

煤中有害微量元素的洁净潜势分析

张 博

(中国煤炭科工集团唐山研究院有限公司,河北 唐山 063012)

摘要:为降低煤中有害微量元素含量,提高商品煤质量,以大河边矿原煤为对象进行分步释放浮选试验,测定有害微量元素在分步浮选产物中的含量,研究矿物质的迁移特征;对4个选煤厂的8个煤样采用电感耦合等离子体质谱测定其中有害微量元素含量,计算有害微量元素脱除率,研究有害微量元素的迁移特性和洁净潜势。结果表明,煤中矿物质大多集中在灰分中,基本可以随灰分的脱除而脱除;有害微量元素与矿物质之间的相关系数均大于0.708,说明两者存在高度相关性。煤中有害微量元素大多数以无机矿物的形态赋存,其迁移规律主要受控于无机矿物的迁移,少数有害微量元素以有机态存在,普通物理分选对其脱除效果较差;还有一些有害微量元素赋存状态多样,脱除率表现在较宽范围内。

关键词:有害微量元素;赋存状态;迁移特征;洁净潜势

中图分类号:P595 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2015)04-0020-05

Cleaning potentiality analysis of harmful microelements in coal

ZHANG Bo

(Tangshan Research Institute Co., Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Co., Ltd., Tangshan 063012, China)

Abstract: In order to reduce harmful microelements in coal and improve commercial coal quality, the raw coal from Dahebian coal mine was chosen as research object. Through multi-step releasing flotation test, the harmful microelements yield and migration characteristics were investigated. In order to determine the harmful microelements content, eight coal samples from four coal preparation plants were measured with inductively coupled plasma mass spectrometry. The removal efficiency, migration law and cleaning potentiality of harmful microelements were analyzed. The results showed that, most of minerals in coal were existed in ash, so the minerals could be removed with the removal of ash. The coefficient of association between harmful microelements and minerals was greater than 0.708 which indicated that the two had a correlation. The harmful microelements in coal occurred in the form of inorganic minerals, so the harmful microelements migrated in accordance with the migration patterns of inorganic minerals. Only a few harmful microelements occurred in the form of organic minerals and the conventional physical separation played a limited role in treating these microelements. Diversity of some harmful microelements determined their removal efficiency fluctuated over a large range.

Key words: harmful microelement; occurrence status; migration characteristics; clean potentiality

0 引 言

利用现代分析技术已经从煤中检测到86种元素,按大多数煤中元素的平均丰度0.1%为界,分为常量元素(丰度>0.1)和微量元素(丰度<0.1)两类。组成煤炭的常量元素有12种(碳、氢、氧、氮、硫、铝、硅、铁、镁、钠、钾、钙),其余74种元素

属于微量元素^[1]。目前,煤中有害微量元素主要包括美国《洁净空气补充法案》中列出的11种有害微量元素As、Be、Cd、Co、Cr、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se;而Swaine认为有26种微量元素对生态环境有害,除了以上11种外还包括Ba、Cu、P、Th、U、V、Zn、Cl、Mo、B、F、I、Ra、Sn、Ti^[2]。燃煤有害微量元素引起的环境污染已引起国际社会广泛关

收稿日期:2015-02-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.006

作者简介:张 博(1989—),男,陕西丹凤人,研究实习员,学士,主要从事选煤厂设计工作。E-mail:zhangbo0520tdts@163.com

引用格式:张 博.煤中有害微量元素的洁净潜势分析[J].洁净煤技术,2015,21(4):20-24.

ZHANG Bo. Cleaning potentiality analysis of harmful microelements in coal[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 20-24.

注,西方发达国家已将更多的有害微量元素含量列入商品煤质量标准。

为了提高商品煤质量,促进煤炭高效洁净利用,国家发展和改革委员会、环境保护部等六部联合制定了《商品煤质量管理暂行办法》(以下简称暂行办法),暂行办法除了对商品煤中灰分、硫分、发热量等常规指标作出要求外,首次对有害微量元素含量作出要求,要求煤中 $w(\text{Hg}_d) \leq 0.6 \mu\text{g/g}$, $w(\text{As}_d) \leq 80 \mu\text{g/g}$, $w(\text{P}_d) \leq 0.15\%$, $w(\text{Cl}_d) \leq 0.3\%$, $w(\text{F}_d) \leq 200 \mu\text{g/g}$ 。对煤中有害微量元素含量进行限制将成为煤炭质量标准的发展方向,这无疑对煤炭分选质量有了新的要求,除了常规的脱除煤矸石,达到灰分要求外,还必须考虑煤中有害微量元素的脱除。

