

煤中汞的赋存状态研究

冯新斌, 洪业汤, 洪冰, 倪建宇, 朱泳焯

(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, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 对采自贵州省二叠系龙潭组煤层的 32 个煤样进行了连续化学浸取实验研究, 并利用重液分离方法, 将另外 8 个采自同一地区的煤样按密度从 1.4 至 $2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 分成 10 个密度段。通过测定化学浸取过程主要矿物组成的变化及汞的浸取量, 对比研究各密度段分样中矿物组成和有机质含量与汞含量间关系, 得出煤中汞主要赋存于黄铁矿中, 煤样黄铁矿中汞的分布是不均匀的。研究表明, 当煤炭被开采堆放到地表后, 煤中大部分汞可以被酸性矿井水带入环境中, 这一环境污染问题应予以重视。在洗煤过程中, 平均 51% 的汞可以被脱除。因此, 提高原煤入洗率可以有效地降低煤中汞的含量。

关键词: 煤; 汞; 连续化学浸取法; 浮沉实验; 赋存状态

中图分类号: P595; P618.11

文献标识码: A

文章编号: 1007-2802(2001)02-0071-08

高温条件下汞具有很强的挥发性, 在燃煤过程中汞几乎全部以气态形式进入烟气而被排放到大气中^[1], 因此, 尽管煤中汞含量很低(平均小于 0.5×10^{-6})^[2], 大量排放的汞量是不可忽视的。目前, 全球因燃煤向大气的年排放量已超过 2 000 t, 成为大气中汞的最主要来源^[3,4]。

从已有的有关燃煤引起的环境汞污染研究结果^[2,5]不难看出, 只有弄清煤中汞的赋存状态, 才有可能选择合理的方法在燃煤前或燃煤过程中将汞有效脱除。然而, 由于煤中汞含量低, 使得对煤中汞赋存状态的研究受到限制, 制约了对煤炭使用过程中造成的环境汞污染的控制。因此, 选择合理的实验方法, 开展煤中汞赋存状态研究无疑具有重要的理论和实际意义。贵州省高汞煤的发现, 为我们开展煤中汞赋存状态的研究提供了难得的机会和条件。为此, 笔者在对贵州水城、六枝、盘江和贵阳 4 大煤田煤中汞与硫、铁及部分其它潜在毒害微量元素的相关关系进行研究^[6-8]的基础上, 选择部分煤样, 进行了连续化学浸取实验和煤浮沉实验研究, 以进一步

确定煤中汞的赋存状态。

1 实验

实验研究用的 40 个原煤样分别采自贵州省水城、六枝、盘江和贵阳 4 大煤田的 19 个煤矿。二叠系龙潭组是研究区的主要含煤地层。采样方法为井下剖面刻槽取样。

1.1 连续化学浸取实验研究

选择 32 个煤样进行连续化学浸取实验研究。实验方案见表 1。煤样中总汞含量利用密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定^[9]。浸取液中汞的分析方法采用两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定^[9], 该方法的最低检出限为 $0.013 \times 10^{-9} \text{ g}$ 。

利用 X 射线粉晶衍射法测定每一步浸取实验后残渣相中主要矿物组成的变化。根据每一浸取残渣的 X 射线衍射图, 计算出每一矿物相净选择反射强度 XRD (与样品中矿物相的含量成正比)。由于石英在整个浸取实验过程中是稳定的, 因此各矿物相的 XRD 强度与石英之比成为一种可靠的内标; 这

收稿日期: 2000-12-20 收到, 2001-02-20 改回

基金项目: 中国科学院“九五”重点基金、贵州省自然科学基金和中国科学院地球化学研究所所长基金资助项目

第一作者简介: 冯新斌(1968—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事环境地球化学研究, 获第八届侯德封奖。

