

中国煤中氟的含量及其分布

吴代赦^{1,2}, 郑宝山¹, 唐修义³, 王燕^{1,4}, 刘晓静^{1,4}, 胡军^{1,3}, Finkelman RB⁵

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 南昌大学环境科学与工程学院, 南昌 330029; 3. 安徽理工大学, 安徽淮南 232001; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 5. U. S. Geological Survey, Mail Stop 956, VA 20192, USA)

摘要:在全国主要产煤的 26 个省、市和自治区根据各煤田的地质储量、成煤时期和煤变质程度, 兼顾各矿区的煤炭产量, 采集 305 个煤样, 用高温热水解-离子选择性电极法测定了全部样品的氟含量。煤中的氟主要以无机形态赋存, 氟含量和变质程度之间没有必然的联系。成煤时代等单一因素对氟含量的影响可能为其它各种因素的综合作用所掩盖, 对此有必要进行更深入、具体的研究。研究了各省、市和自治区的煤氟含量的分布, 有必要重新审视、甄别燃煤型氟中毒区氟的来源。全国煤的氟含量服从对数正态分布, 90% 的样品含氟范围为 47~347mg/kg, 宜用几何平均值 136mg/kg 作为全国平均煤氟含量。与世界煤相比, 中国煤氟含量并无异常。

关键词:煤; 氟; 全国平均值; 分布

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0007-05

Content and Distribution of Fluorine in Chinese Coals

WU Dai-she^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹, TANG Xiu-yi³, WANG Yan^{1,4}, LIU Xiao-jing^{1,4}, HU Jun^{1,4}, Finkelman RB⁵

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China; 3. Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China; 4. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China; 5. U. S. Geological Survey, Mail Stop 956, VA 20192, USA)

Abstract: Nationwide sampling program is designed according to the resources distribution and coal-forming periods as well as coal rank and yield of coal in China, and 305 coal samples were collected from 26 provinces, municipalities and autonomous regions. Fluorine in coal is determined by pyrohydrolysis / fluoride-ion selective electrode method. Fluorine in coals is mainly of an inorganic nature. Coal rank has no effect on fluorine content. The influence of a factor, such as geological age, on fluorine contents might be concealed by other factors, more research should be done to discern it. The distribution of fluorine in each province, municipality and autonomous region's coals is studied, and the fluorine source in coal-burning endemic fluorosis areas should be estimated over again. The contents of fluorine in Chinese coals show logarithm normal distribution, and 90% of values ranged from 47mg/kg to 347mg/kg, the average fluorine content in Chinese coals was designated as the geometric mean, 136mg/kg. Fluorine in Chinese coals is within the world coal's range.

Key words: coal; fluorine; average content; distribution

氟是煤中含量较高的微量元素, 大多在 20~500mg/kg, 平均值为 150mg/kg 左右^[1]。煤在燃烧时, 其中的氟将发生分解, 大部分以 HF、SiF₄ 等气态污染物形式排入大气, 不仅严重腐蚀锅炉和烟气净化设备, 而且造成大气氟污染和生态环境的破坏^[1~8]。我国部分地区由于在室内用没有烟囱的炉灶烘烤食物、炊事、取暖, 煤燃烧释放出的氟为粮食吸收、富集, 从而通过食物链、呼吸道进入人体, 导致居民氟中毒^[9~12]。根据 2001 年统计资料* 燃煤型地方性氟中毒分布在全国 15 个省、市、自治区的 201 个县, 有氟斑牙患者 18 138 780 人, 氟骨症患者 1 594 799 人, 这是中国乃至世界有史以来最严重的环境污染导致的健康危害事件。

煤氟分析的前处理方法主要有碱熔法、氧弹燃烧法、高温热水解法。碱熔法在马弗炉内熔样, 由于马弗炉在高温时释放出气态的氟污染样品, 使样品空白值太高且不稳定, 分析结果重现性差^[6], 同时 Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等常量离子在溶液中与氟形成稳定的络合物, 造成测值偏低^[13]。碱熔法与氧弹燃烧法不能完全分解煤中氟, 导致测值偏低^[1,13], 用不同分析方法得到的数据难以直接、准确地比较。1997 年开始执行的煤氟分析的国家标准

收稿日期: 2004-03-09; 修订日期: 2004-06-30

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(40133010)

作者简介: 吴代赦(1972~), 男, 博士, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: wudaishe@hotmail.com