宋克育等^[3]应用等离子体低温灰化分离出原煤和分选产品中的无机矿物质,并采用电感耦合等离子体质谱测定分选产品中部分有害微量元素含量,结果表明煤中有害微量元素含量与矿物质总量存在相关性;王文峰等^[4]基于8个选煤厂实采煤样的测试分析和2个煤样的模拟分选

试验,得出物理分选能不同程度地脱除煤中有害微量元素的结论;刘桂建等^[5]分析了兖州矿区煤灰中有害微量元素含量,结果表明,煤燃烧过程中有害微量元素发生了再分布,多数有害微量元素在煤灰中富集,其飞灰中富集的浓度明显高于底灰,煤灰粒度越小,有害微量元素在其中富集的浓度越高。

我国对有害微量元素的研究起步较晚,有害微量元素具有量微、分布不均和赋存状态多样等特点^[6],一直以来没有有效的分选脱除方案。笔者对4个选煤厂的8个煤样采用电感耦合等离子体质谱测定有害微量元素含量,并对其中1个煤样进行分步释放浮选试验,研究煤中有害微量元素的含量分布、赋存状态、分选迁移特性和洁净潜势,以期对煤中有害微量元素的分选脱除提供科学依据。

1 煤中有害微量元素的含量分布

我国典型煤中10种有害微量元素的含量分布见表1。

表1 我国典型煤中10种有害微量元素的含量分布

元素	褐煤	长焰煤	弱黏煤	气煤	肥煤	焦煤	瘦煤	贫煤	无烟煤
As	218~383	2.60~7.20	0.14~67.00	0.23~6.81	0.70~5.40	6.80	2.80~3.40	3.36~7.90	1.00~35037
Be	0.06~121.00	0.10~72.80	0.22~2.67	0.40~2.95	0.59~1.29	1.30	1.91	0.80~25.00	1.30~240
Cd	0.08	0.01~1.18	0.22~0.90	0.11~1.20	1.00	0.15~1.30	0.14	1.00~1.50	0.19~2.90
Co	0	0.24~16.90	0.40~15.09	0.72~20.10	4.60~5.10	0	3.00	1.20~11.40	6.00~47.60
Cr	2.87~145.00	0.10~127.60	2.10~2271	1.00~72.00	146~181	0	7.28~9.10	1.90~24.50	8.99~31.70
Cu	8.70~126.40	0.90~560	2.00~246	8.42~76.30	17.40	15~1698	0	8.90~55.40	17.70~65.90
Ag	0.03~0.69	0.07~0.04	0~0.28	0~7.12	0.12~0.31	0.26	0.72	0	0.03~45.00
Mo	0.09~37.90	0.47~7.50	0.27~5.20	0.15~32.00	88.00	0	3.30	0.90~15.70	0
Ni	6.13~155.30	2.00~226.00	413~17461	1~1660	2.50~147	8.55~1260	8.86	4.90~144	6.20~1239
Pb	2.12~41.35	8.42~17.70	0.90~30.00	23.00~50.60	5.22~26.10	9.70~24.70	26.92	5.90~11.10	11.10~47.07

对表1中2个数据进行校正,Cu在长焰煤中最大含量过大,取其他较大值进行校正,同时对As在无烟煤中的最大值进行校正。由表1可知,同一种有害微量元素在不同煤中的含量差异较大,Be在肥煤中的最大含量为1.29 $\mu\text{g/g}$,而在褐煤中最大含量竟达到121 $\mu\text{g/g}$ 。对各有有害微量元素含量的最大值求平均,得到煤中有害微量元素含量从大到小为Ni、Cu、Cr、Pb、Be、Mo、As、Co、Ag、Cd。同一种有害微量元素在同一类煤中含量差异较大,主要受地区、煤层因素影响,如As在无烟煤中的含量就在一

