

城市管道煤气生产中汞的分布特征

洪冰, 朱咏焯, 冯新斌, 王羽, 洪业汤

(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, 贵阳 550002)

摘要:采用二次金汞齐-冷原子吸收光谱法对贵阳市城市民用管道煤气中汞含量进行了测定。对煤气生产中使用的洗精煤及生产过程中产生的化学产品焦碳、煤焦油、焦炉煤气脱硫洗涤物硫浆中汞含量和分布进行了初步研究。管道煤气中汞的含量低于方法检测限 $0.05\text{ng}/\text{m}^3$, 低于贵阳市大气中汞含量。在原煤转化为城市管道煤气过程中, 原煤的洗选过程脱除了 70% 的汞; 焦碳中汞含量占洗精煤汞含量的 11.4%; 焦油中汞含量占洗精煤中汞的 12.6%; 硫浆的生成过程脱除了煤气生产用洗精煤中 50% 的汞。

关键词:汞; 管道煤气; 硫浆

中图分类号:X74 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2002)05-0003-03

汞作为一种重要的污染物已被世界各国关注。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相当大的毒性。大气环境中的汞除一部分来源于天然排放外, 如火山活动、矿藏释放等, 很大一部分来自人为活动。其中煤炭燃烧所释放的汞就达 30% 以上^[1]。目前, 中国一次性能源依然以煤炭为主。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 2493.8t^[2]。其中, 无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。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入大气环境外, 城市居民用管道煤气中的汞是否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 材料与方法

1.1 材料

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 1L/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。

1.2 测定方法

1.2.1 管道煤气中汞的测定

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]。

1.2.2 洗精煤、焦炭、焦油和硫浆中汞的测定

称取 0.1000g 焦油、硫浆和粒径 $<0.074\text{mm}$ 洗精煤样、焦炭样于 30mL 聚四氟乙烯溶样管中, 加入 3mL 优级纯浓 HNO_3 , 加盖后用不锈钢外套密闭, 放入烘箱中, 140°C 温度下加热 24h, 取出后放入酒精液氮冷阱中冷却至 -18°C , 减低内压, 打开溶样器, 将溶液移入 25mL 比色管中, 加入 2mL BrCl 溶液, 用去离子水稀释至刻度。取 5mL 溶液于还原瓶中, 加入 1mL 12% 盐酸羟胺溶液, 摇匀。再加入 10% SnCl_2 溶液 2mL, 以 0.5mL/min 流速通入高纯氮气 5min, 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 21 个管道煤气样品中汞进行了测定。测定结果表明, 管道煤气样品的汞含量均低于方法检测限 $0.05\text{ng}/\text{m}^3$ 。对贵阳市大气中汞含量测定表明, 平均含量为 $38.3\text{ng}/\text{m}^3$ ^[4]。由此可以看出, 管道煤气中汞的含量远远低于贵阳市大

基金项目:中国科学院“九五”重点基金项目资助(KZ952-S1-409);贵州省自然科学基金主任基金联合资助

作者简介:洪冰(1971-),男,助理研究员。主要从事环境地球化学及污染物环境行为研究工作。发表论文 10 余篇。

气中汞的含量。这说明贵阳市煤气气源厂生产的供城市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 10.95mg/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 2.31t^[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。

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的品种是焦煤、肥煤、气煤和瘦煤。贵阳煤气气源厂煤气生产所用原料煤为贵州省水城和盘县煤田产出的焦煤和气煤。而真正的炼焦用煤是经过原料煤洗选后的洗精煤。

冯新斌等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 $>2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 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^[7]。Shell 等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^[8]。对贵阳煤气气源厂 9 个炼焦用洗精煤中汞含量的测定显示,汞的平均含量为 0.21 μg/g (表 1)。相对应地,冯新斌等对水城和盘县煤田产出原煤中汞的含量的测定平均值为 0.69 μg/g^[9]。结合

表 1 煤气生产中汞在各化学产品中的含量

化学产品	平均含量 (μg/g)	占洗精煤中汞百分率 (%)	水城、盘县煤田原煤中汞平均含量 (μg/g)	贵阳市大气中汞平均含量 (μg/m ³)
洗煤精	0.21	100		
焦炭	0.03	10~11.4	0.69*	38.3**
煤焦油	0.88	12.6		
硫浆	25.56	48.7		

注: * 数据引自冯新斌等^[9], ** 数据引自冯新斌^[4]

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 30% 左右。因此,在煤气生产和煤炭炼焦的第一个重要步骤,即煤炭的洗选过程中,煤中的汞已经大部分被脱除了。

