

煤中微量元素赋存及热转化过程规律研究

包一岑 陈吉浩

陕西煤田地质工程科技有限公司 陕西 西安 710054

摘要:煤是一种重要的能源资源,煤的利用过程中部分元素对环境产生危害,需要对煤中微量元素的赋存和转化规律进行研究。首先对陕西彬县煤样进行溶解前处理。然后,采用固定式热解炉进行热处理研究,研究热处理时间和热处理温度对煤中微量元素的影响,将热处理的煤研究进行溶解处理。对原煤溶液和热处理溶液进行ICP-MS测定,研究煤中8种元素的赋存和迁移变化规律。研究表明:(1)煤中赋存Pb、La、Cu、Ni、Co、Nd、Sc、Y这8种元素,且具有一定的含量;(2)经过不同温度热处理发现Pb和Cu出现明显的富集现象,其中Cu的含量再900℃提高了127.7%;(3)热处理时间15 min时,Pb的含量最高达到了51.4 μg/g,相对于原煤中含量提高了75.4%;(4)热处理时间60 min时,Cu的含量达到了最高为53.8 μg/g,相对于原煤中含量提高了224.1%。

关键词:烟煤,热处理,微量元素,温度,时间

1 引言

煤是地球上大多数微量元素富集的主要地质体。煤中微量元素按其挥发性分为3类^[1]:第1类为不挥发性元素,在粗细燃烧产物中分布相同;第2类为中等挥发性元素,主要包括As、Cd、Pb、Sb、Zn、Ba、Be、Co、Cr、Cu、Mo、Ni和U等,在燃烧过程中产生分异,大部分沉淀于灰颗粒表面;第3类为易挥发性元素,主要包括Hg、Br、Cl、F、B、Se和碘等,在热处理的过程中大部分发生迁移并进入大气环境中,从而对环境造成污染和破坏^[2]。

有害微量元素的抑制性研究已成为煤炭利用技术的一个重要内容。选煤工艺成熟,可在降低煤中灰分、硫分的同时脱除煤中有害微量元素^[3]。利用浮沉试验评价煤中微量元素的可选性,通过各种选煤技术可以降低煤中微量元素含量^[4]。研究发现空气重介质流化床干法分选可以使Cr的脱除率超过50%,As的脱除率接近50%。对比太西原煤及洗选产物样品中19种有害元素的在洗选过程中的迁移行为及迁移机理研究发现,绝大多数有害元素在煤

泥中相对富集。对4个选煤厂原煤、精煤、尾煤和煤泥中As、Pb、Cr、Hg、Cd、Se等15种有害痕量元素的含量进行了研究,结果表明As、Hg、Cr等元素的脱除效。然而对于热处理过程中微量元素的迁移变化研究较少。

微量污染元素在煤热解过程中也会发生化学形态的变化,是否能通过煤的燃前加热预处理达到对微量污染元素的释放控制,这与微量污染元素在煤中的存在形态、本身的热物理化学性质及热处理操作条件等有关。另外,热解过程又是煤燃烧、气化和液化等加工工艺中的基本过程之一,在某些情况下热解甚至可以决定加工过程的特征,因此研究煤热解过程中这些有害元素的变迁规律,将有助于指导微量污染元素的排放控制。

2 实验

2.1 实验材料

本研究的实验原煤采自陕西彬县,实验煤样为烟煤。原煤经过粉磨机粉碎,制备粒径小于200目实验煤样。煤样的工业分析及元素分析如下:

表1 煤样的工业分析与元素分析(%)

工业分析/%				Q(J/g)	元素分析/%				
Mad	Aad	Vad	FCad		C	H	O	N	St
1.6	20.3	27.1	50.04	25520	62.22	3.720	12.28	0.89	1.18

