煤中有害微量元素及其在加工转化中的行为研究进展

党钾涛,解 强*
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京100083)

摘要:从成因上论证了煤中有害微量元素存在的必然性,基于有害微量元素在煤中的赋存特征,评介了开采、洗选、燃烧、热解、气化等过程中煤中有害微量元素迁移、转化的研究现状,指出气化过程中煤中有害微量元素演变研究中的不足,强调加强有害微量元素在典型气化工艺过程中迁移转化规律与污染防治方法研究的必要性,针对相关领域研究各自独立、衔接不紧的问题,提出从煤炭全生命周期的角度对有害微量元素展开整体性研究或为煤中有害微量元素未来的研究方向。

关键词:煤;有害微量元素;迁移转化;洗选;燃烧;气化
中图分类号:TQ536 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2016)07-0059-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.015

Hazardous trace elements in coal and their behaviors during processing and utilization

DANG Jia-tao, *XIE Qiang**
(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The existence and patterns of the hazardous trace elements in coals depend on the coal-forming process, which inevitably have the influences on coal processing and utilization. A critical survey of progress in research on migration and transformation of the hazardous trace elements during coal mining, preparation, combustion, pyrolysis and gasification are presented in this paper. The deficiency of detailed study on hazardous trace elements' evolution in coal gasification process can be perceived. It is of great importance to strengthen research on migration, transformation and pollution control of hazardous trace elements in typical coal gasification processes in modern coal chemical industry. Besides that, to integrate the investigations and results scattered in different disciplines and fields, an overall study on hazardous trace elements based on the whole life cycle of coal is proposed.

Key words: coal; hazardous trace elements; migration and transformation; preparation; combustion; gasification

我国已探明的能源储量为煤炭约9.5×10^{12} t,石油约7.0×10^{10} t,天然气约8.0×10^{12} m^3,赋存特点可以概括为"富煤、贫油、少气"[1]。煤炭作为重要的基础能源,一直为保障国民经济连续高速增长提供稳定的能源供应,2013年我国煤炭产量完成约37亿t,比上年增加约0.5亿t,仍保持增长的趋势[2]。与此同时,通过大规模清洁高效地利用煤炭来解决能源尤其是液体燃料短缺的问题,已在政府和学界达成广泛共识,所以,煤炭作为我国主体能源的地位在可预见的未来不会发生根本变化[3]。

煤炭直接燃烧提供热能是煤炭的传统利用方向,所带来的环境问题较多,为更洁净高效地利用煤炭、节约不可再生资源,可将煤中有效成分"吃干榨净"的现代煤化工技术受到广泛关注。煤气化技术作为一种高效、清洁的煤炭加工利用技术,是现代煤液化技术以及整体煤气化联合循环发电系统(IGCC)等现代煤化工多联产技术的龙头与关键技术。以高利用效率、大反应强度、小环境污染为特点的气流床煤气化技术适应现代煤化工发展的需要,发展极为迅猛,截至目前,我国应用于工业生产的煤处理量1 000 t/d以上的气化炉几乎全为气流床气化炉[4],据不完全统计,目前已经运行的气流床气化炉已近200台/套[5]。

煤是一种包含多种高分子化合物和矿物质的复杂沉积有机生物岩,既含有含量较大的C、H、O、N、S等,也含有含量很小的B、Be、Ge、Hg、As、F、U、Ni等元素[6],其中As、Hg、F、Be、U等属于常见典型有害微量元素。尽管煤中有害微量元素含量非常少,但

收稿日期:2015-11-17;**修回日期**:2016-04-28
基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)(2014CB238905)
作者简介:党钾涛(1988-),男,博士生;解强(1965-),男,教授、博士生导师,从事煤化学、煤化工、炭质吸附剂制备及改性等领域研究,通讯联系人,010-62331014,dr-xieq@cumtb.edu.cn。

由于我国每年数十亿的煤炭消费基数,不仅仅在煤气化过程中,在煤炭开采、加工、转化、利用过程中也会释放并逐渐累积,如不重视并及早防治势必产生极大的环境安全隐患。

总结了地球化学、煤炭洗选、煤炭燃烧、煤炭热解、煤炭气化等领域中有害微量元素的研究现状,指出气化领域相关研究的不足。为适应现阶段煤炭大规模气化的大形势,针对典型煤气化工艺尤其是气流床气化过程中有害微量元素的迁徙、演化以及配分规律的研究刻不容缓,同时提出为有效防控有害微量元素,需从煤炭全生命周期的高度对有害微量元素的时空分布特征、形成富集机理、分布赋存状态、迁移配分规律、吸收防控手段等展开综合研究。

