

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020081006

郝强, 刘清伟, 宋明星, 等. 甲基汞与总汞在低硫煤洗选过程中的脱除行为[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3936-3946.

HAO Qiang, LIU Qingwei, SONG Mingxing, et al. Study on removal behavior of methylmercury and total mercury during the washing processes of low-sulfur coal[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3936-3946.

甲基汞与总汞在低硫煤洗选过程中的脱除行为*

郝强¹ 刘清伟² 宋明星³ 王梅² 毛宇翔^{1**}

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454003; 2. 河南省焦作生态环境监测中心, 焦作, 454003;
3. 焦作市煜明环保科技有限公司, 焦作, 454003)

摘要 以焦作市演马洗煤厂进料原煤及洗选产品为研究对象, 对低硫煤中总汞与甲基汞含量进行测定, 初步探讨了洗选过程中总汞与甲基汞的迁移规律、脱除效果及质量平衡. 研究发现, 原煤及洗选产品中总汞含量 0.128—0.392 mg·kg⁻¹; 值得注意的是, 原煤及洗选产品中均检出了甲基汞, 含量为 33.58—56.75 ng·kg⁻¹. 经过洗选, 总汞在精煤中得到脱除, 脱除率为 24.68%, 在筛末煤、中煤、副产品中被富集; 甲基汞在大部分洗选产品中含量均有所降低, 整体呈脱除趋势, 脱除率为-3.46%—38.78%. 该低硫煤中总汞与灰分显著正相关, 与硫分呈负相关, 在洗选过程中受灰分影响较大; 甲基汞与灰分、硫分均极低相关, 无明显的迁移规律. 煤炭洗选前后的总汞质量平衡为 108.06%, 甲基汞质量平衡为 80.08%. 该低硫煤通过洗选, 约 60.55% 的总汞和 35.37% 的甲基汞随筛末煤、中煤与副产品的排出而被去除, 故需留意部分洗煤产品和副产品的存放与使用, 避免可能对环境造成的汞污染问题.

关键词 低硫煤, 总汞, 甲基汞, 煤炭洗选, 脱除效果.

Study on removal behavior of methylmercury and total mercury during the washing processes of low-sulfur coal

HAO Qiang¹ LIU Qingwei² SONG Mingxing³ WANG Mei² MAO Yuxiang^{1**}

(1. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003, China; 2. Henan Jiaozuo Ecological Environment Monitoring Center, Jiaozuo, 454003, China; 3. Jiaozuo Yuming Environmental Protection Technology Co. LTD, Jiaozuo, 454003, China)

Abstract Taking raw coal and washing products of Yanma coal preparation plant in Jiaozuo City as the research object, the content of total mercury (THg) and methyl mercury (MeHg) in low sulfur coal was determined, and the migration rule, removal efficiency and mass balance of THg and MeHg in the washing processes were also studied. The results showed that the THg in the raw coal and washing products ranged from 0.128 mg·kg⁻¹ to 0.392 mg·kg⁻¹. It should be noted that MeHg was detected in all the raw coal and washing products, with contents between 33.58—56.75 ng·kg⁻¹. After washing, THg in clean coal products dropped by 24.68%. On the contrary, THg in slack coal, middling coal, and by-products increased; MeHg in most of the products decreased with relative removal rates of -3.46%—38.78%. Mercury in coal was significantly positively correlated with ash

2020年8月10日收稿(Received: August 10, 2020).

* 国家自然科学基金(21377035)和河南省高校科技创新人才支持计划项目(15HASTIT045)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21377035) and Henan Province University Science and Technology Innovation Talent Support Program Project (15HASTIT045).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13782761630, E-mail: yuxiangmao@hpu.edu.cn

content and negatively correlated with sulfur, indicating that the migration of THg in coal was mainly affected by ash content. MeHg was weakly correlated with ash and sulfur contents, showing no obvious migration trend. The mass balances closure was 108.06% and 80.08% for THg and MeHg, respectively. By washing, about 60.55% of the total mercury and 35.37% of the MeHg in the low sulfur coal are removed with the discharge of the slack coal, middling coal, and by-products. Therefore, attention should be paid to the storage and use of some coal washing products and by-products to avoid possible mercury pollution to the environment.

Keywords low-sulfur coal, total mercury, methylmercury, coal washing, removal efficiency.

汞是一种对人体和环境都具有严重毒性的重金属元素,对中枢神经系统有很强的毒性,被世界卫生组织列为第三类致癌物^[1]. 20 世纪 50 年代日本发生的水俣病事件,使人们充分认识到汞(Hg),尤其是甲基汞(MeHg)对人类和动物的毒害^[2].

相关报道指出,每年全球人为排放至大气中的汞约 2000 吨^[3-4],煤炭燃烧已被公认为世界上主要的人为汞排放源之一^[5-7]. 中国是世界上最大的煤炭生产国与消费国,2018 年煤炭消耗量达到了 27.38 亿吨,约占全国能源消费比重的 60%^[8]. 众多学者^[9-17]对中国煤中汞含量进行了大量的研究,中国煤中汞含量为 0.15—0.22 mg·kg⁻¹,高于世界煤中汞含量(0.1 mg·kg⁻¹)^[18]. 2015 年中国燃煤汞排放量高达 264.49 t^[19],燃煤汞排放问题相当严峻^[20-21]. 排放进入大气中的汞可进行长距离的迁移并通过干湿沉降对土壤与水体造成汞污染,进一步威胁着人类健康与生态环境.

关于减少煤炭燃烧排放汞的措施主要分为燃烧前脱汞、燃烧中脱汞、燃烧后脱汞三类^[22-23]. 相对而言,燃烧前脱汞较为简单方便. 煤炭洗选可作为燃烧前脱汞的一种有效手段^[22]. Zajusz-Zubek 等^[24]、Pan 等^[25]和冯立品等^[26]认为,汞在煤中的赋存形态决定了汞的去除能力,煤中大部分与矿物结合的汞有被去除的可能. 高硫煤中汞与硫分具有较强的亲和力,主要以黄铁矿或其他硫化物结合存在,与无机硫含量成正比^[18, 27-29];低硫煤中汞多数以硫化物结合态和有机结合态为主,部分低硫煤可能因岩浆侵蚀作用使汞与硅酸盐等结合存在^[30-31],故在理论上部分汞元素可通过煤炭洗选随灰分、硫分等被去除. Luttrell 等^[32]发现通过洗选,煤中汞最高脱除率约为 80%,平均脱除率为 46.71%,与煤中黄铁矿脱除率 49.31% 相似. 另有研究表明,煤炭洗选后汞含量可降低 10%—60%^[33-36].

