

贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算

李平^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 仇广乐^{1,2}, 王少锋^{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)

摘要: 通过对贵州省务川汞矿区土法炼汞的矿石、冶炼矿渣中汞含量的测定, 运用质量平衡原理, 计算土法炼汞过程中汞释放因子, 估算土法炼汞过程中汞的年释放通量。贵州务川汞矿区土法炼汞的回收率为 78.4% ~ 93.6%, 释汞因子为 6.9% ~ 32.1%, 土法炼汞的年释汞量为 3.7 ~ 9.6 t。结果表明, 务川汞矿区土法炼汞是该地区大气的最主要人为释汞源。

关键词: 汞释放量; 汞释放因子; 人为源; 土法炼汞; 务川汞矿区

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0837-04

Mercury Emission from the Indigenous Method of Mercury Smelting in Wuchuan Mercury Mining Areas, Guizhou Province

LI Ping^{1,2}, FENG Xinbin¹, QIU Guangle^{1,2}, WANG Shaofeng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: By determining mercury concentrations in mercury ore and smelting slag samples, we used a mass balance method to calculate mercury emission factors and annual mercury emission from the indigenous method of mercury smelting in Wuchuan mercury mining areas, Guizhou Province. The mercury emission factors of the indigenous method ranged from 6.9% to 32.1% with the recovery from 78.4% to 93.6% and the annual mercury emission was up to 3.7 ~ 9.6 tons. The results highlighted that the indigenous mercury smelting was one of the most important anthropogenic atmospheric mercury emission sources in this region.

Key words: mercury emission; emission factors; anthropogenic sources; indigenous method of mercury smelting; Wuchuan mercury mining areas

汞是一种全球性污染物。大气中汞的主要形态是 Hg^0 (占大气总汞的 90% 以上), 它在大气中的居留时间长达 0.5 ~ 2a, 常常参与大气循环进行长距离传输, 造成全球生态环境的汞污染^[1,2]。通常全球大气汞的来源可分为人为源和自然源, 随着现代社会工业化的不断发展, 人为释汞源在全球大气汞循环中的作用举足轻重。燃煤、垃圾焚烧、氯碱生产、金属冶炼与加工等人为释汞源, 已经越来越受到人们的重视。许多研究表明, 世界不同国家和地区金属冶炼与加工过程中汞的排放是大气汞的一个重要来源, 如: 仅 1995 年世界各国有色金属冶炼过程中汞的释放量就达 165.6 t^[3,4]。而目前国内有关金属冶炼与加工中汞释放量的研究工作很少。笔者通过对贵州务川汞矿区土法炼汞全过程的详细调查和研究, 运用质量平衡原理, 估算该地区土法炼汞过程中汞的年释放通量, 为今后全面、深入地研究该地区汞的环境污染状况和修复治理提供可靠的基础资料。

1 研究区域和土法炼汞简介

贵州省务川县 ($\text{E}107^\circ 31' \sim 108^\circ 31'$, $\text{N}28^\circ 11' \sim 29^\circ 05'$) 位于贵州省东北部, 汞矿资源丰富, 储量达

23 320.5 t, 占全省总储量的 28%^[5]。务川汞矿开采历史大约为 400a, 大规模开采冶炼活动始于建国以后。由于受汞的价格和环境压力的影响, 国营务川汞矿已于 2002 年闭坑。尽管如此, 务川偏僻的自然地理位置和落后的经济水平, 使该地区仍然持续存在着较大规模的土法炼汞活动, 虽然经过当地政府和环保部门的多次取缔, 土法炼汞依然普遍存在。

土法炼汞俗称“土灶炼汞”, 主要是采用土铁锅和土灶、蒸馏罐、坩埚炉及简易冷凝收尘设施等进行冶炼的一种落后的炼汞工艺, 其年产汞量一般在 10 t 以下 (国家环保总局环发[2003]102 号)。土法炼汞的主要原理为: 燃煤加热汞矿石 (辰砂, HgS) 超过 600°C , HgS 转化为 Hg^0 后, 冷凝并收集金属汞 (即水银), 化学反应式如下:



其所采用的工艺流程 (图 1) 为:

收稿日期: 2005-05-16; 修订日期: 2005-09-21

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: 李平 (1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: ping_ligyig@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

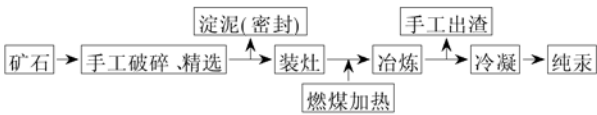


图 1 土法炼汞流程图(据参考文献[6],有修改)
Fig. 1 Process of the indigenous method of mercury smelting

2 样品采集与分析方法

2004-12-18~2004-12-24, 分别在务川汞矿区土法炼汞集中的银钱沟、老虎沟、干溪、板场(其中老虎沟、干溪、板场3地归入银钱沟讨论)、罗溪、太坝等地进行了样品的系统采集(图2), 样品包括矿石、冶炼矿渣、燃煤、煤灰。通常, 务川土法炼汞使用的燃煤多产于本地或本省其它地区, 而贵州省煤中汞的平均含量为0.53 mg/kg^[7], 土法炼汞所用燃煤释放汞的量较土法炼汞可以忽略不计, 因此在下面的讨论中忽略了燃煤释汞的影响。

样品室内自然风干并粉碎至200目, 准确称取0.2 g左右样品, 加入新鲜配制的5 mL 王水(HCl/HNO₃, 体积比3:1), 置于95℃水浴中消解10~30 min; 随后再加入0.5 mL BrCl, 以超纯水定容, 放置24 h后待测。样品汞含量采用SnCl₂还原, 冷原子吸收光谱法(CVAAS, F732-S)测定^[8,9]。测定的同时进

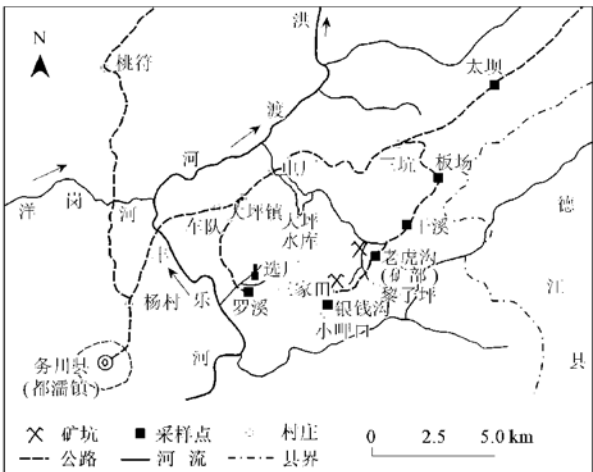


图 2 务川汞矿区土法炼汞采样位置
Fig. 2 Location of the sampling sites

行空白试验和平行样分析进行质量控制。

3 样品测定结果分析

土灶炼汞的汞矿石和冶炼矿渣中的汞含量测定统计结果见表1。汞矿石中平均汞含量为5 129 μg/g (n=23), 矿渣中平均汞含量为75 μg/g (n=23)。土法炼汞生产中使用的矿石表现出, 不同区域矿石中汞的含量呈现出明显的地域差异: 银钱沟> 罗溪> 太坝。

表 1 务川汞矿区土法炼汞样品中的汞含量
Table 1 Mercury contents in samples collected from Wuchuan mercury mining areas

样品	采样地点	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样品数(n)
矿石	银钱沟(YQG)	6 135	2 015	3 951	9 271	11
	罗溪(LX)	3 665	3 359	945	10 086	6
	太坝(TB)	1 667	983	468	3 385	6
矿渣	银钱沟(YQG)	18	17	3	58	12
	罗溪(LX)	300	322	7	809	5
	太坝(TB)	13	20	3	55	6

