

煤中有害元素的研究现状及其对环境保护的意义*

赵峰华 任德贻 张军营 代世锋

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

摘要 本文给出了煤中有害微量元素的定义, 即煤中含量小于 1.0% 的有毒元素、致癌元素、腐蚀性元素、放射性元素以及其它对环境有害的元素等。根据我国环保要求, 提出当前应重视的有害元素, 共 22 种。作者还讨论了煤中有害微量元素对环境的危害以及国内外对煤中微量元素的研究现状和存在的问题。

关键词 煤 有害微量元素 研究现状 环境保护。

1 煤中有害微量元素的观念

煤中元素可分为常量元素 (> 1.0%) 和微量元素 (< 1.0%)。有害微量元素是含量小于 1.0% 的有毒元素、致癌元素、腐蚀性元素、放射性元素以及其它对环境有害的元素的总称。根据有关资料, 有害微量元素理论上应包括: F、Cl、Cd、Hg、Cr、Pb、As、Be、Ni、Th、Th、U、Sb、Te、Ge、Sn、Ga、In、Po、Ra、Sr、Ba、Li。

由于现实的原因, 必须考虑目前环境保护所重视的有害元素种类。美国国会制定的 2000 年《洁净空气补充法案》(CAAA, 1990) 列出了 11 种元素: Sb、As、Be、Cd、Cr、Co、Pb、Mn、Hg、Ni、Se; 美国环保局 1976 年列出了饮用水中有害元素 8 种: As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg、Se、Ag。我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85) 中列出了 9 种元素: Cu、Zn、Hg、As、Cd、Pb、Cr(+6), Se(+4), Mn, 我国《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79) “居住区大气有害物质的最高浓度” 中列出了 7 种元素: Hg、F、Cl、As、Pb、Cd、Mn, 《地面水中有害物质的最高浓度》中列出了 16 种元素: Hg、F、Cl、As、Mo、Pb、Co、Be、Se、Cr、Cu、Zn、Sb、Ni、Cd。《我国污水综合排放标准》(GB89778-88) 中列出了 10 种元素: Hg、Cd、Cr、Ni、As、F、Cu、Zn、Mn、Pb。Swaine (1994) 指出“主要

环境关心的元素”有: As、Cd、Cr、F、Hg、Ni、Pb、Se; “可能环境关心的元素”有: B、Be、Cl、Co、Cu、Mn、Mo、Sb、Sn、Th、Tl、U、V、Zn、Ba。Alderdice 和 Petrie (1994) 指出, 美国国家研究委员会 (NRC) 列出的一类污染物有: As、B、Cd、Pb、Hg、Mo、Se, 其中 Mo、Se 对植物有害; 二类污染物有: Cr、V、Cu、Zn、Ni、F 三类污染物有: Ba、Sr、Na、Mn、Co、Sb、Li、Br。综合上述标准, 目前环保部门比较重视的元素有: As、Cr、Pb、Hg、Cd、Sb、Se、Mn、Ni、Cu、Zn、Cl、F、Mo、Co、Ba、V、Ag、Th、U、Be、B、Br、Sr、Li、Na。它们有上述 8 个标准中出现的频度按大小顺序依次为 As、Cr、Pb、Hg(8)、Cd(7)、Se、Mn(6)、Ni、Zn、Cu、F(5)、Se、Co(4)、Mo、Cl、Be、V(3)、Ba(2)、Ag、U、Th、Tl、Sn、Sr、Br、Na(1)。

综合理论上有毒性且目前环保部门最关心的元素种类, 我们把煤中有害微量元素限定为下列 22 种元素: As、Cr、Pb、Hg、Cd、Se、Mn、Ni、Cu、Zn、F、Sb、Co、Mo、Cl、Be、V、Ba、Ti、Th、U、Ag。Ba、Ag 虽然频度小, 但它们为美国环保局生活饮用水标准中严格限制的元素, Tl 虽然小, 但它有毒性; V 是我国地面水标准严格限制的元素, V 在美国弗吉尼亚已经引起了污染, 所以 Ba、Ag、Tl 应列入。

2 煤中有害元素的研究意义

* 国家自然科学基金资助项目 (49372124)