目前研究多集中于高硫煤洗选过程中总汞的迁移与脱除,对于(特)低硫煤中汞元素的脱除行为及效果等方面相关研究报道较少,且未见煤中甲基汞相关方面研究. 本文通过对煤中总汞与甲基汞含量的测定,针对其在低硫煤洗选过程中的迁移规律、脱除效果、质量平衡等进行综合研究,旨在为更好地理解煤炭洗选过程中汞元素的脱除行为提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

实验用煤采自焦作演马庄矿洗煤厂进料原煤与洗选产品. 该厂采用“跳汰、浮选、压滤”联合洗选工艺,年入选能力 60 万吨. 洗选产品根据加工方法与质量规格分为筛末煤、精煤(小块、粒煤、特优、二块、末精煤)、中煤(块中、末中煤)、副产品(矸石、煤泥),洗选工艺如图 1 所示. 本文于 2019.10—2019.11 月期间,跟踪研究了该厂煤炭洗选过程,对原煤及洗选产品每周采集 1 次样品,连续采样 4 周. 采集到的样品经过初步破碎后进行真空冷冻干燥和球磨机(PTFE 研磨杯,玛瑙球研磨子)研磨,经 200 目尼龙筛筛分后分装于玻璃瓶中避光保存.

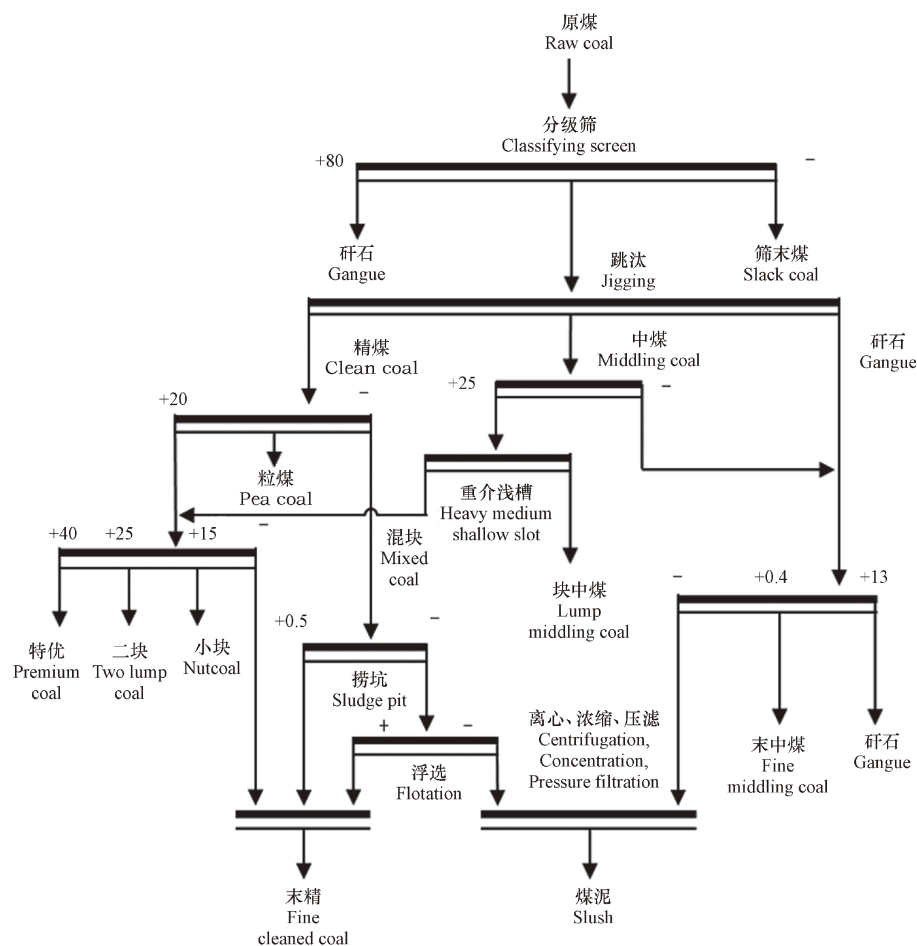


图 1 洗选工艺流程图

Fig.1 Coal washing process flow chart

1.2 样品分析方法

煤样中的灰分、硫分分别依据煤的工业分析方法《GB/T212—2008》和煤中全硫测定红外光谱法《GB/T25214—2010》，利用 WS-G400 自动工业分析仪、WS-S800 全自动红外测硫仪进行测定；煤样中的总汞由 DMA80 测汞仪直接测定；煤样中甲基汞则通过 $\text{KBr}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$ 消解- CH_2Cl_2 萃取/反萃取后，采用乙基化衍生-吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光(GC-CVAFS)方法进行测定^[37-38]。

煤中汞元素富集程度由富集系数 CC ^[39-40] 表示，用相对脱除率 R ^[32] 表征各洗选产品总汞与甲基汞的脱除效果，对洗选前后汞元素的质量平衡进行计算，所采用的公式分别如(1)、(2)、(3)所示。

总汞富集系数：

$$\text{CC} = \frac{C_i}{C_0} \quad (1)$$

式中， CC 为总汞富集系数； C_i 为本次采集煤样品汞元素含量； C_0 为世界煤样品中汞元素平均含量。

$\text{CC} > 100$ ：异常富集； $100 > \text{CC} > 10$ ：高度富集； $10 > \text{CC} > 5$ ：中度富集； $5 > \text{CC} > 2$ ：轻度富集； $2 > \text{CC} > 0.5$ ：正常； $\text{CC} < 0.5$ ：损失。

