004	0.73	LJ004	18.2
XJM05	0.16	JT005	0.02	JY005	0.81	LJ005	27.3
XJM06	0.33	JT006	0.01	JY006	1.41		
XJM07	0.12	JT007	0.02	JY007	0.21		
XJM08	0.22	JT008	0.05	JY008	1.73		
XJM09	0.26						
XJM10	0.13						
XJM11	0.15						
XJM12	0.14						
XJM13	0.11						
XJM14	0.27						
XJM15	0.09						
XJM16	0.07						
XJM17	0.13						
XJM18	0.08						
平均含量	0.17	0.03		0.88		25.56	
占洗精煤中汞的百分比(%)		14.1		15.5		51.3	
水城、盘县煤田原煤中汞平均含量($\mu\text{g/g}$)					0.69 ^[15]		
贵阳市大气中汞平均含量($\mu\text{g/m}^3$)					38.3 ^[6]		

当煤在隔绝空气条件下加热时,释放出水分和吸附的气体,随后分解产生煤气和焦油等,剩下以碳为主体的焦炭。这种煤的热分解过程就是煤的干馏。目前的焦炉煤气的生产绝大多数为高温干馏,温度一般在 $900 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。焦炉煤气的产生大致可分为初期阶段和终极阶段。在初期阶段,即 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前生成的煤气,其主要成分是甲烷、不饱和烃和氢气等气体。在煤气生成的终极阶段,即从 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始到结焦末期,随着加热温度的升高,煤气的产率不断增加,其成分也逐渐变成以甲烷和氢气为主。从煤气生产的过程可以看出,焦炭的形成与

煤气的产生都是在煤炭的高温干馏过程中产生的。对贵阳煤气气源厂不同批次的焦炭中汞的测定表明,其平均含量为 $0.03 \mu\text{g/g}$ (表 2)。调查表明,贵阳市煤气气源厂每吨洗精煤可生产焦炭 $0.7 \sim 0.8 \text{ t}$,因此焦炭中汞含量占洗精煤汞含量的 $12.4\% \sim 14.1\%$ 。从焦炭生产过程可以看出,焦炭的形成与煤气的产生是一个煤炭长时间隔绝空气加热的高温干馏过程。由于汞在高温条件下具有极强的挥发性,这使得炼焦用洗精煤中的绝大部分汞随着炼焦的高温过程产生的焦炉煤气而挥发,因而导致焦炭中汞的含量较低。

贵阳煤气气源厂焦炉煤气的脱硫是以碳酸钠为脱硫剂,辅以苦味酸为催化剂将其中的腐蚀性气体 H_2S 氧化为粗硫磺,同时在煤气生产中所产生的烟尘颗粒物,也在这个过程中被最终冷凝沉降下来,与粗硫磺一起形成所谓的硫浆。我们对硫浆中汞含量的测定显示,其平均含量高达 $25.56 \mu g/g$ (表2)。以贵阳煤气气源厂生产1 t焦炭产生硫浆5 kg计算,煤气生产过程中产生的脱硫产物硫浆中汞含量就占炼焦用洗精煤中汞含量的51.3%。这说明在煤气生产过程中,洗精煤中的汞大部分在炼焦过程中随着焦炉煤气的脱硫净化过程而富集在硫浆中。

对煤气生产中的主要化学产品之一煤焦油中汞的含量测定表明,其平均含量为 $0.88 \mu g/g$ (表2)。以贵阳煤气气源厂1 t炼焦用洗精煤可产出30 kg煤焦油计,煤焦油中汞含量占洗精煤中汞的15.5%。这说明在粗焦炉煤气的初冷阶段,随着煤气温度的降低,其中的汞部分进入煤焦油中。

管道煤气中汞的含量极低,我们认为这是由于在煤炭加工生产成为管道煤气的各个环节中,汞逐步被脱除所造成的。从以上的研究可以看出,造成城市民用管道煤气中汞含量极低的原因是,从原煤到煤气的产生这一复杂的物理、化学过程中,原煤中的汞在煤气生产的各个环节均有不同程度的脱除,并以不同比例存在于各化学产品中(图1)。综合起来,这是由两个方面的因素造成的。第一,煤气生产使用的煤都是经过了洗选的洗精煤,相对于原煤来说,75%左右的汞已经在洗选煤过程中被脱除;第二,在炼焦生产过程中,洗精煤中的汞除部分残留在焦化产品焦炭和焦油中外,绝大部分汞随着煤的高温干馏而挥发,并与产生的焦炉煤气和烟尘颗粒物进入脱硫净化系统。在焦炉煤气的冷却和净化过程中,焦炉煤气中的汞沉降在脱硫产物硫浆中。由于进入城市煤气管网供居民使用的煤气是经过了除尘脱硫等洗涤工序后的精制焦炉煤气,这就使得城市居民用管道煤气中的汞含量极低。值得注意的是,由于硫浆中汞的含量异常高,这对以硫浆为原料进一步进行硫酸等化学产品生产可能出现的汞污染