1 有害微量元素在煤中的形成及赋存状态

煤中含量低于 100 μg/g 的元素称为微量/痕量元素(trace elements),其中因自身具有毒性,或者是能引发对环境或人体二次危害的某些元素被称为有害微量元素[7]。尽管煤中有害微量元素含量极低,但煤炭在我国能源消费中所占比重较大,如表 1[8]所示,巨大的使用基数和广泛的使用范围会造成潜在的环境危害与生态风险,因此加大相关研究极其必要。煤中微量元素的赋存状态是指其物理存在方式及与其他物质的化学关联形式,影响着在开采、洗选、热解、燃烧、气化及污染防控过程中元素的迁移转化行为及对环境的影响程度。准确获取微量元素的赋存状态,对回溯地质变迁信息、预测元素迁移分配行为、判定对环境的潜在危害及微量元素的工业利用潜能非常重要[9]。

表 1 煤炭占中国能源生产与消费总量的比重 %

年份	2009	2010	2011	2012
占能源生产总量的比重	77.3	76.6	77.8	76.5
占能源消费总量的比重	70.4	68.0	68.4	66.6

煤中不同赋存状态砷所占比例依次为:可交换态砷 < 水溶态砷 < 硅酸态砷 < 砷酸盐态砷 < 有机态砷 < 硫化物态砷。目前还没有方法能单独地完全确认所有的赋存状态,只能采用多方法多途径相结合来印证[10]。Huggins 等[11]利用 X 射线吸收精细结构谱分析匹兹堡煤样后,认为砷在该煤样中以砷黄铁矿状态存在。

在美国煤中曾找到少量微米级的含汞硫化物和硒化物[12],在 Illinois 煤中的方铅矿中也曾发现了汞。黄文辉等[13]对中国约 1 466 个煤样数据分析后得出:多数煤中汞的含量在 0.01 ~ 1.0 mg/kg,但是贵州兴仁高砷煤等样品中汞含量高达 45 mg/kg。

氟作为有致毒性的微量元素,在我国西南地区已经产生较大环境危害,加大对其赋存状态及迁移规律的研究非常迫切[14]。齐庆杰等[15]依据煤中氟的质量分数与煤的灰分正相关这一现象,推断出煤中氟可能主要以无机矿物的形式存在于煤中。

铍有较高的电负性和离子电位,主极化力较大,易被黏土类矿物吸附。在富含腐植酸的低变质程度煤中,Be^{2+} 和 $(Be_2O)^{2+}$ 离子均易与腐植酸及腐殖酸中的官能团相结合,所以铍主要存在于煤的有机组分中[16]。

王文峰等[9]的研究显示,有机金属化合物是低煤级煤中铀的主要存在形式,在腐植酸、棕腐酸的强烈络合作用下,铀会形成有机配合物;同时铀在某些低等藻类形成的煤中也会富集。对中国 621 个煤样的统计数据分析得出我国多数煤中铀含量为 0.5 ~ 10 mg/kg,而在某些矿区发现过典型的极度富集铀的样品[17]。

综上所述,经过国内外学者的长期研究,关于煤中微量元素的形成原因与赋存状态的研究已取得很大进展,对煤中微量元素的形成机制、存在形式、赋存机理也提出了较有说服力的理论或假说。但是,有鉴于煤分布地域的广泛、地理地质构造的复杂、煤种类的繁多、形成机制的多样,在该领域仍有很大的发掘空间;另外,现有的研究多局限于描述形态、推测成因,与煤炭后续利用脱节,对有害微量元素的研究未能形成强劲的整体合力,在今后的研究中,须将有害微量元素形成与赋存形态研究作为煤中有害微量元素全生命周期研究的起始,为其后的洗选、燃烧、热解和气化等加工转化利用环节提供有力的基础支撑。

2 煤洗选过程中有害微量元素的研究

煤炭洗选是煤炭开采之后对煤炭进行洁净利用的重要起点,能显著提高煤炭产品质量,为燃烧、焦化、气化等提供合格用煤,是非常适合我国国情与经济发展的高效洁净煤技术。煤炭洗选技术成本低廉、工艺相对成熟,在脱除矸石、降低灰分和硫分、提高煤热值的过程中同时也能降低煤中有害微量元素的含量。

