

文章编号: 0253-2409(2005)02-0253-04

煤中砷赋存状态与其脱洗率的关系

王明仕^{1,2}, 郑宝山¹, R B Finckelmann³, 胡军^{1,2}, 吴代赦¹, 李社红¹

(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, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039
3 National Center U. S. Geological Survey Reston VA 20192 USA)

关键词: 原煤; 洗煤; 砷; 脱洗率; 赋存状态
中图分类号: TQ533.1 文献标识码: A

煤中砷是环境危害敏感有害微量元素之一, 美国在 1990 年通过的清洁空气法修正案, 对包含砷在内的 11 种微量元素表示关切。Swaine^[1] 也把煤中砷列为对人类明显有害的元素之一。由于燃煤, 砷曾经引起过诸多环境问题, 在这些问题中尤以捷克和我国因燃用高砷煤所引发的环境问题最为突出。在捷克某使用高砷煤的发电厂下行风向的蜜蜂大量死亡, 而我国则在贵州西南出现了大批的砷中毒患者^[2]。这些问题的出现引起了诸多学者对煤中砷的量及其赋存状态的关注。我国对煤中含砷的质量分数已有明确规定: 在工业用煤中, 含砷不得超过 100×10^{-6} , 食品以及其他酿造工业用煤含砷不得超过 8×10^{-6} 。我国煤中砷的平均质量分数^[3] 为 4.70×10^{-6} , 并没有超过煤中含砷规定阈值, 但是其范围较宽, 为 $0 \sim 476 \times 10^{-6}$ 。因而在某些煤中可能存在砷异常值, 而这些煤在燃烧过程中将会把砷排放到大气中, 富集到飞灰、食物之上^[4], 引发环境问题, 危害人类健康。而减少煤炭利用过程中砷引发的诸多环境问题, 一个行之有效的方法就是对原煤进行洗选。

评价煤中砷脱洗程度的一个重要指标就是砷的脱洗率。砷脱洗率主要与砷赋存状态密切相关。但也受煤级、粒度以及洗选工艺控制, 因此不同样品在不同的洗选工艺中差异较大。如秦勇等^[5] 在研究太西煤发现砷的脱除程度在精粒和中粒中相对较高。张振桴等^[6] 研究发现砷在褐煤中以有机态为主, 占 80% 以上, 不能洗选; 但是在烟煤中砷是以无机态为主, 是可以洗选的, 其洗净率为 74% ~ 100%。王文峰等^[7] 研究发现, 砷的平均脱洗率达到 62.1%。Finckelmann^[8] 也认为绝大多数煤中砷有 50% ~ 75% 可以被洗选掉。

本文对我国西南地区某些原煤与洗煤进行了研究, 试图发现煤中砷的脱洗率与赋存状态、成煤时代以及煤级的相关性, 指出何种情况下煤中砷更易于脱洗, 降低其环境危害性, 为环境保护提供一定的参考依据。

1 实验方法

根据云、贵、川、渝四省市煤田产量以及煤的最终用途, 在四省市主要煤矿采集了晚二叠世 (P_2), 晚三叠世 (T_3) 17 个原煤样品。同时采集相同数目的已洗煤样。原煤样均为井下刻槽取样, 洗煤样为大型洗煤厂采集, 煤样洗选工艺为物理洗选。所采煤样均粉碎至 200 目, 室温烘干, 密封保存, 备用。

砷的测定方法采用国标法 (GB/T3058-1996), 实验过程中使用标准物质 (GB11116) 作为质量控制数据。硫分和灰分都是在美国地质调查研究所测定完成。

本文所用煤样大部分用于发电, 冶金, 化工, 但也有少部分用于取暖及民用。

2 结果与讨论

2.1 煤中砷、硫、灰的脱除程度 西南地区原煤中砷的质量分数平均值为 7.24×10^{-6} , 洗煤中砷的质量分数平均值为 4.48×10^{-6} 。煤中砷平均脱洗率为 38.12%。但是其中有 4 个煤样砷脱洗率为负值, 而且在洗煤中砷严重富集。若排除这 4 个脱洗率为负的煤样时, 原煤中砷的质量分数平均值为 8.87×10^{-6} , 洗煤含砷的平均值为 4.27×10^{-6} , 砷脱洗率达到 51.86%。煤中砷大部分被洗选掉。在晚三叠世原煤中砷的质量分数平均值超出 8×10^{-6} , 超过国家食品用煤标准, 但在洗选后, 砷的值显著降低, 低于 8×10^{-6} , 为安全用煤。可见西南地

收稿日期: 2004-07-13 修回日期: 2005-03-04

基金项目: 国家自然科学基金 (40133010)。

作者简介: 王明仕 (1978-), 男, 内蒙古阿尔山人, 博士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: mingshiwang78@hotmail.com.

