

李广辉, 冯新斌, 仇广乐. 贵州省赫章县土法炼锌过程中汞的释放量初步研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(6): 836-839

LI Guanghui, FENG Xinbin, QIU Guangle. Preliminary study on mercury emission from artisanal zinc smelter using indigenous method in Hezhang County of Guizhou Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(6): 836-839

贵州省赫章县土法炼锌过程中汞的释放量初步研究

李广辉^{1,2}, 冯新斌^{1,*}, 仇广乐^{1,2}

1. 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

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

收稿日期: 2004-07-30 修回日期: 2004-02-18 录用日期: 2005-02-20

摘要: 对赫章县铅锌矿石、冶炼矿渣、煤、煤渣中汞含量进行了测定。结果表明, 矿石中汞含量与锌含量存在显著的正相关关系。基于上述测定结果并运用质量平衡法则, 计算出不同类型矿石原料在冶炼过程中向大气的释汞因子: 硫化矿为每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 155 g 的 Hg; 氧化矿为每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 79 g 的 Hg。结合上述释放因子, 对赫章土法炼锌过程中汞释放量进行了估算。

关键词: 赫章县; 土法炼锌; 汞; 释放因子; 释汞通量

文章编号: 0253-2468(2005)06-0836-04 中图分类号: X51 文献标识码: A

Preliminary study on mercury emission from artisanal zinc smelter using indigenous method in Hezhang County of Guizhou Province

LI Guanghui^{1,2}, FENG Xinbin^{1,*}, QIU Guangle^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039

Received 30 July 2004; Received in revised form 18 February 2005; Accepted 20 February 2005

Abstract: Artisanal zinc smelters using indigenous method have existed in Hezhang county, Guizhou province for more than one hundred years. However, the systemic and large-scale smelting works have lasted less than thirty years since the 80-90th last century. Most of mercury will emit to the atmosphere in the process of smelting according to the property of mercury. The concentration of mercury in ore, sconi, coal and slag were determined, the results showed the highly significant positive correlation coefficient between concentrations of mercury and zinc. Then, using mass balance, the mercury emission factor of sulfide ore and oxide ore were 155 gram mercury per ton zinc and 79 gram mercury per ton zinc through calculating respectively in the process of zinc smelting. The emission amount of mercury in the smelting process could be estimated. And the further study on environmental hazards of mercury to the local environment is called for.

Keywords: Hezhang County; Artisanal zinc smelter using indigenous method; Mercury; Emission factors

贵州省赫章县 (104°10'E ~ 105°03'E, 26°46'N ~ 27°28'N) 有丰富的铅锌矿资源^[1], 土法炼锌已有上百年的历史, 小范围(主要集中在妈姑镇 10 km² 区域内)大规模的炼锌活动, 则始于 20 世纪 80~90 年代。土法炼锌是一种原始的炼锌方法, 工艺流程见图 1。其原理是锌矿石在高温下 (> 1 000 °C) 被还原成液态从而使金属锌与矿渣分离。由于在炼锌过程中没有任何的环保措施, 冶炼过程的烟气直接排放到环境中, 对当地环境造成严重的污染。由于 SO₂ 污染, 冶炼炉附近的灌木和草已完全死亡。冶炼废渣堆

积在山谷、河道间, 已使当地出现严重的重金属 (Pb、Zn、Cu 和 Cd 等) 污染^[2]。但到目前为止, 还没有对当地的汞污染进行任何研究。

在锌矿石中, 汞是一种伴生元素。矿石在高温冶炼的过程中, 汞元素特有的物理化学性质决定了它会以蒸气态或附着于粉尘通过烟气逸散进入周围大气环境中。现有的研究证实, 锌矿冶炼是一个重要的人为释汞源^[3]。目前, 国外对人为源释放汞的估算基于: ①收集各国专家估算的数据, 主要是在欧洲和北美; ②收集各国各行业的统计数据, 结合释放因子方

基金项目: 中国科学院海外杰出人才计划; 国家自然科学基金 (No. 40173037); 中科院地化所国家重点实验室开放基金 (No. HdH03090)。

作者简介: 李广辉 (1977—), 男, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者); E-mail: xinbin.feng@mail.gyig.ac.cn.

