文章编号:1000-1964(2006)02-0255-05

西部煤中有害痕量元素的洗选脱除特性

宋党育[1], 秦 勇[2], 张军营[1], 王文峰[2], 郑楚光[1]
(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 应用仪器中子活化(INAA),电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和原子吸收光谱(AAS)分析我国西北部安太堡、乌达、大武口和太西 4 个选煤厂原煤、精煤、尾煤和煤泥中 As, Pb, Cr, Hg, Cd, Co, Ni, Se, Mn, U, Th, Be, Mo, Sb 和 Br 等 15 种有害痕量元素的含量,结合实验室对安太堡和乌达 2 个选煤厂原煤样的洗选试验,分析了常规洗选方法对有害痕量元素的脱除效果. 结果表明:As, Hg, Cr, Co, Mn, Th 等元素的脱除效果最好;Pb, U, Cd, Se, Ni, Mo, Sb 等元素具有一定的脱除效果;Be, Br 这 2 种元素脱除效果最差.

关键词: 西部煤; 选煤; 痕量元素; 脱除率
中图分类号: X 751 **文献标识码**: A

Washability Characteristics of Hazardous Trace Elements in Coals from Western Region of China

SONG Dang-yu[1], QIN Yong[2], ZHANG Jun-ying[1], WANG Wen-feng[2], ZHENG Chu-guang[1]
(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. School of Resources and Earth Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: The contents of fifteen hazardous trace elements such as As, Pb, Cr, Hg, Cd, Co, Ni, Se, Mn, U, Th, Be, Mo, Sb and Br in raw coals, cleaned coals, tailings and slimes from four coal preparation plants were determined using instrumental neutron activation analysis (INAA), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and atomic absorption spectrometry (AAS). Combined with the tests results from coal preparation, the washability characteristics of fifteen trace elements were studied. The results show that theremoval efficiencies of As, Hg, Cr, Co, Mn, Th are the best, and Pb, U, Cd, Se, Ni, Mo, Sb moderate, and Be, Br the worst.

Key words: coals from western region of China; coal preparation; trace elements; removal efficiency

我国是煤炭资源生产和利用大国,2004 年的煤炭产量已经超过 19 亿 t. 在煤的燃烧利用过程中其中的有害痕量元素会富集在烟气、超细颗粒物以及煤灰中,随富集程度的不断增加,可能对大气、水和土壤环境造成污染,对人和其他生物的健康造成危害. 美国和欧洲的一些国家已经或即将立法对燃煤过程中排放的有害痕量元素进行限制. 1990 年美国公布的《空气洁净法修正案》中列举了 189 种空气污染物质,其中有 16 种元素及其化合物与煤有关,且一般为痕量元素,它们是 As, Be, Cd, Cl,

收稿日期: 2005-02-20
基金项目: 国家重点基金重点项目资助(90410017)
作者简介: 宋党育(1971-),男,河北省献县人,博士(博士后),从事煤及煤中有害元素的环境地球化学方面的研究.
E-mail: songdangyu@263.net **Tel**: 027-87542417

Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Se, Th, U[1]. Swaine, Finkelman 等人的研究成果表明煤中的 B, Ba, Cu, Mo, Tl, V, Zn, Ag, I, Ra, Sb, Sn, Tl 也可能会对环境产生危害[2-3].

自 20 世纪 90 年代以来我国虽然对煤中有害痕量元素的赋存、含量特征以及燃烧、挥发、迁移规律作过一系列的研究工作[4-8],但是在有害痕量元素的前期脱除方面所作的工作较少. 目前的煤炭洗选的主要目的是脱除原煤中的无机矿物,降低燃煤过程中的灰产率. 因为煤中大部分有害痕量元素的赋存主要与呈细分散状分布的无机矿物相关[9],所以本文通过对我国西北部洗煤厂原煤与不同洗选产品中痕量元素的含量变化特征,结合实验室螺旋分选机的洗选工作研究了常规洗选对有害痕量元素的脱除效果和机理.

