

竖罐炼锌过程中汞的大气排放量

李广辉, 冯新斌, 李仲根

(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: 为控制和治理汞污染, 估算了近年来中国北方某大型竖罐炼锌厂冶炼过程中的大气汞排放量。测定了该厂两套生产线的原材料(锌精矿)、焙烧产物(焙砂)及各种炼锌相关产物中(烟尘、烟气净化水、湿尘和硫酸)的汞质量含量、近年来冶炼过程大气汞排放量。运用质量平衡原理, 计算出汞在冶炼过程中的质量分布。结果表明: 两套生产线大气汞排放因子(生产单位质量的锌向大气排放的汞质量)分别为 38 g t^{-1} 、 30 g t^{-1} 。锌冶炼是当地重要的人为汞排放源。

关键词: 大气污染与防治; 汞排放; 排放因子; 竖罐炼锌

中图分类号: X 51

文献标识码: A

文章编号: 1000-0054(2009)12-2001-04

Atmospheric mercury emissions from retort Zn productions

Li Guanghui, FENG Xinbin, Li Zhonggen

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry,
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guiyang 550002, China)

Abstract Mercury emissions from two production lines of a retort Zn smelter in northern China were estimated to estimate the effects of atmospheric pollution prevention and control. The mercury mass concentrations were measured in the Zn concentrate, the calcine, and the other related products (dusts, waste gas cleaning water, wet dust and sulphuric acid). The Hg mass concentration in the feed Zn was calculated for different stages of the smelting process based on the mass balance. The Hg emission factors (defined as Hg emitted to the atmosphere per unit Zn produced) were 38 g t^{-1} for the first line and 30 g t^{-1} for the second line. Estimates of the mercury emissions from these Zn production lines in recent year show that the Zn smelting is an important anthropogenic Hg source to the local environment.

Key words atmospheric pollution prevention and control; mercury emission; emission factor; retort Zn production

燃煤和有色金属冶炼是世界上最重要的人为大气汞排放源^[1-3], 中国 1999年有色金属冶炼和燃煤大气汞排放量分别占人为源排放总量的 43%和 38%^[4]。金属锌冶炼是有色冶炼中最大的大气汞排

放源, 2003年其大气汞排放量为 187.6t汞^[5]。目前欧美等发达国家已经开展过针对大型的工业冶炼过程大气汞排放量方面的研究, 并得出了炼锌过程中可靠的排汞因子^[6-7]。中国的锌冶炼从方法和技术以及对烟气汞回收等方面与发达国家都有很大不同, 因此中国无法简单地借鉴国外的研究成果。且中国尚未开展工业化炼锌过程大气汞排放的研究, 目前仅有的研究是针对偏远地区无任何环保措施土法炼锌活动^[8]。工业化炼锌所用工艺相对于土法炼锌来说, 在其冶炼过程有齐备的污染物控制措施。

竖罐炼锌是在土法炼锌基础发展而来的一种工业化炼锌方法, 用该方法炼锌的产量占到中国锌锭总产量的 10%以上^[9]。锌冶炼是重污染的行业之一, 已有的研究表明锌冶炼厂附近的土壤、水体和植被出现了严重的重金属污染(Pb、Zn、Cu和Cd等)^[10-11]。但到目前为止, 对该厂冶炼过程向大气的排汞量研究还鲜见报道。因此开展工业化炼锌过程中汞分配行为及向大气汞排放因子研究, 将为估算大型锌冶炼厂大气汞排放以及冶炼过程中汞污染控制和治理提供可靠的科学依据。

本研究利用质量平衡原理, 对中国北方某大型竖罐炼锌厂炼锌过程中大气汞的排放进行了分析。

1 材料与方 法

该冶炼厂采用竖罐法炼锌, 工艺如图 1所示。

2006年 5月, 在该厂的两套生产线上进行取样, 样品包括原材料锌精矿和初级产品焙砂, 以及各种炼锌产物: 各种烟尘(锅炉尘、旋风尘和电尘)、烟气净化废水、电除雾湿尘和硫酸等。

收稿日期: 2008-06-13

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目
(KZCX3-SW-443)

