

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲,赵三平,周文	(1645)
环境损害评估:国际制度及对中国的启示	张红振,曹东,於方,王金南,齐霖,贾倩,张天柱,骆永明	(1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛,颜增光,贺萌萌,张超艳,侯红,李发生	(1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑,刘萌,朱军	(1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君,席北斗,何连生,邓祥征,吴锋,王鹏腾	(1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪,康荣华,罗遥,段雷	(1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕,李怀恩	(1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰,黄小平,施震,刘庆霞	(1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南,秦延文,郑丙辉,张雷,曹伟	(1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩,孟伟,刘录三,朱延忠,周娟	(1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏,毕春娟,陈振楼,周栋	(1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙,沈芳,张晋芳	(1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功,黄文敏,毕永红,胡征宇,赵玮,朱孔贤	(1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨,龙天渝,伞磊,安强,黄允秋	(1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁,张泽华,王红宇,胡仕斐,李青松	(1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁,杨晓芳,张伟军,王东升	(1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟,刘国光,吕文英,姚锐,周丽华,谢成屏	(1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝,李华楠,徐冰冰,齐飞,赵伦	(1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳玉荣,魏清伟,杨仁斌,许振成,曾东	(1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康,冯永宁,王宝宝,王晓昌	(1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉,胡梦蝶,马邕文,黄明智	(1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐,胡筱敏,英诗颖,王芳	(1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣,张海珍,王磊,王旭东,赵亮	(1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君,邹高龙,杨淑芳,丁星,王莉,毛乾庄,杨丹	(1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹,周伟丽,王晖,何圣兵	(1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲,李平,吴锦华,王向德	(1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全,李锋民,吴乾元,胡洪营	(1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春,刘潇威,郑顺安,周启星,李松	(1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣,王浙明,许明珠,何华飞	(1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣,廖求文,杨亚楠,戴九松	(1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏,陈永亨,李晓宇	(1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红,赵永升,张宏忠,张香平	(1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚,米文宝,马振宁,王婷玉	(1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟,付瑞英,赵仁鑫,赵文静,郭江源,张君	(1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢,杨冰玉,吴水平,王新红,陈晓秋	(1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲,能昌信,王彦文,董路	(1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,郭江源,张君	(1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君,黄洪辉,齐占会,胡维安,田梓杨,戴明	(1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇,杨新萍,王世梅,梁银	(1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚,尹华,叶锦韶,常晶晶,彭辉,张娜,何宝燕	(1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝,Giulio Franco,李晓豹,卢晓霞,侯珍,杨君君	(1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林,信欣,张雪乔,周迎芹,姚力,羊依金	(1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆,田贺忠,杨懂艳,邹本东,鹿海峰,林安国	(1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥,邓学良,吴必文,洪杰,张苏,杨元建	(1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬,银燕,秦彦硕,陈魁	(1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华,赵金平,段菁春,马永亮,贺克斌,杨复沫	(1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷,陈进生,胡恭任,徐玲玲,尹丽倩,张福旺	(1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁,刘卫,赵修良,王广华,姚剑,曾友石,刘遂庆	(1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄,吴迺名,段玉森,伏晴艳,张懿华,王东方,王茜	(2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏,郑祥民,周立旻	(2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽,穆超,邓君俊,赵淑惠,杜可	(2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰,姚波,周凌晔,李培昌,许林	(2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国,欧阳志云,刘芃,孙力,王小勇	(2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇,王伯光,唐小东,刘舒乐,何洁,张春林	(2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌,李兴华,徐洪磊,程金香,王忠岱,肖杨	(2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿,王钧伟	(2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博,李巍	(2057)
《环境科学》征订启事(1652)	《环境科学》征稿简则(1789)	信息(1807,1821,1881,1987)
编辑征稿通知(1863)		

义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究

刘瑞卿^{1,2}, 王钧伟³

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001; 3. 安庆师范学院化学与化工学院, 安庆 246011)