1 实验部分

1.1 研究对象

本次研究的对象是我国西部煤,具体采样点包括山西省的安太堡选煤厂、内蒙古自治区的乌达选煤厂、宁夏回族自治区的大武口选煤厂和太西选煤厂. 根据国内外对煤中有害痕量元素的界定以及我国西部煤中痕量元素的含量特征,对 As, Pb, Cr, Hg, Cd, Co, Ni, Se, Mn, U, Th, Be, Mo, Sb 和 Br 等 15 种痕量元素的洗选脱除特征进行了研究.

1.2 研究方法

在研究过程中采取了工业现场采样与实验室小型台架模拟实验相结合的方法. 在现场采集了 4 个选煤厂的原煤、精煤、尾煤以及大武口、太西选煤厂的煤泥样品. 由于痕量元素在煤中的赋存具有典型的非均一性,同时现场采样很难保证所采原煤与洗选产品之间的严格匹配,所以在实验室内应用螺旋分选机结合浮沉方法对安太堡和乌达选煤厂的原煤进行了模拟洗选. 对现场采集的样品和实验室模拟洗选产物进行缩分、干燥和粉碎,用于工业分析、煤岩学分析和常量元素分析的样品粉碎至 0.2 mm 以下,用于痕量元素含量测定的样品粉碎至 0.150 mm 以下.

工业分析和形态硫含量测定由中国矿业大学化工学院完成;As, Co, Sb, Br, U, Se, Cr, Th 和 Mo 的含量由中科院高能物理所应用仪器中子活化方法(INAA)测定;Pb, Ni, Mn 和 Be 的含量由南京大学地球科学学院应用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定;Cd 和 Hg 的含量由中国疾病预防控制中心应用石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)和冷原子吸收光谱(CV-AAS)测定(见表 1).

表 1 样品中灰分、硫分以及痕量元素含量

Table 1 Ash yeild, sulphur contents and trace elements concentration

采样点	样品种类	w_B/%				$w_B/10^{-6}$													
		A_d	S_p	S_s	S_o	As	Pb	Cr	Hg	Cd	Co	Ni	Se	Mn	U	Th	Be	Mo	Sb	Br
安太堡选煤厂	选煤厂原煤	23.24	0.72	0.04	0.24	1.20	18.98	15.1	0.19	0.05	2.9	5.27	5.0	53.0	2.4	9.7	1.50	4.8	0.3	6.8
	选煤厂精煤	13.31	0.26	0.02	0.68	0.47	15.01	8.4	0.07	0.03	1.7	4.15	4.2	29.0	3.1	10.5	1.72	4.3	0.33	5.9
	选煤厂尾煤	57.39	2.05	0.03	0.02	4.0	37.13	38.2	0.69	0.10	4.4	12.96	8.5	50.0	5.1	19	1.86	8.5	0.56	1.7
	实验室精煤	12.03	0.16	0.02	0.69	0.31	8.24	6.4	0.01	0.02	1.1	3.86	3.4	29.0	2.3	6.9	1.39	4.2	0.2	8.7
	实验室尾煤	66.76	2.17	0.05	0.14	2.7	3.78	42.9	0.43	0.14	5.0	16.03	5.6	79.0	3.8	20.3	2.02	1.9	0.41	1.7
乌达选煤厂	选煤厂原煤	31.32	0.59	0.01	0.48	1.2	14.55	14.2	0.09	0.04	3.5	7.21	4.3	150.0	5.0	15	3.34	6.2	0.61	7.1
	选煤厂精煤	10.52	0.16	0.01	0.69	0.66	22.03	6.7	0.01	0.03	2.3	4.21	3.5	17.0	3.6	7.9	4.35	6.5	0.64	15.7
	实验室精煤	15.5	0.22	0.01	0.69	0.69	21.54	8.0	0.03	0.03	2.6	5.05	3.2	40.0	3.8	10.3	6.66	6.7	0.52	12.4
	实验室尾煤	67.39	2.02	0.02	0.37	6.5	5.8	25.2	0.38	0.04	2.9	5.17	5.1	97.0	6.5	25.7	3.47	2.9	0.46	1.3
大武口选煤厂	选煤厂原煤	24.68	1.49	0.03	0.39	7.0	17.31	21.0	0.17	0.06	3.1	7.79	4.1	22.0	4.5	11.4	2.38	8.0	0.81	1.5
	选煤厂精煤	11.45	0.37	0.02	0.74	1.1	26.1	9.8	0.04	0.06	3.0	6.52	2.5	10.0	4.2	9.1	2.81	7.3	0.69	2.3
	选煤厂尾煤	33.08	0.97	0.04	0.38	3.0	18.01	19.8	0.17	0.10	4.0	10.5	3.4	60.0	4.7	15.4	3.67	2.6	1.1	1.4
太西选煤厂	选煤厂原煤	17.88	—	—	—	3.2	15.45	14.8	0.06	2.58	5.2	10.99	0.77	116.6	0.91	3.3	0.59	3.85	0.34	4.3
	选煤厂精煤	4.91	0.10	0.02	0.03	1.02	10.12	3.23	0.03	1.80	3.17	7.85	—	149.0	0.36	1.18	0.35	1.51	0.08	6.97
	选煤厂尾煤	25.53	0.90	0.36	0.04	2.80	33.77	29.5	0.21	3.24	5.90	12.61	2.50	73.11	2.0	6.0	0.81	3.42	1.1	6.0

