

文章编号: 1001-1986(2006) 01-0005-03

我国部分地区煤及煤矸石中汞的分布特征

陈 晶^{1,2}, 黄文辉¹, 张爱云¹, 唐修义³

(1. 中国地质大学能源学院, 北京 100083; 2. 中国地质图书馆, 北京 100083;
3. 安徽理工大学资环系, 安徽 淮南 232001)

摘要:采用原子荧光光谱仪测定了陕西、山西、云南、山东以及河南等地一些煤、电厂炉渣、飞灰等样品中汞元素的质量分数。检出限为 0.01×10^{-6} 。除淮南地区的个别样品外, 多数样品中汞的质量分数处于世界多数煤和中国多数煤中 Hg 质量分数范围内, 少数高于世界煤炭汞质量分数的平均值($0.02 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$)。不同地层间、不同类型样品间汞的质量分数有较大差别: 上石盒子组中的>山西组中的>太原组中的; 飞灰中的汞质量分数明显大于炉渣中的汞质量分数; 褐煤中的汞质量分数高于无烟煤中的。

关 键 词:煤; 煤矸石; 微量元素; 汞; 环境效应

中图分类号: P618.68 文献标识码: A

Distribution characteristics of mercury in coal and gangue from Mid-west China and its environment impact

CHEN Jing^{1,2}, HUANG Wen-hui¹, ZHANG Ai-yun¹, TANG Xiu-ji³

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. China Geological Library, Beijing 100083, China;
3. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Mercury (Hg) in 62 samples of coal, gangue from Shaanxi, Shanxi, Yunnan, Shandong and Henan Provinces was analyzed by AFS (atomic fluorescence spectrometry) in order to investigate its environment impact. The detection limit of this method is 0.01×10^{-6} . The results show that the average concentration of Hg is in the range of the data about coal published about the world and China, but higher than the mean of the world coal ($0.02 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$). And the concentration varied with its geological origin. The concentration of Hg in coals from Shihezi Formation is higher than from Shanxi Formation, much higher than that from Taiyuan Formation; that in fly-ash is higher than the waster residue; According to these data and previous data, the situation of Hg in the coal is summarized and its environment impact is discussed.

Key words: coal; gangue; trace element; mercury; environment impact

1 引言

汞是一种有毒的重金属元素, 但是多数地区汞的本底浓度并不构成对人体的危害。汞的环境污染多数是由于人类开发和使用汞而造成汞的释放产生的。据统计^[1], 全球每年向大气中排放总量约为 5 000 t, 其中 4 000 t 是人为的。汞的人为来源主要包括汞矿和其他金属的冶炼、氯碱工业和电器工业中的应用以及矿物燃料的燃烧等方面。以美国为例^[2], 美国每年汞的排放量占全世界向大气排放汞总量的 3%, 大约 158 t 左右, 其中 87% 来源于燃烧行业, 10% 来源于制造工业, 1% 来源于其他方面。燃烧行业中, 燃煤汞排放所占比例最大, 达到 33%。我国能源结构中煤的比例高达 75%, 而且由于我国开采技术、燃煤技术普遍落后, 由煤中汞引起的环境

生态系统的污染更为严重。自 1978 年至 1995 年, 我国燃煤工业累计向大气排放汞, 估计达到 2 493.8 t, 梅排放量的年平均增长速度为 $4.8^{[3]}$ 。因此, 煤中汞是人们最关注的微量元素之一^[4~6]。

1934 年 Stock 和 Cucuel 从德国褐煤和煤烟中测出汞分别为 0.022×10^{-6} 和 28×10^{-6} , 这可能是人们第一次从煤中检测到的汞(Swaine, 1990)^[7]。近年来国内外学者在这方面的研究取得了大量的数据。本次研究的样品主要采自中西部 6 个省市, 从中大致可以看出汞元素在煤及煤矸石中富集的一些规律。

