

煤中 As 赋存状态的逐级化学提取研究*

赵峰华 任德贻

(中国矿业大学(北京校区), 100083 北京 E-mail: rdy@mail.cumtb.edu.cn)

尹金双 李亚男 王秀琴

(核工业总公司北京地质研究院, 100029 北京)

摘要 应用 5 步法逐级化学提取研究了 2 个烟煤和 3 个无烟煤样品中微量 As ($0.66\mu\text{g/g}$ — $5.26\mu\text{g/g}$) 的赋存状态. 研究表明应用逐级化学提取方法可以有效地定量研究煤中微量 As 的赋存状态; 煤中 As 含量较低时 ($< 5.5\mu\text{g/g}$), As 仍然有多种赋存状态. 当煤灰分(主要是粘土矿物)较低时 ($< 30\%$) 主要是进入有机质中, 当灰分较高时 ($> 30\%$) 主要进入粘土矿物晶格.

关键词 煤, 砷, 逐级化学提取, 赋存状态.

The Study on the Occurrence of Arsenic in Coal by Sequential Chemical Extract*

Zhao Fenghua Ren Deyi

(Department of Resource and Engineering, CUMT, Beijing 100083, China E-mail: rdy@mail.cumtb.edu.cn)

Yin Jinshuang Li Yanan Wang Xiuqing

(Geology Institute of Nuclear Industry Department, Beijing 100029, China)

Abstract The occurrence of trace arsenic in two bituminous coals and three anthracite coals was investigated using five-step sequential chemical extract method. The research shows that five-step sequential chemical extract method is efficient in determining the occurrence of trace arsenic in coal quantitatively. There are a variety of occurrence modes of trace arsenic ($< 5.5\mu\text{g/g}$) in coal; arsenic in coal with lower ash ($< 30\%$) mainly occurs in organic matter, that with higher ash ($> 30\%$) mainly occurs in lattice of clay mineral.

Keywords coal, arsenic, sequential chemical extract, occurrence.

研究煤中有害微量元素的赋存状态目前还没有系统成熟的方法. 本研究把逐级化学提取方法应用于煤及燃煤产物中有害微量元素赋存状态的研究, 实验证明是有效的. 关于煤中 As 的赋存状态, 许多学者作了讨论, 但微量 As 的赋存状态目前还不清楚. 因此, 本研究选择砷作为研究对象.

1 样品与实验

1.1 样品特征

样品采自山西石炭二叠纪含煤岩系太原组煤层和贵州晚二叠世龙潭组煤层, 样品的有关数据如表 1. PS9Q 和 PS11Q 样品为气煤, 其余

3 个样品为无烟煤. 研究表明, 样品中 As 的含量低且在样品中均未发现 As 的独立矿物, 黄铁矿也仅在 4-5-A 样品中为主要矿物. 因此, 本工作实质是研究煤中微量 As 的非独立矿物的赋存状态(未见文献报道).

1.2 逐级化学提取实验

取 10g 样品磨至 200 目以下备用. 分别配制和准备 1mol/L 的 CH_3COONa 溶液, 0.04mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 1% NaOH , 0.1mol/L Na_3PO_4 , 5% HCl , 0.2mol/L HNO_3 ,

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 49372124
赵峰华: 男, 29 岁, 博士, 讲师
收稿日期: 1998-10-20

表 1 样品特征¹⁾

项 目	PS9Q	PS11Q	YQ 14Q	YQ15Q	4-5-A
As/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	5.36	2.46	0.66	1.80	1.26
灰分/ %	27.96	46.36	8.74	18.86	25.64
VR _{0,max} / %	0.69	0.66	3.20	3.22	无烟煤
矿物组成	K# C# B+	K# Q+ M +	CL#	CL# P+	P# K# Q#
O _{dal} / %	14.71	10.28		4.64	
样品层位	太原组	太原组	太原组	太原组	龙潭组(P ₂)
样品产地	山西平朔	山西平朔	山西阳泉	山西阳泉	贵州纳雍

1) As 用原子吸收光谱测定; 灰分由低温灰化灰计算而得; 矿物组成由 X 射线衍射和光学显微镜鉴定; K. 高岭石 C. 方解石 Q. 石英 M. 蒙皂石 P. 黄铁矿 B. 勃母石 CL. 粘土矿物 # 表示主要矿物, + 表示少量矿物, + 表示微量矿物; VR_{0,max} 为均质镜质体油浸最大反射率; O_{dal} 为样品的氧含量

CH₃COOH, HF, HClO₄ 等试剂. 首先分 6 步提取各种形态的元素于溶液中, 然后用流动注射-氢化物-原子吸收光谱方法测定 As 的含量, 最后计算各种形态 As 的百分比. 逐级化学提取实验具体操作如下.