2 结果与分析

对比精煤与原煤中痕量元素的含量可以发现,除部分选煤厂样品中 Br, Se, Pb, So 外,其他元素在精煤中的含量比原煤均有一定程度的降低. 痕量元素的脱除效果可以通过元素在洗选前后的含量变化——视洗选脱除率(W_s)来衡量

$$W_s=\left(1-\frac{w(\text{精煤})}{w(\text{原煤})}\right)\times 100\%,$$

式中:W_s 为视洗选脱除率,%;w(精煤),w(原煤)分别为痕量元素在精煤、原煤中的质量分数,10^{-6}.

W_s 的大小表示痕量元素在洗选过程中的脱除效果. 一般而言，W_s 分布在 0 和 1 之间，越接近于 1 表示在痕量元素洗选过程中被脱除的效果越好. 同时，也会出现 W_s 小于 0 的情况，表示痕量元素精煤中的含量不但没有降低，反而出现富集现象.

2.1　痕量元素的洗选脱除率

图 1，2 分别给出了 4 个选煤厂样品和 2 个实验室洗选样品中 15 种痕量元素和灰分、形态硫在常规洗选过程中的视洗选率. 由于乌达和太西选煤厂样品中硫酸盐硫含量(S_s)太低，所以未予计算.

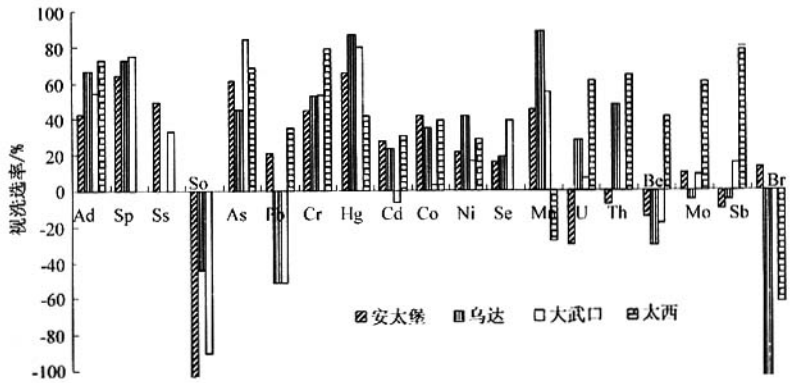


图 1　痕量元素在 4 个选煤厂精煤中的洗选效果

Fig. 1　Trace elements reduction in four coal preparation plants

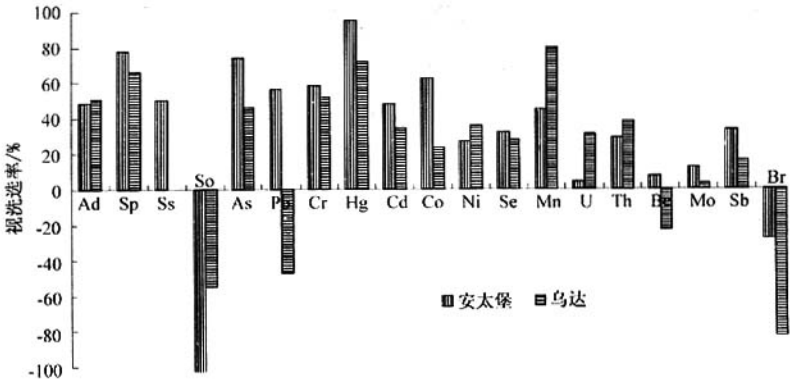


图 2　痕量元素在实验室洗选中的脱除效果

Fig. 2　Trace elements reduction in laboratory