* 资料来源: 卫生部地方病防治工作 2001 年报表。

只采用了高温热水解法.郑宝山用碱熔法分析了包括石煤在内的 328 个样品,其中有 86 个样品取自氟病区的居民家中^[6].齐庆杰用高温热水解法分析了 96 个商品煤样品、26 个石煤样品^[8].任德贻用不适合氟分析的原子吸收法分析了 8 个样品的氟含量^[14].锥昆利研究了 288 个刻槽煤样的氟含量,但其 80% 以上的样品集中分布在陕南、渭北、大同和平朔^[15,16].鲁百合、陈萍综合文献数据研究了全国的煤氟含量^[17,18].他们的研究取得了很多成果,但在全面掌握中国煤中氟的含量和分布方面还存在采样方法、样品数量和分布、分析方法等不够完善的问题.

“石煤”含氟很高,燃烧“石煤”引起了严重的环境与健康问题^[10,19,20].随着经济的发展,燃用“石煤”的居民也越来越少,所以研究全国煤的氟含量与分布时不宜包括石煤.

笔者在全国范围内系统地采集了 305 个煤样,用当前最有效的高温热水解-离子选择性电极法测定了氟含量,并在此基础上探讨了中国煤中氟的含量和分布.

1 样品采集及分析方法

根据各煤田的地质储量、成煤时期和煤变质程度,兼顾各矿区的煤炭产量,并力求样品的地域代表性,在全国 26 个主要产煤省、市、自治区采集 305 个煤样,样品分布如图 1 所示.按照《生产煤样采取方法》(GB481-93)采样.为防止样品污染、风化,煤样用塑料袋密封包装.按照《煤样的制备方法》(GB474-1996)制备煤样.氟的测定采用高温热水解-离子选择性电极法,按照《煤中氟的测定方法》(GB/T 4633-1997)进行.用煤中氟成份分析标准物质 GBW11121、GBW11123 进行分析的质量控制.