摘要: 采用化学抽提法将义马煤中铅划分为不同的赋存形态, 利用程序升温热解反应装置研究了不同形态铅的热稳定性与其迁移转化行为, 考察了煤中矿物质对铅释放的影响行为。结果表明, 义马煤中约33%的铅以碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐与氧化物结合, 约29%的铅以硅铝酸盐结合态存在, 约27%的铅与二硫化物结合, 约8%的铅以有机质结合态存在。有机质结合态的铅热稳定性弱, 铝硅酸盐结合态的铅热稳定性强; 硅铝酸盐、二硫化物、碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物矿物质对铅的释放均表现出不同程度的抑制作用; 义马煤中不同形态铅的转化主要发生在500℃以上, 表现为碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅、二硫化物结合态铅、有机质结合态铅向硅铝酸盐结合态与挥发相的转化。

关键词: 煤; 铅; 转化; 形态; 热解

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-2051-06

Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal

LIU Rui-qing^{1,2}, WANG Jun-wei³

(1. College of Environmental Science and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

Abstract: Occurrence forms of Pb in Yima (YM) coal, their thermal stability and transformation behaviors during coal pyrolysis were investigated. Chemical leaching method was used to characterize the forms of Pb in the raw coal and the chars. It was found that about 33% Pb in YM coal was bound to carbonates, sulfides, sulfates, phosphates and oxides, 29% to aluminosilicates, 27% to disulfide species, and 8% to organic species. It was also found that the organic bound Pb was the most releasable while the aluminosilicates bound Pb was the least releasable. The effect of minerals of different sort on Pb release was also studied. The result showed that carbonates, sulfides, sulfates, phosphates and oxides, aluminosilicates and disulfides in YM coal could restrain Pb release during coal pyrolysis. The transformation of different forms of Pb mainly occurred at above 500℃ with other forms of Pb transformed to the aluminosilicates form and volatile phase.

Key words: coal; Pb; transformation; form; pyrolysis

铅(Pb)是一种严重的环境毒物与神经毒物^[1]。铅在煤中含量甚微(通常以 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 级存在),但由于煤炭利用量巨大,以至于煤中铅的释放已成为大气铅污染的主要来源^[2],且对生态环境和人体健康造成严重危害^[3]。因此,对燃煤过程铅的排放进行控制十分必要,而认识铅在热场中的物理化学行为是实现其排放控制的基础。

热解是煤炭燃烧、气化的必经阶段,且自身也是一种煤炭的转化技术,因此研究热解过程中铅的转化行为尤为重要。由于煤是由有机质与矿物质组成的,其中的矿物质主要包含碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氧化物、硫化物、硅铝酸盐等;因此,铅在煤中既可与有机质共/伴生,也可与各类矿物质共/伴生^[4-6]。文献报道的研究结果表明,热解温度低于1 000℃时,煤中约30%~65%的铅释放至挥发相,

在此过程中煤中铅的释放行为与热解温度、热解气氛以及煤中铅含量等因素有关,但更主要依赖于其在煤中的赋存形态与周围化学环境^[7-18]。煤热解过程中铅不仅由固相迁移至挥发相,同时也在固相中也会发生形态间的相互转化^[16],且煤中矿物质可能会对铅的转化行为产生影响。煤中铅含量甚微,且其赋存形态复杂,多采用逐级化学抽提法对其进行分析。本研究也采用逐级化学抽提法联合氢化物发生-原子荧光光谱仪(HG-AFS),分析义马煤热解过程中不同形态铅的迁移转化行为及矿物质对其迁移转化的影响。

收稿日期: 2012-08-29; 修订日期: 2012-11-29

基金项目: 高等学校博士学科专项科研基金项目(20111401120010); 国家自然科学基金项目(20736001, 21203003)

作者简介: 刘瑞卿(1978~),女,博士,讲师,主要研究方向为煤炭污染化学, E-mail: liurq@sxu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 煤样的选取

实验用煤为义马(YM)烟煤. 煤样粉碎至 0.16

~0.27 mm,110℃干燥后使用. 煤样的工业分析和元素分析按照国标 GB/T 212-2001 与 GB/T 476-2001 进行,结果列于表 1,煤样的灰成分分析列于表 2.