由图 1 和图 2 我们可以看出选煤厂和实验室洗选对灰分、黄铁矿硫和大多数痕量元素都具有一定的脱除效果，只有有机硫、Br 和部分电厂的 Pb，Be 和 Sb 不但没有被脱除，反而在精煤中出现了不同程度的富集现象.

通过对比同种元素在图 1，2 中的视洗选脱除率的分布规律，可以发现：除安太堡选煤厂的 U，Th，Sb 和乌达选煤厂的 Sb 外，其他元素在选煤厂和实验室模拟洗选过程中的洗选脱除规律是一致的.

常规洗选对灰分有较好的脱除效果，各选煤厂和实验室洗选样品灰分的降低率均在 40% 以上. 对硫分的脱除效果为：黄铁矿硫脱除效果最好，视脱除率在 60% 以上，其次为硫酸盐硫，有机硫在精煤中富集，其视脱除率为负值. 通过比较各种痕量元素视脱除率可将其分为以下 3 类：As，Cr，Hg，Co，Mn，Th 有较好的脱除效果；Pb，U，Cd，Se，Ni，Mo，Sb 在多数选煤厂都有一定的洗选效果，在部分选煤厂精煤中富集；Be，Br 这 2 种元素的洗选脱除效果最差，在大部分选煤厂其视脱除率均为负值.

U，Sb，Th 在安太堡选煤厂其视脱除率为负值，但同一样品在实验室模拟洗选的视脱除率却为正值，这可能是选煤厂原煤与精煤样品之间的不严格匹配造成的.

2.2　痕量元素在尾煤中的分布

尾煤是常规洗选的洗出物，主要包含煤矿开采过程中混入的薄层夹矸顶底板和块煤破碎过程中释放出来的颗粒状矿物、杂质以及粉煤颗粒. 虽然在选煤厂内采集的尾煤与精煤样品从严格意义上讲并非由同一原煤样品洗选而得，但是尾煤中痕量元素的富集规律还是与精煤中元素的脱除规律基本相一致. 图 3 为灰分、硫分和痕量元素在尾煤中的富集率分布柱状图，其富集率指元素在尾煤和原煤中的浓度之比. 由图 3 可以看出：灰分、黄铁矿硫和 As，Hg，Cr，Th 的富集率较高，在 200% 以上；Br

和有机硫的富集率最低，即在尾煤中富集的元素也是视脱除率较高的元素.