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

区原煤含砷平均值并不是很高,但是由于部分原煤中砷仍然超出国家标准,有必要对原煤洗选后,再作为食品和酿造工业燃煤。但是,在我国原煤入洗率比较低,大量未经洗选的原煤直接燃烧,除危害人体健康外,这也是导致贵阳,成都,重庆城市上空砷污染^[9]的一个重要原因。

表 1 煤样与洗煤中砷、全硫、灰的质量分数以及砷脱洗率

Table 1 Contents of arsenic total sulfur ash and cleaning rate in raw coals and washing coals

Geological age	Cleaning rate /%	Sample	As w /10 ⁻⁶		S _t w /%		Ash w /%	
			RC	WC	RC	WC	RC	WC
P ₂ ¹	-82.37	4	2.78	5.07	1.24	0.51	28.25	20.06
P ₂ ²	41.33	6	6.46	3.79	2.30	1.92	25.31	16.46
T ₃	58.76	5	11.76	4.85	0.62	0.65	27.11	8.54

P₂¹— the cleaning rate of arsenic is lower than zero P₂²— the cleaning rate of arsenic is higher than zero

RC— raw coal WC— washing coal T₃— late triassic P₂— late permian

2.2 煤中砷脱洗率与赋存状态的关系 在砷脱洗率为负的晚二叠世原煤中,以与有机态硫相关性为主,黄铁矿硫相关性次之。赵峰华等^[10]认为煤中有机态砷占样品总砷的比例变化较大(0%~100%),平均为26%;煤中有机态砷所占比例与煤中含铁量和灰分量的对数成负相关关系,与煤的总含砷量也呈负相关关系。赵峰华等^[11]在对煤中砷赋存状态的逐级化学提取研究中还发现,当煤中含砷量小于 5.5×10^{-6} 时,砷有多种赋存状态,只是不同赋存状态的砷所占比例不同。当灰分质量分数小于30%时,

从表1可以看出砷脱洗率无论正负,洗煤中灰分都降低,含硫大部分降低。但是在部分煤中,硫可能以有机硫或细分散的矿物存在^[5],导致硫的脱洗率为负,如晚三叠世煤样。从表2可以看出,晚三叠世煤中硫脱洗率为负,主要原因就是有机硫在洗煤中的富集。

砷主要进入煤的大分子中,以有机态为主。在作者研究的这4个样品中,砷的质量分数都低于 4×10^{-6} ,灰分质量分数小于30%,故砷可能进入煤大分子中。煤样在脱洗时有1个样品严重富集,其主要原因可能是在这些煤中,砷大部分或者全部以有机态形式存在。有机态中的砷不易脱洗,洗选后富集到精煤中,导致砷脱洗率为负。另一种可能是由于砷存在于细小矿物中,为有机质所包裹。在物理洗选过程中,砷不易被脱洗掉。

表 2 我国西南地区原煤与洗煤中硫与砷的相关性

Table 2 Relating between arsenic with sulfur of southwest raw coals and washing coals

Geological age	S _s /%		S _p /%		S ₀ /%		r _{As-Ss}		r _{As-Sp}		r _{As-S0}	
	RC	WC	RC	WC	RC	WC	RC	WC	RC	WC	RC	WC
P ₂ ¹	0.06	0.04	0.76	0.17	0.42	0.30	0.0475	0.2732	0.5355	0.0287	0.6552	0.011
P ₂ ²	0.25	0.31	1.42	0.85	0.63	0.76	0.7279	0.3999	0.1772	0.0159	0.6023	0.0051
T ₃	0.07	0.07	0.19	0.10	0.35	0.48	0.3718	0.0358	0.9885	0.9073	0.5752	0.4379