表 1 义马煤的工业分析和元素分析¹⁾/%

工业分析(质量分数)			元素分析(质量分数)/daf				
水分 _{ad}	灰分 _{ad}	挥发分 _{daf}	炭	氢	氧*	氮	硫
1.80	19.93	41.79	80.18	4.32	12.29	0.86	2.35

1)ad: 空气干燥基; daf: 干燥无灰基; *: 差减法得到

表 2 义马煤的灰成分分析/%

Table 2 Content of Pb and ash composition in YM coal/%					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	其余 ¹⁾
9.23	3.82	2.78	1.18	0.82	2.00

1)TiO₂、SO₃、K₂O、Na₂O 与 P₂O₅ 总和

1.2 逐级化学抽提

采用逐级化学抽提方法将固相样品中铅与矿物

质划分为不同的形态与种类,化学抽提采用的溶剂依次为 5 mol·L⁻¹ HCl、40% HF、2 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 H₂O₂ (pH=2). 在参阅文献[19~22]的基础上,确定本实验中各级抽提所采用的固液比均为 1/10,具体抽提条件与程序见表 3. 每级抽提残渣经去离子水洗涤 3 次后干燥,供下一步抽提使用.

抽提液中铅含量采用氢化物发生-原子荧光光谱仪(HG-AFS)进行测量(除HF抽提液). 原子荧

表 3 样品中铅与矿物质的抽提条件、程序与抽提液中铅的形态

Table 3 Leaching conditions and sequences for Pb and minerals and corresponding forms of Pb					
抽提程序	抽提溶液	抽提时间/h	温度/℃	抽提的铅形态	
1	5 mol·L ⁻¹ HCl	3	60	碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅	
2	40% HF	3	60	硅铝酸盐结合态铅	
3	2 mol·L ⁻¹ HNO ₃	3	45	二硫化物结合态铅	
4	H ₂ O ₂ (pH=2)	3	85	有机质结合态铅	

光光谱仪系北京吉天仪器有限公司生产的 AFS-8X,该仪器对溶液中铅的最低检出限为 0.01 μg·mL⁻¹. HF 抽提液中铅含量通过固体样品抽提前后铅的变化量差减确定. 为评价不同抽提过程对铅与矿物质的抽提能力,引入了抽提率的概念,定义:

抽提率 = $\frac{\text{溶剂抽提掉的铅量}}{\text{原煤中铅含量}} \times 100\%$ (1)

1.3 热解实验

热解实验在固定床石英管式反应器(内径为 26 mm)中进行,如图 1 所示. 将盛有约 2.5 g 原煤或其

抽提样品的石英舟置于反应器的恒温区,热解前用 N₂ 吹扫系统 15 min,然后在流速为 300 mL·min⁻¹ 的 N₂ 气氛下、以 20℃·min⁻¹ 的升温速率加热样品至设定的终温(200~1 000℃). 当热解温度达到设定的终温时,迅速将带有热解产物的石英舟从反应器的恒温区移至冷端,在 N₂ 气氛中使其自然冷却至室温,然后收集热解后的固体样品,分析铅含量及其赋存形态.