Finkelman[12]研究了煤炭洗选过程中汞和砷的相似表现,发现汞比砷难脱除,原因可能是汞赋存在难脱除的微米级硫化物和硒化物中。有学者利用浮

沉试验对煤中微量元素有机亲和性进行了研究[18],也有结合煤岩组分分析进而获得其在煤中的赋存状态,预测微量元素的洗选脱除效果的相关研究[19]。齐庆杰等[15]对煤中氟的可选性的研究说明,煤中氟对无机物的亲和力强,对有机物的亲和力弱,洗选加工可对煤中的氟实现有效脱除。

秦勇等[20]对太西原煤及洗选产物中 As、Cr、Se、U、Be、Cu 等有害元素进行了系统检测,分析得出有害微量元素在煤中的赋存形态对其在洗选过程中的迁移行为有决定性影响,与矿物结合或以无机态为主的有害微量元素(如 As、Ba、U、Zn 等)大部分能被脱除,而有机态或被有机物质包裹的有害微量元素较难以脱除。

Yan 等[21]研究了化学脱硫、浮选以及高岭土吸收剂等预处理手段对燃烧过程中痕量元素迁移规律的影响,认为 Qingshan 烟煤中 50% ~66% 的砷可被物理方式脱除,但是物理方法与高岭土吸收等方法对铍在飞灰中的分布没有作用。

综上可知,洗选对煤中包括 As、Hg、F 等无机亲和性较强的有害元素有较为明显的脱除效果,对有机亲和性较强的有害元素则有一定困难,但是目前国内针对有害微量元素在洗选过程的迁移规律以及机理分析的研究还主要集中在寥寥数种典型煤种上,随后需要针对不同煤种、不同洗选方式进行更广泛且大量的基础实验研究,并与选煤厂现场工艺紧密结合。

3　煤燃烧、热解过程中有害微量元素的研究

燃烧、热解与气化过程相比,虽然反应气氛差异巨大,但同属煤炭的热加工利用,对比有害微量元素在其中的不同行为特点,借鉴已有的研究成果,或能为获得气化过程中有害微量元素迁移规律、得到气化过程有效防控有害微量元素的技术方案提供帮助。而且在我国一次能源结构中,有相当高比例的煤是直接燃烧,燃煤所引发的污染也成为煤炭利用广为人责难的地方。有统计表明,煤炭燃烧是包括 As、Be、Cd、Cl、Co、Cr、F、Hg、Mn、Ni、P、Pb、Sb、Se、Th、U 等 16 种有害微量元素的主要或部分排放源[22]。

宋党育等[23]使用中子活化法和电感耦合等离子体原子发射光谱法对电厂原煤、燃后灰渣及飞灰等固体样品进行了有害微量元素测定,结果表明,沸点较低的汞在燃烧过程中一部分以气态形式直接进入大气,其他部分则被细粒飞灰吸附在表面进而被静电除尘器俘获或者再逸散到大气;砷及其氧化物沸点也较低,在煤中部分以有机形态存在,燃烧过程的挥发率也较高;铍和它的氧化物沸点与汞、砷的相比较高,但由于也赋存在有机相中,在燃烧过程中也会部分挥发。

其他学者[24]在对电厂原煤及灰渣分析检测后,发现氟在煤灰中的含量比在原煤中的含量低,砷在灰渣中的含量则比在原煤中的含量高,可能是由于温度对微量元素在燃烧产物中的分布有较大影响,温度越高,析出率就越大。

张军营等[25]分析了循环流化床煤燃烧产物中微量元素的含量,得出在细粒灰中富集的元素有 As、Be、Pb、Sb、Zn 等;而 As、Be、Cr、F、Ni、Pb、Th、Hg、Zn 等元素富集在除尘器后烟道灰中;添加固硫剂不仅能减小 SO_2 的排放,还能抑制部分有害微量元素的排放。

总之,燃煤所产生的环境问题早已引起国内外的高度重视,对燃煤过程中有害微量元素产生的污染以及有害物质的研究也已开展多年。国内对火电厂排放物中的粉尘、氮氧化物与硫化物、汞的排放标准日趋严格,对煤炭燃烧过程中微量元素迁移转化与控制机理的研究也获得了丰富的实验结果与现场数据,并提出了催化剂防控与固体吸附剂防治等减排降污综合治理手段[26]。

