



移动扫码阅读

唐翠梅.我国煤中汞含量水平及洗选过程汞流向分析[J].能源环境保护,2020,34(2):82-86.

TANG Cuimei. Analysis of mercury content level in coal and mercury migration during washing process in China [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 82-86.

我国煤中汞含量水平及洗选过程汞流向分析

唐翠梅

(北京建工环境修复股份有限公司,北京 100015)

摘要:介绍了我国煤中汞含量与分布特征、煤中汞的赋存形态,分析了汞释放对环境的影响以及汞的脱除与控制技术。结果表明:我国(华南)晚三叠世(T3)煤中汞含量最高,平均含量为0.26 $\mu\text{g}/\text{g}$;贫煤和无烟煤中汞含量最高,平均含量都超过0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。含汞较高的晚三叠世、晚二叠世煤田主要分布于华南各地;多数煤中汞含量在0.300 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下,但华南的江西、广西、贵州等地煤中汞含量总体水平较高;汞的赋存形态可分为有机结合态和无机结合态,煤中汞的控制方法可分为利用前脱汞、利用(燃烧)后脱汞和过程中汞形态转化。提出了煤炭洗选过程汞分布、脱除率和汞平衡等计算公式,指出了煤炭洗选过程中汞迁移行为的主要影响因素。

关键词:赋存形态;煤炭洗选;重介工艺;跳汰工艺;汞迁移;汞平衡;脱汞率

中图分类号:X752

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0082-05

Analysis of mercury content level in coal and mercury migration during washing process in China

TANG Cuimei

(BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract: The content, distribution characteristic and occurrence form of mercury in coal in China were introduced. Furthermore, the impact of mercury release on environment, removal and control technologies of mercury were analyzed. The results show that the average mercury content of late Triassic (T3) coal in south China is 0.26 $\mu\text{g}/\text{g}$, which is the highest among the coal from all the mining areas in China. The average mercury contents of lean coal and anthracite are both above 0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$ and higher than other kinds of coal. The late Triassic and late Permian coalfield, which contain relatively high mercury content, mainly distribute in south China. The mercury contents of most coal are below 0.30 $\mu\text{g}/\text{g}$, however, the ones of coal in south China (such as Jiangxi, Guangxi and Guizhou) are at a high level. The occurrence forms of mercury can be divided into organic and inorganic combined states. The mercury in coal can be controlled by mercury removal before use, mercury removal after use (combustion) and transformation of mercury occurrence forms during use. The calculation formulas of mercury distribution, removal rate and mercury balance during coal washing process were put forward. The main impact factors affecting the mercury migration behavior in coal washing process were also pointed out.

Key Words: Occurrence form; Coal washing; Heavy medium process; Jigging process; Mercury migration; Mercury balance; Mercury removal rate

0 引言

《关于汞的水俣公约》(以下简称“汞公约”)自 2017 年 8 月 16 日起生效。公约第九条第三款要求每一缔约方均应不迟于本公约对其生效之日起 3 年内,并于其后定期查明相关点源类别;第六款要求不迟于本公约对其生效之日起 5 年内建立、并于嗣后保持一份关于各相关来源的释放情况的清单;第五款要求采取一种或多种措施控制、并于可行时减少来自未在公约的其他条款中涉及的相关点源向土地和水中释放的汞和汞化合物^[1]。其中“相关点源”指由缔约方确定的、未在公约其他条款中涉及的任何重大人为释放点源。煤在我国一次能源中占比超过 65%,煤的加工利用是我国汞排放的主要来源。煤中汞排放与煤的种类、汞赋存形态、洗选加工方式和利用方式均有关系^[2]。其中,煤炭洗选是煤炭深加工的基础和先决条件,通过煤炭洗选可以提高煤炭质量(如降低特定形态汞的含量),提高煤炭利用效率,也会减少利用过程中 SO₂和重金属等污染物的排放,节约能源^[3]。但是洗选过程中脱除的汞流向值得关注,是否造成二次污染有待考量^[4]。因此,有必要对我国煤中汞含量水平和赋存形态等进行分析,探讨不同洗选工艺下汞的流向,为制定汞释放源清单提供基础数据,以便制定我国汞释放源清单和排放量清单,满足公约要求,配合我国履行汞公约国家战略与行动计划的制定。