RC— raw coal WC— washing coal r— correlativeity of As and S

在脱洗率为正的晚二叠世原煤中,砷与硫化物态硫相关性最高,脱洗后,相关性大幅度降低。说明在晚二叠世原煤中砷主要以硫化物态形式存在。晚三叠世原煤中,砷与黄铁矿态硫相关性极好,洗煤中砷与黄铁矿态硫的相关性有所降低,说明在晚三叠世原煤中,砷主要以黄铁矿态形式存在。在这两个时代的原煤中,砷与有机态硫都具有一定的相关性,在洗选后,相关系数都下降。尤其是在晚二叠世洗煤中,砷与有机态硫的相关性下降至不相关。

砷可能以黄铁矿态形式存在,其置信度为8。但是作者在此次研究中发现,在砷脱洗率为负,可能以有机态为主的情况下,砷与黄铁矿态硫的相关性仍然很高。可见,砷的赋存状态极为复杂。对煤中砷赋存状态的研究不能仅仅依赖于一种参数既作出结论,需要多种分析手段相结合。

作者对西南煤的煤级研究发现,砷在肥煤、焦煤、瘦煤中都有脱洗率为正为负的现象存在。在焦煤中既出现了脱洗率达到81%的现象,也出现了脱洗率为-40%的现象。这种现象在无烟煤、气肥煤

Finkelman^[12]对煤中砷赋存状态的研究中指出,

以及瘦煤中也都有出现。可见,煤中砷的赋存状态与煤级的相关性较低,砷的脱洗率与煤级的关系仍需进一步研究。

3 结 语

(1) 原煤洗选后,含砷量降低。但其脱洗率与煤中砷赋存状态密切相关。砷在原煤中以无机矿物赋存状态为主时,易于脱洗。若以有机砷赋存状态为主,或者砷存在于细小矿物中为有机质所包裹时,

煤中砷难以脱洗,甚至出现洗煤中砷富集现象。

(2) 西南地区煤中砷的赋存状态与含有机硫量和煤级相关性较低,与成煤时代关系复杂,在同一时代(晚二叠世),砷出现了既以有机态为主的赋存状态,也出现了以硫化物态为主的赋存状态。原煤洗选可以有效降低煤中砷,硫,灰的量,对改善环境,保护生态有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] SWAINE D J Trace elements in coal[M]. London: Butterworth, 1990
- [2] 丁振华. 贵州高砷煤的矿物学和地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2000
(DING Zhen-hua Study on mineralogy and geochemistry of high-As coals in Guizhou province, China [D]. Guiyang Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2000.)
- [3] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究[J]. 煤质技术, 2000, 6(1): 27-30
(WANG De-Yong Study on the distribution and level of arsenic content in coal [J]. *Coal Quality and Technology*, 2000, 6(1): 27-30.)
- [4] ZHENG B S DING Z H, HUANG R G *et al.* Issues of health and diseases relating to coal use in southwest China [J]. *Int J Coal Geol*, 40(2): 119-132
- [5] 秦 勇, 王文峰, 宋党育. 太西煤中有害元素在洗选过程中的迁移行为与机理[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 147-150
(QIN Yong WANG Wen-feng SONG Dang-yu Migrating behavior and mechanism deleterious elements in Taixi coals during cleaning process [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 30(2): 147-150.)
- [6] 张振桴, 樊金串, 晋菊芳, 等. 煤中砷, 铅, 镉, 铬等元素的存在状态[J]. 燃料化学学报, 1992, 20(2): 206-212
(ZHABG Zhen-fu FAN Jin-chuan JIN Ju-fang *et al.* Mode of occurrence of Pb, Se, Cr in coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1992, 20(2): 206-212.)
- [7] 王文峰, 秦 勇, 宋党育. 煤中有害元素的洗选洁净潜势[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 295-299
(WANG Wen-feng QIN Yong SONG Dang-yu Cleaning of potential hazardous elements during coal washing [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(4): 295-299.)
- [8] FINKLEMAN R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: level of confidence [J]. *Fuel Process Technol*, 1994, 39(1): 21-34
- [9] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑止研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京校区), 1999
(ZHANG Jun-ying Enrichment mechanism and pollution restraining of potentially hazardous trace elements in coal [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 1999.)
- [10] 赵峰华, 任德胎, 彭苏萍, 等. 煤中砷的赋存状态[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 214-220
(ZHAO Feng-hua REN De-tai PENG Su-ping *et al.* The modes of occurrence of arsenic in coal [J]. *Advance in Earth Sciences*, 2003, 18(2): 214-220.)
- [11] 赵峰华, 任德胎, 尹金双, 等. 煤中 As 赋存状态逐级化学提取研究[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 79-81
(ZHAO Feng-hua REN De-tai YIN Jin-shuang *et al.* The study on the occurrence of arsenic in coal by sequential chemical extract [J]. *Environmental Science*, 1999, 20(2): 79-81.)
- [12] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal [A]. In: *Environmental aspects of trace elements in coal* [C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995: 224