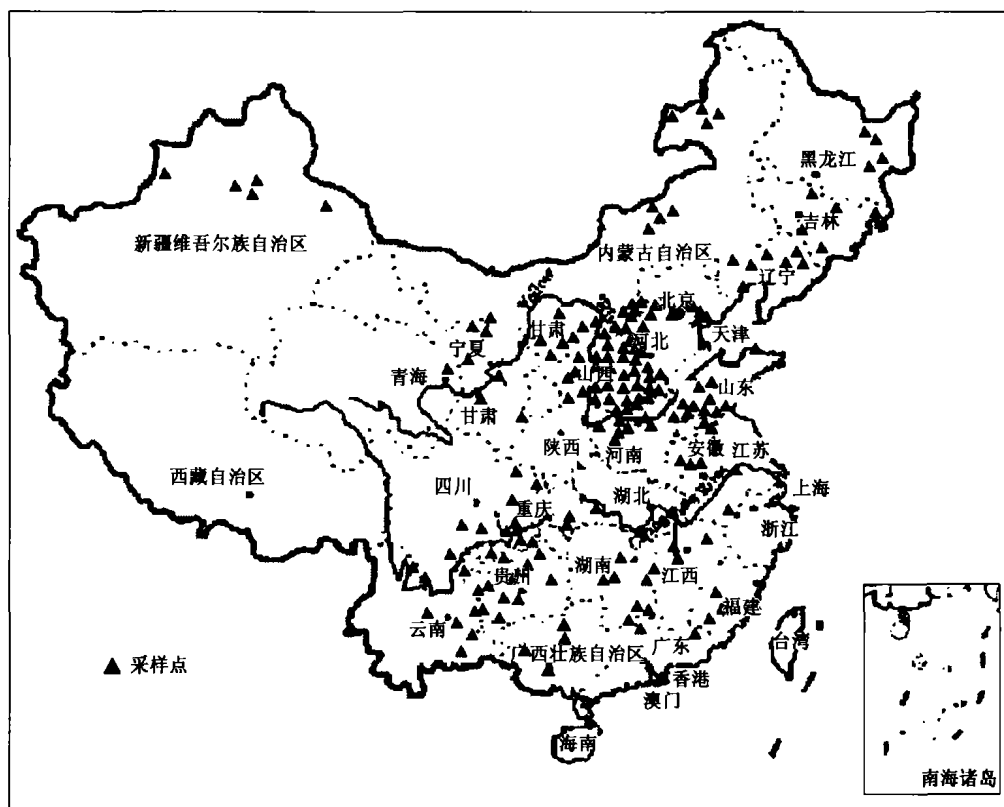


图 1 煤样分布

Fig. 1 Map of China showing distribution of coal samples

2 结果与讨论

2.1 煤中氟的赋存状态

所有煤样都分为一式两份,一份送到美国地质调查所(USGS)进行灰分分析,一份在环境地球化学国家重点实验室进行氟含量分析.送到美国的样

品因故丢失了 17 个,对剩下的 288 个样品的灰分与氟含量进行回归分析,结果如图 2 所示.在显著性水平 $\alpha = 0.01$ 下检验表明煤的灰分与氟含量存在线性关系.煤的氟含量与灰分显著正相关表明煤中氟主要以无机物的形态赋存,这与国内外的有关研究相一致^[1,3~6,8,21].尽管煤中可能有与有机质相结合

的氟,但至今未见可靠的证据表明煤中确实存在与有机质结合的氟,并且由于氟的离子势小于 1 使它不太可能与有机质相结合^[1,21]。

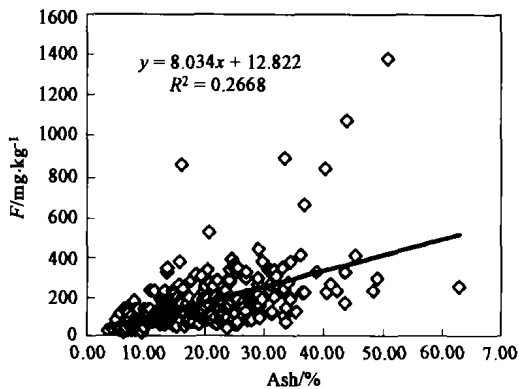


图 2 煤的灰分和氟含量的关系

Fig. 2 Relationship between fluorine content and ash of coal

2.2 不同变质程度的煤中氟含量的分布

我国不同变质程度的煤中氟含量的分布见表 1。

1. 含氟量由低到高依次为贫煤、长焰煤、无烟煤、气煤、焦煤、肥煤、瘦煤和褐煤。褐煤与瘦煤含氟量较高,其几何平均值分别为 177mg/kg、168mg/kg;长焰煤与贫煤含氟量较低,其几何平均值分别为 106mg/kg、102mg/kg。

表 1 不同变质程度的煤中氟含量的分布/mg·kg⁻¹

Table 1 The distribution of fluorine contents in coals of different coal rank/mg·kg⁻¹

煤种	范围	算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品个数
褐煤	71~889	223	177	172	25
长焰煤	30~439	129	106	87	38
气煤	34~855	167	142	113	68
肥煤	43~835	180	152	132	36
焦煤	63~375	159	144	73	35
瘦煤	57~659	199	168	122	36
贫煤	25~1230	178	102	273	18
无烟煤	38~520	136	112	93	49

从褐煤到无烟煤,随着煤变质程度的增高,煤中的含氧官能团与侧链逐渐减少、芳香化程度与分子排列的规则化程度不断提高,但煤中的无机矿物并没有明显的变化。以有机形态赋存的元素一般受控于煤的变质程度^[22]。煤的变质程度与氟含量的关系如图 3 所示,随着煤的变质程度的逐渐增高,氟含量并没有表现出逐渐下降的趋势。这表明中国煤中的氟绝大部分都赋存于无机矿物中,变质程度与氟含量之间没有必然的联系。

2.3 不同地质时代的煤中氟含量的分布

不同地质时代的煤中氟含量的分布见表 2。含

氟量由低到高依次为早石炭世、中侏罗世、早侏罗世、早二叠世、晚石炭世、中石炭世、晚二叠世、晚侏罗世、第三纪和晚三叠世。晚三叠世、晚侏罗世、第三纪煤含氟量较高,其几何平均值分别为 202mg/kg、189mg/kg、200mg/kg,早石炭世与中侏罗世煤含氟量较低,其几何平均值分别为 77mg/kg、99mg/kg。

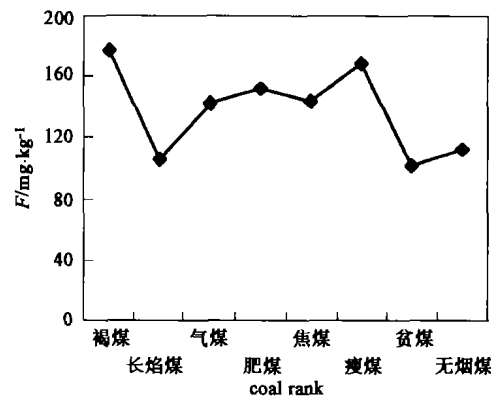


图 3 煤的变质程度与氟含量的关系

Fig. 3 Relationship between coal rank and fluorine content

表 2 不同地质时代的煤中氟含量的分布/mg·kg⁻¹

Table 2 The distribution of fluorine contents in coals of different geological age/mg·kg⁻¹