作者简介: 李广辉(1977-), 男(汉), 河南, 博士后。

E-mail: liguanghui@mails.tsinghua.edu.cn

通讯联系人: 冯新斌, 研究员, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

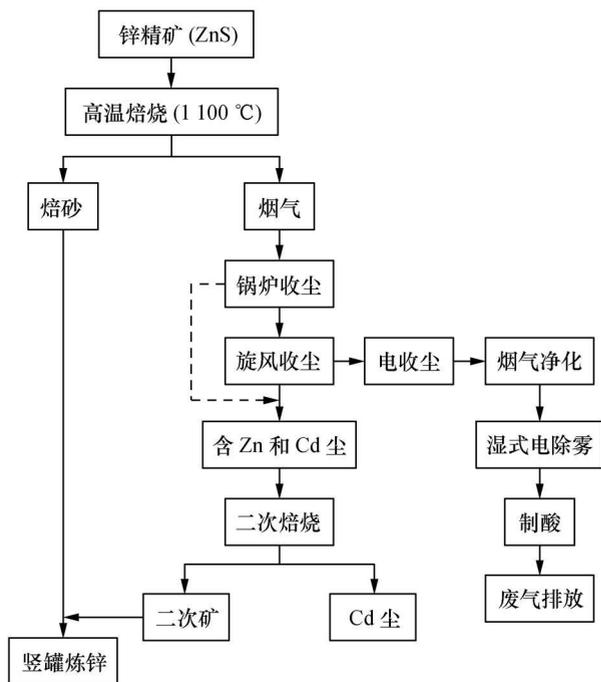


图 1 竖罐炼锌流程图

所有固体样品自然风干、粉碎之后,称取 100~200 mg 样品,加入 5 mL 的王水水浴消解^[12],硫酸称取 1~2 g 也采用王水水浴消解。烟气净化废水用

表 1 冶炼厂原料、半产品和产品中汞质量分数和锌质量分数

样品	N	$w(\text{Hg}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			$w(\text{Zn}) / \%$		
		max	min	Geomean(±SD)	max	min	Geomean(±SD)
锌精矿	9	96.7	14.7	26.1±34.7	55.69	47.26	48.76±2.64
电除尘	9	37.7	10.1	16.9±9.18			
旋风尘	8	5.70	0.720	3.38±1.55			
锅炉尘	8	5.65	0.480	2.22±1.43			
焙砂	9	0.44	0.029	0.12±0.13			
烟气净化废水	9	3.08	0.350	1.53±0.830			
硫酸	9	30.0	7.90	12.9±6.56			
电除雾酸泥**	5	57.500	45.500	50.600±5.470			
锌精矿	6	148	11.1	37.4±57.9	51.99	43.84	47.13±3.52
电除尘	6	13.9	2.91	5.15±4.10			
旋风尘	6	4.96	0.220	3.21±1.61			
锅炉尘	6	6.79	0.480	2.4±2.21			
焙砂	6	0.52	0.055	0.25±0.020			
烟气净化废水	6	5.08	1.20	2.83±1.89			
硫酸	6	22.0	4.12	6.25±7.04			

* 生产线 1 的数据; ** 两条生产线电除雾酸泥中汞的质量分数用同一组数据。

$$m_{\text{in}} = m_{\text{out}}, \quad (1)$$

$$m_{\text{in}} = w m, \quad (2)$$

$$m_{\text{out}} = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6, \quad (3)$$

$$m_1 = w_1 m^T, \quad (4)$$

$$m_2 = w_{2a} U_1 m + w_{2b} U_2 m + w_{2c} U_3 m, \quad (5)$$

$$m_3 = dV, \quad (6)$$

$$m_4 = w_4 V_1, \quad (7)$$

$$m_5 = w_5 V_2, \quad (8)$$

$$m_6 = m_{\text{in}} - m_1 - m_2 - m_3 - m_4 - m_5. \quad (9)$$

EPA 7470A方法处理。消解完全后,转移消解液至 100 mL 硼硅玻璃容量瓶内,加入 1 mL BrCl, 以超纯水定容至 100 mL, 置 24 h 后待测。焙砂样分析采用冷原子荧光吸收光谱法测定 (CVAFS, Tekran2500)^[12], 其余样品汞分析均采用冷原子吸收光谱法 (CVAAAS, F732-S)。锌精矿中锌含量采用 EDTA 化学滴定法测定^[13]。不同样品中汞和锌的含量如表 1 所示, 其中 N 为样品的个数, Geomean 为样品质量分数的几何平均值。