http://www.cnki.net

一比值变化,可以准确地反映出浸取实验过程中矿物组成的变化规律。利用背景 XRD 强度与石英的 XRD 强度之比可以反映浸取前后残渣中无定形有

机质含量的变化^[5] (2θ 角为 25° 时的背景 XRD 强度代表煤中无定形的有机质)。

表 1 煤中汞的化学连续浸取方案

Table 1 The scheme of sequential extractions of mercury from coal

步骤	浸取方法	形态
1	4g 煤样于聚乙烯离心管中,加入 20 mL 蒸馏去离子水,室温下振荡 15 h,离心,滤液加浓 HNO_3 2.5 mL, BrCl 溶液 1 mL,用蒸馏去离子水定容至 50 mL,残渣在 40°C 条件下烘干	水溶态
2	上述残渣中加入 20 mL 1 mol/L NH_4Ac ($\text{pH}=7$),以下程序同步骤 1	交换态
3	上述残渣中加入 20 mL 1 mol/L NH_4Ac ($\text{pH}=5$),以下程序同步骤 1	碳酸盐及氧化物表面结合态
4	上述残渣移入衬里为聚四氟乙烯、外套为不锈钢的高压密闭溶解器,加入优级纯浓 HNO_3 2.5 mL,在 95°C 条件下消化 15 h,离心分离,滤液中加入 1 mL BrCl 溶液,定容至 50 mL	有机质及硫化物结合态

注: 1. 该方案是在文献 [10] 和文献 [11] 的基础上修定的; 2 NH_4Ac 的 pH 值用 25% HAc 溶液和 25% NH_4OH 溶液调配

1.2 煤浮沉实验研究

选择 8 个煤样,按密度 < 1.4 、 $1.4 \sim 1.5$ 、 $1.5 \sim 1.6$ 、 $1.6 \sim 1.8$ 、 $1.8 \sim 2.0$ 、 $2.0 \sim 2.2$ 、 $2.2 \sim 2.4$ 、 $2.4 \sim 2.6$ 、 $2.6 \sim 2.8$ 、 $> 2.8 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ 分成 10 部分。所选重液为三溴甲烷、二甲苯及其混合液。

由于煤样粒度很细,因此,矿物颗粒与煤中有机质相互相粘附,从而很难将不同密度的物相分离。实践证明,煤样加入重液后,在超声波中振荡 5 min 后,放入离心机中。在转速 3000 mp 下离心 10 min,可以有效地将不同密度相分离。

各密度段煤样中汞含量利用密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定^[9]。从这 8 个煤样中,选择 LM-40 和 PY-45 两个样品,利用定量 X 射线粉晶衍射法对各密度段分样矿物组成进行定量分析。

2 实验结果

2.1 连续化学浸取实验结果

(1)连续化学浸取实验过程中煤样的矿物组成变化规律:选取 LD-04、LM-06、SL-12、SD-14、PH-34 和 LDA-37 等 6 个样品,对原煤样和每一步连续化学浸取实验残渣的矿物组成进行了 X 射线粉晶衍射研究。结果(表 2)表明,煤中主要有硅酸盐矿物(高岭石、伊利石、斜长石等)、碳酸盐矿物(方解石与白云石)、硫化物矿物(黄铁矿、白铁矿)、硫酸盐矿物(石膏)和氧化物矿物石英等。从表 2 可以看出,在连续化学浸取实验过程中,主要的矿物转化过程有以下几种:在蒸馏去离子水浸取过程中,石膏溶解;在 pH

值为 7 和 5 的醋酸铵溶液浸取过程中方解石与白云石溶解;在硝酸浸取过程中黄铁矿、白铁矿和部分样品中的少量有机相溶解。

(2)浸取液中汞的测定结果:表 3 列出了 32 个煤样的连续化学浸取液中汞的测定结果。从表可见,蒸馏去离子水、 pH 为 7 和 pH 为 5 的醋酸铵浸取液中汞的含量很低,表明可溶性硫酸盐(如石膏)和碳酸盐(如方解石与白云石)中的汞含量很低;煤中绝大部分(平均 83.3%)赋存于被硝酸浸取的物相中。难溶的硅酸盐相中汞的含量很低。

2.2 煤浮沉实验结果

(1)各密度段分样中矿物组成:表 4 和表 5 分别列出了 LM-40 和 PY-45 两个样品不同密度段分样中矿物组成的定量分析结果。从两表可以看出煤样的不同密度段分样中矿物组成具有以下规律:长石在 $< 2.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;石膏在 $2.2 \sim 2.4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;石英在 $2.2 \sim 2.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;粘土矿物在 $2.2 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;碳酸盐矿物相(方解石+白云石)在 $2.6 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;锐钛矿在 $1.8 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段分样中相对富集;硫化物相(主要是黄铁矿,部分分样中含有少量白铁矿)含量基本上随分样密度的增大而增高,并在 $> 2.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 密度段富集;有机质组分在低密度段分样中相对富集,其含量随密度的增加而减小。