煤的热解是指在隔绝空气或在惰性环境下将煤炭加热至较高温度并保温一定时间所发生的一系列复杂的物理和化学反应的过程,不仅可以得到优质、洁净的气体(煤气)、液体(焦油)、固体(半焦或焦炭)燃料及丰富的化工原料,实现煤炭资源的综合、洁净、高效利用,也是煤炭燃烧、气化、液化等工艺的初始阶段和伴随反应过程,随着应用规模逐渐增加,其经济、环境与社会效益日渐明显[27]。

在对常压热解过程中微量元素的研究后发现,氟在热解过程中以氟化氢的形式迁移,温度低于 900℃时,以无机物形式存在的氟几乎不发生迁移,与苯环直接相连的氟也不会迁移,而苯环支链上的氟较易发生迁移。绝大部分汞的无机化合物沸点比较低,在常压热解过程中较易析出。氢化物是砷的主要迁移形式,所以氢气何时大量逸出决定着砷的反应程度[28]。

魏晓飞等[29]在对贵州西南煤的热解过程进行研究后发现,温度是造成煤重量减少和微量元素挥发的主要原因,热解前期铅的挥发较快,当温度超过 450℃后挥发变慢;随温度升高锑的挥发缓慢增大;

温度超过 900℃之后砷和钼挥发较快。赋存状态对微量元素的挥发性具有较大影响,有机态的微量元素最活跃,硅酸盐态的微量元素最稳定。随着热解的进行,矿物质分解之后,碳酸盐态和硫化物态中的微量元素逐渐释放,但是大多会残留在灰分中,因此灰分高的煤,其中的微量元素不易挥发。

余琛[30]在研究烟煤热解过程中汞的形态转化和释放规律后说明,温度是热解过程中汞释放的主要影响因素,汞的释放量会随热解终温的升高而增多。煤中汞大部分在高于 800℃反应条件下会逸出。元素汞是热解过程中气态汞的主要存在形态;随着温度的增大与热解时间增加,二价汞在气态汞所占的比例升高。

已有学者对热解过程中有害微量元素展开研究,但是相关报道还较少,且现有研究所涉及煤种有限,难以获得普适性的规律,与煤炭燃烧过程中有害微量元素的重视程度相比,显得尤为不足。随着煤炭热解规模的增大,针对微量元素对热解的作用规律,加大有害微量元素在热解过程中的转化再分配规律及有害微量元素对环境的影响等的研究已经显得十分必要。

4 煤气化过程中有害微量元素的研究

煤炭气化技术可把固体的煤转化为气体的产物,是洁净高效利用煤炭的重要技术途径,是煤炭间接液化、煤制天然气等现代煤化工技术,燃料电池、IGCC 等现代化先进领域的重要环节和关键技术。气化规模正在逐年扩大,用于气化的煤炭逐年递增,生产规模已达百万吨级。气化在本质上与热解、燃烧都属煤炭热加工利用的技术范畴,但是气化反应在反应气氛、进料方式、反应温度、反应压力、后续处理等工艺上与热解、燃烧有显著的差异,有害微量元素在气化过程中的迁移规律必然与热解、燃烧过程中有所不同,所以在热解、燃烧已有经验与规律的基础上开展具有气化反应特点的相关研究显得非常迫切与必要[31]。

Bunt 等[32]利用 Fact -Sage 热力学平衡模拟软件模拟 As、Cd、Hg、Se 和 Pb 等痕量元素在固定床加压气化炉中气相和灰相中的再分配规律,同时利用萨索-鲁奇 Mark Ⅳ型 FBDB 气化炉研究气化过程中痕量元素的变化以验证模拟结果的有效性与准确性,结果显示吻合度较高。结果表明,Hg 的挥发性最强,且在气相中以元素汞形式存在;原始气相中存在 Hg、AsH_3、H_2Se、PbSe、Cd、CdS、PbS/Pb/PbCl 等物质。

针对 IGCC 系统的研究表明[33],使用 Illinois 6 号烟煤进行气化,As、Hg、Sb、Se 和 Pb 在气化过程中有明显的大规模挥发,而 Cd、Cr、Co、Mn、Ni、Th、U 则与非挥发性物质有关联。Richaud 等[34]对比了不同实验室、不同消解方法下样品的 ICP-MS 和 ICP-AES 检测结果,认为燃料中 Hg 全部进入气相,大部分元素会在粉末中存在。