汞元素相对脱除率：

$$R = \frac{(C_r - C_i)}{C_r} \times 100\% \quad (2)$$

式中， R 为汞元素的相对脱除率，100%； C_r 为本次采集原煤中汞元素含量； C_i 为本次采集洗选产品中汞元素含量。

若 R 值为正，汞元素在洗选产品中得到脱除， R 值为负，汞元素则得到富集。

汞元素质量平衡：

$$C_r \times m = \sum_i^n (C_i \times m_i) \quad (3)$$

式中, C_r 为本次采集原煤中汞元素含量; m 为原煤年入洗量, t; C_i 为本次采集洗选产品中汞元素含量; m_i 为洗选产品年产量, t.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 原煤及洗选产品中总汞和甲基汞的含量

原煤及洗选产品中总汞、甲基汞含量及其他参数如表 1 所示, 根据我国相关标准 GB/T15224.2—2010《煤炭质量分级第 2 部分: 硫分》可知, 本研究所采集的煤样品均属特低硫煤. 原煤中总汞含量平均值约为 (0.203 ± 0.056) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为地壳中汞含量的 2.5 倍^[29], 与杨爱勇等^[16] 研究并整理的中国大部分煤中汞平均含量 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相近, 略低于 Zheng^[31] 所研究的中国多数低硫煤中汞的平均含量 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 原煤经破碎、跳汰、重介、浮选等工艺洗选后, 精煤、筛末煤、中煤、副产品(矸石、煤泥)总汞平均含量分别为 (0.153 ± 0.015) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 (0.251 ± 0.049) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 (0.378 ± 0.012) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 (0.343 ± 0.07) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与原煤相比, 精煤总汞含量显著降低, 其中特优煤总汞含量最低, 仅 $0.128 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 中煤和副产品中总汞含量明显较高, 其中矸石总汞含量高达 $0.392 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为特优煤总汞含量的 3 倍.

表 1 原煤及洗选产品中总汞和甲基汞的含量及其相关参数

Table 1 Content and related parameters of THg and MeHg in raw coal and washing products

		总汞含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) THg	STD	甲基汞含量/ ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$) MeHg	STD	灰分/% Ash content	硫分/% Sulfur content	总汞富集系数 THg CC
原煤	Raw coal	0.203	0.056	54.85	11.1	12.8	0.36	2.03
筛末煤	Slack coal	0.251	0.049	52.61	9.16	22.6	0.34	2.51
精煤	小块煤	0.155	0.038	49.33	18.05	9.6	0.36	1.55
	粒煤	0.163	0.028	55.15	10.58	10	0.36	1.63
	特优	0.128	0.019	33.62	8.77	10.7	0.35	1.28
	二块煤	0.153	0.043	36.93	11.18	12.3	0.36	1.53
	末精煤	0.165	0.012	38.06	8.23	11.3	0.36	1.65
中煤	块中煤	0.369	0.051	33.58	8.21	44.9	0.26	3.69
	末中煤	0.386	0.049	56.75	7.01	47.8	0.28	3.86
副产品	矸石	0.392	0.077	48.88	16.46	76.1	0.15	3.92
	煤泥	0.293	0.033	40.54	10.51	44.6	0.27	2.93

根据公式(1)计算得原煤及洗选产品中总汞富集系数 CC 为 1.28—3.27, 除精煤外其他产品汞富集系数均轻度富集, 这表明了在该工艺下洗选出的精煤中汞富集程度达到合格 ($\text{CC} < 2$), 筛末煤、中煤、矸石、煤泥中 CC 值较原煤升高, 汞在其中发生了轻度富集 ($5 > \text{CC} > 2$). 样品中总汞含量顺序为矸石 > 中煤 > 煤泥 > 筛末煤 > 精煤, 这与冯立品等^[41] 对老石旦选煤厂研究结果一致.

值得注意的是, 本研究在原煤及洗选产品中均检测到了甲基汞, 其含量范围介于 33.58 — $56.75 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 $(45.48 \pm 9.06) \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与其他环境介质相比, 原煤及洗选产品中的甲基汞含量处于较低水平, 不仅低于贵州高汞矿区土壤甲基汞含量 (0.13 — $15.00 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[42] 和一般城市污水处理厂活性污泥中甲基汞含量 (0.87 — $23.75 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[37], 也低于小浪底水库沉积物中甲基汞含量 (0.09 — $0.39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[38]

和三门峡水库沉积物中甲基汞含量(0.26—0.74 ng·g⁻¹)^[43],与三峡库区消落带沉积物中甲基汞含量相似(16—145 ng·kg⁻¹)^[44].经过洗选后,大部分洗选产品中甲基汞含量较原煤均有不同程度的下降,特优、二块煤、末精煤、块中煤甲基汞含量下降较为明显,然而粒煤、末中煤的甲基汞含量分别达到了55.15 ng·kg⁻¹、56.75 ng·kg⁻¹,较原煤有所升高.

2.2 洗选过程中汞和甲基汞的脱除效果

煤炭洗选过程中总汞脱除效果如图2所示.原煤经洗选后,精煤中的汞得到一定程度的脱除,平均脱除率为(24.68±7.24)%,其中小块煤、粒煤、特优、二块煤、末精煤的相对脱除率分别为23.62%、19.89%、36.83%、24.54%、18.51%.与此相对的是,汞在筛末煤、块中煤、末中煤、矸石、煤泥中得到明显的富集,脱除率分别为-23.44%、-81.83%、-90.36%、-93.30%、-44.25%.研究发现^[25, 32, 36, 45-49],在大多数煤炭洗选过程中,汞在中煤与副产品矸石、煤泥中呈高度富集,在高质量产品精煤中得到一定量的脱除,这种迁移规律与本次观察相一致.也有报告指出,由于煤中汞赋存状态的不同,在洗选过程中可能会有差异性的表现,例如唐山矿选煤厂煤炭洗选后精煤中总汞含量较高,这是由于汞以细粒硫化物为载体分散于煤中所造成^[45].