表 2 六个煤样各浸取步骤的残渣矿物组成测定结果(单位为 CPS)

Table 2 Mineral compositions of residues from each extraction step

样号	Q	P	M	C	K	F	I	G	D	BG	D/Q	G/Q	P/Q	M/Q	C/Q	BG/Q
LD-04	O	2 236	231	246	1833	< dl	340	283		603			0.1	0.1	0.8	0.3
	W	2 341	164	251	1454	< dl	226	< dl		611			0.1	0.1	0.6	0.3
	Ac-7	2 087	159	223	1102	< dl	234	< dl		583			0.1	0.1	0.5	0.3
	Ac-5	3 014	193	382	< dl	< dl	300	195		886			0.1	0.1	0	0.3
	NA	2 730	< dl	< dl	< dl	261	300	280		733			0	0	0	0.3
LM-0.6	O	967	318	459	352	605	286			494			0.3	0.5	0.4	0.5
	W	1 156	312	368	238	673	318			540			0.3	0.3	0.2	0.5
	Ac-7	990	370	403	< dl	556	287			540			0.4	0.4	0	0.5
	Ac-5	876	482	720	< dl	696	370			347			0.6	0.8	0	0.4
	NA	1 284	< dl	< dl	< dl	727	310			550			0	0	0	0.4
SL-12	O	2 456	220		1 364	1 219			326	556	0.1		0.1		0.6	0.2
	W	2 103	224		1 111	1 124			258	431	0.1		0.1		0.5	0.2
	Ac-7	2 900	178		998	1 128			355	567	0.1		0.1		0.3	0.2
	Ac-5	3 425	237		< dl	1 071			< dl	705	0		0.1		0	0.2
	NA	3 333	< dl		< dl	890			< dl	727	0		0		0	0.2
SD-14	O	1 199	189	261	699	576		462		374		0.4	0.2	0.2	0.6	0.3
	W	1 663	145	399	846	577		< dl		466		0	0.1	0.2	0.5	0.3
	Ac-7	1 054	157	246	235	494		< dl		400		0	0.2	0.2	0.2	0.4
	Ac-5	987	258	500	< dl	609		< dl		369		0	0.3	0.5	0	0.4
	NA	1 601	< dl	< dl	< dl	512		< dl		677		0	0	0	0	0.4
PH-34	O	2 971	185		608	1 430		204		433		0.1	0.1		0.2	0.15
	W	3 086	237		825	1 601		< dl		500		0	0.1		0.3	0.16
	Ac-7	3 111	218		840	1 531		< dl		450		0	0.1		0.3	0.14
	Ac-5	4 126	261		< dl	1 576		< dl		583		0	0.1		0	0.14
	NA	4 329	< dl		< dl	1 324		< dl		510		0	0		0	0.12
LDA-37	O	1 847	401	667	443	375	326		166	352		0.1	0.2	0.4	0.2	0.2
	W	1 933	392	481	538	415	361		< dl	432		0	0.2	0.3	0.3	0.2
	Ac-7	2 248	454	613	343	446	380		< dl	458		0	0.2	0.3	0.2	0.2
	Ac-5	1 902	655	704	< dl	334	403		< dl	307		0	0.3	0.4	0	0.2
	NA	2 891	< dl	< dl	< dl	287	300		< dl	383		0	0	0	0	0.1

注: O 表示原始煤样; W 表示蒸馏去离子浸取残渣; Ac-7 指 pH 值为 7 的醋酸铵溶液浸取残渣; Ac-5 指 pH 值为 5 的醋酸铵溶液浸取残渣; NA 指硝酸浸取残渣; C 代表方解石; D 代表白云石; F 为斜长石; G 为石膏; I 为伊利石; K 为高岭石; M 为白铁矿; P 为黄铁矿; Q 为石英; BG 代表 X 射线背景衍射强度; < dl 指低于检出限

表3 煤样连续化学浸取液中汞含量测定结果($\times 10^{-9}$)