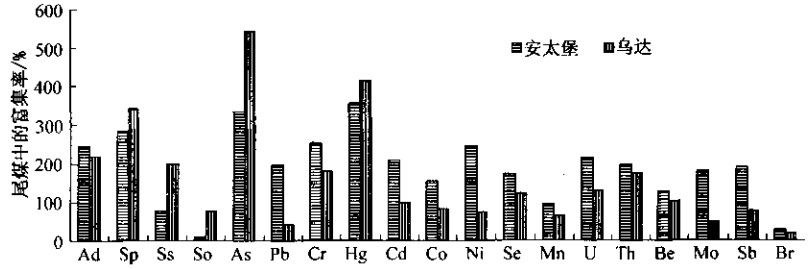


图 3 尾煤中痕量元素的富集规律

Fig. 3 Enrichment ratios of trace elements in tailings

2.3 痕量元素在煤泥中的富集性

煤泥是选煤厂的副产品之一，它主要由细粒的无机矿物和粉煤颗粒组成. 煤泥通过进一步浮选可以获得优质精煤. 在煤泥中富集的元素一般以有机态或细分散矿物颗粒态赋存. 由图 4 我们可以发现只有 Mn 和太西选煤厂的 Br 在煤泥中显著富集. 其富集机理和特性还有待于进一步研究.

进一步比较在不同粒度精煤中痕量元素的浓度可知：不同粒度精煤中痕量元素的含量虽然有一定的差异，但是其变化并无明显规律，这也说明痕量元素在煤中分布的显著非均一性.

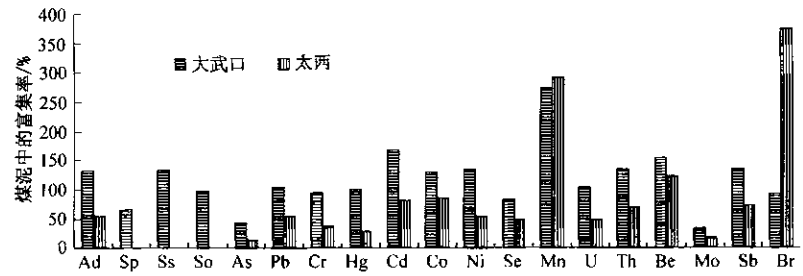


图 4 煤泥中痕量元素的富集规律

Fig. 4 Enrichment ratios of trace elements in slimes

3 机理简析

选煤厂的常规洗选主要是根据煤中夹矸、矿物质与煤之间的密度差异通过物理方法把煤和无机矿物进行分离，所以常规洗选对煤中有害痕量元素的脱除效果主要取决于元素与无机矿物的亲和性以及无机矿物在煤中的赋存状态.

Swaine 和 Finkelman 等人的研究结论表明除 Be 外煤中的有害痕量元素一般与无机矿物中有着更为密切的联系[2,9]，Finkelman 根据多人的相关研究成果总结了煤中痕量元素与无机矿物的亲和特性(表 2)[9]. 虽然这一结论是根据国外煤中痕量元素的赋存特性总结而来，但是其中的部分元素对我国也适用. 研究区内 As，Hg 较高的视脱除率以及与 S_p 脱除特性的一致性也说明 As，Hg 与黄铁矿有着极高的亲和性. 而 Be 在部分选煤厂尾煤中富集的现象也印证了其有机亲和性.

表 2 煤中痕量元素的可能赋存状态(据 Finkelman，1995)

Table 2 Likely modes of occurrence of trace elements in coal (From Finkelman, 1995)

元素	赋存状态	置信水平
As	黄铁矿	4
Mo	硫化物，有机结合	2
Be	有机结合	8
Ni	硫化物，黏土，有机相	2
Cd	闪锌矿	8
Pb	方铅矿	6
Co	黄铁矿和附属硫化物	4
Sb	黄铁矿，附属硫化物	8
Cr	有机结合或分布在黏土矿物中	6
Se	有机结合，黄铁矿，附属硫化物和硫砷铅铜矿	4
Hg	黄铁矿	8
Th	独居石，磷钇矿，锆石	8
Mn	碳酸盐，菱铁矿和铁白云石	6
U	有机结合，锆石	6