(1) 水溶态和可交换态(P1) 称取 1.0000g 试样于 50ml 三角瓶中, 加入 1mol 的 CH₃COONa 20ml, 电磁搅拌 1h, 转入离心管中高速离心 30min, 移去上清液于 50ml 容量瓶中, 用去离子水 10ml 洗涤离心管中的沉淀并离心 20min, 洗涤清液合并于 50ml 容量瓶中. 再重复洗涤 1 次. 用去离子水冲至刻度并摇匀. 供测定 As 用. 离心管的残渣供下一次提取用. 随样品操作带一个空白测定, 以下各级提取均带空白. 用上述方法测定 As 的含量.

(2) 碳酸盐及铁锰氧化物态(P2) 将(1)得到的残渣加入 20ml 25% 的 CH₃COOH(内含 0.04mol NHOH · HCl), 在离心管口加一小漏斗放入 90 ℃ 水浴上提取 1h, 余同(1).

(3) 腐植酸、富里酸结合态(P3-FZ、P3-FL) 将(2)得到的残渣加 10ml 1% 的 NaOH(含 0.1mol 焦磷酸钠) 于水浴上提取 1h. 提取液转入 100ml 烧杯中, 重复上述操作, 直到提取液颜色变淡为止. 烧杯中的提取液用 1:1 HCl 调至 pH= 1—2, 加热使腐植酸沉淀析出, 放置过夜. 次日, 进行过滤, 滤纸上的沉淀为腐植酸. 将滤纸和沉淀物一起放入瓷坩埚中灰化后放入 550 ℃ 马福炉灼烧至无黑色. 用 5% 的 HCl 溶液定解于 25ml 容量瓶中, 定容即为腐植酸结合

态(P3-FZ). 滤液为富里酸, 水浴蒸干后转入马福炉中 550 ℃ 烧至无黑色, 用 5% 的 HCl 溶解于 25ml 容量瓶中, 定容为富里酸结合态(P3-FL).

(4) 其它有机结合态(P4) 将(3)得到的离心管中的残渣在水浴上蒸干后进行低温灰化实验, 低温灰化是在低于 100 ℃ 的等离子体中连续灰化 48h 以释放与有机质结合的元素. 低温灰化后将低温灰化灰放回原离心管中并加入 5ml 0.2mol/L HNO₃ 和 10ml 浓 H₂O₂ 于水浴(90 ℃)上提取 1h, 重复一次, 清液合并于 50ml 容量瓶中, 定容为其它有机结合态(P4).

(5) 进入矿物晶格或呈单矿物态(P5) 将(4)得到的残渣于水浴上蒸干后转入 30ml 聚四氟乙烯坩埚中加 HF 和 HClO₄, 将坩埚放在低温电热板上, 加热使残渣全溶后, 用 5% HCl 转至 50ml 容量瓶中, 定容摇匀为进入矿物晶格态(P5).

2 结果与讨论

2.1 煤中不同形态的 As 在逐级化学提取实验中的归属

第 1 步提取到的可溶态及可交换态 As 包括以吸附态存在的 As. 第 2 步提取到的碳酸盐及铁锰氧化物态 As 包括碳酸盐、黄铁矿中的 As 及成煤作用过程中的氢氧化铁所吸附的 As. 第 3 步提取到的腐植酸和富里酸结合态的 As 包括 3 种情况, 对于泥炭或褐煤而言, 是指泥炭或褐煤中腐植酸和富里酸结合的 As, 对于

低煤级煤而言,是指低煤级煤因风化形成的次生腐植酸和富里酸所吸附或结合的原煤中部分吸附态 A_s 以及黄铁矿氧化后释放的微量 A_s ;对于高煤级煤,不存在这种赋存状态.第4步提取到的其它有机态 A_s 是指进入煤大分子结构中的 A_s .为了充分释放进入煤大分子结构中的 A_s ,本实验先低温灰化,然后再用 HNO_3 和浓 H_2O_2 氧化提取.第5步提取到的进入矿

物晶格的 A_s 是指进入硅酸盐矿物晶格中的 A_s ,对于本研究样品而言主要指进入粘土矿物晶格中的 A_s .