为评价原煤或其不同抽提样品中铅在热解过程的释放能力,引入了铅的释放率的概念,定义为:

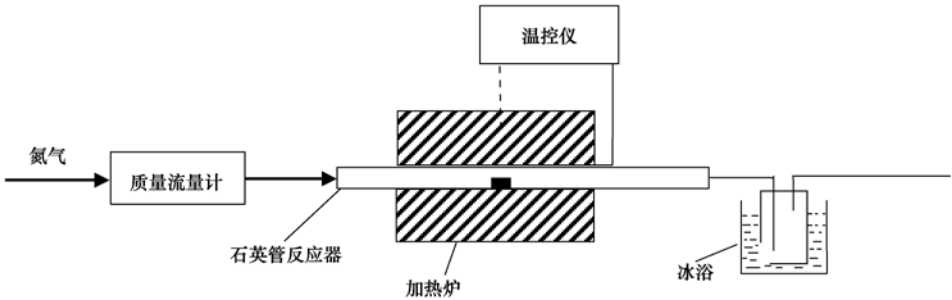


图 1 固定床热解装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed pyrolysis apparatus

$$\text{释放率} = (C_0 - C_1 \times Y_1) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 代表样品中铅含量; C_1 代表热解产物中铅含量; Y_1 代表热解产物的产率。

1.4 固体样品中铅含量与矿物质分析

固体样品中铅含量的测定, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸液湿法消解样品, HG-AFS 测量消解溶液中铅含量的方法。为防止铅损失, 样品的消解在自制密闭聚四氟乙烯消解罐中进行。义马原煤采用此方法消解后, 测得铅含量 $12.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。化学抽提前后固体样品的减少量间接看做相应可溶的矿物质或者有机质进入溶液的量。

实验过程中用的化学试剂, 均为优级纯; 水是离子交换树脂处理后的二次去离子水; 所用的玻璃与石英器材均在 1:1 的 HNO_3 溶液中浸泡过夜。由于缺少含铅的标准样品, 实验过程中采用平行样品进行测定。文中所有数据均为 3 次实验的平均值, 相对标准偏差小于 3%。

2 结果与讨论

2.1 煤中铅的赋存形态

采用表 3 中的化学抽提方法将义马煤中铅与矿物质划分为不同种类。图 2 为义马煤依次经 HCl/HF/HNO_3 各级抽提后对应的铅与矿物质的抽提率。可以看出, $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 对义马煤中铅与矿物质的同步抽提率分别为 33% 与 21%, 通常认为 HCl 能将煤中碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐或者氧化物脱除^[22], 因此, 溶出的铅称作碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅; HF 对义马煤中铅与矿物质的同步抽提率分别为 29% 与 64%, 通常认为 HF 能将煤中硅铝酸盐类物质脱除^[22], 因此, 溶出的铅称作硅铝酸盐结合态铅; 此

时, 经 HCl 和 HF 逐级抽提后的样品中残留的矿物质主要是二硫化物类物质, 进一步经 HNO_3 抽提, 可将其中约 27% 的铅与 13% 的矿物质溶出, 溶出的铅称作二硫化物结合态铅^[23, 24]; 经 HCl-HF-HNO_3 抽提后的残渣中矿物质的残留甚微, 约 10% 的铅残留其中。因 H_2O_2 ($\text{pH} = 2$) 可破坏煤中的有机质结构, 则可使与有机质结合的铅释放进入溶液。残渣进一步经 H_2O_2 ($\text{pH} = 2$) 抽提, 可溶出约 8% 的铅, 称作有机质结合态铅。

2.2 不同形态铅的热稳定性及矿物质对铅释放的影响

2.1 节采用逐级化学抽提法, 将煤中铅划分为四类: 碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅; 硅铝酸盐结合态铅; 二硫化物结合态铅; 有机质结合态铅。为考察各形态铅的热稳定性, 将原煤分别采用 $\text{HCl/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl/HF/H}_2\text{O}_2$ 、 HCl/HF/HNO_3 这 3 种不同顺序的逐级化学抽提后, 得到含有单一种类结合形态铅的 3 个抽提样品, 分别记为 $\text{HCl/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2\text{-YM}$ 、 $\text{HCl/HF/H}_2\text{O}_2\text{-YM}$ 和 $\text{HCl/HF/HNO}_3\text{-YM}$ 。这 3 个样品中铅分别是以硅铝酸盐结合态、二硫化物结合态和有机质结合态存在。而含碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅的样品用该方法不能得到。