1 我国煤中汞含量水平与分布特征

1.1 我国煤中汞含量与分布特征

根据《中国煤种资源数据库》,对我国 1 123 个煤层煤样及生产煤样进行统计,获得了我国不同成煤时代煤中汞含量分布、我国不同煤种中汞含量分布特征和我国不同聚煤区煤中汞算术平均含量分布,具体见图 1~3 所示。

从图 1 中可知,我国(华南)晚三叠世(T₃)煤中汞含量最高,其算术平均含量为 0.26 μg/g,早石炭世(C₁)、晚二叠世(P₂)及早第三纪(E)煤中

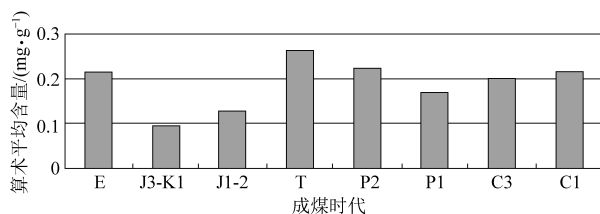


图 1 我国不同成煤时代煤中汞含量分布

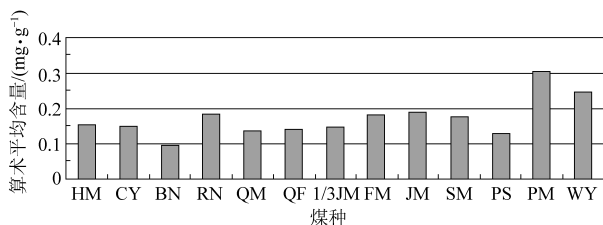


图 2 我国不同煤种中汞含量分布特征

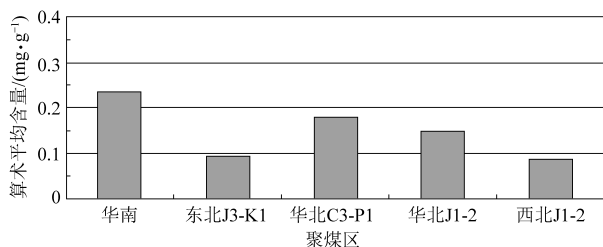


图 3 我国不同聚煤区煤中汞算术平均含量分布图

汞含量总体上较高,其算术平均含量都在 0.20 μg/g 以上。相对来说,晚侏罗-早白垩世(J₃-K₁)及早-中侏罗世(J₁₋₂)煤中汞含量总体水平明显低于其它时代,其算术平均含量在 0.15 μg/g 以下。从图 2 中可知,贫煤中汞含量最高,其次是无烟煤,这两种煤中汞算术平均含量都超过了 0.20 μg/g,按算术平均含量从高到低,依次为焦煤>肥煤>弱粘煤>瘦煤>褐煤>长焰煤>1/3 焦煤>气肥煤>气煤>贫瘦煤>不粘煤。从图 3 中可知,含汞较高的晚三叠世、晚二叠世煤田主要分布于华南各地,而含汞较低的早-中侏罗世及晚侏罗-早白垩世煤田分布于我国华北、西北及东北地区。因此,华南聚煤区煤中汞含量总体水平明显高于北方各聚煤区。

我国煤中汞含量分布区间见表 1 所示。从表中可知我国大多数煤中汞含量在 0.300 μg/g 以下,含量在 0.800 μg/g 以上的煤较少。

表 1 我国煤中汞含量分布特征

含量范围(μg/g)	0~0.150	>0.150~0.250	>0.250~0.300	>0.300~0.400	>0.400~0.500
样品分布(%)	54.67	25.38	9.53	5.08	2.32
含量范围(μg/g)	>0.500~0.600	>0.600~0.800	>0.800~1.500	>1.500~3.000	>3.000
样品分布(%)	1.25	1.07	0.53	0.09	0.09