Table 3 Mercury concentrations in each extraction step

样号	LL-01	LS-02	LD-03	LD-04	ID-05	IM-06	SW-07	SW-08
H ₂ O 浸取态	3.73	0.68	0.84	17.25	2.47	0.36	0.13	0.23
NH ₄ Ac(pH7)浸取态	1.56	1.04	1.34	4.16	0.36	1.84	1.33	0.81
NH ₄ Ac(pH5)浸取态	1.88	0.45	0.44	0.26	0.40	0.27	—	0.54
HNO ₃ 浸取态	2 419.91	445.31	295.35	147.92	300.80	378.90	2 169.12	676.40
可浸取态总和	2 427.08	447.48	297.97	169.63	304.03	381.37	2 170.58	677.98
煤中总汞	2 670.0	657.0	368.0	138.0	276.0	504.0	2 110	958.0
可浸取的比例%	90.9	68.1	81.0	122.9	110.1	75.7	102.9	70.8
样号	SX-09	SX-10	SL-11	SL-12	SD-13	SD-14	SH-15	SH-16
H ₂ O 浸取态	—	7.01	1.91	0.28	1.24	0.53	0.28	0.20
NH ₄ Ac(pH7)浸取态	1.49	1.48	—	0.93	1.17	1.94	0.37	—
NH ₄ Ac(pH5)浸取态	0.21	—	—	0.26	0.18	—	—	—
HNO ₃ 浸取态	328.70	270.91	154.53	1 250.83	543.77	890.73	263.75	894.88
可浸取态总和	330.40	279.40	156.44	1 252.30	546.36	893.20	264.40	895.08
煤中总汞	357.0	318.0	169.0	1 207.0	612.0	911.0	394.0	992.0
可浸取的比例%	92.5	87.8	92.6	103.8	89.2	98.0	67.1	90.2
样号	SW-17	SDL-18	SM-19	SM-20	PS-21	PS-22	PY-23	PY-24
H ₂ O 浸取态	0.17	0.28	0.26	—	0.36	0.08	0.17	0.26
NH ₄ Ac(pH7)浸取态	—	0.44	0.37	0.32	0.61	—	0.39	0.31
NH ₄ Ac(pH5)浸取态	0.19	—	0.23	—	0.57	0.22	—	0.30
HNO ₃ 浸取态	957.87	258.83	264.24	147.88	321.30	247.37	239.45	454.29
可浸取态总和	958.23	259.55	265.10	148.20	322.84	247.67	240.01	455.16
煤中总汞	864.0	374.0	277.0	143.0	418.0	286.0	325.0	651.0
可浸取的比例%	110.9	69.4	96.2	106.9	77.2	86.6	73.84	69.9
样号	PL-25	PT-26	PT-27	PH-28	PH-31	PH-34	LDA-37	LDN-38
H ₂ O 浸取态	1.19	0.20	—	—	—	0.15	—	0.20
NH ₄ Ac(pH7)浸取态	0.77	0.76	0.41	2.64	0.31	0.30	0.42	1.52
NH ₄ Ac(pH5)浸取态	0.28	—	—	—	—	0.30	9.60	—
HNO ₃ 浸取态	120.56	116.8	106.82	160.18	327.51	224.85	279.14	180.07
可浸取态总和	122.80	117.67	107.23	162.82	327.82	225.60	289.16	181.79
煤中总汞	169.0	155.0	96.0	134.0	504.0	235.0	322.0	188.0
可浸取的比例%	72.7	76.0	111.7	121.5	65.0	96.0	89.8	96.7

注: LL-01、LS-02、ID-03、LD-04、LD-05、IM-06 采自六枝煤田; SW-07、SW-08、SX-09、SX-10、SL-11、SL-12、SD-13、SD-14、SH-15、SH-16、SW-17、SDL-18、SM-19、SM-20 采自水城煤田; PS-21、PS-22、PY-23、PY-24、PL-25、PT-27、PT-28、PH-31、PH-34 采自盘江煤田; LDA-37 和 LDN-38 采自贵阳煤田; “—”表示未检出

表4 LM-40煤样不同密度段矿物组成(%)

Table 4 Mineral compositions in different density fraction of sample LM-40 (% in weight)