图 3 为义马原煤(记为 YM)与上述 3 个抽提样品中铅的释放率随热解温度的变化曲线(此处释放率以各自样品中的铅含量为基准)。从中可知, 不同形态铅的释放行为不同。总体来看, 义马原煤中铅的释放主要发生在 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 之间; 有机质结合态铅的释放主要发生在 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 温区, 至 900°C 时约 97% 的铅已释放, 随着温度进一步升高至 1000°C , 有机质基本热解完全, 而与其结合的铅也几乎完全释放; 二硫化物结合态铅的释放主要发生在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$, 至 800°C 时, 约 72% 的铅释放出来, 随着温度进一步升高至 1000°C , 铅的释放率没有明显增加。这可能是由于煤中二硫化物主要以黄铁矿存在, 煤热解过程中黄铁矿在 560°C 附近即可发生分解转化生成硫化亚铁^[25], 与之结合的铅则随着黄铁矿的分解转化而发生离解迁移并与高温区新生成的硫化亚铁重新结合, 以至于温度升高至 1000°C 时, 仍有约 28% 的铅残留在固相中。硅铝酸盐结合态铅则在高于 800°C 的高温区才出现少量释放, 温度升至 1000°C 时达到约 15% 的释放率, 这主要是由于煤中硅铝酸盐热稳定性较高, 与之结合的铅在中低温区难于离解释放, 即使在高温条件下, 仍有大部

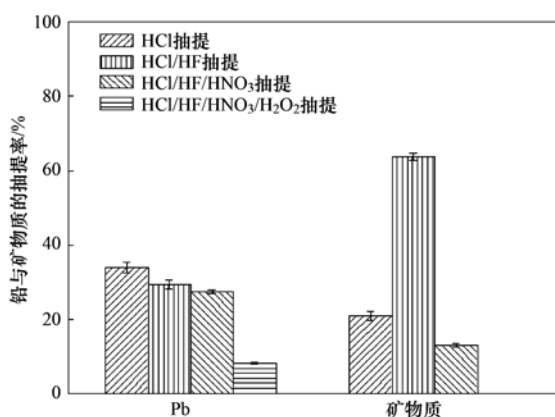


图 2 义马煤经各级化学抽提对应的铅与矿物质的抽提率

Fig. 2 Leaching ratios of Pb and minerals of YM coal by HCl , HF , HNO_3 and H_2O_2

分与之结合的铅可与其共同稳定存在于固相残渣中.

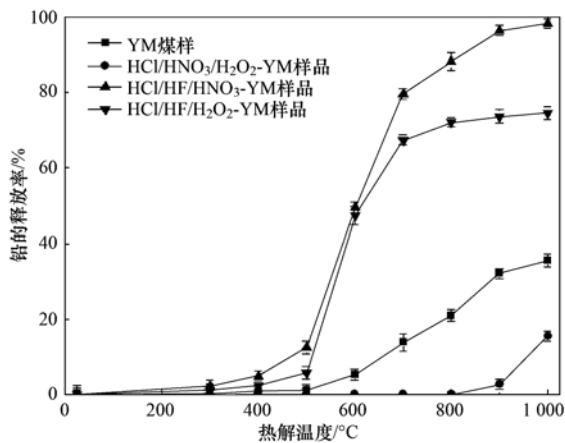


图3 义马煤与其抽提样品中铅的释放率随热解温度的变化

Fig. 3 Release ratios of Pb in YM raw coal and its HCl/HNO₃/H₂O₂-YM, HCl/HF/HNO₃-YM and HCl/HF/H₂O₂-YM samples as a function of temperature