李扬等[35]对神府、兖州 2 种烟煤 400 ~ 1 000℃程序升温中的热解和气化过程进行研究后,认为影响煤中汞释放的主要因素是温度,气态汞主要以元素汞的形态存在。在对比试验中,气化过程与热解过程相比,汞会在更低温度下释放,气化过程汞释放量高于热解过程汞释放量,二价汞占气态总汞的比例也比热解过程的高。

黄亚继等[36]对不同温度下常压流化床气化炉上的原煤、灰渣、低温焦(布袋除尘器中收集)、高温焦(旋风分离器中收集)中 As、Cd、Cr、Ni、Hg 等 14 种微量元素进行了含量测定,认为气化温度对微量元素迁移行为的影响比较复杂,不能单纯地断定高温能促进所有微量元素挥发;微量元素自身及其化合物的熔沸点对气化过程中微量元素的挥发有很大影响,但不排除还有其他制约因素。

有研究者[37]采集了陕西渭河化肥厂水煤浆气化装置中的原料煤、水煤浆、石灰石、添加剂、气化渣等固体样品,经处理后分析检测其中砷含量以探索水煤浆气化过程中砷的迁移规律,总结出 AsH_3 是进入气相的主要砷化物;AsH_3 或游离砷经洗涤进入反应污水后,可能被细灰吸附然后在沉降池沉降后随污水中的细灰排出,也可能与其他物质发生反应生成砷化物而部分溶解。贺根良等[38]认为元素含量以及气化压力、O/C 和煤浆浓度等气化条件均会对湿法气流床煤气化过程中微量元素的迁移造成影响。

气化炉内高温、高压、还原性的气氛环境以及不同的气体组成对微量元素的释放挥发和形态转变均有影响,微量元素在气化过程中迁移转化的制约因素必然复杂多样,然而目前国内外关于煤气化过程中微量元素的研究还远远不足,迁移规律与机理以及防控防治方案均缺乏详细的研究,这不符合中国当前煤炭大规模气化的大背景,也不符合社会对环境问题逐渐重视的大形势。现有研究或利用高温高压热天平与卧式管式炉模拟试验,或依托计算机模拟软件、数学模型进行仿真模拟,大多是通过间接手

段研究微量元素在气化过程中的迁移转化规律,与实际工况条件有较大差异,难以获得有指导意义的数据与规律,因此亟待在能反映气化炉实际工况的试验装置上深入细致全面地对代表性煤种代表性气化方式,从现象到机理,从一般性规律归纳到机理推理分析,从定量分析到污染控制防治等多领域开展既有广度又有深度的研究。

5　结语

(1)漫长的地质期、复杂的成煤作用、原有植物的富集、外界环境的渗入等诸多原因的耦合,共同造成了煤中除赋存 C、H、O、N、S 等主要元素外,还不可避免地存有 As、Hg、F、Be、U 等有害微量元素。我国煤炭生产与消费规模均居世界之首,即使含量极其微小的有害微量元素对环境与人体的不利影响也不容忽视。

(2)在地球化学领域,微量元素的研究已开展多年,但之前的研究与煤炭后续利用联系不紧,未形成合力,今后应通过宏观统筹规划,促成地球化学、元素赋存状态、洗选、燃烧、热解、气化等多领域多学科实现多角度交叉互补;煤炭燃烧过程有害元素迁移防治的研究较为充分,尽管在温度、压力、气氛等条件上与煤气化差异甚巨,但研究方法与分析测试技术可供借鉴。

(3)煤炭气化作为现代煤化工技术的龙头,微量元素迁移再分配规律对下游工艺安全、产品质量保障均有很大影响;且气化用煤动辄数百万吨级,巨大的基数与累积效应使得微量元素对生态环境的影响不容忽视,综合企业效益、环境效应、民众健康与社会可持续发展等因素,开展对煤气化过程中有害微量元素的研究意义重大。

(4)结合有害微量元素在煤中的赋存状态,从煤的形成到最终完成利用这一全生命周期过程的高度,对煤炭勘探、开采、洗选、燃烧、热解、气化等过程中有害微量元素的形成富集机理、分布赋存状态、迁移转化规律、吸收防控手段等开展综合研究并有机衔接为完整的理论体系,或能实现整合现有研究成果,开创新的研究领域,明晰有害微量元素形成、富集、迁移、再分配规律,获得多角度多层次有针对性的对煤中有害微量元素有效的综合防治方案,并可为实现煤炭清洁高效利用、降低环境污染提供理论基础,从而有效保证国家整体能源安全战略的顺利实施。

参考文献

[1] 胡敏. 煤气化系统中氯元素的迁移特性研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.