密度 / $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	产 率	灰 分	粘土 矿物	石 英	碳酸盐	硫化物	锐钛矿	石 膏	有机质	水 分
< 1.4	6.4	6.1	4.5	—	—	2.0	—	—	91.5	2.0
1.4~1.5	11.4	7.7	5.6	—	—	2.9	—	—	89.0	2.5
1.5~1.6	10.1	9.0	5.7	—	—	4.2	—	—	86.7	3.4
1.6~1.8	19.4	14.4	9.2	—	3.2	4.9	—	—	77.9	4.8
1.8~2.0	20.6	24.2	11.1	3.7	4.2	8.0	1.6	0.4	65.4	5.6
2.0~2.2	5.2	36.8	16.2	7.7	4.7	13.0	2.1	0.6	52.0	3.8
2.2~2.4	5.6	56.6	25.4	15.0	9.8	11.9	2.5	3.3	28.2	3.9
2.4~2.6	8.0	75.6	34.3	16.2	13.7	16.9	2.5	0.4	13.3	2.7
2.6~2.8	4.3	73.5	23.5	10.1	33.9	12.3	1.4	0.4	15.9	2.5
> 2.8	9.0	61.7	4.3	—	3.3	80.7	—	—	9.1	2.7

注:粘土矿物包括高岭石和伊利石,碳酸盐包括方解石和白云石,硫化物主要是黄铁矿,另部分分样中含少量白铁矿;“—”表示未检出;矿物组成定量分析由中国科学院地球化学研究所矿物学研究室测定

表5 PY-45煤样不同密度段矿物组成(%)

Table 5 Mineral compositions in different density fractions of sample PY-45(%)

密度段 / $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	产 率	灰 分	粘土 矿物	石 英	碳酸盐	硫化物	长 石	锐钛矿	有机质	水 分
< 1.4	21.9	15.0	5.0	3.9	1.9	1.1	2.8	1.1	78.5	4.6
1.4~1.5	6.5	9.6	2.7	2.9	1.8	0.9	1.4	0.8	85.8	2.9
1.5~1.6	9.0	14.7	4.7	4.5	—	1.8	4.5	1.3	78.4	3.5
1.6~1.8	15.4	21.7	9.6	4.6	3.2	3.1	3.7	1.8	67.3	4.9
1.8~2.0	12.1	34.2	15.7	11.1	4.3	3.7	3.8	2.4	52.3	4.3
2.0~2.2	6.8	50.4	19.4	25.2	1.5	4.8	4.7	4.9	31.4	3.2
2.2~2.4	8.0	68.0	27.7	39.2	2.2	7.5	—	5.1	10.7	2.5
2.4~2.6	9.0	77.5	33.7	34.4	5.7	6.3	—	5.3	6.9	2.4
2.6~2.8	4.0	80.3	51.9	14.3	14.0	3.2	—	1.9	8.0	1.8
> 2.8	7.3	66.1	9.9	11.5	8.9	60.5	—	1.8	4.4	1.2

注:粘土矿物主要是高岭石;硫化物主要是黄铁矿,另部分分样中含少量白铁矿;碳酸盐包括方解石和白云石;长石包括斜长石和钾长石;“—”表示未检出;矿物组成定量分析由中国科学院地球化学研究所矿物学研究室测定

(2) 各密度段分样中汞含量测定结果:表6列出了8个样品不同密度段分样中汞含量测定结果。从表6可以清楚地看出8个煤样不同密度段分样汞含量分布具有一致的规律性,即从总体上看,样品中汞含量随着密度的增大而呈指数关系增加。

图1给出了各样品不同密度段分样汞含量与样品中汞平均含量的比值变化规律。其中,比值大于1,表明分样中汞含量高于整个样品的平均含量而处

于汞相对富集状态;比值小于1表明分样中汞含量处于相对亏损状态。从图1中可以看出,在低密度段(密度 $< 1.8 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3$)的大部分分样中汞处于亏损状态;在中密度段部分($1.8 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3$)分样中汞处于亏损状态,部分分样中汞处于富集状态;在高密度段($> 2.8 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3$)分样中汞处于显著富集状态。

表6 8个煤样不同密度段样品中汞含量的测定结果
Table 6 Mercury analysis in density separations of 8 coal samples