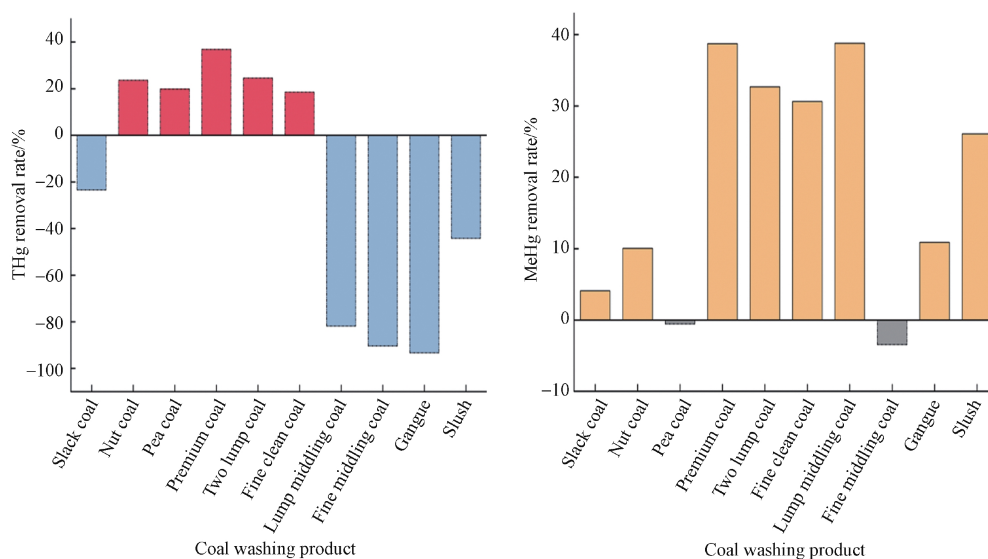


图2 总汞(a)和甲基汞(b)脱除率

Fig.2 THg and MeHg removal rate

甲基汞脱除率如图2所示.煤炭洗选过程中甲基汞大致呈脱除趋势,脱除率介于4.08%—38.78%之间,块中煤、特优、二块、末精煤中甲基汞脱除率均超过了30%,分别为38.78%、38.71%、32.68%、30.61%,具有相对较好的脱除效果.个别产品粒煤、末中煤甲基汞呈富集状态,相对脱除率分别为-0.55%、-3.46%.洗选过程中甲基汞无明显的迁移变化规律,在精煤、中煤、副产品中均出现不同程度的脱除或富集,这可能与其存在形式和煤炭洗选工艺有一定关系.

2.3 煤炭洗选对汞元素脱除机理探讨

煤炭洗选后精煤中总汞与甲基汞得到一定程度的脱除,为更好的理解煤炭洗选过程中总汞与甲基汞随洗选产品的脱除行为,本文对总汞和甲基汞的脱除机理进行初步探讨,故对原煤及洗选产品中总汞/甲基汞与灰分/硫分进行皮尔森相关性分析.原煤及各洗选产品灰分、硫分平均含量见表1,煤样品中灰分范围为9.6%—76.1%,硫分范围为0.15%—0.36%,与总汞、甲基汞的关系如图3所示,对总汞/甲基汞与灰分/硫分相关性分析结果列于表2.

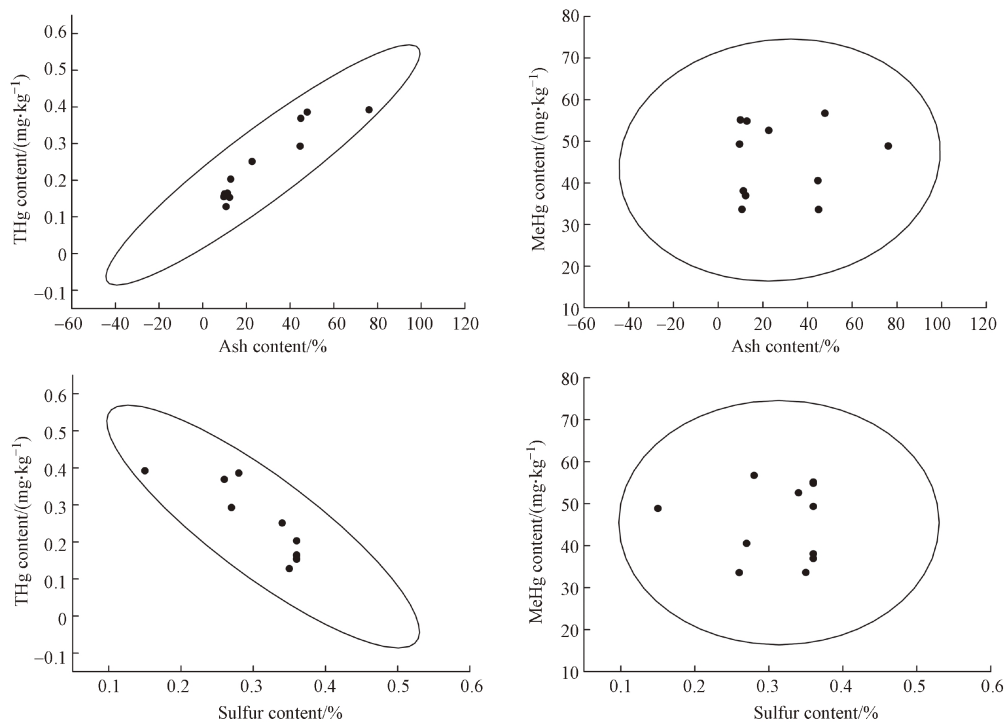


图3 总汞/甲基汞和灰分/硫分的关系

Fig.3 Relationship between THg, MeHg, Ash and Sulfur

表2 总汞/甲基汞和灰分/硫分的相关性系数

Table 2 Correlation factors of total mercury, methylmercury, ash and sulfur

	灰分 Ash content	硫分 Sulfur content	总汞 THg	甲基汞 MeHg
灰分 Ash content	1.000	-0.983**	0.931**	0.019
显著性 Sig.		6.54×10^{-8}	3.06×10^{-5}	0.839
硫分 Sulfur content	-0.983**	1.000	-0.865**	0.037
显著性 Sig.	6.54×10^{-8}		5.77×10^{-4}	0.998

注: **表示在 0.01 级别(双尾), 相关性显著。

** indicates significant correlation at 0.01 level (double tails).

相关系数 $|r| > 0.8$, 高度相关; $0.8 > |r| > 0.5$, 中度相关; $0.5 > |r| > 0.3$, 低度相关; $|r| < 0.3$, 极低度相关; $r > 0$, 正相关; $r < 0$, 为负相关。

Correlation coefficient $|r| > 0.8$, high correlation; $0.8 > |r| > 0.5$, moderate correlation; $0.5 > |r| > 0.3$, low correlation; $|r| < 0.3$, very low correlation; $r > 0$, positive correlation; $r < 0$, negative correlation.