成煤时代	范围	算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品个数
早石炭世	53~112	83	77	30	2
中石炭世	-	147	-	-	1
晚石炭世	40~439	158	143	78	60
早二叠世	25~382	137	119	72	85
晚二叠世	37~1230	195	147	193	63
晚三叠世	34~377	249	202	120	11
早侏罗世	40~258	132	115	66	13
中侏罗世	30~855	130	99	139	34
晚侏罗世	71~889	231	189	170	22
第三纪	71~411	225	200	103	14

煤中某元素的含量取决于^[22,23]:①该元素来源的多少,包括泥炭形成时期、煤化作用时期的各种来源:成煤植物本身的,以碎屑或溶液方式进入泥炭沼泽的,风力带入泥炭沼泽的(如火山灰),岩浆、热液、地下水等带入煤层的等等。②该元素在煤中的赋存状态是否稳定,流失情况如何。这些影响因素大多是局部性的,而我国幅员辽阔、成煤期多、煤田分布广,同地质时代的不同煤矿区(或者地质单元)可以具有相同条件,也可具有不同条件,造成成煤时代等单一因素对氟含量的影响可能为其它各种因素的综合作用所掩盖,从而不容易发现其与氟含量之间是否有明晰的规律,对此有必要进行更深入、具体的研究。

2.4 不同聚煤区的煤中氟含量的分布

根据成煤时代、沉积型相及含煤性等不同特点,结合构造及地理因素,以区内主要含煤时代命名,将我国大陆主要分为东北内蒙古晚侏罗世聚煤区,西北早、中侏罗世聚煤区,华北石炭二叠纪聚煤区,滇藏中生代聚煤区,华南晚二叠世聚煤区^[24].各聚煤区煤中氟的分布如表 3 所示,约占全国煤炭储量 3/4 的华北和西北聚煤区含氟较低,几何平均值分别为 121mg/kg、87mg/kg.东北内蒙古聚煤区含氟高达 203mg/kg.滇藏聚煤区储量不到 100 亿 t,开采程度也最低,仅在四川盐源取到一个样.

表 3 各聚煤区煤中氟的分布/mg·kg⁻¹

Table 3 The distribution of fluorine contents in coals of five coal basins/mg·kg⁻¹

聚煤区	范围	算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品个数
华北	25~855	141	121	89	188
西北	42~164	95	87	38	9
华南	37~1230	211	162	183	76
东北、内蒙古	71~889	239	203	152	31
滇藏		120			1

2.5 全国平均煤氟含量及各省、市、自治区的煤中氟含量的分布

如图 4 所示,全国煤氟的含量符合对数正态分布,评价中国煤中氟的平均含量最宜采用其几何平均值 136mg/kg^[25].在评价煤中微量元素的平均含量时,为避免异常大值与异常小值带来的偏差,也常采用绝大部分(90%)样品的算术平均值^[25],我国的为 152 mg/kg.

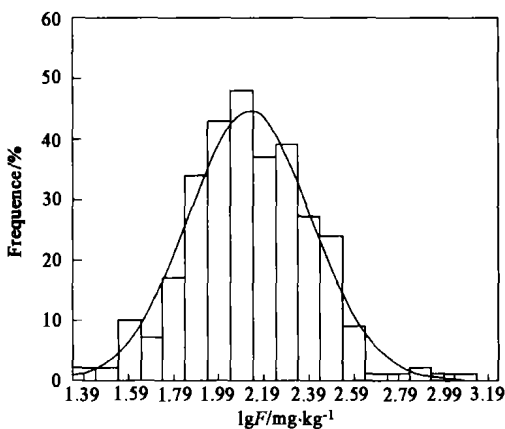


图 4 中国煤中氟含量的分布

Fig. 4 Distribution of the contents of fluorine in Chinese coals

各省、市、自治区的煤氟含量分布如表 4 所示.全国煤样的算术平均值为 167 mg/kg,按所采煤矿产量的加权平均值为 166 mg/kg;得到的贵州省煤氟平均值为 111 mg/kg,与贵州省煤田地质局在全省煤田勘探时采集的 616 个样品氟的平均值 116

mg/kg 很接近^[26],其误差在氟离子选择性电极法测氟的误差范围之内,这说明采样点的布置是比较合理的.按各省 1992 年保有储量的加权平均值为 149 mg/kg,这是因为煤炭储量大、煤氟低的新疆等省煤炭开发程度较低,而储量相对较小、煤氟高的东北、华南等地开发程度较高造成的.