Foundation item: Chinese Academy of Sciences through 'A Hundred Talent Plan'; National Natural Science Foundation of China (No. 40173037); State Key Laboratory Foundation (No. HdH03090) of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences.**Biography:** LI Guanghui (1977—), male, Ph.D. candidate. * Corresponding author. E-mail: Xinbin.feng@mail.gyig.ac.cn. <http://www.cnki.net>

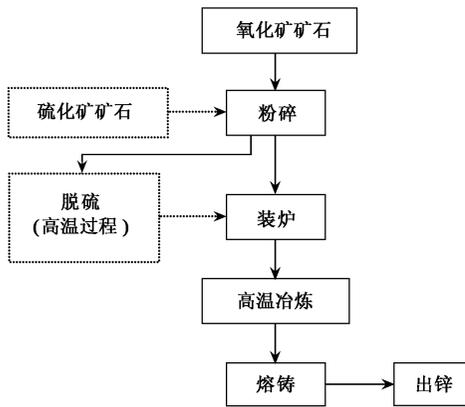


图 1 土法炼锌流程图

Fig. 1 The schematic diagram of the primitive zinc smelting

法进行估算. 而对于炼锌过程中向大气释汞估算大多是采用释放因子的方法, 而且还是针对一些大型的工业冶炼过程^{4-7]}. 这些大型炼锌厂不仅有烟气污染控制设施, 同时在发达国家还对汞进行回收, 因此, 在发达国家大规模地炼锌过程中汞的释放因子较低. 目前, 在我国尚未开展炼锌过程中汞的释放通量的研究工作, 对大规模工业炼锌过程中向环境的排量进行估算可以借鉴国外的研究结果. 但由于土法炼锌过程没有任何的污染控制措施, 显然我们无法简单地借鉴国外的研究成果对这一过程向大气释汞量进行估算. 在本文中, 根据质量平衡的原理, 对土法炼锌过程中汞的排放因子进行了估算, 同时也对这一地区炼锌过程向大气的历年排量进行了初步的估算.

1 样品采集与分析方法

2002年9月, 在赫章最大的土法炼锌区域妈姑镇的4个土法炼锌点以及天桥氧化矿厂进行了取样, 样品包括矿石(待冶炼的矿石)、煤、矿渣和煤灰渣等(表1). 所有样品自然风干、粉碎之后, 称取0.3~0.5 g, 加入4 mL的王水微波(CEM, MDS-2000)消解^[8], 煤样采用3 mL的HNO₃消解. 消解完全后, 转移消解液至硼硅玻璃容量瓶内, 加入2 mL BiCl₃以

表 1 研究区不同地点的样品数

Table 1 The samples statistics of different sampling sites

采样区	矿石	矿渣	煤	煤灰渣
新官寨(XGZ)	3	2	4	2
大坪子(DPZ)	1	1	2	1
蒿芝冲(HZC)	4	4	4	4
黑坭寨(HNZ)	12	4	7	4
天桥(TQ)	1			
总计	21	11	17	11

超纯水(Milli-Q)定容至100 mL, 置24 h后待测. 煤样汞分析, 采用冷原子荧光光谱法(CVAFS, Tekran 2500)^[9, 10], 矿石、矿渣及其它样品汞分析, 采用冷原子吸收光谱法(CVAAS, F732-S). 矿石和矿渣样品中锌含量采用吸收分光光度仪(PE, 5100PC)测定.

2 样品测定结果

样品分析测定结果如表2所示. 另经Kolmogorov-Smirnov 检验, 铅锌矿石中的Hg、Zn含量不服从正态分布, 故进行Hg、Zn含量间的Spearman秩相关分析. 结果表明, 铅锌矿石中Hg含量与Zn含量呈显著的相关关系($r=0.926$, $P<0.01$, $n=21$).

表 2 研究区样品中汞与锌的测定结果

Table 2 The measuring results of mercury and zinc in research areas

样品	$\omega(\text{Zn}) / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\omega(\text{Hg}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
硫化矿石	452(280~560)	66.83(35.42~156.99)
脱硫矿石	540(340~660)	0.55(0.06~3.91)
氧化矿石	201(160~260)	13.30(0.75~68.89)
煤		0.33(0.16~1.10)
煤渣	24.6(0.5~110)	0.16(0.095~0.34)

注: 括号内为数值范围

3 土法炼锌中汞的释放因子及释放量的初步估算

通过对上述矿石、矿渣、煤和煤渣样品中汞含量分析, 采用质量平衡法, 对土法炼锌过程中向大气释汞的通量进行估算.