2 样品与测试

2.1 采样地点

本次研究分别在云南(小龙潭、临沧、帮卖), 山东(垞城、夏桥、杨村、枣庄、陶庄、山家村、汤庄、孔

表1 汞元素的质量分数
Table 1 The concentration of Hg

地 点	层位性质	$w(Hg) / 10^{-6}$	地 点	层位性质	$w(Hg) / 10^{-6}$
山东 垣城	太原组 20 煤	0.107	安徽 淮南	山西组 底板	0.187
山东 夏桥	太原组 17 煤	0.211	安徽 淮南	山西组 煤	0.100
山东 杨村	太原组 17 煤	0.102	安徽 淮南	山西组 煤	0.814
山东 枣庄	太原组 16 煤	0.313	安徽 淮南	山西组 煤	1.448
山东 陶庄	太原组 14 煤	0.205	安徽 淮南	上石盒子组 煤伪顶	0.298
山东 山家村	太原组 14 煤	0.160	安徽 淮南	上石盒子组 煤	2.422
山东 汤庄	太原组 14 煤	0.251	安徽 淮南	山西组 顶板	0.082
山东 孔庄	山西组 7 煤	0.175	安徽 淮南	山西组 煤	0.088
山东 紫里	山西组 2 煤	0.257	河南 姚孟电厂	山西组 煤	0.145
山东 枣庄	山西组 3 煤	0.127	河南 姚孟电厂	山西组 煤	0.149
山西 霍州	山西组 煤	0.030	河南 姚孟电厂	山西组 煤	0.116
山西 霍州	山西组 煤	0.012	河南 姚孟电厂	山西组 煤	0.497
山西 霍州	山西组 煤	0.096	河南 姚孟电厂	上石盒子组 煤	0.119
山西 霍州	山西组 煤	0.104	河南 姚孟电厂	上石河子组 煤	0.122
山西 霍州	山西组 煤	0.132	河南 姚孟电厂	上石河子组 煤	0.121
山西 霍州	山西组 煤	0.046	河南 姚孟电厂	太原组 煤	0.042
山西 霍州	山西组 煤	0.037	河南 姚孟电厂	太原组 煤	0.114
山西 霍州	山西组 煤	0.038	河南 姚孟电厂	太原组 煤	0.110
山西 霍州	山西组 煤	0.071	河南 姚孟电厂	太原组 夹矸	0.325
山西 霍州	山西组 煤	0.038	河南 新密	太原组 煤	0.104
山西 安太堡	山西组 煤	0.187	河南 新密	山西组 煤	0.213
山西 安太堡	山西组 煤	0.198	云南 小龙潭	电厂炉渣(浅色)	0.034
山西 安太堡	山西组 煤夹矸	0.296	云南 小龙潭	电厂炉渣(黑色)	0.033
山西 安太堡	山西组 煤	0.229	云南 小龙潭	电厂飞灰(粗)	0.054
山西 安太堡	太原组 煤	0.283	云南 小龙潭	电厂飞灰(细)	0.048
山西 安太堡	太原组 煤	0.264	云南 小龙潭	电厂炉前煤	0.087
山西 安太堡	太原组 顶板泥岩	0.325	云南 小龙潭	褐煤(核部)	0.056
陕西 神木	侏罗系褐煤(光亮煤)	0.142	云南 小龙潭	褐煤(盆地边部)	0.058
陕西 神木	侏罗系褐煤(半亮煤)	0.093	云南 帮卖	原煤	0.109
陕西 神木	侏罗系褐煤(暗煤)	0.198	云南 帮卖	煤灰	0.071
陕西 神木	侏罗系褐煤(半暗煤)	0.104	云南 帮卖	纯净无烟煤	0.043

庄、紫里), 山西(霍州、安太堡), 河南(新密、姚孟), 陕西神木, 淮南等地采集样品 62 个, 其中煤样品 51 个(褐煤 4 个), 炉渣飞灰样 5 个, 研石样 6 个。

2.2 测试方法

测试单位: 长春科技大学测试研究所;

测试仪器: XD Y-II [国产]型原子荧光仪(检出限: 0.01×10^{-6})。

表1列出了 62 个样品的分析测试结果。

3 结果讨论

由表1中可得出不同地点、不同类型样品中汞的平均质量分数,(表2)并可以找出如下规律:

a. 自然界绝大多数矿区的煤中含汞量不多, 据唐修义、黄文辉(2004), 我国多数煤中汞的质量分数处于 0.01×10^{-6} 到 1.0×10^{-6} 之间, 算术平均值为 0.15×10^{-6} ; 少数样品中检测到汞的质量分数达 2×10^{-6} ~ 6×10^{-6} (采自河南平顶山矿区、云南老厂矿区、贵州六枝矿区、贵州水城矿区、贵州安龙县等地的个别样品)^[8]。我国西南部分地区煤中汞的质量分数总体上处于偏高的水平, 这值得重视。但是我们在云南小龙潭新近系的褐煤样品和云南帮卖新近系的褐煤样品中, 检测到的汞的质量分数均小于