2 竖罐炼锌过程汞的分配及排汞因子的估算

2.1 冶炼过程中汞的分配

运用质量平衡法,对锌精矿中汞在冶炼过程分配进行估算。精矿冶炼过程,若忽略烟道漏气进入大气的汞量,则在精矿冶炼焙烧过程中,原料中汞的去向有 5 类: 1) 留在氧化焙烧产物焙砂和各种尘 (锅炉尘、旋风尘和电尘); 2) 烟气净化酸洗水; 3) 电除雾湿尘; 4) 制酸的过程中被硫酸吸收; 5) 随尾气排放进入大气。根据质量平衡原理,可推导出以下平衡关系式:

其中: \dot{m}_{1s} 、 \dot{m}_{1r} 、 \dot{m}_6 分别代表每天锌精矿、焙砂、各种尘、烟气净化废水、电除雾湿尘、硫酸和尾气排放汞的质量 ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$); \dot{m} 为生产线上每天锌精矿原料用量 ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$); w_1 、 w_{2s} 、 w_{2b} 、 w_{2c} 、 w_4 和 w_5 分别为锌精矿、焙砂、锅炉尘、旋风尘、电尘、电除雾酸泥和硫酸中汞的质量分数; \dot{c} 为烟气净化酸洗水中汞的质量浓度; T 、 U_1 、 U_2 和 U_3 分别为焙砂、锅炉尘、旋风尘和电尘的产率 ($T=0.65$, $U_1=0.11$, $U_2=0.088$, $U_3=0.022$; 工艺设计值); \dot{V} 、 \dot{V}_1 和 \dot{V}_2 分别为每天烟气净化废水量、电除雾湿尘和硫酸的产量 ($\dot{V}=480 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; $\dot{V}_1=10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$; $\dot{V}_2=300 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$; 数据来自冶炼厂)

结合式 (2)~(9) 和表 1, 通过计算得出冶炼厂生产线 1 和 2 每天输入和输出的汞质量 (表 2)。

表 2 冶炼厂生产线 1 和 2 每天输入和输出的汞质量统计

阶段		$\dot{m} / (\text{kg} \cdot \text{d}^{-1})$	
		生产线 1	生产线 2
输入	锌精矿	11.55	8.06
	焙砂和各种尘	0.23	0.13
	酸洗水	1.36	0.73
输出	酸泥	1.13	1.13
	硫酸吸收	3.72	1.80
	废气排放	5.11	4.27

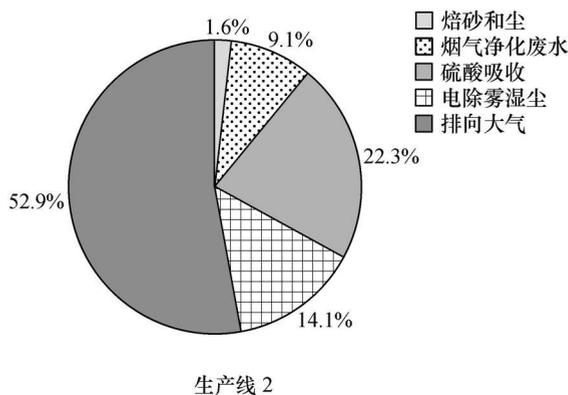
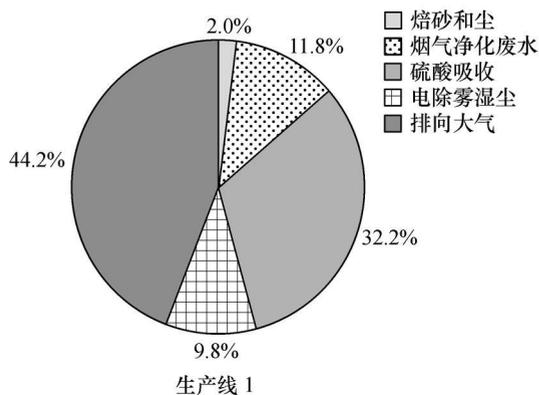