国家能源局牵头制定的《商品煤质量管理暂行办法(暂行)》要求商品煤中汞含量不得高于 $0.600 \mu\text{g/g}$ ^[5]。国家标准 GB/T 20475.4—2012《煤中有害元素分级 第 4 部分汞》对煤中汞含量进行了分级:其中汞含量 $\leq 0.150 \mu\text{g/g}$ 为特低汞煤, $0.150 \sim 0.250 \mu\text{g/g}$ 为低汞煤, $0.250 \sim 0.600 \mu\text{g/g}$ 为中汞煤, $>0.600 \mu\text{g/g}$ 为高汞煤^[6]。

对我国煤中汞含量进行统计,超过 $0.400 \mu\text{g/g}$ 的矿区地理分布:华南的江西、广西、贵州等地煤中汞含量总体水平较高,同时,华北、华东,包括西北部分省区(陕西、宁夏) C_3-P_1 煤中汞含量也较高,而东北 J_3-K_1 及西北各省(区) J_{1-2} 煤田中汞含量普遍较低。

1.2 煤中汞的赋存形态

阐明汞在煤中赋存状态,对于评价其在煤炭加工利用过程中可能产生环境影响具有重要意义。现有文献表明煤中的汞主要赋存在黄铁矿内,在后期热液成因的黄铁矿内汞尤为富集^[7]。汞是典型的亲铜元素,除黄铁矿外,在其他硫化物和硒化物中也可能含有汞。除黄铁矿外,煤中粘土矿物也可能含汞,也有部分汞可通过吸附、离子交换、结合反应和螯合作用与有机质相结合。煤中汞的赋存形态如图 4 所示。

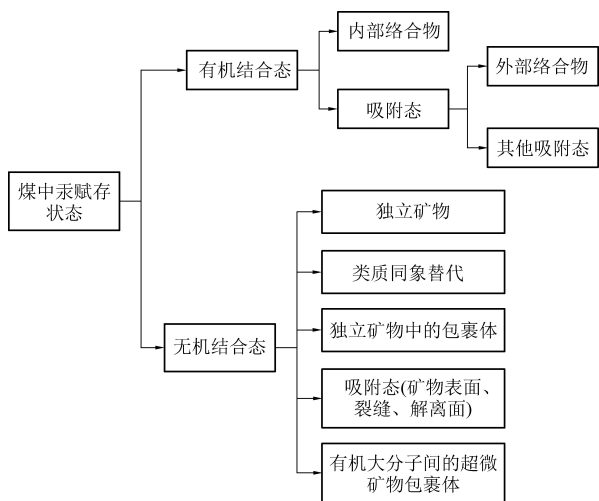


图 4 煤中汞的赋存形态

1.3 煤中汞释放及其对环境的影响

在煤燃烧的过程中,汞经历复杂的物理和化学变化最后大部分进入烟气中。煤燃烧过程中产生的气态 Hg^0 的排放质量浓度一般小于 $10 \mu\text{g/m}^3$,但由于全球煤炭消耗量巨大,汞经由燃煤过程的迁移、转化及其危害倍受关注。据初步估算,亚洲人为活动向大气排放的汞从 1990 年占全球排放量的 30% 增至 2018 年的 68% 左右,这与亚洲主要

经济体煤炭消费持续增加密切相关。

蒋靖坤等^[8-9]按经济部门、燃料类型、燃烧方式和污染控制技术将燃煤汞排放源划分为 65 种不同类型,根据各类型的煤炭消费量、燃料汞含量和汞排放因子计算汞排放量,建立了我国分省燃煤汞排放清单。根据 2 组原煤汞含量数据计算获得我国燃煤大气汞排放量分别为 161.6 t 和 219.5 t,其中 46% 来自工业汞排放、35% 来自电力和 14% 来自生活消费。根据汞的形态分类则是 Hg^0 占比 16%、 Hg^{2+} 占比 61% 和 Hg^{p} 23%。我国燃煤汞排放量较大的省份有河南、山西、河北、辽宁和江苏,均超过 10 t/a 。另外采用 2 组原煤汞含量数据计算排入灰渣及洗选废液的汞分别为 61.2 t/a 和 82.7 t/a 。