3.1 矿石中汞的释放过程

通过对表2中硫化矿石与脱硫矿石、氧化矿与矿渣中汞含量对比发现, 硫化矿矿石脱硫后和氧化矿冶炼后矿石中, 95%以上的汞丢失. 这说明汞的释放主要发生在硫化矿石的脱硫过程和氧化矿的冶炼过程. 这与汞元素在高温($>1000^\circ\text{C}$)条件释放的特性是相吻合的. 正如工艺图1所示, 硫化矿石脱硫及矿石冶炼过程, 均在高温($>1000^\circ\text{C}$)条件下进行.

3.2 汞释放因子的估算

土法炼锌过程, 废气不经任何处理直接从2~3 m的烟囱中直接排向大气, 冶炼过程无任何水处理过程. 若成品锌中汞含量忽略不计, 则在土法炼锌过程中, 矿石和煤中的汞有两个去向: ①一部分在冶炼高温作用下以气态方式(Hg^0)进入大气, 其中包括烟气中颗粒态的汞; ②另一部分则残留于冶炼废渣中. 根据质量平衡原理, 可推导出以下平衡关系式:

$$\text{释放到大气中汞量} =$$

$$\text{矿石和煤中总的汞量} - \text{残渣中汞量}$$

由于硫化矿石冶炼过程中(图1)存在高温脱硫

工艺,因此,硫化矿中汞的释放量应包括3部分:矿石脱硫过程的释汞量、脱硫矿石冶炼过程释汞量及脱硫和冶炼所用煤的释汞.而氧化矿石的冶炼中,释汞量包括两个部分:冶炼过程释汞和冶炼所用煤的释汞.

硫化矿石,氧化矿石的冶炼过程释汞因子可用下面的公式计算.

$$F_s = \frac{A - (1 - \alpha)B}{DY} + \frac{B - (1 - \beta)C}{E - (1 - \beta)F} + \eta_1 \frac{M - \theta N}{DY} \quad (1)$$

$$F_o = \frac{G - (1 - \beta')C}{H - (1 - \beta')F} + \eta_2 \frac{M - \theta N}{H - (1 - \beta')F} \quad (2)$$

$$\alpha = 1 - D/E \quad (3)$$

$$\beta = E - F \quad (4)$$

$$\beta' = H - F \quad (5)$$

$$\gamma = E - (1 - \beta)F/E \quad (6)$$

式中, F_s 为硫化矿石冶炼中的释汞因子 ($g \cdot t^{-1}$); F_o 为氧化矿石冶炼中汞的释放因子 ($g \cdot t^{-1}$); A 、 B 、 C 、 G 、 M 和 N 分别为硫化矿石、脱硫矿石、矿渣、氧化矿、煤和煤渣中的平均汞含量 ($mg \cdot kg^{-1}$); D 、 H 、 E 和 F 分别为硫化矿、氧化矿、脱硫后矿石和矿渣中的平均锌含量 ($g \cdot kg^{-1}$); α 、 β 和 β' 分别为脱硫、硫化矿石和氧化矿石冶炼过程中锌质量损失率; γ 为锌的回收率; η_1 和 η_2 分别为每次的土法炼锌过程中燃煤与硫化矿石、氧化矿石的质量比 ($\eta_1 = 4.9$, $\eta_2 = 2.7$); θ 为灰分产率 ($\theta = 0.15$).

通过计算得出,不同矿石冶炼过程中向大气的释汞因子分别为:硫化矿为每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 155 g 的 Hg; 氧化矿为每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 79 g 的 Hg. 该数值明显高于 Nriagu (1988) 对全球有关锌生成过程中的释放因子 (每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 8~45 g 的 Hg)^[3], 更高于 Pacyna (2002) 对该亚洲地区估算结果 (每生产 1 t 的 Zn 向大气释放 20 g 的 Hg)^[4]. 这是由于在土法冶炼过程中没有任何的环保措施, 绝大部分矿石和煤中的汞在高温 ($> 1000^\circ C$) 的条件被释放到了大气中, 致使其释汞因子偏高.