个很大的变化范围内。按照煤的变质程度,对各煤中有害微量元素含量的最大值求和,可分析煤中有害微量元素含量与其变质程度的关系,其变化规律如图1所示。由图1可知,从褐煤到瘦煤,随着煤变质程度的增加,有害微量元素含量递减,瘦煤达到最小值,变质程度最深的贫煤和无烟煤稍有增大。

2 煤中有害元素的分析试验

2.1 试验煤样

试验煤样采自太西选煤厂(超低灰精煤)、大武

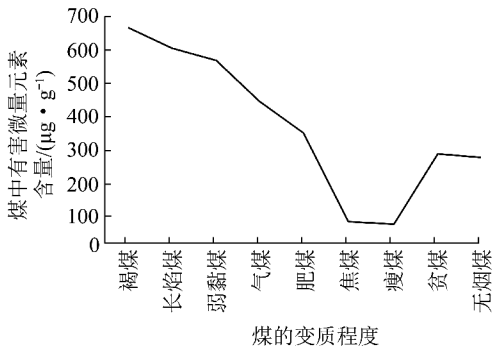


图1 煤中有害微量元素与煤样变质程度的关系

口选煤厂、公乌素选煤厂、安太堡选煤厂、大河边选煤厂的原煤和精煤,煤种包括无烟煤、焦煤、肥煤、气煤。

2.2 试验内容

1) 分步释放浮选试验。通过全层刻槽取样,采集了贵州省水城矿业集团大河边矿原煤,采用XFD4-63(单槽容积4 L,叶轮直径63 mm)单槽浮选机对原煤进行分步释放浮选试验。为了使煤中有机质和无机矿物充分解离,将煤样碾磨至0.14 mm。为了降低浮选对煤中有害微量元素的影响,试验采用蒸馏水,浮选用捕收剂为柴油,用量为0.25 kg,起泡剂为松醇油,用量0.5 kg。

2) 测定有害微量元素含量。煤中有害微量元素含量的测定方法很多,国内采用较多的是仪器中子活化、电感耦合、等离子体原子发生光谱、原子吸收光谱和电感耦合等离子体质谱^[7-9]。试验采用电感耦合等离子体质谱,测定各煤样中16种有害微量元素的含量,计算有害微量元素的脱除率。

3 试验结果

3.1 矿物质的迁移特征

分步释放浮选试验结果见表2,分步释放浮选试验中矿物质含量和灰分的变化如图2所示。

表2 分步释放浮选试验结果

产品	质量/ g	产率/ %	灰分/ %	矿物质含 量/%
JM	7.54	5.42	7.50	8.15
ZW4	15.18	10.91	11.70	11.35
ZW3	26.49	19.03	15.60	16.51
ZW2	54.11	38.87	21.89	26.98
ZW1	35.87	25.77	65.54	80.30
合计	139.2	100.00	30.05	32.45

注:JM为精煤,ZW1为尾煤,ZW2-ZW4为中间产物。

由图2可知,分步释放浮选试验中,矿物质含量

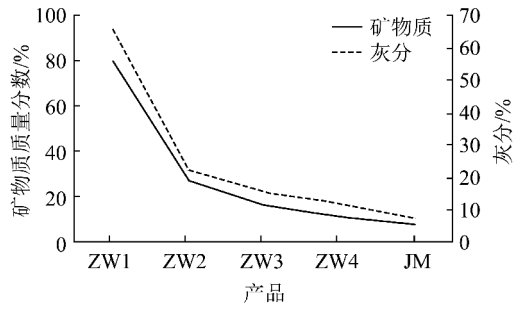


图2 分步释放浮选试验中矿物质含量和灰分的变化

随产品密度的降低而减少,与灰分减小幅度基本一致,ZW1~ZW2的减小幅度最大。说明矿物质大多集中在灰分中,基本可以随灰分的脱除而脱除。

3.2 有害微量元素的迁移特征

分步释放浮选试验中有害微量元素含量变化如图3所示。由图3可知,分步释放浮沉试验中,有害微量元素含量变化规律非常明显,ZW1含量最高,富集程度最高,ZW1到ZW2含量变化最大,随着中间产物密度的降低,有害微量元素含量逐渐降低,JM中有害微量元素含量达到最低。对比图2可知,各产品中矿物质含量变化规律与有害微量元素变化规律基本相同。