炼焦过程中,由于汞在高温下具有极强的挥发性,入炉煤中绝大部分汞随着高温焦炉煤气而挥发,残留在焦炭中的比例较低,因此焦炭汞含量往往较低。煤气中的汞进入冷凝、脱硫等工序后逐步重新分配至各种加工产物中,其中大部分进入硫浆中,另外,进入焦油中的汞比例也相对较高^[10]。洪冰等^[11]研究表明在入炉煤汞含量为 $0.21 \mu\text{g/g}$ 的 JN43-80 型焦炉各种炼焦产物中,焦炭、焦油和硫浆中汞含量分别为 $0.03 \mu\text{g/g}$ 、 $0.88 \mu\text{g/g}$ 和 $25.6 \mu\text{g/g}$,而净化后民用焦炉煤气中汞含量则低于检出限 (0.05 ng/m^3)。炼焦过程中转移至焦炭、焦油和硫浆中的比例分别为 10%、12.6% 和 48.7%。

1.4 煤中汞的脱除与控制技术

综合国内外文献,煤中汞的脱除与控制技术大致可分为利用前脱汞、利用(燃烧)后脱汞和汞形态转化三个方面^[12]。利用前脱汞的主要手段是改进煤的洗选技术;利用后脱汞包括利用一些吸收剂包括气相添加剂来吸附汞,如活性炭类、飞灰、钙荃类、沸石等固体吸收剂;改进燃煤电站现有大气污染物控制设备;开发新的汞污染控制技术,如电晕放电等离子体技术等。

2 我国煤炭洗选加工现状

近年来,我国煤炭洗选原煤入选比例大幅提高,选煤厂大型化、工艺灵活化发展迅速,选煤设备有了长足发展,选煤厂设计、建设和管理水平有了突飞猛进的进展。我国煤炭入选量和入选比例变化如图 5 所示。2015 年入选量约为 14.7 亿 t,入选率达到 53.5%。入选煤种方面,2016 年我国

炼焦煤入选量 9.85 亿 t, 入选率 100%; 动力煤入选量约 13.6 亿 t, 入选率超过 56%^[13]。

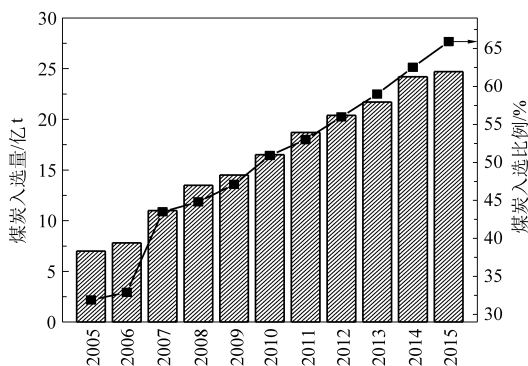


图5 近年来我国煤炭入选量和入选比例变化趋势

我国在册的选煤厂有 2 200 座^[14], 总入选规模达到 26 亿 t, 入选量 23.45 亿 t, 其中: 炼焦煤入选量 9.85 亿 t, 动力煤入选量 13.6 亿 t。总产量 34.5 亿吨的煤炭总筛分量达到 100%, 总入选量 68.9%, 原煤入选能力和实际入选量位居世界第一。截至 2016 年底, 共投产设计年入选原煤能力超过 1 000 万 t 的选煤厂有 75 座^[15], 其中: 炼焦煤选煤厂 11 座, 年总洗煤量 1.45 亿 t, 动力煤选煤厂 64 座, 总选煤量 9.55 亿 t/年。目前最大的炼焦煤选煤厂能力达到 1 600 万 t/a, 最大的动力煤选煤厂能力达到 3 500 Mt/a。我国千万吨以上的选煤厂数量世界排名第一。由于煤质、煤种、厂型、市场、环境及历史等因素, 我国现行的选煤厂主要有以下几种工艺: 重介、跳汰、浮选以及干法选煤、手选等^[16]。我国各种选煤方法所占比例见图 6。