为深入讨论碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物与硅铝酸盐两大类矿物质对铅释放的影响,将义马原煤分别经 HCl 或 HF 溶液抽提,获得脱除碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物的 HCl-YM 样品和脱除硅铝酸盐的 HF-YM 样品. 图 4 为义马原煤、HCl-YM 与 HF-YM 中铅的释放率随热解温度的变化曲线(释放率以各自样品中铅含量为基准). 可以看出, HCl-YM 和 HF-YM 样品中铅的释放行为较为相似, 1000°C 时铅的释放率比原煤中铅的释放率均高约 24%. 由 2.1 节中结果可知, HCl 脱除矿物质过程中可将煤中 33% 的铅同步脱除, 脱除的这部分 Pb 在原煤热解过程中存在 3 种可能情况: 完全释放、部分释放、不发生释放. 为判明 HCl 脱除的矿物质是否影响 Pb 的释放, 则假设两种极端情况(以 HCl-YM 样品中 Pb 含量为基准): ① HCl 抽提的 Pb 在原煤热解过程中完全释放, 则 HCl-YM 样品在 1000°C 热解时铅的理论释放率应为 3.8% [理论值 = (Pb_{原煤中释放的Pb量} - Pb_{HCl抽提的Pb量})/HCl 抽提样品中 Pb 含量 × 100%]; ② HCl 抽提的 Pb 在原煤热解过程中不发生释放, 则 HCl-YM 样品在 1000°C 热解时铅的理论释放率应为 49% [理论值 = Pb_{原煤中释放的Pb量}/HCl 抽提样品中 Pb 含量 × 100%]; 由图 4 可知, HCl-YM 样品在 1000°C 热解时铅的实验释放率却约为 57%, 两种极端情况下的理论值均低于实验值, 由此可判定, HCl 脱除掉的碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物在原煤热解过程

中一定抑制了铅的释放.

HF 脱除掉的 29% 的 Pb 在原煤中也存在上述 3 种可能情况: 完全释放、部分释放、不发生释放. 为明确 HF 脱除的硅铝酸盐类矿物质是否影响 Pb 的释放, 则假设两种极端情况(以 HF-YM 样品中 Pb 含量为基准): ① HF 抽提的 Pb 在原煤热解过程中完全释放, 则 HF-YM 样品在 1000°C 热解时铅的理论释放率应为 9.1% [理论值 = (Pb_{原煤中释放的Pb量} - Pb_{HF抽提的Pb量})/HF 抽提样品中 Pb 含量 × 100%]; ② HF 抽提的 Pb 在原煤热解过程中不发生释放, 则 HF-YM 样品在 1000°C 热解时铅的理论释放率应为 46% [理论值 = Pb_{原煤中释放的Pb量}/HF 抽提样品中 Pb 含量 × 100%]; 由图 4 可知, HF-YM 样品在 1000°C 热解时铅的实验释放率却约为 53%, 则由此可判定, HF 脱除的硅铝酸盐在原煤中一定抑制了 Pb 的释放.

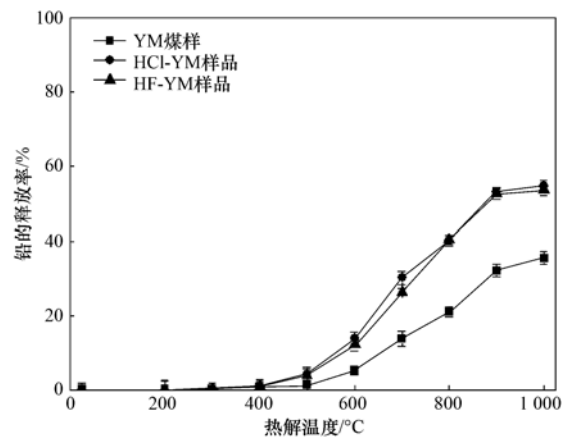


图4 义马煤、HCl-YM、HF-YM 中铅的释放率随热解温度的变化

Fig. 4 Release ratios of Pb in YM coal and its HCl-YM, HF-YM as a function of temperature