3.3 相关性分析

结合以上数据,运用数理统计法可得到煤中矿物质与有害微量元素的相关性^[10-11],相关性系数见表3。

由表3可知,有害微量元素与矿物质之间的相关系数都大于0.708,有害微量元素与矿物质之间存在高度相关性,说明煤中有害微量元素大多数以无机矿物的形态赋存,其迁移规律主要受控于无机矿物的迁移。

3.4 有害微量元素分选洁净潜势

各精煤产品中有害微量元素的脱除率见表4。由表4可知:

1) 各选煤系统中有害微量元素的平均脱除率与灰分脱除率基本一致,印证了有害微量元素与无机矿物的相关性;

2) 由于不同有害微量元素的赋存状态不同,其平均脱除率相差较大,如As的平均脱除率达到61.14%,而Pb在精煤中竟然得到了富集;

3) 有害微量元素的脱除率与原煤破碎程度呈正相关,太西选煤厂和大河边选煤厂煤样破碎程度较大,因此脱除率高,分别达到54.93%和35.64%;而安太堡选煤厂的脱除率最低仅为13.01%。

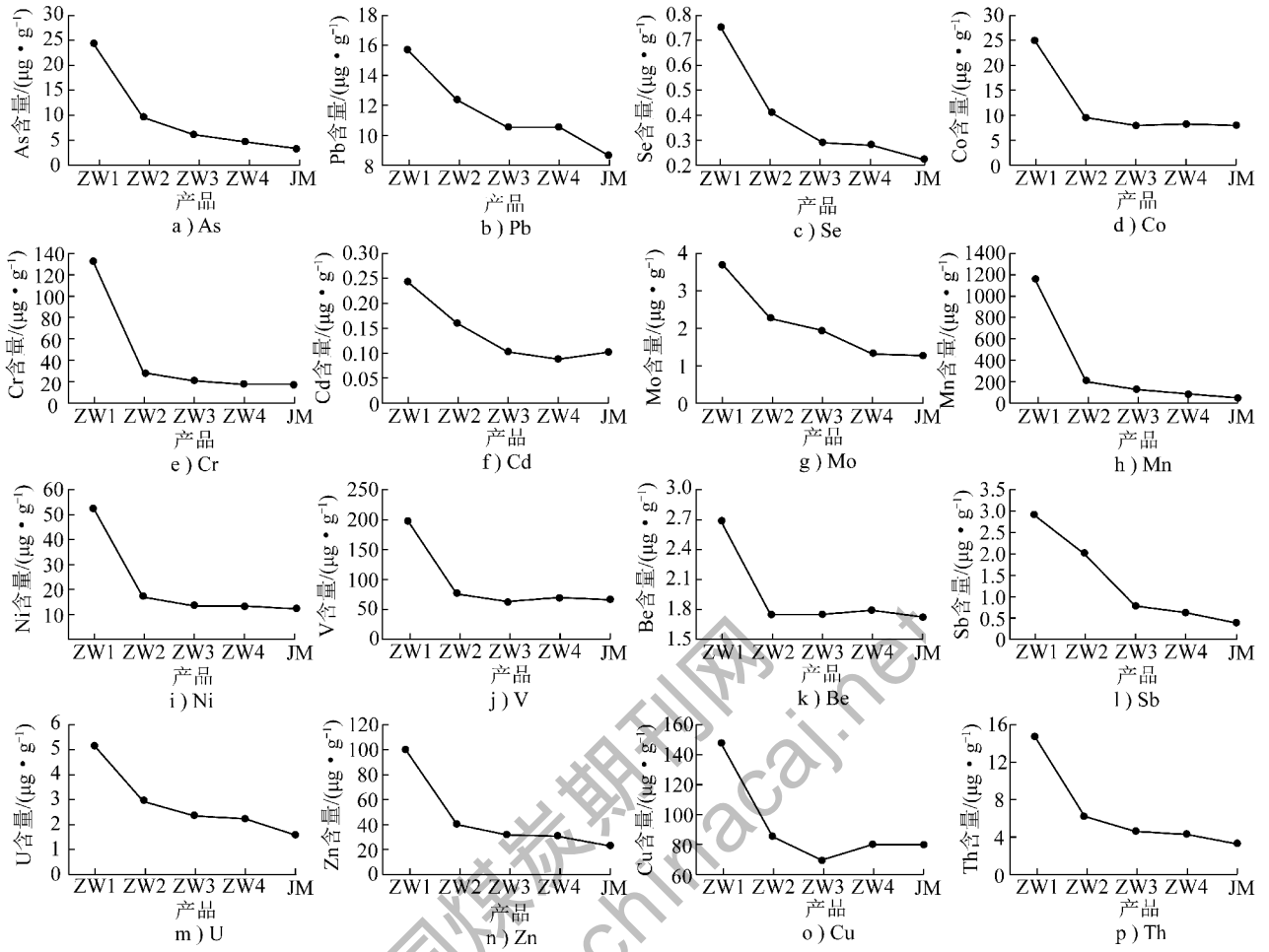


图3 分步释放浮选试验中有害微量元素含量变化

表3 有害微量元素含量与矿物质之间的相关性系数

元素	相关系数 <i>r</i>	元素	相关系数 <i>r</i>
As	0.9831	Ni	0.9741
Pb	0.8816	Zn	0.9793
Se	0.8388	Cu	0.7634
Cr	0.9851	Th	0.9891
Cd	0.9579	U	0.8251
Mo	0.8337	V	0.9862
Co	0.9659	Be	0.9423
Mn	0.9725	Sb	0.7086

表4 各精煤产品中有害微量元素的脱除率

元素	元素脱除率/%					平均值
	安太堡 选煤厂	公乌素 选煤厂	大武口 选煤厂	太西选 煤厂	大河边 选煤厂	
As	60.80	45.00	84.30	65.60	50.00	61.14
Be	-14.70	-30.10	-17.90	44.10	22.70	0.82
Cd	26.10	24.40	-6.90	43.00	29.40	23.20