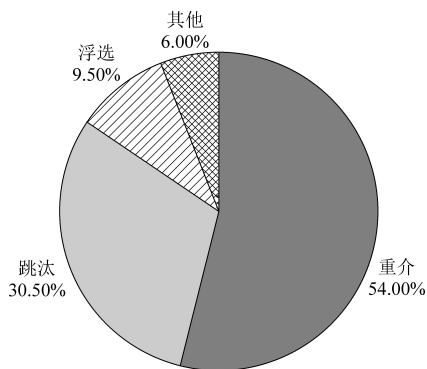


图6 我国各种选煤方法所占比例

3 煤炭洗选过程中汞分布计算与迁移行为影响因素

3.1 煤炭洗选过程汞分布统计与计算

(1) 洗选产品、副产品和废弃物中汞分布

原煤及洗选产品、副产品和废弃物中汞含量统计表格见下表。产品中汞所占比例计算公式

如下:

$$f_i = \frac{c_i \times g}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f_i —汞占比, %; c_i —洗选产品中汞含量, $\mu\text{g}/\text{g}$; g —产品产率, %; c_0 —原煤中汞含量, $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

(2) 汞在选煤过程中的脱除率

原煤经洗选后精煤中的灰分、硫分都达到炼焦用户的要求, 同时精煤中汞含量也得到不同程度的降低, 在使用过程中可以降低对环境的污染。通过洗选精煤中减少的汞含量计算公式如下^[7]:

$$m = g \times (C_0 - C \times y) \quad (2)$$

式中: m —减重量; g —所采煤样选煤厂中该月入选原煤量; C_0 —原煤中汞含量; C —精煤中汞含量; y —精煤产率。

(3) 选煤厂洗选过程中汞的平衡计算

选煤厂洗选过程中汞的平衡计算公式如下^[7]:

$$C_0 \times m = \sum_{i=1}^n C_i \times m \times y_i + U_0 \quad (3)$$

式中: M —入选原煤量, 万 t; C_i —洗选产品汞含量, $\mu\text{g}/\text{g}$; y_i —产品产率, %; C_0 —原煤汞含量, $\mu\text{g}/\text{g}$; n —洗选产品个数; U_0 —废水中汞换算值, $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

3.2 煤炭洗选过程汞迁移行为影响因素

(1) 赋存状态的影响

煤中汞赋存状态与洗选过程迁移行为以及煤炭加工利用关系密切。如赋存于矿物质中的汞在选煤过程中易脱除, 赋存于有机组份中的汞不仅不能通过洗选过程除去, 反而会富集。又如与煤中的有机组份和无机组份中硫化物结合的元素在燃烧过程中易以气体的形式挥发到大气中或富集在非常细的飞灰中, 而赋存在其它矿物质中的元素在燃烧过程容易保留在底渣中。

(2) 变质程度和煤中汞含量水平的影响

一般而言, 从褐煤到低挥发分或中挥发分烟煤, 随着煤化程度的增高, 煤的可浮选性提高; 但高到无烟煤时, 浮选性降低。煤的变质程度对煤中有害元素的迁移有较大影响, 其实质是影响煤级的主要因素温度及压力对汞的赋存状态有很大影响, 从而也影响煤中汞在洗选过程中的迁移行为。随着煤的变质程度增高, 金属有机络合的程度降低, 在较低煤级中被有机络合的金属到高煤级中部分已转变为无机态, 而在洗选过程中脱除率较大。此外, 在煤化过程中, 煤中的矿物成分与性质也可能发生一些改变, 如变得易于水解也会

影响汞在洗选过程中的迁移行为。

(3) 洗选工艺及产品品种的影响

不同洗选工艺的工艺参数如用水量、介质和粒度差异对产品中汞含量和分布影响明显,另外洗选产品主要由炼焦煤、喷吹煤和动力用煤,炼焦煤和喷吹煤需深度降灰至小于12%,而动力煤灰分最高甚至大于35%。前期表明汞与灰分有一定相关性,因此洗选程度会影响汞的迁移^[3]。

4 展望

本文探讨了我国煤中汞含量水平及洗选过程中的汞流向,主要结论如下:

(1) 汞含量分布表明:我国(华南)晚三叠世(T_3)煤中汞含量最高,平均含量为 $0.26 \mu\text{g/g}$ 。贫煤和无烟煤中汞含量最高,平均含量都超过 $0.20 \mu\text{g/g}$ 。含汞较高的晚三叠世、晚二叠世煤田主要分布于华南各地。多数煤中汞含量在 $0.300 \mu\text{g/g}$ 以下,但华南的江西、广西、贵州等地煤中汞含量总体水平较高;

(2) 汞的赋存形态可分为有机结合态和无机结合态,汞释放对水源、大气等环节危害严重,主要的控制方法可分为利用前脱汞、利用(燃烧)后脱汞和过程中汞形态转化;

(3) 提出了煤炭洗选过程汞分布、脱除率和汞平衡等计算公式。指出煤炭洗选过程中汞迁移行为主要受汞赋存形态、变质程度和汞含量水平、洗选工艺及产品品种等因素影响。

下一步需要全面了解我国目前存在的煤炭洗选工艺类型、数量、规模、用途和主要分布,掌握相关工艺含汞废水和固体废物的排放和处置现状。借鉴国外煤炭洗选业先进经验,分析我国洗煤行业总体发展前景及汞释放造成的影响及发展趋势。再此基础上开展如下具体工作:(1) 基于煤种、煤中汞含量和洗选工艺类型筛选典型洗煤厂,采集原煤、产品、副产品、废弃物、水样、空气样等样品,获得煤炭洗选过程汞迁移基础数据。(2) 根据调研和检测的大量煤质数据统计灰分和硫分关

系,探讨煤中汞亲硫、亲矿物特性,为煤炭洗选脱汞技术提供数据支撑。(3) 基于不同选煤工艺技术下原煤、精煤、中煤、煤泥、矸石和煤泥水等产率和汞含量,编制煤炭洗选过程汞释放源清单。

参考文献

- [1] 《关于汞的水俣公约》[DB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201708/t20170816_419736.htm, 2017-08-15.
- [2] 方凤满, 陈文娟. 中国煤中汞的环境行为及效应研究[J]. 能源环境保护, 2009, 23(1): 20-23.
- [3] 孟令丽, 王爱卿. 煤中汞在分选过程中的迁移与脱除规律研究[J]. 山东工业技术, 2017(22): 62.
- [4] 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: 23-41.
- [5] 国家能源局《商品煤质量管理暂行办法(暂行)》[DB/OL]. http://zfxgk.nea.gov.cn/auto85/201409/t20140917_1839.htm, 2014-9-3.
- [6] 白向飞, 连进京, 罗隽飞, 等. GB/T 20475. 4 煤中有害元素分级 第4部分汞[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 1-2.
- [7] 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: 6-35.
- [8] 蒋靖坤, 郝吉明, 吴焯, 等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立[J]. 环境科学, 2005(2): 34-39.
- [9] 徐晓亮, 代旭东, 缪明烽. 燃煤烟气汞排放控制技术进展[J]. 能源环境保护, 2012, 26(1): 1-4.
- [10] 马晶晶. 煤焦化过程有害微量元素的迁移规律研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2008: 83-102.
- [11] 洪冰. 处理后焦化冷焦水对环境空气质量的影响分析[J]. 气象与环境学报, 2007(3): 54-57.
- [12] 何安恩, 马宵颖, 张东霞. 湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展[J]. 能源环境保护, 2017, 31(4): 5-14.
- [13] 程子墨. 我国煤炭洗选加工和煤质现状及“十三五”展望[J]. 煤炭加工与综合利用, 2017(5): 17-20.
- [14] 王卫华. 先进选煤技术的发展及趋势分析[J]. 科技经济导刊, 2018, 26(16): 66.
- [15] 刘学雷. 我国选煤技术发展现状及趋势分析[J]. 选煤技术, 2018(6): 12-15.
- [16] 石焕, 程宏志, 刘万超. 我国选煤技术现状及发展趋势[A]. 北京: 中国煤炭学会, 2016: 252-258.