4 土法炼汞中汞的释放因子及释放量的估算

4.1 汞释放因子的估算

冶炼过程中汞矿石中汞的去向如下: ①大部分在冶炼高温作用下以气态Hg⁰挥发出来并被冷凝收集; ②部分冶炼高温作用下产生的气态Hg⁰在收集过程中挥发至大气中; ③部分遗留在冶炼矿渣中。因此运用质量平衡原理, 推导出以下平衡关系式:

释放到大气中汞的量= 矿石中汞的量- 土灶的产汞量- 矿渣中汞的量

土法炼汞过程中的释汞因子采用式(1)计算:

$$F = \frac{(O - S) \times W \times 10^{-6} - P}{P} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, F 为土法炼汞的释汞因子, O 为矿石中汞的含量(μg/g), S 为冶炼矿渣中汞的含量(μg/g), W 为每只土灶每天消耗的矿石量(kg), P 为每只土灶每天的产汞量(kg)。作者跟踪土法炼汞全过程, 每只土灶每天冶炼4锅矿石, 每次加入的矿石量为3筐约60~75 kg, 因此W取平均值为270 kg。每只土灶每天的产汞量P也是大量实地调查数据的平均值。

土法炼汞的回收率用式(2)计算:

$$R = \frac{P}{O \times W} \times 100\% \tag{2}$$

按(1)和(2)式,分别计算不同研究区域土法冶炼过程中的释汞因子和回收率,统计结果见表2. 务川汞矿区银钱沟、罗溪和太坝等地土法炼汞的释汞因子分别为: 10.1% ~ 32.1%、6.9% ~ 21.1%、

11.6% ~ 27.6%, 平均值为 18.2%. 结果明显高于谭红等^[10]对贵州土法炼汞的释汞因子估计值(7%)和贵州汞矿(万山)开采的平均释汞因子(1.69%)^[6]. 原因是务川汞矿区土法炼汞的工艺十分落后,使用的冷凝木桶密闭性很差.

4.2 土法炼汞过程中汞释放量的估算

表2 务川汞矿区土法炼汞的释汞因子

Table 2 Mercury emission factors of the indigenous smelting method in Wuchuan mercury mining areas

地点	$O/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$S/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	W/kg	P/kg	$F/\%$	$R/\%$
YQG	6 135	18	270	1.25~ 1.5	10.1~ 32.1	75.7~ 90.8
LX	3 665	300	270	0.75~ 0.85	6.9~ 21.1	82.6~ 93.6
TB	1 667	13	270	0.35~ 0.4	11.6~ 27.6	78.4~ 89.6
平均值					18.2	85.1

务川汞矿区土法炼汞的年产量 $TP(t)$ 计算如式(3):

$$TP_i = P_i \times D \times N_i \times 10^{-3} \quad TP = \sum TP_i \tag{3}$$

其中, P_i 为某一研究区域每只土灶每天的产汞量(kg), N_i 为某一研究区域的土灶数量(大量实地调查的结果), D 为每只土灶 1a 的生产时间,考虑到实际情况,取 D 为 300d.

务川汞矿区土法炼汞的年释汞量 $E(t)$ 计算如式(4):

$$E_i = TP_i \times F_i \quad E = \sum E_i \tag{4}$$

根据对务川汞矿区实际调查的土灶数量,计算出该地区土法炼汞的年产量和年释汞量,结果见表3. 计算结果表明,务川汞矿区仅土法炼汞活动每年向大气排放高达 3.7~ 9.6 t 的汞,土法炼汞是该地区的 1 个重要的大气释汞源.