常规洗选对痕量元素的脱除率还与选煤过程对无机矿物的洗选脱除效果有关. 煤中的主要矿物的种类及其特性见表 3. 无机矿物在煤层中的主要赋存方式包括：1) 以薄层状夹矸分布在煤层中；2) 粒度在厘米级以上呈结核状分布在煤层中；3) 粒度在微米级至毫米级间呈分散状分布在煤基质中. 在常规洗选过程中，由于开采过程中煤体的破碎可对前两种矿物进行有效的脱除，因为洗选过程碎煤颗粒较大，与煤基质较好结合的细粒矿物质不能充

分破碎和释放而难以脱除.

表 3　煤中无机矿物的种类和密度

Table 3　Type and density of inorganic mineral in coal

种类			分子式	密度/(g·cm^{-3})
主要矿物	石英		SiO_2	2.65
	黏土矿物	高岭石	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	2.65
		伊利石	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2\cdot xH_2O$	2.6
		蒙脱石	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2\cdot xH_2O$	2.0
		绿泥石	$(MgFeAl)_5(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$	
	碳酸盐	方解石	$CaCO_3$	2.71
		白云石	$Ca,Mg(CO_3)_2$	2.85
		铁白云石	$Ca(FeMg)CO_3$	
		菱铁矿	$FeCO_3$	3.83
	二硫化物	黄铁矿	FeS_2	5.0
次要矿物	硫化物	磁黄铁矿	FeS	4.6
		闪锌矿	ZnS	
		方铅矿	PbS	
	硫酸盐	石膏	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	2.32
		烧石膏	$CaSO_4\cdot 1/2H_2O$	
		重晶石	$BaSO_4$	4.5
		黄钾铁矾	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	
	氧化物	金红石	TiO_2	2.1
	氯化物	岩盐	NaCl	
	磷酸盐	磷灰石	$Ca_5F(PO_4)_3$	

As,Hg 主要赋存于黄铁矿中,其脱除率较高,并且与黄铁矿硫大致相当.煤层中结核状和薄层状赋存的无机矿物大多以泥岩、黄铁矿和碳酸盐岩为主,所以与黏土矿物或硫化物亲和性较强的 Cr,Ni 也有较好的脱除效果.Co,Mo,Se,Sb 虽然也与硫化物亲和性较高,但它们的脱除率偏低,其主要原因与富含这些痕量元素的无机矿物可能以细粒分散状分布有关.

Be,U 可能与有机质的亲和性较好,洗选脱除率相当低,在部分选煤厂其视脱除率为负值.Br 负的视脱除率和尾煤中极低的富集率表明他主要赋存在有机质中,但在太西选煤厂煤泥中 Br 的富集率相当高,其迁移机理有待于进一步研究.

Pb,Mn 在不同选煤厂其洗选脱除效果差异显著,这可能是由于不同煤中赋存状态的差异性所造成的.在视脱除率为负值的选煤厂,元素可能呈有机态或细分散矿物颗粒态分布.

Th 除了在安太堡选煤厂视脱除率为负值以及乌达选煤厂视脱除率较低外,在安太堡的实验室洗选样品和其他选煤厂脱除率均较高,因此脱除率为负值可能是由于原煤与精煤样品不严格匹配引起的.

Cd 在煤样中的浓度较低,元素含量的测试精度和误差可能对其洗选率的分析负面影响较大.

4　结　论

1）常规物理洗选对 As,Hg,Cr,Co,Mn,Th 等痕量元素都较好的洗选脱除作用,他们的视脱除率一般均在 40%以上,最高可达 90%;Pb,U,Cd,Se,Ni,Mo,Sb 等元素的脱除效果并不十分明显,视脱除率只有 20%左右,并且不同元素之间以及同一元素在不同选煤厂之间脱除率的差异较大,Pb,Sb 在部分选煤厂反而在精煤中富集;Br,Be 的脱除效果最差,一般表现为在精煤中富集.