总汞/甲基汞与灰分/硫分的相关性分析表明灰分与总汞呈显著地正相关性 (Sig. < 0.01、 $r = 0.931$), 硫分与总汞呈显著负相关 (Sig. < 0.01、 $r = -0.865$), 甲基汞与灰分 (Sig. = 0.839、 $r = 0.019$)、硫分 (Sig. = 0.998、 $r = 0.037$) 均极低度相关。由表 1 可知, 原煤通过跳汰、重介浅槽等洗选工艺后, 中煤与副产品中灰分、总汞含量较原煤均明显升高, 而硫分却得到脱除, 灰分与总汞含量在矸石中达到峰值, 硫分与原煤相比显著降低, 仅为 0.15%; 然而精煤却有着相对较低的灰分与总汞含量, 但仍保持着较高水平的硫分, 这也体现出煤样中总汞与灰分、硫分三者之间的关系, 总汞在洗选过程中的迁移受灰分的影响较大。

该相关性分析与白向飞对潞安矿区常村矿煤样中汞的赋存特征研究并得出该矿区煤中汞与粘土矿物、碳酸盐等非硫成灰矿物显著正相关, 与硫分显著负相关这一结论相吻合^[50], 也和从龙斐关于煤炭洗选过程中汞与灰分、硫分的关系分析结果类似^[51], Goodarzi 研究也表明, 某些煤中汞元素常以非硫化物相分布^[52]。结合前人的研究与各洗选工艺的特点以及洗选产品中汞与灰分、硫分含量的关系, 故推测该低硫煤中汞主要与粘土矿物及碳酸盐等非硫矿物结合存在, 总汞在洗选过程中随灰分转移进入密度相对较高的中煤与副产品矸石、煤泥中。该结论与目前部分关于低硫煤中汞以硫化物结合态和有机结合态为主要存在形式的结论有所出入^[15, 31], 这可能是因为本研究所用煤样为特低硫煤, 原煤硫分平均值为 $(0.36 \pm 0.037)\% < 0.5\%$, 煤中硫主要与有机物结合。通过灰分与硫分的相关性系数 ($r = -0.983$)

也可表明煤样中硫以有机硫为主. 洗选产品中甲基汞与灰分、硫分未显示出相关性. 由皮尔森相关性分析可知, 灰分、硫分和总汞三者彼此均显著的相关, 为衡量总汞与灰分/硫分之间关系的大小、强弱, 分别控制灰分或硫分对总汞进行偏相关分析. 总汞与灰分、硫分的显著性 Sig. 分别为 0.001、0.014, 偏相关系数 r 分别为 0.874、0.744, 均具有相对较好的偏相关性. 结合皮尔森相关分析结果, 可推断出部分总汞对有机硫分也具有一定的亲和性, 与有机硫结合存在于煤中.

在相关性分析的基础上, 对汞与灰分、硫分的关系进行了线性回归分析并对其系数进行标准化, 其结果如表 3 所示. 线性回归分析方程 Sig. = 1.2×10^{-5} , $R^2 = 0.9409$, 这表明煤中总汞含量与灰分或硫分之间具有良好的相关性. 方程中常数的存在也意味着汞存在形态的复杂性, 可能以其它形态如有机物结合态存在于煤中^[25, 51], 灰分的标准化系数(2.372) > 硫分的标准化系数(1.466), 说明在本次研究中原煤及洗选产品中的汞对灰分的亲和力强于硫分, 灰分为总汞的主要载体.

表 3 煤中总汞线性回归分析

Table 3 Linear regression analysis of total mercury in coal

	回归方程 Regression equation	显著性 Sig.	R^2	标准化系数 Standardization coefficient	
				灰分 Ash content	硫分 Sulfur content
总汞 THg	$C_{\text{THg}} = 10.83 \times (C_{\text{A}}/\%) + 2221.83 \times (C_{\text{S}}/\%) - 753.12$	1.2×10^{-5}	0.9409	2.372	1.466

C_{THg} : THg content; C_{A} : Ash content; C_{S} : Sulfur content.

尽管没有直接证据, 但是通过对煤中总汞/甲基汞和灰分/硫分的相关性分析表明, 进料原煤中总汞主要以粘土矿物及碳酸盐等非硫成灰矿物为载体赋存于煤中, 少部分汞与有机物结合, 煤中硫分主要以有机硫为主, 总汞对灰分的亲和力强于硫分, 在洗选过程中的迁移受灰分的影响较大, 随灰分的减少而得到一定的脱除; 甲基汞与灰分、硫分无相关关系, 各洗选产品中呈不同程度的脱除或富集, 未显示出一定的迁移规律, 这可能与其存在形式和不同洗选工艺的应用有一定关系, 需对其进一步研究.

2.4 煤炭洗选过程中总汞和甲基汞的质量平衡

煤炭洗选过程中总汞与甲基汞年产量列于表 4 中. 该厂原煤年处理量约为 60 万 t, 原煤中的总汞质量超过 120 kg, 洗选后精煤总汞质量为 58.87 kg, 约占原煤总汞质量的一半; 洗选过程中约有 29.16 kg 的总汞进入筛末煤, 占原煤总汞质量的 23.54%; 副产品矸石与煤泥中总汞质量为 36.37 kg, 略高于筛末煤, 约为原煤的 29.35%; 中煤总汞质量最低仅为原煤的 7.66%, 为 9.49 kg, 各洗选产品中的总汞质量之和为 133.89 kg. 煤炭洗选前后总汞质量平衡为 108.06%, 误差可以接受^[49]. 尽管原煤经洗选过后精煤中总汞浓度较小, 但由于其产量较高, 残留在精煤中的总汞质量仍较高, 而矸石等总汞含量较高的副产品却有着相对较小的产量, 使得洗选后仍有一部分总汞留在精煤中而无法随矸石等产品被排出.