表2 不同地点 不同类型样品中汞元素的平均质量分数

Table 2 The average concentration of Hg in different areas and different kinds of samples

样 品	汞 $w(Hg) / 10^{-6}$	样 品	汞 $w(Hg) / 10^{-6}$
云南小龙潭	0.0611	山西组 煤	0.214
陕西神木	0.134	太原组 煤	0.174
山东	0.191	上石盒子组	0.696
安徽淮南	0.680	电厂炉渣	0.033
山西霍州	0.0604	电厂飞灰	0.051
山西安太堡	0.255	煤研石	0.252
河南姚孟电厂	0.169	褐煤	0.109
河南新密	0.159	无烟煤	0.043

0.01×10^{-6} , 这说明西南地区高汞煤仅限于某些特定的层位。安徽淮南的煤样含汞量最高, 平均达到 0.680×10^{-6} 。其中此次分析的最大值也出现在淮南煤样中, 为 2.422×10^{-6} 。淮南的二叠纪山西组和上石盒子组出现大于 1.0×10^{-6} 的异常值, 这在淮南煤样的报道中还属首次。应该引起关注。

b. 在不同地层间汞质量分数是有区别的, 上石盒子组中的>山西组中的>太原组中的, 这可从图1 和 2 中看出。因为采自山东省的样品都是太原组的, 故其中汞质量分数在本次研究中最少。图1 中质量分数比较大的几个地方的样品多是采自上石盒子组和山西组的样品。这与以往的报道^[9]有很大出入。按现在国内外研究者比较一致的意见 煤中

的汞主要赋存在硫化物矿物中, 在后期热液成因的黄铁矿内尤为富集。煤样中汞的质量分数与硫的质量分数呈显著正相关关系, 与铁之间也存在正相关性关系, 而与铝、钙、镁的相关性很差。正如文献[9]所述, 有害微量元素 Cu、As、U、Pb 等在含硫量较高的太原组富集, 而在含硫量低的山西组、石盒子组富集的较少。因为在成煤期及成煤后的积聚期太原组受到的海水影响最强, 所以含硫量高。淮南二叠纪部分煤样汞的高异常并不存在于黄铁矿中, 是否有其他的来源值得进一步研究。

c. 电厂飞灰中的汞质量分数大于电厂炉渣中的汞质量分数。这主要是由汞的性质决定的。汞是一种易挥发的元素, 煤中各种汞的化合物在温度高于 700~800 °C 时就处于热力不稳定状态, 可能分解形成 Hg⁰^[10], 蒸发而进入烟气。在烟气冷却过程中, 烟气中的汞将经历一系列物理变化和化学变化, 小部分凝结在亚微米尺寸的飞灰颗粒表面上, 绝大部分随烟气排出进入大气环境。从排放源来看, 煤炭燃烧过程中汞的归宿可分为 3 部分: 除尘器飞灰、底灰和大气。煤中汞大部分随尾部烟气排入大气, 而进入飞灰和底灰的占少部分^[11]。飞灰中汞占煤中汞总量 23.1%~26.9%, 从烟囱排出的汞占 56.3%~69.7%, 煤中汞在飞灰中被富集, 在底灰中被分散^[12]。据估计, 进入底灰中的汞比率在 2% 左右^[13]。

d. 褐煤中的汞质量分数明显大于无烟煤中的。这可能表明汞在煤变质过程中随着温度的升高因逸散而减少。

4 结论

a. 除淮南地区的个别样品外, 多数样品中汞的质量分数处于世界多数煤和中国多数煤中 Hg 质量分数范围内, 部分样品中汞的质量分数超过 1.0×10^{-6} , 应引起重视, 并作进一步的深入研究。

b. 汞在不同地层间、不同类型样品间质量分数有较大差别: 上石盒子组中的 > 山西组中的 > 太原组中的; 飞灰中的汞质量分数明显大于炉渣中的汞质量分数; 褐煤中的汞质量分数高于无烟煤中的。