图 2 锌精矿中汞在竖罐炼锌过程分配

2.2 汞排放因子的估算

炼锌过程的汞排放因子用式 (10) 表示。

$$Z = \dot{m}_6 / \dot{m}_{Zn}, \quad (10)$$

$$\dot{m}_{Zn} = \dot{m} w_6 W, \quad (11)$$

式中: Z 为炼锌过程大气汞排放因子 ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$); \dot{m}_{Zn} 为锌的产量 ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$), w_6 为锌精矿中锌的质量分数, W 为冶炼厂锌的总体回收率 ($W=94.6\%$, 数据来自冶炼厂)。

结合表 2 数据, 得出锌精矿中汞在冶炼过程不同阶段的分布, 如图 2 所示。93% 以上锌精矿中的汞经高温焙砂之后进入烟道气中, 说明汞的释放主要发生在锌精矿焙烧过程。正如工艺图 1 所示: 锌精矿焙烧均在高温 ($> 1000^\circ\text{C}$) 条件下进行, 因此精矿中的汞绝大部分以 Hg^0 形式进入了烟气中。这是由于各种汞的化合物在 $> 750^\circ\text{C}$ 高温下都会以热力学稳定状态 Hg^0 存在^[14]。当烟气冷却以后, 部分 Hg^0 会与烟气中的其他成分 (如 Cl 、 NO_2) 或烟尘中的活性物质 (如铁氧化物) 发生化学反应生成 Hg^2+ ^[15]。9.8%~14.1% 汞在循环烟气净化这一阶段被去除。由于元素汞在水中溶解度极低 (20°C , $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[16], 且二价汞极易溶于水, 由此可以推测此阶段被洗涤下来的汞应为烟气中的二价汞。22.3%~32.2% 汞在制酸环节被硫酸吸收, 由于烟气经过水洗以后, 剩下主要为 Hg^0 , 可以推测硫酸吸收的汞应为 Hg^0 。最终 44.2%~52.9% 锌精矿中的汞排放到大气中。对比生产线 1 和 2 锌精矿中汞含量及汞在不同阶段分配, 可以发现随着原料锌精矿中汞含量增加, 烟气净化废水和硫酸吸收的汞比例相应增加, 排放到大气中汞比例下降, 但排放到大气中汞的绝对量增加, 由此推断锌精矿中汞含量高低为冶炼过程最终排向大气数量的主导因素。

通过计算得出, 生产线 1 冶炼过程向大气汞排放因子为 $38 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, 生产线 2 冶炼过程向大气汞排放因子为 $30 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。该冶炼厂竖罐炼锌平均向大气的汞排放因子为 $34 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。该数值处于 Nriagu^[1] 等对全球有关锌冶炼过程排汞因子 8~45 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 之间; 明显低于土法炼锌过程汞的排放因子 79~155 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ ^[8], 这可能是由于工业化炼锌过程有更多的污染物控制措施, 这些污控措施对汞有一定的去除作用; 高于 Pacyna 等^[7] 对亚洲地区锌冶炼的估算因子 20

g t^{-1} , 且明显低于 Streets 等^[4]对中国炼锌的汞排放因子 86.6 g t^{-1} (或 $13.8 \sim 156 \text{ g t}^{-1}$) 的估算, 造成这些差异可能有两方面原因: 1) 冶炼过程污控措施对汞的去除效率的估算不同; 2) 估算时采用锌精矿中汞质量分数不同。

2.3 竖罐炼锌汞的释放量估算

根据上述排放因子, 结合该冶炼厂 1995—2005 年间精锌的产量, 估算了该冶炼厂 1995—2005 年间炼锌过程向大气排汞的量, 如图 3 所示。1995—2005 年间, 该冶炼厂每年向大气的排汞量在 $7 \sim 12 \text{ t}$ 之间, 其中 1997 年排放量最多, 这是因为采用同一排放因子估算不同年份汞排放量时, 汞的排放量由锌的产量决定, 1997 年该厂锌产量为 10 a 来之最