我国作为燃煤大国,煤炭在一次能源结构中占比例 75% 以上,1996 年产量已达 13.5 亿 t,预期 2000 年产量将达 14~14.5 亿 t,在未来 20~50 年内我国一次能源生产和消费以煤炭为主的格局不会改变。1993 年煤灰渣总量为 8 602 万 t,预期 2000 年总量将达 1.53 亿 t。煤中 As、Cr、Pb、Hg、Cd、F、Cl 等有害元素在燃烧过程中向大气的排放以及产生的固体残渣造成的严重环境污染及局部地区的病害已引起有关政府的高度重视。如我国西南地区由于燃煤引起的砷中毒、氟中毒已相当严重,北方的北票矿区矿工肺切片中 Cr 的含量异常高(徐佳全 1995);在捷克斯洛伐克,由于燃煤电场释放的 Pb 和 As,已造成附近儿童骨骼生长延缓(Chandler 等,1990);在美国弗吉尼亚一些地区,燃煤废物中的 V 和 Se 引起附近居民水井的污染(美国环保局,1987);在美国北卡罗来纳州和得克萨斯州,燃煤所产生的 Se 已经造成大范围的鱼类死亡(Shepard,1987)。美国西部大部分煤矿对煤中微量元素要求要有基本的数据,新墨西哥和克罗拉多州要求有 10 至 20 种元素的数据(Boon 等,1987)。我国不少城市和工业区大气污染超过国家标准,乡镇煤矿及相关产业的迅速发展使污染由城市向农村蔓延,煤源污染对农业和生态的破坏相当严重。此外,腐蚀性有害元素在燃烧过程中还会腐蚀工业设备;煤中异常高的有害元素本身有其特定的地质意义。因此,对煤中有害元素研究不仅有重要的理论意义,而且有重大的环境意义和经济价值。

3 煤中有害元素的研究现状

自 Richardson 于 1848 年发现煤中 Zn 和 Cd 以来,除了极稀少的钋(Po)、砹(At)、钫(Fr)、(Ac),和镆(Pa)外,几乎每一个元素在煤中都发现了(Finkelman,1993)。这些元素就浓度而言,可分为常量元素和微量元素,除了 C、H、O、N、S、Si、Al 外,大多数元素以微量级浓度存在于煤中;就其赋存状态而言,可分为与有机结合的,与无机结合的,或者二者兼有,正如 Swaine(1990) 指出的那样,这些元素以多种形态在煤中产生,一般而言,大部分元素部分是与有机结合的,部分是与无机结合的,而且与矿物无机质结合的部分贡献了煤中该元素丰

度的大部分。因此,对煤中矿物的研究就是煤无机地球化学研究的重点。这些矿物分属于硅酸盐矿物,氧化物和氢氧化物矿物,硫化物矿物,碳酸盐矿物,硫酸盐矿物以及少量的自然单质元素。

煤中微量元素的研究已有 100 年的历史了,迄今,美国,前苏联,英国,澳大利亚,德国,加拿大,保加利亚,前南斯拉夫,印度,比利时等国都系统调查了本国主要煤田中伴生元素(包括有害元素)的分布状况,并对燃烧产物中伴生元素做过详细的评价,出版了一些有影响的专著,如《煤地球化学》(Bouska,1981),《煤中微量元素》(上,下卷,Valkovic,1983),《煤中伴生元素》(ГОЛОВИЧ,1985),《煤中微量元素》(Swaine,1990),《煤及其燃烧产物中的微量元素》(Keefer,Sajwan,1993)等。美国国会 1990 年制定的《洁净空气法案补充》(CAAA,1990)中列出了 11 种有害元素,为此,美国能源部,联邦地调所、伊利诺斯地调所等部门加强了对煤及其燃烧产物中有害元素赋存规律、淋滤行为的研究,于 1993 年出版了《煤及其燃烧产物中的微量元素》(Keefer,Sajwan,1993);又于 1994 年召开“高硫煤燃烧残渣处理”会议。国际杂志《燃料加工工艺》于 1994 年出版了“微量元素在燃煤电厂中的转化”专辑,讨论煤及其燃烧产物中微量元素的赋存分布和在利用过程中的传输;随后于 1995 年出版了“化石燃料加工中的灰化学”专辑,讨论了煤中矿物质、有毒元素、有害元素在煤利用各种过程中的成灰机制及对煤利用和环境的影响。著名的国际期刊《燃料》先后组织了两次会议,1990 年第一次会议为“煤结构及其反应性”,1993 年第二次会议就是“煤利用及其环境的影响”。由此可见,近年来国际上对煤中有害元素对环境的影响的研究是非常重要的。