样号	密度段($\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)	<1.4	1.4~1.5	1.5~1.6	1.6~1.8	1.8~2.0	2.0~2.2	2.2~2.4	2.4~2.6	2.6~2.8	>2.8	总汞含量
LL-39	占煤体的比例(%)	8.01	20.29	17.46	16.85	12.18	5.47	1.85	2.92	7.64	7.34	203.0
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	54.9	25.8	35.5	9.8	47.8	268.7	348.6	274.9	343.2	1 694.7	
	占总汞的比例(%)	2.16	2.58	3.05	0.81	2.86	7.23	3.18	3.95	12.92	61.24	
LM-40	占煤体的比例(%)	6.41	11.38	10.06	19.38	20.60	5.16	5.59	8.04	4.35	9.04	353.5
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	2.5	123.7	49.5	119.7	142.0	129.9	563.8	342.7	570.4	2 115.9	
	占总汞的比例(%)	0.05	3.98	1.41	6.56	8.23	1.90	8.91	7.79	7.02	54.10	
SW-41	占煤体的比例(%)	44.22	26.71	13.87	7.27	2.06	1.69	1.54	1.58	0.51	0.56	583.1
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	141.9	226.9	203.8	1 310.4	648.8	1 042.7	1 817.0	3 233.5	13 416.3	28 193.5	
	占总汞的比例(%)	10.76	10.39	4.85	16.33	2.29	3.02	4.79	8.73	11.72	27.10	
SW-42	占煤体的比例(%)	8.31	10.04	18.38	18.31	11.67	5.03	2.44	7.58	11.94	6.30	237.6
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	106.5	107.8	54.5	98.2	107.6	321.3	353.1	262.7	173.3	1 777.9	
	占总汞的比例(%)	3.73	4.55	4.22	7.57	5.28	6.80	3.63	8.38	8.71	47.12	
SD-43	占煤体的比例(%)	27.89	23.96	16.42	19.96	3.12	0.99	0.92	1.76	1.22	3.76	802.9
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	163.6	133.4	348.1	514.7	797.9	1 081.1	1 225.6	1 537.5	1 299.5	12 640.3	
	占总汞的比例(%)	5.68	3.98	7.12	12.79	3.10	1.34	1.40	3.37	1.98	59.23	
SH-44	占煤体的比例(%)	28.87	30.90	17.54	14.01	2.03	0.76	0.78	2.85	1.22	1.04	433.2
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	237.5	149.0	173.2	218.8	478.2	590.0	753.7	1 158.8	3 589.2	15 416.3	
	占总汞的比例(%)	15.83	10.62	7.02	7.08	2.25	1.03	1.35	7.62	10.07	37.13	
PY-45	占煤体的比例(%)	21.93	6.47	9.01	15.39	12.05	6.81	7.98	9.03	4.02	7.32	1 010.2
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	163.3	131.7	177.3	172.2	321.5	388.6	564.1	488.7	927.1	9 999.4	
	占总汞的比例(%)	3.55	0.84	1.58	2.62	3.83	2.62	4.46	4.37	3.69	72.44	
LDN-46	占煤体的比例(%)	7.12	12.24	13.11	15.05	9.16	4.64	3.59	5.40	17.09	12.60	615.9
	Hg 含量($\times 10^{-9}$)	36.5	225.2	232.2	243.1	485.0	373.6	363.0	454.4	569.5	2 556.3	
	占总汞的比例(%)	0.42	4.47	4.94	5.94	7.21	2.82	2.11	3.99	15.80	52.29	