4.3 世界各地金属冶炼活动中汞释放量的对比

比较不同地区有色金属冶炼过程汞的释放量(表4), 1995 年整个亚洲有色金属生产释放的汞为

表3 务川汞矿区土法炼汞的年产量和年释汞量

Table 3 Mercury outputs and emission from the indigenous smelting in Wuchuan mercury mining areas

地点	土灶数量	年产量/t	年释汞量/t
YQG	70	26.3~ 31.5	3.2~ 8.4
LX	10	2.3~ 2.6	0.2~ 0.5
TB	25	2.6~ 3.0	0.3~ 0.7
总计	105	31.2~ 37.1	3.7~ 9.6

87.4 t^[3,4], 2000 年我国贵州赫章土法炼汞产生的释汞量为 7.1 t^[11], 而中国年释汞量为 400~ 600t^[12]. 2000 年国营务川汞矿产汞量为 100 t, 释放到大气中的汞约为 0.4 t^[6]. 研究表明, 务川汞矿区土法炼汞, 其年产量在 31.2~ 37.1 t 范围之内, 因此土法炼汞每年汞释放量可高达 3.7~ 9.6 t. 若按上述释汞因子计算, 自 1978 年务川汞矿区土法炼汞盛行以来^[10], 该地区仅土法炼汞一项, 已累计向大气排汞 96.2~ 249.6 t. 由此可见土法炼汞对该地区汞释放量的贡献已经达到惊人的程度.

表4 务川土法炼汞和其他有色金属冶炼释汞量的对比/t

Table 4 Comparison of mercury emission between the indigenous mercury smelting in Wuchuan Region and other nonferrous smelting/t

1995 年亚洲 有色金属冶炼 ^[3,4]	1995 年全球 有色金属冶炼 ^[3,4]	中国年释汞量 ^[12]	务川土法炼汞 (本文)	国营务川汞矿 (2000) ^[6]	贵州赫章土法 炼汞(2000) ^[11]
87.4	165.6	400~ 600	3.7~ 9.6	0.4	7.1

土法炼汞落后的生产工艺条件和滞后的环境保护措施,造成了当地生态环境的严重汞污染. 研究表明, 银钱沟炼汞土灶周围大气气态总汞浓度高达 40 000ng·m⁻³, 而贵阳市年平均大气气态总汞浓度仅为 8.4ng·m⁻³^[13,14]; 土法炼汞集中的银钱沟下游 5 km 处大坪水库湖水总汞浓度达 663ng/L, 表明其

已遭受较严重的汞污染.

5 结论

(1) 贵州务川汞矿区土法炼汞矿石中的平均汞含量为 5 129 μg/g, 矿渣中的平均汞含量为 75 μg/g. 不同地区矿石中汞的含量呈现明显的地域差

异: 银钱沟> 罗溪> 太坝.

(2) 务川汞矿区土法炼汞的释汞因子为 6.9% ~ 32.1%, 回收率为 78.4% ~ 93.6%.

(3) 务川汞矿区土法炼汞年释汞量为 3.7~ 9.6 t, 是贵州大气汞的一个重要的人为释汞源.

参考文献:

- [1] Lindqvist O. Special issue of first international on mercury as a global pollutant[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, **56**: 1.
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury-an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 809~ 822.
- [3] Pacyna E G, Pacyna J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995 [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, **137** (1-4): 149~ 165.
- [4] Pacyna J M, Pacyna E G, Steenhuisen F, *et al.* Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 109~ 117.
- [5] 王登科, 李国栋. 务川仡佬族苗族自治县志[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 2001. 135~ 137.
- [6] 瞿丽雅. 贵州汞污染防治研究[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 2004. 8~ 31.
- [7] Feng X, Sommar J, Lindqvist O, *et al.* Occurrence, emission and deposition of mercury during coal combustion in the province Guizhou, China [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, **139**: 311~ 324.
- [8] 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.
- [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] Tan H, He J, Lindqvist O, *et al.* Mercury Emission from its production in Guizhou Province, China[J]. *Guizhou Science*, 1997, **15** (2): 112~ 117.
- [11] Feng X, Li G, Qiu G. 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 waters[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 6223~ 6230.
- [12] Feng X. Mercury pollution in China—an overview [A]. In: *Dynamic of mercury pollution on regional and global scales: atmospheric processes, human exposure around the world*[C]. New York: Springer publisher, 2004. 657~ 678.
- [13] Feng X, Tang S, Shang L, *et al.* Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, **304**: 61~ 72.
- [14] Feng X, Shang L, Wang S, *et al.* Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **38**(36): 4324~ 4330.