Co	41.40	34.30	3.20	53.80	34.50	33.44
Cr	44.40	52.80	53.30	84.50	49.30	56.86
Cu	-4.20	79.10	24.40	44.10	26.70	34.02
Mn	45.30	88.70	54.60	26.90	57.60	54.62
Mo	10.40	-4.80	8.80	75.30	34.50	24.84
Ni	21.20	41.70	16.20	27.20	38.70	29.00
Pb	20.90	-51.40	-50.80	20.70	22.00	-7.72
Sb	-10.00	-4.90	14.80	88.20	37.00	25.02
Se	16.00	18.60	39.00	—	30.80	26.10
Th	-8.20	47.30	20.20	80.60	35.80	35.14
U	-29.20	28.00	6.70	82.40	29.00	23.38
V	-52.90	3.60	2.00	49.80	34.30	7.36

这是由于浅槽分选时原煤粒度较大;

4)煤中有害微量元素的脱除率与煤的变质程度没有明显相关性,结合有害微量元素含量与煤变质程度的关系,说明有害微量元素的脱除率与其含量没有明显相关性。

基于表4,统计分析煤中部分有害微量元素的洁净潜质^[12-14],具体见表5。

续表

元素	元素脱除率/%					平均值
	安太堡 选煤厂	公乌素 选煤厂	大武口 选煤厂	太西选 煤厂	大河边 选煤厂	
Zn	40.90	30.00	43.30	37.80	38.00	38.00
Ad	42.70	66.40	53.60	79.10	71.40	63.46
平均值	13.01	25.14	18.45	54.93	35.64	29.43

注:安太堡选煤厂采用块煤浅槽、末煤主再选旋流器工艺,公乌素选煤厂采用三产品重介质旋流器+浮选工艺,大武口选煤厂采用无压三产品重介质旋流器分选工艺,太西选煤厂采用跳汰+重介分选工艺,大河边选煤厂采用过0.149 mm筛直接浮选工艺。