2.2 实验过程

(1) 热处理煤样的制备

准确称取10g煤样,放入抽取真空的热解炉中,热处理温度设置为300℃,热处理一段时间,关闭热解炉降为制室温,取出放置在干燥器中备用,即为制备300℃热处理煤样。依照同样的方法制备500℃、700℃和900℃热

处理煤样。

准确称取10g煤样,放入抽取真空的热解炉中,设置一个热处理温度,热处理时间为15 min,关闭热解炉降为制室温,取出放置在干燥器中备用,即为制备15 min热处理煤样。依照同样的方法制备30 min、45 min和60 min热处理煤样。

(2) 检测溶液的制备

称取0.10000 g (精确至0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯烧杯中, 加入5 ml硝酸, 2 ml氢氟酸后, 在电炉上加热缓慢溶解, 蒸发至近干, 再加入1-2 ml 硝酸, 冷却后, 转移至聚 100 ml 聚乙烯容量瓶中 (如有不溶物, 需过滤), 用水稀释定容, 摇匀备用。

2.3 实验设备及表征

元素分析仪: 采用Vario EL III型元素分析仪 (德国Elementar公司生产) 对半焦进行有机元素检测分析。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS): iCAP Q型, (Thermo Fisher Scientific, USA), 工作条件, RF发生器功率: 1400 kw, 冷却气流量: 13.0 L/min, 辅助气流量: 0.72 L/min。

3 结果与分析

3.1 原煤中8种微量元素的赋存规律

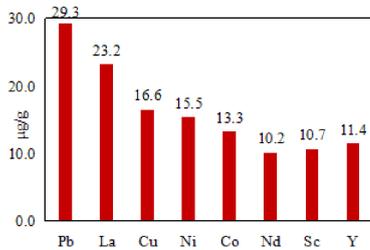


图1 煤中8中微量元素的赋存规律

从图1中可以看出, 不同的微量元素在煤中的含量不同, 含量的不同的主要原因和所在的地质构造及形成原因等有关。陕西彬县煤矿区位于陕西省黄陇侏罗纪煤田中部, 彬县、长武县境内, 地质构造处于鄂尔多斯盆地南部渭北断隆区北缘。从图1中可以看出, 煤中的8中微量元素的赋存规律, Pb含量最高为29.3 μg/g, La含量为23.2 μg/g, Cu的含量为16.6 μg/g, Ni的含量为15.5 μg/g, Co的含量为13.3 μg/g, Nb的含量最低为10.2 μg/g, Sc的含量为10.7 μg/g, Y的含量为11.4 μg/g。研究煤中微量素的含量具有重要的经济价值, 当某种微量元素的含量达到一定的含量时, 可以在煤中提取这种微量元素^[5]。

3.2 热处理温度对煤中8种元素的转化规律

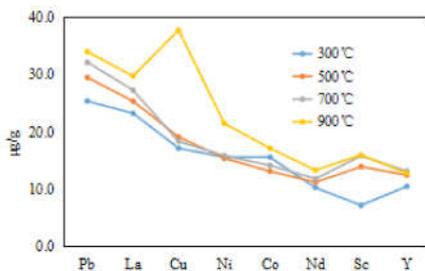


图2 热处理温度对煤中8种微量元素的迁移变化规律影响

从图2中可以看出Pb、La、Cu、Ni、Co、Nb、Sc和Y这8种微量元素随着温度的增加均发生了一定的变化。这些微量元素随着热处理温度的升高, 煤中出现富集现象。由于在热处理的过程中煤中的水分和挥发分产出, 使得煤在300℃时煤中的这些微量元素的含量相对于原煤中的含量略有下降, 从图2中可以看出, 在900℃时这些微量元素在煤中出现富集现象。随着热处理温度的增加, Pb在煤中的含量变化较大, 在700℃和900℃时, 煤中Pb的含量增加较多。分析原因, 当温度到达700℃时, 有H₂S组分存在, Pb元素以PbS(s)的形式固定在煤中, 从而使得煤中Pb含量大量提高。同时, 在900℃时, Cu的含量达到了37.8 μg/g, 相对原煤中Cu的含量提高了127.7%, 发生了明显的富集现象。虽然, 随着热处理温度的增加, Co、Nd和Y的含量也出现富集现象, 但是其变化较小。煤在热处理的过程中, 元素的富集与其自身的化学热力学特性及赋存形态有关。亲硫元素如Pb等主要是以硫化物形式存在的, 这些元素的硫化物熔沸点往往比其氧化物低, 在高温条件容易分解。