表 4 各省、市和自治区的煤中氟含量分布/mg·kg⁻¹

Table 4 The distribution of fluorine contents in coals of each province, municipality and autonomous region /mg·kg⁻¹

省份	范围	算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品个数
山西	25~333	138	120	62	85
河北	40~341	136	112	79	15
北京		103			1
河南	40~382	131	116	73	23
山东	73~266	137	128	51	20
陕西	30~855	165	100	216	12
内蒙古	53~439	180	149	109	17
安徽	47~234	134	123	55	11
江苏	79~176	135	129	38	6
新疆	42~164	94	81	49	5
甘肃	62~119	90	87	20	5
宁夏	35~201	110	81	74	4
青海		95		0	1
黑龙江	145~353	235	225	68	10
辽宁	184~411	261	252	70	9
吉林	274~889	437	393	230	5
贵州	37~305	111	99	58	20
云南	82~296	136	124	65	8
四川	47~377	233	190	120	9
重庆	56~347	192	165	91	8
广西	71~1230	425	260	472	5
广东	185~200	193	192	8	2
福建	149~255	196	191	44	3
湖南	53~375	181	148	111	9
湖北	237~347	283	280	43	5
江西	69~835	413	324	250	7
全国总计	25~1230	166	136	130	305

东北 3 省煤氟含量较高,辽宁、吉林和黑龙江煤氟几何平均值分别为 252 mg/kg、393 mg/kg、225 mg/kg.华南的江西、湖北、广西、广东、福建和四川煤氟较高,几何平均值分别为 324 mg/kg、280 mg/kg、260 mg/kg、192 mg/kg、191 mg/kg 和 190 mg/kg.华北和西北聚煤区的各省煤氟含量都较低.燃煤型氟中毒最严重的贵州其煤氟含量的几何平均值为 99 mg/kg,低于全国平均水平.贵州省燃煤型地方性氟中毒区的氟源主要来自于土壤 B 层的高氟粘土,它被用来拌煤制作煤饼,煤氟排放量不到煤饼排氟量的 15%^[26,27].在燃用烟煤、无烟煤的地方性氟中毒病区都有拌粘土烧煤的习惯,全国的煤氟均值为 136 mg/kg,全国 A 层土壤的含氟均值为 478

mg/kg^[28],取自土壤 B 层的拌煤粘土含氟量会更高^[26,27],虽然有部分病区可能燃用高氟煤,但有理由相信拌煤粘土仍然是病区重要或主要氟的来源.

2.6 中国煤与世界煤及其他国家煤含氟量的比较

由表 5 可知,与世界煤相比,我国、加拿大煤氟含量并无异常,澳大利亚煤氟含量较低.美国煤氟采用氧弹燃烧法分析,该方法不能将煤中氟全部分离出来,与高温热水解法相比测值平均偏低 20%~50%^[1],不宜简单与其它国家相比较.

表 5 中国煤与世界煤、美国煤、澳大利亚煤和加拿大煤含氟量/mg·kg⁻¹

Table 5 Contents of fluorine in Chinese coal, world coal, American coal, Australian coal and Canadian coal/mg·kg⁻¹

煤样	范围	算术平均值	样品个数
90% 中国煤	47~347	152	305
90% 世界煤 ^[1]	20~500	150	
美国煤 ^[29]	0~4000	98	7376
90% 澳大利亚煤 ^[3]	20~300	110	74
90% 加拿大煤 ^[5]	31~580	154	57

3 结论

(1) 该研究是世界上第一个通过在全国有计划地取样、统一分析方法以获得一个国家煤炭的平均氟含量.与世界煤相比,中国煤含氟量正常,90%煤含氟范围为 47~347mg/kg,全国煤氟平均含量为 136mg/kg.

(2) 不同变质程度的煤含氟量由低到高依次为贫煤、长焰煤、无烟煤、气煤、焦煤、肥煤、瘦煤和褐煤.煤中的氟主要赋存于无机矿物中,以无机形态赋存的氟不受煤变质程度的影响.