表 4 煤炭洗选过程中总汞与甲基汞产量

Table 4 Production of THg and MeHg in coal washing process

	煤炭年产量/t Annual output of coal	总汞年产量/kg Annual output of THg	甲基汞年产量/g Annual output of MeHg
原煤 Raw coal	61.03×10^4	123.9	33.48
筛末煤 Slack coal	11.64×10^4	29.16	6.12
小块煤	7.92×10^4	12.28	3.91
粒煤	1.08×10^4	1.76	0.6
精煤 Clean coal			
特优	1.51×10^4	1.94	0.51
二块煤	4.74×10^4	7.26	1.75
未精煤	21.54×10^4	35.63	8.2
中煤 Middlings			
块中煤	2.12×10^4	7.83	0.71
末中煤	4.30×10^3	1.66	0.24
副产品 By-product			
矸石	4.93×10^4	19.33	2.41
煤泥	5.82×10^4	17.04	2.36

原煤中甲基汞年产量为 33.48 g, 洗选过程中甲基汞进入各洗选产品的比重分别为精煤 44.71%, 14.97 g; 筛末煤 18.28%, 6.12 g; 中煤 2.84%, 0.95 g; 副产品 14.25%, 4.77 g. 洗选后中煤与副产品煤泥、矸石中甲基汞总质量较小, 大部分仍残留于精煤和筛末煤中. 煤炭洗选后各产品中甲基汞质量总和为 26.81 g. 整个洗选过程中甲基汞的质量平衡为 80.08%, 平衡误差为 19.92%. 造成甲基汞质量平衡误差较大的原因一方面可能因为样品采集、分析时产生的偶然误差所造成; 另一方面, 该厂浮选工艺采用柴油作为主要浮选剂, 甲基汞具有一定的脂溶性, 浮选剂中可能富集了甲基汞, 这或许是产生误差的主要原因.

通过洗选前后总汞与甲基汞的质量平衡可知, 该低硫煤通过煤炭洗选, 每万吨原煤中约有 1.23 kg 总汞、0.19 g 甲基汞随筛末煤、中煤、副产品矸石与煤泥的排出而被去除, 全厂总汞与甲基汞去除率分别为 60.55%、35.37%, 这说明煤炭洗选对煤中汞元素的脱除是有效地, 一定程度上减少了因煤炭燃烧向大气排放汞的量. 洗选产品中总汞与甲基汞所占质量比例如图 4 所示, 筛末煤、中煤和副产品中总汞、甲基汞的质量比例分别占洗选产品总质量的 56%、44%, 尽管洗选后精煤中仍有总汞与甲基汞的残留, 但整体含量较原煤有所降低. 应加大原煤入洗率, 进一步对煤中汞赋存形式进行研究, 不断优化煤炭洗选工艺, 增大对汞与甲基汞的去除.

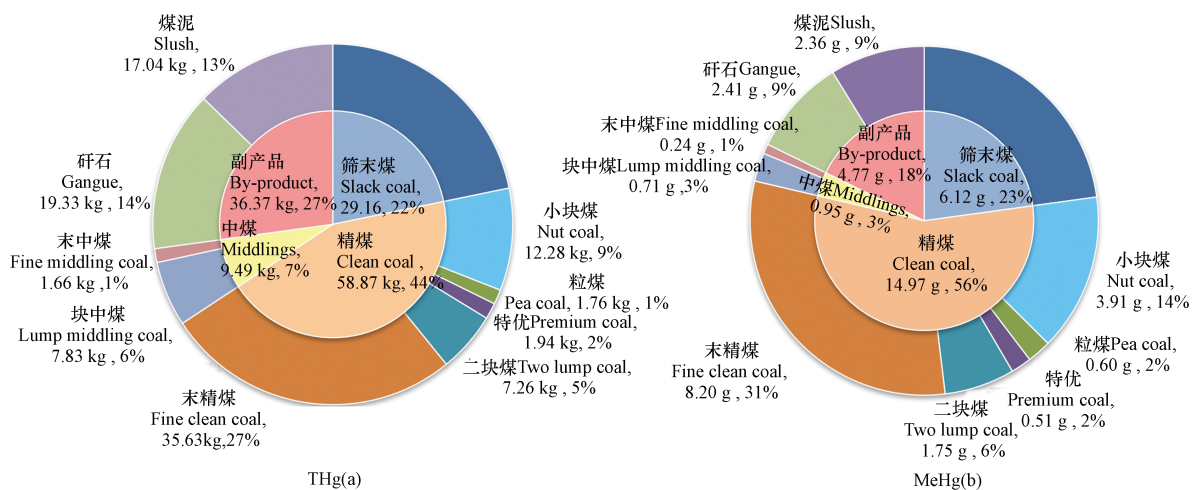


图 4 洗选产品中总汞(a)和甲基汞(b)质量比例

Fig.4 Mass ratio of THg (a) and MeHg (b) in washing products

依据王文峰等^[53]对煤中有害元素潜在污染综合指数的评价等级划分, 精煤平均总汞含量 (0.153 ± 0.015) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 属次洁净煤(II), 其他洗选产品总汞含量均 $> 0.250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 属较不洁净煤(III). 结合图 4, 容易发现在筛末煤与末精煤中总汞、甲基汞均有着较高的质量比例, 矸石、煤泥、小块煤、二块煤中总汞与甲基汞的比例均超过了 5%, 其中部分产品总汞或甲基汞单项质量比例超过了 10%, 总汞在块中煤的质量比例也大于 5%. 综合上述洗选产品总汞与甲基汞含量及质量比例, 应注意筛末煤、末精煤、块中煤、末中煤、矸石与煤泥在存放和使用过程中可能对环境造成的汞污染问题.

3 结论(Conclusion)

(1) 原煤及洗选产品总汞含量为 $0.128 \sim 0.392 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 富集系数 CC 为 1.28—3.92, 除精煤外均为轻度富集. 在原煤及洗选产品中均检测到一定含量的甲基汞, 含量介于 $33.58 \sim 56.75 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间. 通过煤炭洗选, 精煤中总汞含量下降, 甲基汞含量除粒煤、末中煤外均有所降低.

(2) 经洗选后, 精煤中总汞脱除率在 18.51%—36.83% 之间, 其他洗选产品中总汞均有所富集, 总汞与灰分正相关, 与硫分负相关, 煤中灰分为汞的主要载体. 甲基汞脱除率为 3.46%—38.78%, 在各洗选产品中均有不同程度的脱除或富集, 甲基汞与灰分、硫分均无相关性, 无明显迁移规律, 这可能与存在形式和洗选工艺有关, 需对煤炭洗选过程中汞元素的脱除进一步研究.