[2] 孙春升,郭建利. 2013 年我国煤炭工业发展回顾与展望[J]. 煤炭经济研究,2014,34(2):5 - 10,19.

[3] 刘金昌,张玉柱,党钾涛,等. CO_2 作煤粉输送载气对 GSP 气化过程影响的模拟研究[J]. 中国矿业大学学报,2014,43(5):905 - 909.

[4] 于遵宏,王辅臣,周志杰,等. 煤炭气化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010:26 - 42.

[5] 戴厚良,何祚云. 煤气化技术发展的现状和进展[J]. 石油炼制与化工,2014,45(4):1 - 7.

[6] 任德贻,赵峰华,代世峰,等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2006.

[7] 郑楚光,徐明厚,张军营,等. 燃煤痕量元素的排放与控制[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,2002.

[8] 马建堂,盛来运,王文波,等. 中国统计年鉴 2013[M]. 北京:中国统计出版社,2013:311.

[9] 王文峰,秦勇,宋党育. 煤中有害微量元素的赋存状态[J]. 中国煤田地质,2003,15(4):10 - 13.

[10] 赵峰华,任德贻,彭苏萍,等. 煤中砷的赋存状态[J]. 地球科学进展,2003,18(2):214 - 220.

[11] Huggins F E,Huffman G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology,1996,32:31 - 53.

[12] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal:Levels of confidence[J]. Fuel Processing Technology,1994,39:21 - 34.

[13] 黄文辉,杨宜春. 中国煤中的汞[J]. 中国煤田地质,2002,14(s1):37 - 40.

[14] 代世峰,李薇薇,唐跃刚,等. 贵州地方病氟中毒的氟源、致病途径与预防措施[J]. 地质论评,2006,52(5):650 - 654.

[15] 齐庆杰,于贵生,李芳玮,等. 煤中氟的无机/有机亲和性与洗选特性[J]. 辽宁工程技术大学学报,2006,25(4):481 - 484.

[16] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[D]. 北京:中国矿业大学,1999.

[17] 黄文辉,唐修义. 中国煤中的铀、钍和放射性核素[J]. 中国煤田地质,2002,14(s1):55 - 63.

[18] Marcal Pires, Haidi Fiedler, Elba Calesso Teixeira. Geochemical distribution of trace elements in coal:Modelling and environmental aspects[J]. Fuel,1997,76:1425 - 1437.

[19] Quick W J,Irons R M A. Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals[J]. Fuel,2002,81:665 - 672.

[20] 秦勇,王文峰,宋党育. 太西煤中有害元素在洗选过程中的迁移行为与机理[J]. 燃料化学学报,2002,30(2):147 - 150.

[21] Yan Rong,Zeng Hancai,Yu Qiumei. The fate of trace elements during several coal pretreatment processes[J]. Energy & Fuel,2002,16:1160 - 1166.

[22] 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.

(下转第 65 页)

性不高。氢化卵磷脂是在一定温度和压力下利用催化剂对磷脂内不饱和脂肪酸部分或全部双键加氢反应得到的,其氧化稳定性得到一定提高。为了使制备的脂质体不易霉变并具有良好稳定性,笔者利用氢化卵磷脂、胆固醇为壁材制备脂质体,用聚乙二醇(PEG)对其进行修饰,提高原花青素脂质体的包封率和稳定性。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

葡萄籽提取物(原花青素,$w>98\%$),山东曲阜圣嘉德生物科技有限公司生产;氢化卵磷脂,广州市颐和贸易有限公司生产;胆固醇,美国默克有限公司生产;磷酸盐缓冲溶剂(PBS),赛默飞世尔生物化学制品(北京)有限公司生产;聚乙二醇(PEG1500,AR)、Tween80(CP)、Span80(CP),无水乙醇(AR)、无水乙醚(AR),天津大茂试剂厂生产;实验用水为去离子水。