3.3 赫章近年来土法炼锌汞的释放量估算

根据上述释放因子, 结合赫章县 1989—2001 年间土法冶炼中土锌的产量 (其产量数据来自贵州 1990—2002 年年鉴), 估算了汞的释放量 (图 2).

在 1989 到 2001 年期间, 赫章是因土法炼锌向大气释放的汞约为 46 t. 其中最高年份汞的释放量相当于当年贵州全省燃煤释汞量^[11]. 估算结果表

明, 赫章地区汞的释放通量出现了 2 个峰值, 1995 年释汞通量达到了第 1 个峰值, 与当时锌的市场价格和国内工业发展对锌的需求是相一致^[12]. 1996 年以后, 国家环保总局要求各地方取缔土法炼锌, 造成了土锌产量的下降, 研究区汞的释放量也随之下降. 但从 1998 年开始, 随着工业发展对锌的市场需求又一次扩大, 土锌产量又开始逐步增加, 汞的释放量亦表现出了逐步增加的特点, 至 2000 年释汞通量出现第 2 个峰值. 此后, 2001 年贵州省环保部门联合取缔土法炼锌, 在不断加大力度的情况下, 研究区土锌的产量呈显著下降的趋势, 随之造成了汞的释放量明显下降.

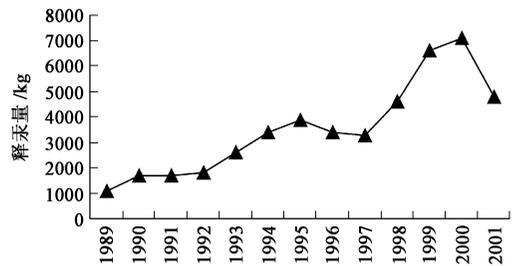


图 2 1989—2001 年贵州赫章土法炼锌向大气中释放汞的量

Fig. 2 Mercury emission from the primitive zinc smelting of 1989-2001 in Hezhang County

3.4 不同地区汞的释放量对比

比较不同地区有色金属冶炼过程汞的释放量 (见表 3 和 4), 以 1990 和 1995 年为例, 整个亚洲炼锌和有色金属生产释放的汞分别为 $51.3 t \cdot a^{-1}$ 和 $87.4 t \cdot a^{-1}$; 芬兰的整个制造业 (包括锌的生产) 释放的汞不到 $0.5 t \cdot a^{-1}$. 研究区赫章县仅土法生产, 其汞释放量就高达 $1.1 t \cdot a^{-1}$ 和 $3.9 t \cdot a^{-1}$. 由此可见, 土法炼锌过程, 在该地区对汞释放量的贡献已经达到惊人的地步.

表 3 1990 年区域有色金属冶炼汞释放量^[5,13]

Table 3 Mercury emission from non-ferrous smelting of 1990 in region $t \cdot a^{-1}$

美国	加拿大	墨西哥	芬兰 (90~97 年)	贵州赫章
8.3	23.9	12.5~31.1	0.3~0.5	1.1

有研究表明^[4~7], 有色金属冶炼过程释放到大气中汞的主要组成为: 原子态汞 80%, 活性气态汞 15%, 颗粒态汞 5%. 大气中活性态汞和颗粒态汞受干、湿沉降的作用会就近沉降, 从而对当地的生态环境造成污染. 原子态汞由于在大气中停留时间较长, 一般在 0.5~2.0 a 之间. 因此, 进入大气圈中的原子

表 4 1990 年全球锌冶炼汞释放量和 1995 年全球有色金属冶炼汞释放量^{6,14)}

Table 4 Mercury emission from zinc smelting of 1990 and non-ferrous smelting of 1995 in globe $t \cdot a^{-1}$

1990 年全球锌冶炼汞释放量							
亚洲	欧洲	南美洲	北美洲	非洲	大洋洲	总计	贵州赫章
51.3	117.3	11.1	42.0	7.6	10.1	405.0	1.1
1995 年全球有色金属冶炼汞释放量							
亚洲	欧洲	南美洲	北美洲	非洲	大洋洲	总计	贵州赫章
87.4	15.4	25.4	25.1	7.9	4.4	165.6	3.9