3.3 热处理时间对煤中8中元素的转化规律

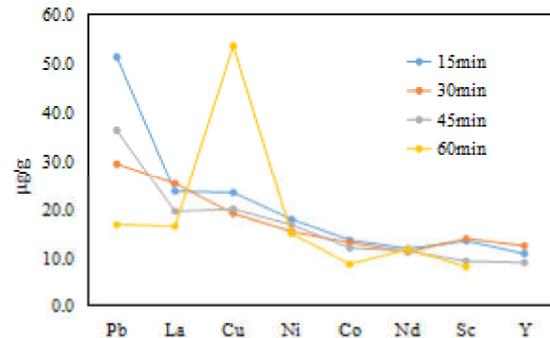


图3 热处理时间对煤中8中微量元素的迁移变化规律影响

从图3中可以, 随着热处理时间的延长大部分微量元素的富集出现先增加再减少的趋势, 其主要原因是微量元素以氧化物的形式存在于有机组分之中的元素可以部分随有机质一起挥发。当热解时间开始时微量元素以氧化物的形式随着有机质不能充分挥发就被冷却富集, 出现富集增加的现象^[6]。随着热处理时间的增加, Pb和Cu发生了明显的变化, 热处理时间15 min时, Pb的含量最高达到了51.4 μg/g, 相对于原煤中含量提高了75.4%; 热处理时间60 min时, Cu的含量达到了最高为53.8 μg/g, 相对于原煤中含量提高了224.1%, 这两种元素出现了明显富集现象。其主要原因是随着热处理时间的变化, 微量元素以氧化物的形式及其他矿物形式赋存在煤中。

4 结论

(1) 在900℃时, Cu的含量达到了37.8 μg/g, 相对原

煤中Cu的含量提高了127.7%，发生了明显的富集现象。虽然，随着热处理温度的增加，Co、Nd和Y的含量也出现富集现象，但是其变化较小。

(2) 热处理时间15 min时，Pb的含量最高达到了51.4 $\mu\text{g/g}$ ，相对于原煤中含量提高了75.4%；热处理时间60 min时，Cu的含量达到了最高为53.8 $\mu\text{g/g}$ ，相对于原煤中含量提高了224.1%，这两种元素出现了明显富集现象。

(3) 煤中微量素的含量具有重要的经济价值，当某种微量元素的含量达到一定的含量时，可以在煤中提取这种微量元素。

参考文献

[1]王越，孙南翔.煤中有害微量元素分布赋存及洗选脱除研究进展[J].煤炭技术，2021，36(6)：56-61.

[2]刘建国，刘宇轩，刘超，王永明，闫俊伟.栖霞区煤中微量元素地球化学特征分析[J].中国煤炭，2020，46(9)：75-80.

[3]宋杨，杨欢欢，程伟.黔西南某中高硫煤脱硫过程中微量元素的分配特性研究[J].矿冶工程，2020，40(4)：45-48.

[4]覃轩.大同煤田煤中微量元素富集特征及共生关系成因研究[J].煤炭科学技术，2019，47(9)：189-195.

[5]魏晓飞，张国平，李玲，项萌，蔡永兵.黔西南高砷煤热解过程中微量元素释放规律研究[J].中国环境科学，2011，31(12)：2005-2012.

[6]马冬娟，唐一博.煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响[J].煤炭科学技术，2019，47(02)：203-207.