2.2 煤中 A_s 的赋存状态

从表2知,逐步提取到的各个分量 A_s 之和与样品 A_s 的总量相等或近于相等,这表明用逐级化学提取方法研究煤中微量或痕量 A_s 的赋存状态是可行和有效的.

表2 A_s 赋存状态的逐级化学提取实验结果/ μg

赋存状态	PS9Q	PS11Q	YQ14Q	YQ15Q	4-5-A
P1	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)	0.29(43.94%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)
P2	0.07(1.31%)	0.03(1.22%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)	0.25(14.84%)
P3-FZ	0.43(8.02%)	0.29(11.59%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)
P3-FL	1.42(26.49)	0.16(6.50%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)	0.00(0.00%)
P4	2.70(50.37%)	0.28(11.18%)	0.38(57.58%)	1.33(73.89%)	0.91(72.22%)
P5	0.74(13.81%)	1.70(68.90%)	0.00(0.00%)	0.47(26.11%)	0.11(8.73%)
分量和	5.36	2.46	0.67	1.80	1.27
总量	5.36	2.46	0.66	1.80	1.26

采自露天矿的低煤级煤样品 PS9Q 和 PS11Q 由于受到轻度氧化而产生了次生腐植酸和富里酸,所以提取到部分与次生腐植酸和富里酸结合的 A_s ,在其它3个无烟煤样品中未提取到与腐植酸和富里酸结合的 A_s .实验表明,在 PS9Q 样品中提取到与富里酸结合的 A_s 为 26.49%,比在 PS11Q 中提取到的与富里酸结合的砷(6.50%)要多,这是由于 PA9Q 比 PS11Q 含有较多的氧(表1),所研究的 PS9Q 和 PS11Q 样品中未含黄铁矿,因此样品氧化产生的次生富里酸和腐植酸结合的 A_s 不是来源于黄铁矿氧化后释放 A_s ,而可能是来源于煤中原来水溶态和可交换态的 A_s ,因为在 PS9Q 和 PS11Q 样品中未提取到水溶态和可交换态的 A_s .

从表2可知,当样品中的 A_s 含量较低时($< 5.5\mu g/g$),煤中 A_s 有多种赋存状态,只是不同赋存状态的 A_s 所占的比例不同,且 A_s 主要是进入煤大分子结构中,或进入粘土矿物晶格.当矿物(主要是粘土矿物)含量较低时(灰分小于30%)主要是进入有机质中,如 YQ14Q 煤、YQ15Q 煤、4-5-A 煤、PS9Q 煤;当矿物含量

较高时(灰分大于30%)主要进入矿物晶格中,如 PS11Q 煤.由此可知,本研究所得结论与 Finkelman 认为当 A_s 含量小于 $5mg/kg$ 时,大部分的 A_s 是与有机质结合的结论^[1] 以及 Palmer & Wandless 认为当煤中 A_s 含量较低时, A_s 是赋存在粘土矿物和碳酸盐中的结论^[2] 是不完全一致的.

3 结论

- (1) 应用逐级化学提取方法可有效地定量研究煤中微量元素的赋存状态.
- (2) 当煤中 A_s 含量较低时($< 5.5\mu g/g$), A_s 仍然有多种赋存状态,当煤灰分(主要是粘土矿物) $< 30\%$,主要是进入有机质中,当灰分 $> 30\%$,主要进入矿物晶格.

参 考 文 献

1 Finkelman R B. Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal. US Geol. Surv. Open-file Report, 1981. 81—99

2 Palmer C A and Wandless A M. Distribution of trace Elements in Coal Minerals of Selected Eastern United Coals. Proc.Int. Conf. Coal Sci., Sydney: Pergamon, 1985. 792—795