(3)煤炭洗选前后,总汞的质量平衡为 108.06%,甲基汞质量平衡为 80.08%,均在可接受范围内.该低硫煤通过煤炭洗选,约 60.55%的总汞和 35.37%的甲基汞随筛末煤、中煤与副产品的排出而被去除.结合汞含量与质量比例后,应注意筛末煤、末精煤、块中煤、末中煤、矸石与煤泥在存放和使用过程中可能对环境造成的汞污染问题.

参考文献 (References)

- [1] KNEZOVIC Z, TRGO M, SUTLOVIC D. Monitoring mercury environment pollution through bioaccumulation in meconium [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 101: 2-8.
- [2] 冯新斌,仇广乐,付学吾,等.环境汞污染 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 436-457.
FENG X B, QIU G L, FU X W, et al. Environmental mercury pollution [J]. *Chemical Progress*, 2009, 21(2): 436-457 (in Chinese).
- [3] WILSON S, KINDBOM K, YARAMENKA K, et al. Technical background report for the global mercury assessment 2013 [M]. Norway, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2013.
- [4] KOCMAN D, HORVAT M, PIRRONE N, et al. Contribution of contaminated sites to the global mercury budget [J]. *Environmental Research*, 2013, 125: 160-170.
- [5] STREETS D, HAO J, WU Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(40): 7789-7806.
- [6] WU Y, WANG S X, STREETS D G, et al. Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5312-5318.
- [7] PACYNA J M, TRAVNIKOV O, DE SIMONE F, et al. Current and future levels of mercury atmospheric pollution on global scale [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2016, 16(19): 12495-12511.
- [8] 中国国家统计局. 2019中国统计年鉴 [R]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
National Bureau of statistics of China. *China Statistical Yearbook 2019* [R]. Beijing: China Statistics Press, 2019 (in Chinese).
- [9] 任德贻,赵峰华,张军营,等.煤中有害微量元素富集的成因类型初探 [J]. *地学前缘*, 1999(S1): 17-22.
REN D Y, ZHAO F H, ZHANG J Y, et al. Preliminary study on the genetic type of enrichment of harmful trace elements in coal [J]. *Geoscience Frontier*, 1999(S1): 17-22 (in Chinese).
- [10] 任德贻等著.煤的微量元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
REN D Y, et al. *Trace element geochemistry of coal* [M]. Beijing: Science Press, 2006 (in Chinese).
- [11] 张军营,任德贻,许德伟,等.煤中汞及其对环境的影响 [J]. *环境科学进展*, 1999(3): 101-105.
ZHANG J Y, REN D Y, XU D W, et al. Mercury in coal and its impact on environment [J]. *Progress in Environmental Science*, 1999(3): 101-105 (in Chinese).
- [12] 王起超,沈文国,麻壮伟.中国燃煤汞排放量估算 [J]. *中国环境科学*, 1999(4): 3-5.
WANG Q C, SHEN W G, MA Z W. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. *Chinese Journal of Environmental Sciences*, 1999(4): 3-5 (in Chinese).
- [13] 黄文辉,杨宜春.中国煤中的汞 [J]. *中国煤田地质*, 2002(S1): 38-41.
HUANG W H, YANG Y C. Mercury in Chinese coal [J]. *China Coalfield Geology*, 2002(S1): 38-41 (in Chinese).
- [14] 唐修义,黄文辉等著.中国煤中微量元素 [M]. 北京: 商务印书馆, 2004.
TANG X Y, HUANG W H, et al. *Trace elements in Chinese coal* [M]. Beijing: Commercial Press, 2004 (in Chinese).
- [15] ZHENG L G, LIU G, CHOU C L. The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 384(1-3): 374-383.
- [16] 杨爱勇,严智操,惠润堂,等.中国煤中汞的含量、分布与赋存状态研究 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(32): 93-100.
YANG A Y, YAN Z C, HUI R T, et al. Study on the content, distribution and occurrence of mercury in coal in China [J]. *Science, Technology and Engineering*, 2015, 15(32): 93-100 (in Chinese).
- [17] BAI X F, LI W H, WANG Y, et al. The distribution and occurrence of mercury in Chinese coals [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2017, 4(2): 172-182.
- [18] YUDOVICH Y E, KETRIS M P. Mercury in coal: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 62(3): 107-134.
- [19] GAO W D, JIANG W, ZHOU M M. The spatial and temporal characteristics of mercury emission from coal combustion in China during the year 2015 [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 10(3): 776-783.
- [20] 董灿.我国人为源大气汞排放清单的分析研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
DONG C. *Analysis of anthropogenic atmospheric mercury emission inventory in China* [D]. Xi'an: University of Architecture and Technology, 2015 (in Chinese).
- [21] ZHANG L, WANG S X, WANG L, et al. Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3185-3194.