2.3 煤热解过程中不同形态铅的转化行为

由上面讨论可知, 义马煤热解过程中铅不仅会释放进入挥发相, 同时也可能在固相形态间发生转化. 采用逐级化学抽提法对义马原煤与其各温度制得的热解半焦进行化学抽提, 获得固体样品中不同形态的铅, 进入挥发相的铅采用 1.3 节中公式(2)计算, 可获得义马煤在不同热解温度下不同形态铅的重新分布曲线(以原煤中铅含量为基准), 结果示于图 5.

可以看出, 义马煤中铅的转化可划分为两个阶段: 500°C 以下与 500°C 以上. 500°C 以下, 煤中不同形态铅均较稳定, 只有少量有机质结合态铅释放至挥发相; 500°C 以上, 碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、

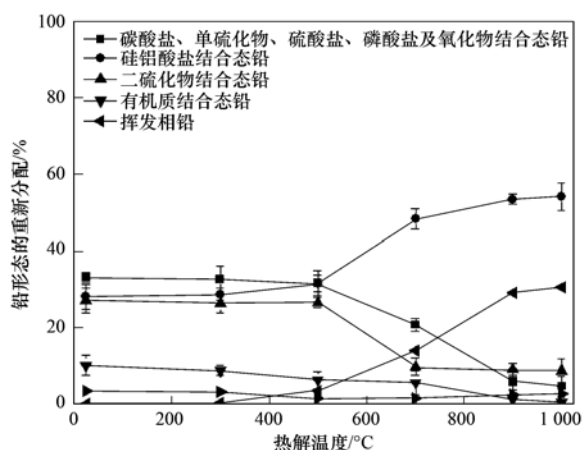


图5 义马煤中铅在热解过程中的形态分布曲线

Fig. 5 Distributions of Pb forms when YM coal was pyrolyzed

磷酸盐及氧化物结合态铅和二硫化物结合态铅均随着温度的升高明显减少,有机质结合态铅也进一步减少,同时伴随着硅铝酸盐结合态铅的增加及挥发相铅的显著增加,表明减少的各形态铅部分释放至挥发相,部分转化为硅铝酸盐结合态。结合 2.2 节中硅铝酸盐能够抑制铅释放的结果,可知硅铝酸盐通过捕捉离解的其它形态铅,从而形成新的硅铝酸盐结合态铅,导致 1 000℃ 的热解半焦中铅主要以硅铝酸盐结合态存在。此外,半焦中也存在约 9% 的二硫化物结合态铅和 5% 的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅。对于碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅的残留,可能是由于其中某些矿物质难于离解,使得与之结合的铅未能释放。

3 结论

(1) 义马煤中有机质结合态铅的热稳定性弱, 1 000℃ 时几乎完全释放; 硅铝酸盐结合态铅的热稳定性较强, 800℃ 以下几乎不发生释放, 800℃ 以上只有少量的铅发生释放; 二硫化物结合态铅在 800℃ 后通过形成新的含铅物质而抑制其释放。

(2) 义马煤热解过程中铅的形态转化行为主要表现在 500℃ 以上, 主要是碳酸盐、单硫化物、硫酸盐、磷酸盐及氧化物结合态铅、二硫化物结合态铅、有机质结合态铅向挥发相与硅铝酸盐结合态的转化。

参考文献:

[1] Swain D J. Trace Elements in Coal [M]. London: Butterworths Press, 1990. 278.
[2] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. Nature, 1988, **333**(6169): 134-139.