国外的研究可概括为两个方面:①对煤中有害元素的成因研究,包括有害元素的分布规律、赋存状态、影响迁移富集的地质因素,如美国联邦地质调查所积累的煤中伴生元素的数据达 5 000~7 000 个煤样之多,共研究了 79 种元素;且对煤中潜在有毒的 11 种元素(Sb、As、Be、Cd、Cr、Co、Pb、Hg、Mn、Ni、Se)的产生模式进行了较为详细的评价。

我国煤中伴生元素研究起步较晚,“六五”、

“七五”期间,煤科总院北京煤化所对国内数百个煤田(矿区)煤中微量元素抽样调查,其中涉及煤中有害元素的地质分布,但未公开发表。地矿部 562 综合大队“七五”期间完成了“鄂尔多斯盆地煤的地球化学研究”课题,并发表了专著,是国内较全面地评述煤中有害元素的成果。近十年来,周义平(1983、1986)研究了云南煤中 As 的分布规律;孙景信等(1986)调查了我国煤矿煤中微量元素分布趋势;许琪(1988)研究了煤中 As、Pb 等元素的聚集机制及其侵入环境的动态规律;顾登杰(1990)研究了云南第三纪褐煤中 U 等元素的分布及迁移富集机制;杨绍晋(1991)研究了我国京津地区环境中因燃煤所引起的有害元素的污染;任德贻、唐跃刚(1992、1994)研究了煤中有害元素在煤显微组分,黄铁矿中的分布;郭英廷等(1994)研究了 As、Hg、Pb、Cd 在灰化过程中的散逸规律;王永振等(1995)研究了我国 91 个矿区煤中 F 和 Cl 的赋存特征;王运泉、任德贻等(1995)报道了我国一些煤中 Se、U、As、Pb 等有害元素明显富集,研究了飞灰、底灰中 As、Pb、Ni、Zn 等有害元素的赋存状态及其对水环境的污染。总之,国内的研究也与国外一样概括为两个方面。我国政府对煤源污染非常重视,洁净煤技术的发展已被列为能源与环境协调发展的战略方向,并列入《中国 21 世纪议程》。国家自然科学基金委在“九五”设立了重点项目“中国东部富硫煤中有害物质的富存规律及其对环境的影响”研究。

纵观国内外研究现状,尚存在以下不足之处:(1)对煤中 Cr、Ni、Be、Sb、Co、Cl、Hg 等有害元素的产生状态研究不够;(2)对有害元素迁移富集的地质因素,特别是源区地质背景,聚煤环境,煤相,煤变质作用类型以及最近时期的气候、水文地质条件等对煤中有害元素迁移富集的影响;(3)对有害元素大多采用全样分析,对有害元素与显微组分、矿物的关系研究不够,缺乏直接的定量研究;(4)对燃烧产物中有害元素向水环境的传输模式研究不够;(5)研究方法有待于改进和引进新技术。此外,我国还缺乏煤及其燃烧产物中有害元素的系统数据。

4 结论

燃煤造成的环境污染已经给人们带来危害,煤中有害微量元素已经成为当前国内外煤科学研究的热点之一。当前应重视的煤中有害元素有 22 种。纵观国内外研究现状,对煤中有害元素的产出状态,迁移富集的地质因素、显微组分与微量元素的关系、燃烧产物中有害元素向水环境的传输模式等研究不够。此外,我国还缺乏煤及其燃烧产物中有害元素的系统数据。