注:表中总汞含量是指煤样中的总汞含量

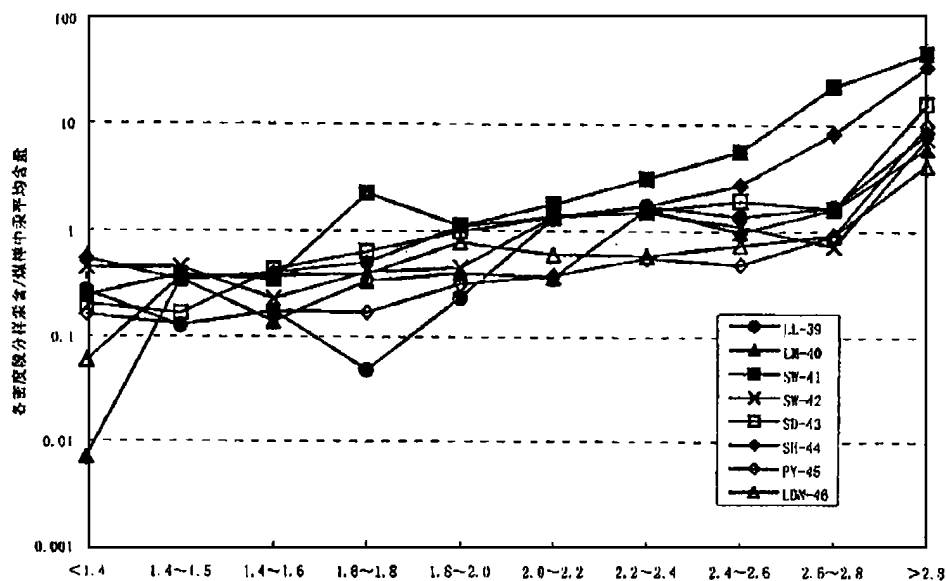


图1 不同密度段分样中汞含量与煤样总汞含量之比

Fig 1 Ratio of mercury concentration in density fractions with respect to total mercury content in bulk sample

对汞在不同密度段分样中的分配计算表明(表6),在占整个煤样比例很小的高密度段($> 2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)分样中汞的赋存量最高,这暗示着汞主要赋存于重矿物相中。

3 煤中汞的赋存状态

对 LM-40 和 PY-45 两个煤样不同密度段汞含量与各矿物相之间的相关性进行了研究。从表 7 可以看出,只有硫化物含量与汞含量之间的相关系数超过了置信水平 $\alpha=0.001$ 的相关性显著的相关系数临界值($R_\alpha=0.001^{f-8}=0.8721$, f 为自由度, α 为置信水平),煤中有机组分含量与汞含量之间呈反相关关系。前已述及,对煤样的连续化学浸取实验的研

究(表 2)显示,在硝酸浸取过程中煤中绝大部分汞被浸取出,在这一浸取过程中黄铁矿和白铁矿全部溶解,仅有部分样品中少量有机质溶解。对煤的沉浮实验研究结果表明,硫化物(主要是黄铁矿,部分分样中含有少量白铁矿)含量基本上随着分样密度的增大而增高,并在 $> 2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 密度段富集,而高密度段($> 2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)分样中汞处于显著富集状态。因此,根据实验结果并结合煤中汞含量与硫化物和有机相之间的相关关系可以清楚地看出,煤中汞主要赋存于硫化物相中。由于煤中的硫化物相主要是黄铁矿,因此汞可能主要是赋存于黄铁矿中。

表 7 煤样中汞含量与各矿物组成间的相关系数

Table 7 Correlation coefficients between mineral compositions and mercury in coal samples

样号	灰分	粘土	石英	碳酸盐	硫化物	铀钛矿	石膏	有机质
LM-40	0.5626	-0.064	-0.0169	0.1336	0.9727	-0.0986	0.0434	-0.6833
样号	灰分	粘土	石英	碳酸盐	硫化物	长石	铀钛矿	有机质
PY-45	0.3502	-0.1043	-0.0521	0.4389	0.9948	-0.4611	-0.134	-0.4594

注: $\alpha=0.001$ 时,相关性显著的相关系数临界值为 0.8721; 粘土包括高岭石和伊利石; 碳酸盐包括方解石和白云石; 硫化物主要是黄铁矿,部分分样中含有少量白铁矿; 长石包括斜长石和钾长石

上述研究表明,煤中的汞主要赋存于黄铁矿中,那么汞在黄铁矿中以什么形式存在?表 8 列出了对 LM-40 和 PY-45 两个煤样各密度段分样黄铁矿中汞的平均含量计算结果。从表可以看出,同一煤样的不同密度段分样黄铁矿中汞的含量有一定的差异。这种差异性表明黄铁矿中汞的分布是不均匀的。造成这一现象可能的原因是: 1) 汞在黄铁矿中不是以固溶体形式存在,而是以细小的机械包裹物的独立矿物(辰砂)形式存在于黄铁矿中; 2) 光学显微镜下观察表明,煤中黄铁矿明显分为两期,不同期次形成的黄铁矿中汞的分布有显著不同。

表 8 各密度段分样硫化物中汞的含量($\times 10^{-9}$)