在煤气生产过程中,焦炭与煤气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,平均含量为 0.03 μg/g (表 1)。调查表明,贵阳市煤气气源厂每吨洗精煤可生产焦炭 0.7~0.8t,因此焦炭中汞含量占洗精煤汞含量的 10%~11.4%。从焦炭生产过程可看出,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,使得炼焦用洗精煤中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 H₂S 氧化为粗硫磺,同时在煤气生产中所产生的烟尘颗粒物,也在该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。对硫浆中汞含量的测定显示,其平均含量高达 25.6 μg/g (表 1)。以贵阳煤气气源厂生产 1t 焦炭产生硫浆 5kg 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 48.7%。这说明在煤气生产过程中,洗精煤中的汞很大一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 μg/g (表 1)。以贵阳煤气气源厂 1t 炼焦用洗精煤可产出 30kg 煤焦油计,煤焦油中汞含量占洗精煤中汞的 12.6%。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,其原因是,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地脱除,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。(1) 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,70% 左右的汞已经在洗选过程中被脱除;(2) 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。在今后的工作中值得进一步研究和讨论。

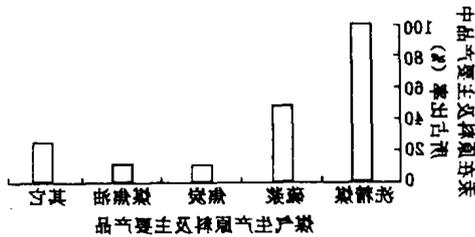


图1 汞在洗精煤及各主要产品中的分布

3 结论

3.1 贵阳市煤气气源厂生产的供城市民用的管道煤气中汞的含量很低,其汞的含量低于 $0.05\text{ng}/\text{m}^3$ 。在以高汞高硫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。

3.2 煤气生产用洗精煤中汞的平均含量为 $0.21\mu\text{g}/\text{g}$,仅为未洗选原煤汞含量的30%左右。煤炭的洗选脱除了绝大部分汞。

3.3 煤气生产所产生的焦炭和煤焦油中的汞平均含量分别为 $0.03\mu\text{g}/\text{g}$ 和 $0.88\mu\text{g}/\text{g}$,占洗精煤中汞的10%~11.4%和12.6%。

3.4 硫浆中汞的平均含量高达 $25\mu\text{g}/\text{g}$,占洗精煤中汞的48.7%,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

进行硫酸等化学产品生产中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]. Waterair 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方法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]. 博士论文, 1997.
- [7] Feng X, Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China [J]. Fuel, 1999, (78): 1181~1188.
- [8] 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): 1161~1170.
- [9] 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.

(收修改稿日期:2002-03-20)

(上接第2页)

其它条件相同时,菌在不同温度下对AT的降解效果如图4所示。

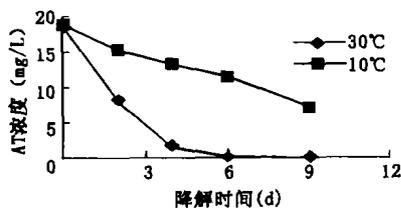


图4 温度对降解的影响

由图4可知,在菌可生长的温度范围(4~43℃)内,温度对JLNY01菌降解AT的影响非常显著,在10℃时,菌对AT的降解能力有限,仅达到83.6%,降解速率比较慢;而在30℃的条件下,菌对AT的降解速率明显加快,在第6d时,即能达到完全降解。

3 结论

本文报道了阿特拉津降解菌JLNY01的分离和

筛选,选择了该菌降解阿特拉津的最佳条件:其pH为6,温度越高越有利于该菌的降解,在30℃时,6d内即可达到对AT的完全降解,在10℃下长期驯化后,该菌对AT的降解率也可达到83.6%。因此,该菌适用于温度高的土壤和地表水中AT的降解,也可适用于地下水和寒冷地区的土壤及地表水中对AT的降解。

[参考文献]

- [1] 弓爱君,叶常明. 环境科学进展[J]. 1997, 5(2): 39~47.
- [2] Pick F E, Van Dvk L P, Botha E. Atrazine in ground and surface water in maize production areas of the Transrall [J]. South Africa Chemosphere, 1992, 25: 335~341.
- [3] Roloff B D, Belluck D A, Meidner L F. Cytogenetic studies of herbicide interactions in vitro and in vivo using atrazine and linuron Arch [J]. Environ. Contam. Toxicol. 1992, 22: 267~271.

(收修改稿日期:2002-03-25)