OSB-2100 旋转蒸发仪,EYELA 生产;KQ-250VDB 超声波清洗仪,上海霄汉实业发展有限公司生产;H1850 高速离心机,湘仪仪器有限公司生产;UV-2700 紫外-可见光分光光度计,日本岛津有限公司生产;Zeta 电位及粒度分析仪,美国 Brookhaven 公司生产;SU8010 高分辨场发射扫描电镜,日本日立公司生产。

1.2　实验方法

1.2.1　原花青素脂质体的制备

采用逆相蒸发-冻融法制备原花青素脂质体。按质量比 3∶1准确称取氢化卵磷脂和胆固醇并加入到烧杯中,加入 Tween80 和 Span80 各 2 滴,加入体积比为 3∶1乙醇乙醚混合溶液 20 mL,于 50℃下搅拌至氢化卵磷脂完全溶解,在超声条件下缓慢滴入 4 mL 质量分数为 45% 原花青素磷酸盐缓冲溶剂(PBS),超声 20 min。把溶液放在旋转蒸发仪上 50℃减压旋蒸至溶剂完全除去。加入 20 mL PBS 溶液,旋转蒸发 50 min,使产物充分水化后超声 10 min,于 -20℃冷冻 12 h 得到原花青素脂质体乳浊液。用 PEG 对其进行修饰[11],按一定质量分数 PEG1500 的 PBS 溶液与等体积制备好的脂质体混合,在 4℃下放置 60 min,得到最终产物。

1.2.2　包封率的测定

准确移取混悬液 3 mL 至超滤离心管中(截留相对分子质量为 100 kD),5 000 r/min 离心 20 min,取滤液 2 mL,定容至 5 mL,用紫外可见光分光光度计在 280 nm 处测其吸光度,根据标准曲线回归方程算出未包覆的原花青素含量。包封率计算式为:

$$包封率 = [(投料药物质量 - 滤液中的药物质量)/投料药物质量] \times 100\% \quad (1)$$

1.2.3　脂质体粒径的测定

取一定量原花青素脂质体分散在蒸馏水中,充分

(上接第 63 页)

[23] 宋党育,秦勇,王文峰. 电厂燃煤中有害微量元素的燃烧迁移行为研究[J]. 中国矿业大学学报,2003,32(3):316-320.
[24] 刘桂建,彭子成,杨萍玥,等. 煤中微量元素在燃烧过程中的变化[J]. 燃料化学学报,2001,29(2):119-123.
[25] 张军营,郑楚光,任德贻,等. 循环流化床煤燃烧产物中微量元素分布特征[J]. 燃烧科学与技术,2003,9(1):64-67.
[26] 郑楚光,张军营,赵永椿,等. 煤燃烧汞的排放及控制[M]. 北京:科学出版社,2010.
[27] 钱卫. 低阶烟煤中低温热解及热解产物研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2012.
[28] 张宇宏. 煤中硫、氟、氯、汞、砷常压热解迁移特征的研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2004.
[29] 魏晓飞,张国平,李玲,等. 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.
[30] 余琛. 煤中汞、氯、氟释放和形态转化规律的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2009.
[31] Lee B Clarke. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: An overview[J]. Fuel,1993,72(6):731-736.
[32] Bunt J R, Waanders F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 1-The volatile elements: Hg, As, Se, Cd and Pb[J]. Fuel,2008,87:2374-2387.
[33] Joseph J Helble, Wahab Mojtahedi, Jussi Lyyranen, *et al*. Trace element partitioning during coal gasification[J]. Fuel,1996,75(8):931-939.
[34] Richaud R, Lachas H, Healey A E, *et al*. Trace element analysis of gasification plant samples by i. c. p. -m. s.: validation by comparison of results from two laboratories[J]. Fuel,2000,77:1077-1087.
[35] 李扬,张军营,何北惠,等. 煤热解气化过程中汞的形态转化和释放规律[J]. 工程热物理学报,2008,29(10):1775-1779.
[36] 黄亚继,金保升,仲兆平,等. 煤气化过程中痕量元素迁移规律与气化温度的关系[J]. 中国电机工程学报,2006,26(4):10-15.
[37] 高聚忠. 水煤浆气化工艺过程中砷平衡试验研究[J]. 煤化工,1999,(4):26-28.
[38] 贺根良,郑亚兰,门长贵. 湿法气流床煤气化过程中 N、S、As 元素的迁移分析[J]. 煤化工,2009,(6):10-14. ■