Table 8 Mercury concentration in sulfide of different density separations

密度($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	LM-40	PY-45
< 1.4	125.0	14845.5
1.4 ~ 1.5	4265.5	14633.3
1.5 ~ 1.6	1178.6	9850.0
1.6 ~ 1.8	2442.9	5554.8
1.8 ~ 2.0	1775.0	8689.2
2.0 ~ 2.2	999.2	8095.8
2.2 ~ 2.4	4737.8	7521.3
2.4 ~ 2.6	2027.8	7757.1
2.6 ~ 2.8	4637.4	14485.9
> 2.8	2621.9	16527.9
平均含量	2530.8	13380.1

4 讨 论

煤被开采堆放到地表后,由于所处的物理化学条件改变,中那些在还原环境下形成的硫化物(如黄铁矿)遇到地表水或暴露于空气中后开始分解,同时产生大量酸性废水(AMD)。这种酸性水具有很强的浸取能力,可以将部分汞等有害元素带入环境中。前人的研究表明,由硝酸浸取的那部分微量元素在自然条件下,经过长时间的作用会很容易地被风化分解而进入环境中。因此,本研究中四步连续浸取液中汞的含量之和代表了在自然条件下长期作用后可能带入环境的总汞量^[10]。从表 6 可以看出,煤中大部分汞(平均 83.8%)很容易被这种酸性水带入环境。这一污染途径应引起人们的重视。

从以上的研究可以看出,煤中汞主要赋存于比重较大的重矿物相硫化物中,并在密度 $> 2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 分样中相对富集,8 个样品平均 51% 的汞赋存于这一密度段分样中。从理论上说,赋存于这一密度段的硫化物相是很容易在洗煤过程中脱除的,因此,在洗煤过程中煤中至少有 51% 的汞可以被脱

除。目前,我国原煤入洗率只有 22%,发达国家为 40%~100%^[12],由此可见,提高原煤入洗率不仅可以有效降低煤中硫含量,还可以有效地降低煤中汞含量,从保护环境的角度出发,应尽快提高我国原煤入洗率。

参考文献:

- [1] Clarke L B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview [J]. *Fuel*, 1993, 72(6): 731-736.
- [2] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39: 21.
- [3] Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, and soils by trace metals [J]. *Nature*, 1989, 333: 134.
- [4] Slemr F, Langer E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 1992, 355: 434.
- [5] Swaine D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworths, 1990. 127-134.
- [6] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州省部分煤中汞的分布规律、赋存状态及其对环境影响的研究 [J]. *煤田地质与勘探*, 1998, 26(2): 12-14.
- [7] 冯新斌, 倪建宇, 洪业汤, 等. 贵州省煤中挥发性和半挥发性微量元素分布规律的初步研究 [J]. *环境化学*, 1998, 17(2): 148-153.
- [8] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州省煤中有害元素分布的多元分析及其地球化学意义 [J]. *矿物学报*, 1999, 19(1): 34-40.
- [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, 17(2): 41-43.
- [10] Querol X, Juan R, Lopez-Soler A, Fernandez-Turiel J L, et al. Mobility of trace elements in coal and combustion wastes [J]. *Fuel*, 1996, 75: 7821.
- [11] Fernandez-Turiel J L, Carvalho W D, Cabanas M, et al. Mobility of heavy metals from coal fly ash [J]. *Environmental Geology*, 1994, 23: 264.
- [12] 汤德全. 燃煤和大气污染 [J]. *洁净煤技术*, 1997, 3(1): 5-8.

Modes of Occurrence of Mercury in Coal

FENG Xin-bin, HONG Ye-tang, HONG Bing, Ni Jian-yu, ZHU Yong-xuan

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

Abstract: The sequential extraction tests were carried out using 32 coals sampled from Longtan Group of Permian Period in Guizhou Province. Eight coal samples gathered from the same area were divided into 10 density fractions between < 1.4 and $> 2.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ by separation in heavy-liquid mixture. Combining the results of mineral transformation and that of the amount of mercury leached during the leaching experiments with the results of the correlation between mercury and each mineral phase, organic matter from float-sink experiments, the authors get the conclusion that mercury in coal mainly exist in sulfides. Studies also show that most of mercury in coal can be brought into the environment easily by acid mine drainage (AMD), and this kind of pollution should be paid more attention to. Mercury is not distributed in sulfides homogeneously in the same coal. During coal cleaning process, on the average, 51% of mercury in coal can be removed.

Key words: coal; mercury; modes of occurrence; sequential extraction procedures; float-sink experiment