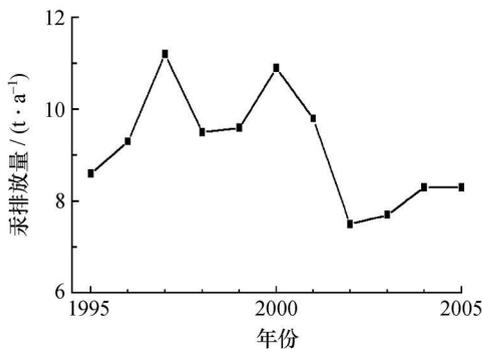


图 3 1995—2005 年该竖罐炼锌厂炼锌向大气排汞量

3 结论

- 1) 两套生产线对比研究表明, 锌精矿中汞的质量分数为冶炼过程最终排向大气汞量的主导因素
- 2) 初步估算表明: 两套生产线当精矿中汞平均质量分数为 37.4 和 26.1 mg kg^{-1} 时, 竖罐炼锌过程大气汞排放因子分别为 38 和 30 g t^{-1} 。
- 3) 该冶炼厂竖罐炼锌冶炼过程中大气汞排放量为 $7 \sim 12 \text{ t a}^{-1}$, 是当地重要的大气人为汞排放源。

参考文献 (References)

[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] WANG Qichao, SHEN Wenguo, MA Zhuangwei. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. *Environ Sci & Tech*, 2000, **34**: 2711–2713.

[3] Pacyna G, Pacyna J M, Steenhuisen F, et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 4048–4063.

[4] Streets D G, HAO Jiming, WU Ye, et al. Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmos Environ*, 2005, **40**: 7789–7806.

[5] WU Ye, WANG Shuxiao, Streets D, et al. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environ Sci & Tech*, 2006, **40**: 5312–5318.

[6] Pirrone N, Keeler G J, Nriagu J O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**(17): 2981–2987.

[7] Pacyna E G, Pacyna J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995 [J]. *Water Air & Soil pollut*, 2002, **137**: 149–165.

[8] FENG Xinbin, LI Guanghui, QIU Guangle. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China, Part I: Mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface water [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 6223–6230.

[9] 蒋继穆. 我国锌冶炼现状及近年来的技术进展 [J]. 中国有色金属, 2006(5): 19–23.

JIANG Jimu. Current status and recent technical progress of zinc smelting in China [J]. *China Nonfer Metall*, 2006(5): 19–23. (in Chinese)

[10] 郑冬梅, 王起超, 郑娜. 锌冶炼—氯碱复合污染区木本植物中的汞 [J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 189–193.

ZHENG Dongmei, WANG Qichao, ZHENG Na. Mercury in woody plants in the area suffering combined pollution by zinc smelting and chlor-alkali production [J]. *Environ Sci*, 2007, **28**(1): 189–193. (in Chinese)

[11] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤—蔬菜系统中的迁移特征 [J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1349–1354.

ZHENG Na, WANG Qichao, ZHENG Dongmei. Transfer characteristics of mercury, lead, cadmium, zinc and copper from soil to vegetable around zinc smelting plant [J]. *Environ Sci*, 2007, **28**(6): 1349–1354. (in Chinese)

[12] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解—冷原子吸收荧光法测定土壤和沉积物中总汞 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, **24**(2): 140–143.

LI Zhonggen, FENG Xinbin, HE Tianrong, et al. Determination of total mercury in soil and sediment by aquaregia digestion in the water bath coupled with cold vapor atom fluorescence spectrometry [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2005, **24**(2): 140–143. (in Chinese)

[13] 孟亚东, 孙洛新. EDTA 滴定法测定锌的改进 [J]. 冶金分析, 2004, **24**(4): 75–76.

MENG Yadong, SUN Luoxin. Improvement the EDTA titrimetric method to determine Zn [J]. *Metall Anal*, 2004, **24**(4), 75–76. (in Chinese)

[14] 刘迎晖, 郑楚光, 游小清, 等. 氯元素对烟气中汞的形态和分布的影响 [J]. 环境科学学报, 2001, **21**(1): 69–73.

LIU Yinghui, ZHENG Chuguang, YOU Xiaoqing, et al. Effect of chlorine on the speciation of mercury in flue gases [J]. *Acta Sci Circumst*, 2001, **21**(1): 69–73. (in Chinese)

[15] ZHOU Jingsong, LUO Zhongyang, HU Changxing, et al. Factors impacting gaseous mercury speciation in postcombustion [J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(2): 491–495.

[16] Wigfield D C, Perkins S L. Oxidation of elemental mercury by hydroperoxide in aqueous solutions [J]. *Can J Chem*, 1985, **63**: 275–277.