Relationship between occurrence mode of arsenic in coal and its washing rate

WANG Ming-shi^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹, R B Finkelman³, HU Jun^{1,2}, WU Dai-she^{1,2}, LI She-hong¹

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China;

3. National Center U. S. Geological Survey, Reston VA 20192, USA)

Abstract Based on the analysis of 15 raw coals and washed coals collected from Southwestem, the washing rate of arsenic, sulfur and ash from raw coals was studied. The average washing rate of arsenic in raw coal is 38%. Arsenic of raw coals is mainly associated with pyrite and sulfide. However, arsenic of some raw coals is mainly or wholly associated with organic matter and mineral wrapped by organic matter. It is difficult to remove such part of arsenic and it will enrich in the washed coals. The results show that there is a little relationship between occurrence mode of arsenic associated with organic sulfur and rank of coal, but it is complicated with age of coal-bearing strata.

Key words raw coal; washed coal; arsenic; washing rate; occurrence mode

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (40133010).

Author introduction WANG Ming-shi (1978-), male, Ph. D. student, speciality of environmental geochemistry. E-mail: mingshiwang78@hotmail.com.

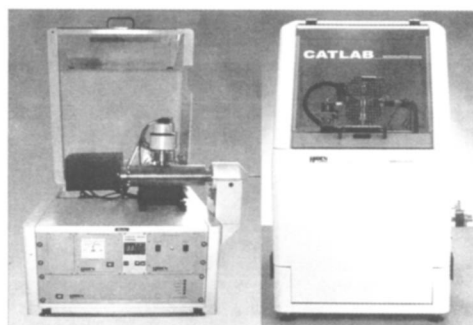
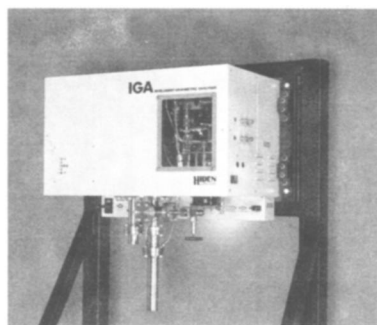
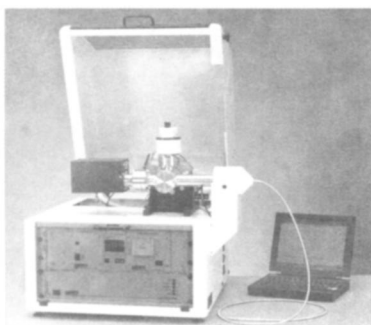


英国 Hiden Analytical Ltd

小型在线气体分析质谱仪

IGA 智能重量法吸附仪

催化剂表征系统
(催化微反应器-质谱仪)



- 反应过程监测
- 在线气体分析
- 污染物研究
- CVD, MOCVD
- 环境气体分析
- 催化剂研究/反应动力学
- 方便与热分析、GC等仪器连接
- 定量数据输出: ppm, ppb, %
- 反应速度快: 120ms ~ 500ms

- 重量法直接测量样品的吸附量
- 多种气体和蒸气吸附
- 动态、静态多组分吸附
- 物理吸附、化学吸附
- 利用探头尺寸表征孔径
- 金属分散性测定
- 吸附平衡及动力学
- 比表面积、孔径分布
- 储氢研究

- TPD, TPO, TPR, TPRx
- 金属表面区域
- 动力学和热力学的测量
- 活性表面区域
- 反应动力学
- 催化剂筛选
- 表面反应机理研究
- 吸附/共吸附热
- 在线连续的产物分析

其他仪器: 各种四极杆质谱仪、等离子体表征分析仪、多路采样阀

E-mail: info@hiden.cn Tel: 010 51661720 68728590 http://www.hiden.cn

地址: 北京市海淀区厂洼路 5 号 东点写字楼 B 座 8415-8416 室, 英国海德公司北京办事处 邮编: 100089