参考文献

- [1] Bouska, V. Geochemistry of Coal. Academia. Prague, 1981
- [2] Sittig, M. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals. Noyes Publication, 1981.
- [3] 《中国大百科全书·环境医学》(内部发行). 中国大百科全书出版社, 1981.
- [4] Vlado Valkovik. Trace Element. Vol. I, CRC Press, Inc., 1983.
- [5] Vlado Valkovik. Trace Element. Vol. II, CRC Press, Inc., 1983.
- [6] 杨绍晋等. 火力发电厂燃煤过程中元素在各产物中的布环境科学, 1983(2).
- [7] 孙景信. Jervis, R. E. 煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布特征. 中国科学(A 辑), 1986(12).
- [8] 许琪. 煤中伴生元素的聚集机制及其侵入环境的动态规律. 博士学位论文, 1988.
- [9] 顾登杰. 云南第三纪褐煤中微量元素的分配分布规律及迁移富集机制. 博士学位论文, 1990
- [10] Swaine, D., J. Trace Element. Butterworths, 1990.
- [11] 戎积涛、翁焕新. 环境地球化学, 地质出版社, 1990.
- [12] 彭安. 王文华. 环境生物无机化学, 北京大学出版社, 1991.
- [13] Keefer, R. F., Sajwan, K. S. Trace Element in Coal and Combustion Residues. Lewis Publishers, 1993.
- [14] Chugh, Y. P., Beasley, G. A. (Editors). Management of High Sulfur Coal Combustion Residues: Issue and Practices, Conference Proceedings, The Hilton Hotel - Springfield, Illinois April 5 - 7, 1994.
- [15] Trace Element Transformations in Coal - Fired Power System (Special Issue). Fuel Processing Technology, Vol. 39, NOSI - 3: Special Issue, 1994.
- [16] Coal Utilization and the Environment. Fuel, Vol. 73, No. 7: Special Issue, 1994.
- [17] 王运泉. 煤及其燃烧产物中微量元素分布赋存特征研究. 博士学位论文, 1994.
- [18] 王运泉、任德贻. 煤中微量元素研究进展. 煤田地质与勘探, 1994(4).
- [19] 徐佳全. 燃煤中有害元素铬在水体环境中的迁移转化规律. 中国矿业大学学报, Vol. 23, No. 1, 1994.
- [20] Ash Chemistry in Fossil Fuel Process (Special Issue). Fuel Processing Technology, Vol. 44 NOSI - 3: Special Issue, 1995.
- [21] 王运泉、任德贻等. 煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤

试验研究. 环境科学, 1996, Vol. 17, No. 1.

[22] 王文祥. 煤中伴生元素的地球化学指相研究. 煤炭学报, Vol. 21, No. 1, 1996.

[23] 鲁百合. 我国煤层中氟和氯的赋存特征. 煤田地质与勘探, Vol. 24, No. 1, 1996.

[24] 煤工业部环境保护办公室编. 《环境保护法规汇编》. 煤炭工业出版社, 1996.

[25] Wang Yunquan(王运泉), Ren Deyi(任德贻) et al. MINOR AND TRACE ELEMENTS IN CHINESE COALS. Scientia Geologica Sini-

ca, Vol. 4, No. 1: pp73 - 81, 1995.

[26] 任德贻、王运泉、杨绍晋、杨亦男. 中国煤中微量元素特征初探. 《第四届全国煤岩学术讨论会论文集》. 陕西科学技术出版社, 1995.

[27] 王运泉, 任德贻. 梅田四矿区岩浆热变煤中微量元素分布特征. 《第四届全国煤岩学术讨论会论文集》. 陕西科学技术出版社, 1995.

(收稿日期: 1997 - 10 - 24)

RECENT ADVANCE OF STUDY ON HAZARDOUS ELEMENTS IN COAL AND SIGNIFICANCE FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

Zhao Fenghua Ren Deyi Zhang Junying dai Shifeng

(Beijing Graduate school, China University of Mining and Technology, Beijing, 100083)

Abstract this paper gives the definition of hazardous trace elements in coal, namely, the hazardous trace elements coal contain toxic cancer - inducing, corrosive, radioactive elements, of which concentrations are less than 1.0%. According to this definition, the hazardous trace elements in coal should refer to fluorine, chlorine, cadmium, mercury, chromium, lead, arsenic, beryllium, nickel, thorium, uranium, antimony, tellurium, germanium, tin, gallium, indium, polonium, which has not been found in coal (Finkelman, 1994), radium, strontium, barium, lithium, the number of which are 22. However, in view of environmental protection, current concern hazardous elements include As, Cr, Pb, Hg, Cd, Sb, Se, Mn, Ni, Cu, Zn, Cl, F, Mo, Co, Ba, V, Ag, Th, U, Be, B, Br, Li, Na, which amount to 25. Hence, taking into consideration of theoretical harm and current concern of environment, we should put emphasis on these elements: As, Cd, Pb, Hg, Cd, Se, Mn, Ni, Cu, Zn, Sb, Co, Mo, Tl, Be, F, Cl, V, Ba, Th, U, Ag, which amount to 22. At last, the authors also discussed the significance of study on hazardous elements in coal to environmental protection, also reviewed recent advance and problem of study on hazardous elements in coal.

Keywords coal, hazardous trace elements, recent advance, environmental protection.