态汞,将在大气气团的作用下随大气不断的进行长距离迁移,造成区域和全球性的环境危害。

4 结论

1)不同矿石中汞的含量对比表明,硫化矿明显高于氧化矿,且矿石中汞的含量显著高于煤中汞的含量。矿石中锌含量与汞的含量具有显著的正相关关系。

2)矿石冶炼过程中,矿石中汞的释放主要发生在硫化矿石的脱硫过程和氧化矿石的冶炼过程。

3)初步估算显示,不同类型矿石炼锌过程中汞的释放因子:硫化矿为每生产 1t 的 Zn 向大气释放 155 g 的 Hg;氧化矿为每生产 1t 的 Zn 向大气释放 79 g 的 Hg。这明显高于西方发达国家大规模炼锌过程向大气的排汞量。

4)对赫章县土法炼锌过程中向大气释放汞的通量数值估算表明,土法炼锌活动是贵州省重要的大气人为释汞源。

通讯作者简介:冯新斌(1968—),男,研究员,博士生导师。1998 年获中国环境科学学会首届“青年科技奖”,2000 年获中国矿物岩石地球化学学会第八届“侯德封奖”。目前主要从事环境中汞的生物地球化学循环的研究,已在相关领域的国内外期刊上发表学术论文 50 余篇。

参考文献(References):

[1] Zhang Q H, Mao J Q, Gu S Y. The Studies of ore-forming material sources of metal deposit in Hezhang lead-zinc mine, Shuicheng Guizhou province[J]. Journal of Gui zhou university of technology, 1998, 6(27): 26—34(in Chinese)

[2] Wu B, Liu C Q. Heavy metals and their release in the wastes residue pile at the indigenous zinc smelting area[J]. China Environmental Science, 2002, 22(2): 109—113(in Chinese)

[3] 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

[4] Pacyna E G, Pacyna J M. Global emission of mercury from

anthropogenic sources in 1995[J]. Water, Air, and Soil pollution, 2002, 137: 149—165

[5] Prasad Pai, David Niemi, Bill Powers. A North American inventory of anthropogenic mercury emissions[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66: 101—105

[6] Pacyna J M, Pacyna E G, Steenhuisen Frits, et al. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury[J]. Atmospheric Environment, 2003, 1(37): 109—117

[7] Pacyna E G, Pacyna J M, Pirrone N. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 2987—2996

[8] Ma Y J, Liu C Q, Qi L, et al. Determination of rare earth elements in rock samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Rock and mineral analysis, 1999, 3(18): 189—192(in Chinese)

[9] Feng X B, Hong Y T. Determination of trace mercury in coal using pressurized digestion and two-stage amalgamation coupled with cold atomic absorption spectrometry[J]. Journal of instrumental analysis, 1998, 2(17): 41—43(in Chinese)

[10] Yan H Y, Feng X B, Shang L H, et al. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in nature waters[J]. Journal of instrumental analysis, 2003, 22(5): 10—13(in Chinese)

[11] Feng X B. Analytical techniques of mercury in environmental samples and distribution and modes of occurrence of mercury in coal of longtan formation formed in Permian period in Guizhou[D]. Guiyang State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1997(in Chinese)

[12] Cao Y S. Prediction of progression and development of zinc in China[J]. Yun nan metallurgy, 1998, 1(27): 1—7(in Chinese)

[13] Mukherjee A B, Melanen U M, Ekqvist M, et al. Assessment of atmospheric mercury emissions in Finland[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 259: 73—83

[14] Pirrone Nicola, Keeler Gerald J, Nriagu Jerome O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 1996, 17(30): 2981—2987

中文参考文献:

[1] 张启厚,毛健全,顾尚义. 水城赫章铅锌矿成矿的金属物源研究[J]. 贵州工业大学学报, 1998, 6(27): 26—34

[2] 吴攀,刘从强. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. 中国环境科学, 2002, 22(2): 109—113

[8] 马英军,刘从强,漆亮,等. 微波密闭消解—等离子体质谱法测定岩石样品中的稀土元素[J]. 矿物岩石测试通报, 1999, 3(18): 189—192

[9] 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, 2(17): 41—43

[10] 阎海鱼,冯新斌,商立海,等. 天然水体中痕量不同形态汞的分析方法建立[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 10—13

[11] 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:中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 1997: 10

[12] 曹异生. 我国锌工业重大进展及发展前景预测[J]. 云南冶金, 1998, 1(27): 1—7