2）痕量元素的常规洗选脱除率主要取决于痕量元素与无机矿物的亲和性以及无机矿物在煤中的赋存形式.常规洗选只能在一定程度上脱除有害痕量元素,更加有效、彻底的脱除可能还要依靠原煤的进一步粉碎和先进的粉煤浮选技术.

参考文献：

[1] U.S. Public Law 101～549. Clean Air Act Amendment[Z]. Title 3. 104 Stat. 1990.

[2] SWAINE D J. Trace elements in coal [M]. Sydney: Butterworths, 1990.

[3] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal [C]// Engle M, Macko S A (eds.). Organic Geochemistry. New York: Plenum, 593-607.

[4] REN De-yi, ZHAO Feng-hua, WANG Yun-quan, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coal [J]. International Journal of Coal Geology, 1999,40(2-3):109-118.

[5] ZHANG Jun, HAN Chun-Li, Xu Yi-Qian. The release of the hazardous elements from coal in the initial stage of combustion process[J]. Fuel Processing Technology, 2003,84(1-3):121-133.

[6] 刘桂建，杨萍玥，余明高.燃煤过程有害微量元素挥发与其赋存状态及燃烧温度的关系[J].燃烧科学与技术,2003,9(1):6-10.
LIU Gui-jian, YANG Ping-yue, YU Ming-gao. Relationship between volatilization of hazardous trace elements and their occurrences and combustion temperatures during coal combustion[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2003,9(1):6-10.

（下转第282页）

296.

[2] PFEIFER D. Probabilistic concepts of approximation theory in connection with operation semigroups[J]. Approximation Theory and Its Applications, 1985,1(4):93-118.

[3] PFEIFER D, BURTER P L. Some general probabilistic estimations for the rate of convergence in operator semigroup representations[J]. Applicable Analysis, 1986(23):111-118.

[4] BUTZER P L, HAHN L. A probabilistic approach to representation formulae for semigroups of operators with rates of convergence[J]. Semigroup Forum, 1980(21):257-272.

[5] 陈文忠. C-无穷小生成元的表达式[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1993,32(2):135-140.
CHEN Wen-zhong. A representation formula of C-infinitesimal generator [J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 1993,32(2):135-140.

[6] CHEN W Z, ZHOU M. Asymptotic formula for probabilistic representations of (C_0) operator semigroups [J]. Northeast Math, 1994,10(2):159-166.

[7] 陈文忠. C 半群概率表示的饱和定理[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1995,34(1):1-6.
CHEN Wen-zhong. Saturation theorem for probabilistic representation formulas of C-semigroups [J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 1995,34(1):1-6.

[8] 严士健,刘秀芳. 测度与概率[M]. 北京:北京师范大学出版社,2003:308-309.

[9] 宋晓秋,彭爱民,王彩侠. C 半群与积分半群的概率型逼近问题[J]. 南京大学学报(数学半年刊),2003,20(2):216-225.
SONG Xiao-qiu, PENG Ai-min, WANG Cai-xia. Probabilistic approximations for C-semigroup and integrated semigroups [J]. Journal of Nanjing University Mathematical Biquarterly, 2003, 20(2): 216-225.

(责任编辑 邓 群)

(上接第 259 页)

[7] GUO Rui-xia, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Behavior of trace elements during pyrolysis of coal in a simulated drop-tube reactor[J]. Fuel, 2004,83(6): 639-643.

[8] 黄文辉,唐修义. 煤燃烧过程中微量元素的迁移和富集[J]. 中国煤田地质,2002,14:75-87.
HUANG Wen-hui, TANG Xiu-yi. Mobility and Concentration of trace elements during coal combustion[J]. Coal geology of China, 2002,14:75-87.

[9] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal [C]// Swaine D J, Goodarzi F eds. Environmental aspects of trace elements in coal. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1995.

(责任编辑 姚志昌)