参考文献

- [1] U. S. EPA. Mercury Study Report to Congress[R]. EPA 452 R-97-003; U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, U. S. Government Printing Office, Washington, DC, December 1997.
- [2] Thomas D. Brown, Dennis N. Smith, Richard A. Hangis, Jr., and Winiam J. O' Dowd. Mercury measurement and its control: What we know have learned and need to further investigate[J]. Journal of
- [3] 刘俊华, 王文华, 彭安. 北京市二个主要工业区汞污染来源的初步研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(3): 331~336.
- [4] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2): 12~14.
- [5] 王运泉, 任德贻. 煤中微量元素研究进展[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(4): 16~20.
- [6] 周义平. 老厂矿区煤中汞的成因类型和赋存特征[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(3): 17~21.
- [7] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworths, 1990, 278.
- [8] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004. 114~129.
- [9] Huang Wenhui, Che Yao, Yang Qi, Tang Dazhen. Geochemistry of sulfur and hazardous elements late paleozoic coals and partings from Taozao coalfield, Shandong Province, China[J]. Journal of China University of Geoscience, 1990, 15(1): 15~22.
- [10] Linjedqvist. Waste Management and Research[M]. 1986, 4(1): 35.
- [11] 任建莉, 周劲松, 骆仲映, 岑可法. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 289~293.
- [12] 王起超, 马如龙. 煤及灰渣中的汞[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76~79.
- [13] Pacyna J M, Munch J. Anthropogenic mercury emission in Europe [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 51~61.

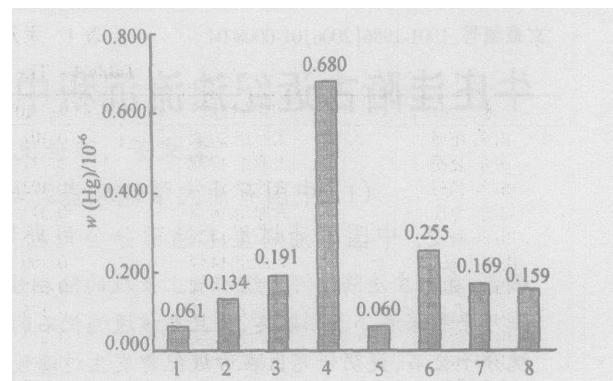


图 1 不同地点的样品中 Hg 平均质量分数

Fig. 1 The average concentration of Hg in different areas

1—云南小龙潭; 2—陕西神木; 3—山东; 4—安徽淮南;
5—山西霍州; 6—山西太堡; 7—河南姚孟电厂;
8—河南新密

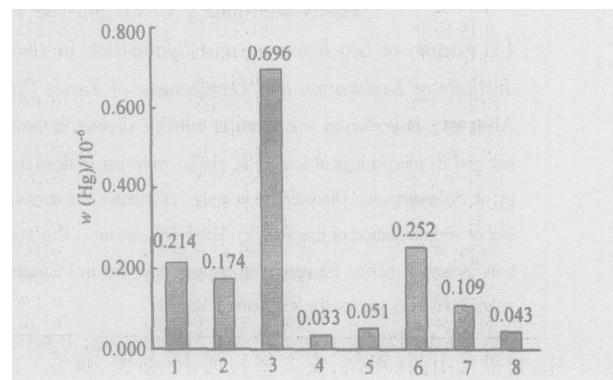


图 2 不同类型样品中 Hg 平均质量分数

Fig. 2 The average concentration of Hg in different kinds of samples

1—山西组煤; 2—太原组煤; 3—上石盒子组; 4—电厂炉渣; 5—电厂飞灰; 6—煤矸石; 7—褐煤; 8—无烟煤

The Air & Waste Management Association, 1999, 6.

- [3] 刘俊华, 王文华, 彭安. 北京市二个主要工业区汞污染来源的初步研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(3): 331~336.
- [4] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2): 12~14.
- [5] 王运泉, 任德贻. 煤中微量元素研究进展[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(4): 16~20.
- [6] 周义平. 老厂矿区煤中汞的成因类型和赋存特征[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(3): 17~21.
- [7] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworths, 1990, 278.
- [8] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004. 114~129.
- [9] Huang Wenhui, Che Yao, Yang Qi, Tang Dazhen. Geochemistry of sulfur and hazardous elements late paleozoic coals and partings from Taozao coalfield, Shandong Province, China[J]. Journal of China University of Geoscience, 1990, 15(1): 15~22.
- [10] Linjedqvist. Waste Management and Research[M]. 1986, 4(1): 35.
- [11] 任建莉, 周劲松, 骆仲映, 岑可法. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 289~293.
- [12] 王起超, 马如龙. 煤及灰渣中的汞[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76~79.
- [13] Pacyna J M, Munch J. Anthropogenic mercury emission in Europe [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 51~61.