(3) 不同地质时代的煤中氟含量由低到高依次为早石炭世、中侏罗世、早侏罗世、早二叠世、晚石炭世、中石炭世、晚侏罗世、第三纪和晚三叠世.成煤时代等单一因素对氟含量的影响可能为其它各种因素的综合作用所掩盖,不容易发现其与氟含量之间是否有明晰的规律,对此有必要进行更深入、具体研究.

(4) 燃煤型氟中毒流行的省、市、自治区煤氟含量并非都很高,但拌煤粘土含氟量一般都很高,有必要重新审视、甄别燃煤型氟中毒地区氟的主要来源.

参考文献:

[1] Swaine DJ. Trance Elements in Coal [M]. London: Butterworth, 1990. 109~113.
 [2] Gao GL, Yan B, Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method [J]. Fuel, 1984, 63:1552~1555.
 [3] Godbeer WC, Swaine DJ. Fluorine in Australian coals [J]. Fu-

el, 1987, 66:794~798.

[4] Martinez-Tarazona MR, Suarez-Fernandez GP, Cardin JM. Fluorine in Asturian [J]. Fuel, 1994, 73:1209~1213.
 [5] Godbeer WC, Swaine DJ, Goodarzi F. Fluorine in Canadian coals [J]. Fuel, 1994, 73:1291~1293.
 [6] 郑宝山,黄荣贵.中国煤炭含氟量的研究[J].中国地方病防治杂志, 1988, 3:70~72.
 [7] 雒昆利,徐立荣,李日邦,等.中国华北地区和西北地区动力煤氟的排放量[J].科学通报,2002,47:873~877.
 [8] 齐庆杰,刘建忠,曹欣玉,等.煤中氟分布与燃烧排放特性[J].化工学报, 2002,53:572~577.
 [9] 吴广恩.煤烟污染型氟中毒[J].中国地方病学杂志,1986,5:267~269.
 [10] 曹守仁.燃煤污染性氟中毒[J].中国地方病学杂志,1991,10:369~373.
 [11] 郑宝山.地方性氟中毒及工业氟污染研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992,151~181.
 [12] Hou PS. The control of coal-burning fluorosis in China [J]. Fluoride, 1997,30:229~32.
 [13] 齐庆杰,刘建忠,周俊虎,等.煤中微量元素氟测定方法的研究进展[J].煤炭转化, 2000,23:7~11.
 [14] Ren DY, Zhao FH, Wang YQ, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. Int. J. Coal. Geol., 1999,40:109~118.
 [15] 雒昆利,李日邦,王丽珍,等.中国煤中氟的含量和分布规律与来源[J].环境科学,2001(增刊):38~41.
 [16] Luo KL, Ren DY, Xu LR, et al. Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals [J]. Int. J. Coal. Geol., 2004, 57:143~149.
 [17] 鲁百合.我国煤中氟和氯的赋存特征[J].煤田地质与勘探, 1996,24:9~11.
 [18] 陈萍,唐修义.中国煤中的氟[J].中国煤田地质,2002(增刊),25~28.
 [19] 雒昆利,杨建业,陈德岭,等.陕西紫阳县氟中毒症分布规律初探[J].陕西环境,1996,3:25~28.
 [20] 陈宝群,李俊岭,王亚平,等.陕西省燃煤型氟中毒流行现状调查[J].地方病通报,1999,14:39~41.
 [21] Finkelman RB. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal [A]. In: Swaine DJ, Goodarzi F. Environmental Aspects of Trace Elements in Coal[C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1995. 24~50.
 [22] Goodarzi F. Geology of trace elements in coal [A]. In: Swaine DJ, Goodarzi F. Environmental Aspects of Trace Elements in Coal[C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1995. 51~75.
 [23] Swaine DJ. Trance Elements in Coal [M]. London: Butterworth, 1990. 8~26.
 [24] 王煦曾,朱榴如,王杰.中国煤田的形成与分布[M].北京:科学出版社,1992,69~71.
 [25] Swaine DJ. Trance Elements in Coal [M]. London: Butterworth, 1990,73~74.
 [26] 吴代赦,郑宝山,王爱民.贵州省燃煤型氟中毒地区的氟源新认识[J].中国地方病学杂志, 2004, 23:135~137.
 [27] Wu DS, Zheng BS, Wang AM, Yu GQ. Fluoride exposure from burning coal-clay in Guizhou Province, China [J]. Fluoride, 2004, 37:20~27.
 [28] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002. 24.
 [29] 赵继尧,唐修义,黄文辉.中国煤中微量元素的丰度[J].中国煤田地质, 2002(增刊):5~13.