

· 环境地球化学 ·

黔西南有毒煤燃烧过程中微量元素特征及释放规律的研究

魏晓飞^{1,2}, 张国¹, 李玲¹, 项萌^{1,2}, 蔡永兵^{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 100049

煤在利用过程中一些有害微量元素会释放到环境中, 对大气、水以及土壤造成污染, 进而危害人类的健康。黔西南地区是我国典型的低温热流体活动区, 受此低温热液作用影响, 该地区煤中富集较多有害微量元素。笔者采集了该地区不同范围内煤样 26 件, 研究发现煤样中微量元素平均含量为 As: 256.4 $\mu\text{g/g}$ 、Sb: 26.0 $\mu\text{g/g}$ 、Pb: 17.5 $\mu\text{g/g}$ 、Mo: 190.7 $\mu\text{g/g}$ 、Cd: 19.9 $\mu\text{g/g}$ 、Cr: 235.9 $\mu\text{g/g}$, 均高于世界煤中微量元素的平均含量, 其中 As、Mo 和 Cr 含量远高于世界煤平均值。

实验采用 XRD 和逐级化学提取的方法对黔西南煤样矿物组成和微量元素赋存状态进行研究。研究表明, 实验煤中主要矿物组成为石英, 并普遍含有黄铁矿、伊利石、蒙脱石、高岭石、角闪石、锐钛矿、重晶石, 还可见少量石膏、方解石和长石等。由于成煤环境不同和后期地质活动的影响, 煤中微量元素赋存状态分布复杂。实验煤中微量元素赋存状态分布特征表现为: As 的赋存状态以硫化物态为主, 这可能是由于 As 常与黄铁矿共生的原因造成的; Sb 的赋存状态与 As 有较大差异, 大量的 Sb 赋存在稳定的铝硅酸盐矿物中可能是 Sb 挥发性较弱的原因; Pb 的赋存状态含量为硅酸盐态>硫化物态~有机态>>其他形态; Mo 以有机态为主, 硫化物态和硅酸盐态次之; Cr 和 Cd 以有机态和硅酸盐态为主。

对黔西南煤样进行热解, 系统地研究了热解温度对煤失重率和微量元素释放转化的影响。实验发现热解过程主要分三个阶段: 第一阶段 (<350 $^{\circ}\text{C}$), 该温度范围内主要是水分挥发, 轻质组分少量逸出并伴随轻微的热分解反应, 因此, 这一阶段失重速率变化较小; 第二阶段 (350~450 $^{\circ}\text{C}$), 有机质急

剧热解, 挥发物大量排出, 失重速率出现最大值; 第三阶段 (450~1200 $^{\circ}\text{C}$), 失重速率趋于平缓, 可能是煤中矿物质分解所致。热解温度是影响煤失重和微量元素挥发的主要原因。As、Mo 主要在高温阶段释放, 900 $^{\circ}\text{C}$ 以后挥发较快; Pb 热解前期挥发较快, 450 $^{\circ}\text{C}$ 之后挥发缓慢; Sb 挥发随热解温度的升高缓慢增大。

微量元素的释放与赋存状态关系密切, 有机态最为活泼; 硫化物态和碳酸盐态在热解后期由于矿物的分解而逐步释放; 硅酸盐态是含量最多也是最稳定的, 基本残留在灰分中。煤中微量元素的释放还与灰分有关, 一部分与无机物结合的微量元素, 在煤燃烧时不挥发而保留在灰分中; 而与有机质结合的微量元素, 由于有机质的燃烧多数随烟尘挥发到空气中去。并且灰分越高煤热解失重率越小, 微量元素越不易挥发。另外, 熔融硅酸盐可以与烟气中微量元素的化合物发生反应, 从而吸附气态元素, 使微量元素的挥发率降低。

对燃烧产物(底灰, 粗细飞灰)微量元素含量进行分析得出结论: 随着灰粒粒径的减小, 大多数微量元素有富集的趋势, 以 As、Sb 和 Pb 尤为明显, 例如, 底灰中 As 为 425 $\mu\text{g/g}$, 粗飞灰中 As 含量为 1760 $\mu\text{g/g}$, 细飞灰中 As 高达 17059 $\mu\text{g/g}$; Mo 在底灰中含量为 671 $\mu\text{g/g}$, 粗飞灰中 Mo 含量(1223 $\mu\text{g/g}$)约为底灰中的 2 倍, 细飞灰中 Mo 含量略有增大为 1706 $\mu\text{g/g}$; 值得指出的是 Cr 元素在底灰中富集 752 $\mu\text{g/g}$, 高于粗细飞灰中 Cr 元素的含量 (407 $\mu\text{g/g}$ 和 404 $\mu\text{g/g}$)。实验测得烟气中气态重金属元素含量较低, As、Sb 和 Pb 含量仅为 1.12 $\mu\text{g/m}^3$ 、1.80 $\mu\text{g/m}^3$ 和 1.31 $\mu\text{g/m}^3$, 这可能是已气化的微量元素在温度低的烟气中冷凝在细飞灰颗粒上造成的。

基金项目: 国家自然科学基金(40773073,40973084); 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-135)