[3] Guo R X, Yang J L, Liu Z Y, *et al.* The fate of As, Pb, Cd, Cr and Mn in a Coal during pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, **70**(2): 555-562.
[4] Huggins F E, Seidu L B A, Shah N, *et al.* Elemental modes of occurrence in an Illinois #6 coal and fractions prepared by physical separation techniques at a coal preparation plant [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, **78**(1): 65-76.
[5] Wang J, Yamada O, Nakazato T, *et al.* Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence [J]. Fuel, 2008, **87**(10-11): 2211-2222.
[6] Vejahati F, Xu Z H, Gupta R. Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization -a review [J]. Fuel, 2010, **89**(4): 904-911.
[7] 雒昆利, 王斗虎, 谭见安, 等. 西安市燃煤中铅的排放量及其环境效应 [J]. 环境科学, 2002, **23**(1): 123-125.
[8] Bunt J R, Waanders F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MKIV FBDB gasifier. Part 1- The volatile elements: Hg, As, Se, Cd and Pb [J]. Fuel, 2008, **87**(12): 2374-2387.
[9] 郭瑞霞, 杨建丽, 刘东艳, 等. 煤热解过程中无机有害元素的变迁规律 [J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 100-104.
[10] Bunt J R, Waanders F B. Volatile trace element behaviour in the Sasol® fixed-bed dry-bottom (FBDB)™ gasifier treating coals of different rank [J]. Fuel Processing Technology, 2011, **92**(8): 1646-1655.
[11] Wei X F, Zhang G P, Cai Y B, *et al.* The volatilization of trace elements during oxidative pyrolysis of a coal from an endemic arsenosis area in southwest Guizhou, China [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, **98**: 184-193.
[12] Córdoba P, Ochoa-Gonzalez R, Font O, *et al.* Partitioning of trace inorganic elements in a coal-fired power plant equipped with a wet Flue Gas Desulphurisation system [J]. Fuel, 2012, **92**(1): 145-157.
[13] Scaccia S, Mecozzi R. Trace Cd, Co, and Pb elements distribution during Sulcis coal pyrolysis: GFAAS determination with slurry sampling technique [J]. Microchemical Journal, 2012, **100**: 48-54.
[14] Tian H Z, Cheng K, Wang Y, *et al.* Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **50**: 157-163.
[15] Zajusz-Zubek E, Koniecznyński J. Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process [J]. Fuel, 2003, **82**(10): 1281-1290.
[16] Lü H L, Cheng H K, Li W, *et al.* Occurrence and volatilization behavior of Pb, Cd, Cr in Yima coal during fluidized-bed pyrolysis [J]. Fuel, 2004, **83**(1): 39-45.
[17] Wang J, Akira T. A chemistry on the volatility of some trace elements during coal combustion and pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2004, **17**(4): 954-960.
[18] Guo R X, Yang J L, Liu Z Y. Behavior of trace elements during pyrolysis of coal in a simulated drop-tube reactor [J]. Fuel,

- 2004, **83**(6): 639-643.
- [19] Steel K M, Besida B, O'Donnell T A, *et al.* Production of Ultra Clean Coal: Part I-Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids[J]. Fuel Processing Technology, 2001, **70**(3): 171-192.
- [20] Karen M, John B, Thomas A O, *et al.* Production of Ultra Clean Coal Part: II-Ionic equilibria in solution when mineral matter from black coal is treated with aqueous hydrofluoric acid[J]. Fuel Processing Technology, 2001, **70**(3): 193-219.
- [21] Steel K M, Patrick J W. The production of ultra clean coal by chemical demineralisation[J]. Fuel, 2001, **80**(14): 2019-2023.
- [22] GB/T 7560-2001, 煤中矿物质的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [23] Huggins F E, Seidu L B A, Shah N, *et al.* Mobility of elements in long-term leaching tests on Illinois #6 coal rejects[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, **94**: 326-336.
- [24] Guo R X, Yang J L, Liu Z Y. Thermal and chemical stabilities of arsenic in three Chinese coals[J]. Fuel Processing Technology, 2004, **85**(8-10): 903-912.
- [25] 徐龙. 煤热解过程中硫向气相迁移特征及热解脱硫的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2003. 76-79.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行