控制提出了新的要求。同时,本研究受采样条件的限制,没能对煤气生产中所产生的其它化学产品,如苯,酚类和冷却粗焦炉煤气所产生的氨水等进行采样和分析,因此,对汞在这些产品中的分布没有作出相应的讨论。这些都是在今后的工作中值得进一步研究和讨论的。

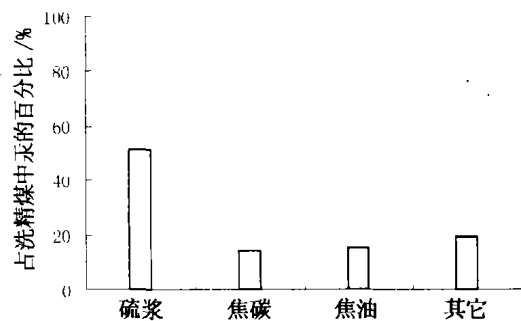


图1 洗精煤生产煤气过程中汞在各主要化学产品中的分布比例

Fig. 1. Percentage of mercury in main products during coal gas production using fancy coal.

3 结论

(1) 贵阳市煤气气源厂生产的供城市居民用的管道煤气中汞的含量很低,其汞的含量低于 $0.05 ng/m^3$ 。在以高硫高汞煤为特征的贵州地区,煤气作为一种清洁型燃料,值得大力推广。

(2) 煤气生产用洗精煤中汞的平均含量为 $0.17 \mu g/g$,仅为未洗选原煤汞含量的25%左右。在煤炭的洗选过程中,绝大部分汞被脱除。

(3) 煤气生产中所产生的焦炭和焦油汞的平均含量分别为 $0.03 \mu g/g$ 和 $0.88 \mu g/g$,占煤气生产用洗精煤中汞的12.4%~14.1%和15.5%。

(4) 硫浆中汞的平均含量高达 $25 \mu g/g$,占洗精煤中汞的51.3%,呈明显的富集状态。在煤气的生产过程中,洗精煤中汞主要转移至硫浆中。对以硫浆为原料进一步进行硫酸等化学产品生产可能出现的汞污染控制应当引起高度重视。

参 考 文 献

- [1] Nriagu J O. Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. *Nature*, 1988, 333: 134~139.

- [2] Chu P, Porcella D B. Mercury stack emissions from U. S. A electric utility power plants[J]. *Water, air and soil pollution*, 1995, 80: 135~144.
- [3] 王起超,沈文国,麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 318~321.
- [4] 冯新斌,洪业汤,朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. 中国环境监测, 1997, 13(3): 9~11.
- [5] 冯新斌,洪业汤. 密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定煤中微量汞[J]. 分析测试学报, 1998, 17(2): 41~43.
- [6] 冯新斌. 环境样品中微量汞分析及贵州省二叠系龙潭组煤中汞分布规律、赋存状态的研究[D]. 贵阳:中科院地球化学研究所, 1997.
- [7] 陈鹏. 中国煤中硫的赋存规律及脱硫[J]. 煤炭转化, 1994, 17(2): 1~9.
- [8] 倪建宇. 贵州晚二叠世煤中硫同位素的组成特征[J]. 地质地球化学, 1999, 27(2): 63~69.
- [9] 郝凤印. 选煤手册[M]. 北京:煤炭工业出版社, 1993, 481~487.
- [10] 王祖瑞. 重介质选煤的理论与实践[M]. 北京:煤炭工业出版社, 1988, 133~258.
- [11] 张维庆. 几种有效的煤炭脱硫方法[J]. 煤炭科学技术, 1993, 36~39.
- [12] 丛桂枝. 重介质旋流器分选 450 mm 高硫难选原煤[J]. 选煤技术, 1993, (5): 12~17.
- [13] X Feng, Y Hong. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China[J]. *Fuel*, 1999, 78: 1 181~1 188.
- [14] Shell K J, Anderson-Carnahan L. A Multi-media approach to permitting mercury releases from coal-fired power plants [J]. *Water, air and soil pollution*. 1995, 80: 1 161~1 170.
- [15] 冯新斌,洪业汤,倪建宇,等. 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2): 12~14.

DISTRIBUTION OF MERCURY IN COAL GAS GENERATING PROCEDURE

HONG Bing, ZHU Yong-xuan, FENG Xin-bin, WANG Yu

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China)

Abstract

Two-stage gold amalgamation cold vapor atomic adsorption spectrometry was employed to determine the contents of mercury in coal gas in Guiyang City. The mercury contents in fancy coal, coke, tar and leached sulfide were determined. The contents of mercury in coal gas are less than $0.05\text{ng}/\text{m}^3$, obviously lower than those of atmosphere in Guiyang City. The mercury is gradually eliminated in coal gas generating procedure because of coal cleaning, nearly 75 percent of mercury in coal is eliminated. The average contents of mercury in coke, tar and leached sulfide are $0.03\mu\text{g}/\text{g}$, $0.88\mu\text{g}/\text{g}$ and $25.56\mu\text{g}/\text{g}$, accounting for 14.1%, 15.5% and 51.3% of the mercury in fancy coal, respectively.

Key words: mercury; coal gas; leached sulfide