表5 煤中部分有害微量元素的洁净潜势分析

元素	洁净潜势
As Ba Co Cr Cu Hg Mn Sb	这类元素的脱除率较高,大多以无机矿物的形式赋存,一般物理分选可以脱除50%以上。其中Cu大多数以黄铁矿赋存;Hg一般赋存在硫化物、碳酸盐矿物中,平均脱除率为75.4%,为有害微量元素中最高值
Cd P Pb Se Th U V Zn	这类元素的脱除率有较宽的变化范围,其赋存形态受煤种等因素影响,不同分选工艺会造成脱除率有所不同。其中,P、Th、U、V在无烟煤中的脱除率较高,在其他煤种中脱除率较低;Pb如果存在于被裂隙充填或大颗粒黄铁矿吸附的方铅矿中,脱除率高,如果以微米级方铅矿分散在有机质中,脱除率低
Be Cl	这类元素脱除率多为负值,这2个元素主要以有机态赋存。其中Be大部分以有机态存在,也有部分存在于黏土矿物中;Cl主要存在煤层气中,常规物理分选方法脱除率不超过25%,甚至可能为负值
Ni Mo	这2个元素的脱除率一直较低,具体原因有待研究

4 结论与展望

煤中有害微量元素赋存状态复杂多样。大部分有害微量元素以无机矿物形式存在,常规的物理分选对其有很好的脱除效果;少数有害微量元素以有机态存在,普通物理分选脱除率较差;还有一些有害微量元素赋存状态多样,脱除率表现在较宽范围内。只有充分了解煤中有害微量元素的赋存状态,才能制定出有效的脱除方案,提高选煤产品质量,满足《商品煤质量管理暂行办法》要求。我国对煤中有害微量元素脱除的研究取得了一定成果,但与国外相比,研究时间较短,某些领域还处于萌芽阶段,应

加强以下方面的研究。

1)研究煤中有害微量元素的赋存规律。元素赋存状态对环境的影响比浓度更加重要,应拓宽测试煤样的采集范围,研究有代表性煤样的性质,分析有害微量元素赋存规律^[15]。

2)研究有害微量元素的脱除机理与方法。研究影响有害微量元素脱除的主要因素,基于常规物理选煤工艺,在不影响选煤工艺指标的基础上,调节有利因素,提高有害微量元素的脱除率。

3)改进开发煤泥分选系统。只有将原煤破碎至足够细的颗粒,才能有效脱除其中有害微量元素,这就要求煤泥分选系统在降低灰分的同时,可脱除有害微量元素。研究表明浮选是脱除有害微量元素的最有效方法,加强高效浮选药剂的研究是重要发展方向。

参考文献:

- [1] 唐修义,黄文辉.煤中微量元素及其研究意义[J].中国煤田地质,2002,14(S1):1-4.
- [2] 姚多喜,支霞臣,郑宝山.煤中微量元素及其在燃烧过程中释放的研究现状[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2002,25(3):373-377.
- [3] 宋党育,张晓途,张军营,等.煤中有害元素的洗选迁移特性[J].煤炭学报,2010,35(7):1170-1176.
- [4] 王文峰,秦勇,宋党育.煤中有害元素的洗选洁净潜势[J].燃烧化学学报,2003,32(4):295-299.
- [5] 刘桂建,杨萍玥,彭子成.煤灰基本特征及其微量元素的分布规律[J].煤炭转化,2003,26(2):81-85.
- [6] 白向飞,李文华,陈亚飞,等.中国煤中微量元素分布基本特征[J].煤质技术,2007(1):1-4.
- [7] 高弟,王冉,易同生,等.黔西南晚二叠世煤中10种有害元素的分布[J].能源技术与管理,2012(4):3-5.
- [8] 刘颖,夏筱红.煤中有害元素的迁移研究进展[J].能源技术与管理,2011(2):116-118.
- [9] 刘桂建,彭子成,王桂梁,等.煤中微量元素研究进展[J].地球科学进展,2002,17(1):53-58.
- [10] 杨建业.煤热解中微量元素迁移规律的再探究[J].煤炭学报,2013,38(12):2227-2232.
- [11] 孔洪亮,曾荣树,庄新国.煤中微量元素研究现状[J].矿物岩石地球化学通报,2002,21(2):121-123.
- [12] 张键雅,秦身灼,杨晶晶,等.煤中微量元素逐级化学提取试验及赋存状态研究[J].实验技术与管理,2012,29(9):63-65.
- [13] 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].燃烧化学学报,2002,30(2):147-150.
- [14] 刘桂建,杨萍玥,彭子成.兖州矿区煤中某些微量元素的赋存状态研究[J].地球化学,2002,31(1):85-89.
- [15] 赵继尧,唐修义,黄文辉.中国煤中微量元素的丰度[J].中国煤田地质,2002,14(S1):5-13.