- [22] LIU C, ZHOU C C, CONG L F, et al. Removal of mercury from fine coal based on combined coal processing approaches [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 12951-12958.
- [23] 侯森, 刘然, 赵俊, 等. 烟气脱汞技术的研究与展望 [J]. *矿产综合利用*, 2019(5): 17-21.
HOU M, LIU R, ZHAO J, et al. Research and prospect of mercury removal from flue gas [J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2019(5): 17-21 (in Chinese).
- [24] ZAJUSZ-ZUBEK E, KONIECZYŃSKJ J. Coal cleaning versus the reduction of mercury and other trace elements' emissions from coal combustion processes [J]. *Archives of Environmental Protection*, 2014, 40(1): 115-127.
- [25] PAN J H, ZHOU C C, CONG L F, et al. Mercury in Chinese coals: Modes of occurrence and its removal statistical laws during coal separation [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 31(1): 986-995.
- [26] 冯立品, 刘红缨, 路迈西, 等. 汞在不同粒度、密度煤炭中分布规律 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2010, 29(1): 166-169.
FENG L P, LIU H Y, LU M X, et al. Distribution of mercury in coal with different particle size and density [J]. *Journal of Liaoning University of Engineering and Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 29(1): 166-169 (in Chinese).
- [27] FENG X B, SOMMAR J, LINDQVIST O, et al. Occurrence, emissions and deposition of mercury during coal combustion in the Province Guizhou, China [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2002, 139(1-4): 311-324.
- [28] FENG X, HONG Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China [J]. *Fuel*, 1999, 78(10): 1181-1188.
- [29] 雒昆利, 王五一, 姚改焕, 等. 渭北石炭二叠系煤中汞的含量及分布特征 [J]. *煤田地质与勘探*, 2000(3): 12-14.
LUO K L, WANG W Y, YAO G H, et al. Content and distribution characteristics of mercury in permo carboniferous coal in Weibei [J]. *Coalfield Geology and EXPloration*, 2000(3): 12-14 (in Chinese).
- [30] 郑刘根. 煤中汞的环境地球化学研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
ZHENG L G. Environmental geochemistry of mercury in coal [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008 (in Chinese).
- [31] ZHENG L G, LIU G J, CHOU C L. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 73(1): 19-26.
- [32] LUTTRELL G H, KOHMUENCH J N, YOON R H. An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65: 407-422.
- [33] PAVLISH J H, SONDRAL E A, MANN M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 82(2): 89-165.
- [34] MASON R, PIRRONI N. Mercury fate and transport in the global atmosphere [M]. Boston: Springer, 2009.
- [35] TOOLE-O'NEIL B, TEWALT S J, FINKELMAN R B, et al. Mercury concentration in coal—unraveling the puzzle [J]. *Fuel*, 1999, 78(1): 47-54.
- [36] LIU C, ZHOU C C, ZHANG N N, et al. Modes of occurrence and partitioning behavior of trace elements during coal preparation—A case study in Guizhou Province, China [J]. *Fuel*, 2019, 243: 79-87.
- [37] 李花, 毛宇翔, 李永, 等. 汞在城市污水处理厂的赋存特征及质量平衡——甲基汞 [J]. *环境化学*, 2014, 33(8): 1287-1293.
LI H, MAO Y X, LI Y, et al. Occurrence characteristics and mass balance of mercury in municipal wastewater treatment plants - methylmercury [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8): 1287-1293 (in Chinese).
- [38] 程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 等. 汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化 [J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 121-129.
CHENG L, MAO Y X, MA B J, et al. Occurrence of mercury in Xiaolangdi Reservoir and its temporal and spatial variation [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 121-129 (in Chinese).
- [39] DAI S, SEREDIN V V, WARD C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China [J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(2): 159-186.
- [40] ZHOU C C, ZHANG N N, PENG C B, et al. Arsenic in coal: Modes of occurrence, distribution in different fractions, and partitioning behavior during coal separation-A case study [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 3233-3240.
- [41] 冯立品, 路迈西, 刘红缨, 等. 汞在选煤过程中的迁移规律研究 [J]. *洁净煤技术*, 2008(4): 16-18.
FENG L P, LU M X, LIU H Y, et al. Study on mercury migration in coal preparation process [J]. *Clean Coal Technology*, 2008(4): 16-18 (in Chinese).
- [42] QIU G L, FENG X B, WANG S F, et al. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 627-638.
- [43] 程柳, 麻冰涓, 周伟立, 等. 三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征 [J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5032-5038.
CHENG L, MA B J, ZHOU W L, et al. Distribution characteristics of different forms of mercury in Sanmenxia reservoir [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5032-5038 (in Chinese).

- [44] 王定勇, 朱金山. 三峡库区消落带沉积物中汞的赋存形态及生物可利用性研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(11): 14-20.
WANG D Y, ZHU J S. Study on the speciation and bioavailability of mercury in the sediments of the Three Gorges Reservoir Area [J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2013, 35(11): 14-20(in Chinese).
- [45] 吕芳丽, 路迈西, 冯立品, 等. 煤炭洗选中汞的迁移变化规律[C]//颗粒学前沿问题研讨会——暨第九届全国颗粒制备与处理研讨会, 中国山东威海, 2009.
LU F L, LU M X, FENG L P, et al. The migration and variation of mercury in coal washing[C] // A symposium on the front edge of particle science and the Ninth National Symposium on particle preparation and treatment, Weihai, Shandong, China, 2009 (in Chinese).
- [46] 冯新斌, 洪业汤, 洪冰, 等. 煤中汞的赋存状态研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(2): 71-78.
FENG X B, HONG Y T, HONG B, et al. Study on the occurrence of mercury in coal [J]. Mineral and Petrogeochemical Bulletin, 2001, 20(2): 71-78(in Chinese).
- [47] 朱振武, 嵇玉群. 煤炭洗选中有害痕量元素的迁移与脱除 [J]. 煤炭学报, 2016, 41(10): 2434-2440.
ZHU Z W, ZHEN Y Q. Migration and removal of harmful trace elements in coal washing [J]. Acta Coal Sinica, 2016, 41(10): 2434-2440(in Chinese).
- [48] DZIOK T, STRUGALA A, WLODEK A. Studies on mercury occurrence in inorganic constituents of Polish coking coals [J]. Springer Berlin Heidelberg, 2019, 26(9): 8371-8382.
- [49] 冯立品. 煤中汞的赋存状态和选煤过程中的迁移规律研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2009.
FENG L P. Study on the occurrence of mercury in coal and its migration during coal preparation [D]. Beijing: China University of mining and Technology (Beijing), 2009 (in Chinese).
- [50] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
BAI X F. Experimental study on the distribution and occurrence characteristics of trace elements in Chinese coal and their migration rules [D]. Beijing, General Institute of Coal Science, 2003 (in Chinese).
- [51] 丛龙斐. 煤中汞在分选过程中的迁移与脱除规律研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
CONG L F. Study on migration and removal of mercury in coal during separation [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016 (in Chinese).
- [52] GOODARZI F. Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals [J]. Fuel, 2002, 81(9): 1199-1213.
- [53] 王文峰, 秦勇, 傅雪海. 煤中有害元素潜在污染综合指数及洁净等级研究 [J]. 自然科学进展, 2005, 18(8): 973-980.
WANG W F, QIN Y, FU X H. Study on the comprehensive index and cleanliness level of harmful elements in coal [J]. Progress in Natural Science, 2005, 18(8): 973-980(in Chinese).