

黔西南煤燃烧产物微量元素分布特征及富集规律研究

魏晓飞^{1,2} 张国平^{1*} 李玲¹ 项萌^{1,2} 蔡永兵^{1,2}

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 通过对黔西南高砷煤及燃烧产物(底灰、粗飞灰、细飞灰和烟气)中微量元素含量、水溶性及赋存状态的测定,分析了微量元素在燃煤产物中的分布特征及富集规律,探讨了燃煤过程中微量元素迁移转化机制。结果表明,As和Sb是黔西南高砷煤的主要危害元素,含量分别为 $(256 \pm 195) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(26 \pm 21) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据元素在燃煤产物中富集程度的差异,将其分为4类: I 底灰富集型(Cr和W); II 均匀富集型(Cu和Ba); III 飞灰富集型(Mn和Mo); IV 细飞灰超富集型(As、Cd、Sb和Pb)。As的挥发性强于Sb和Pb,As在细飞灰上表现出强烈的富集;而Sb和Pb在原煤和燃烧产物中的分配具有明显的正相关关系($R^2 = 0.9901, P < 0.05$)。亲石元素容易在底灰沉积或组成飞灰颗粒基质,亲硫元素燃烧后易于吸附在飞灰颗粒表面。而飞灰颗粒粒径越小,比表面积越大,所吸附的微量元素含量越高。

关键词: 黔西南; 煤燃烧; 颗粒物; 砷; 锑

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)05-1457-06

Distribution and Enrichment of Trace Elements in Coal Combustion Products from Southwestern Guizhou

WEI Xiao-fei^{1,2}, ZHANG Guo-ping¹, LI Ling¹, XIANG Meng^{1,2}, CAI Yong-bing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The main aim of this study was to research the distribution and enrichment of trace elements in the high arsenic coal and the combustion products (bottom ash, coarse fly ash, fine fly ash and flue gas) from southwestern Guizhou. The characteristics of enrichment behavior, elements transformation mechanism during combustion were analyzed. The results indicated that arsenic and antimony were the main toxic elements, their concentrations were $(256 \pm 195) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $(26 \pm 21) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The elements were classified into four groups based on their enrichment behavior in combustion products: Class I, Enriched in the bottom ash (Cr, W); Class II, Equally distributed between bottom ash and fly ash (Cu, Ba); Class III, Enriched in the fly ash (Mn, Mo); Class IV, Enriched in the fine fly ash (As, Cd, Sb, Pb) strongly. The volatile of arsenic is stronger than that of antimony and lead. Arsenic shows a strong enrichment in fine fly ash, while the distribution of antimony and lead shows a positive correlativity in combustion products ($R^2 = 0.9901, P < 0.05$). The lithophile elements are easy to accumulate in the bottom ash or become the matrix of fly ash. On the other hand, the chalcophile elements adsorb in the surface of fine particles during combustion. Fine particles can adsorb more gaseous elements because of high specific surface area.

Key words: southwestern of Guizhou; coal combustion; particulate matter; arsenic; antimony

煤燃烧会排放大量的污染物(SO_2 、 NO_x 、重金属和PAHs等);同时也会释放大量烟尘,成为大气气溶胶的主要来源^[1]。室内燃煤是冬季或高海拔地区人们常用的取暖方式,也是经济欠发达地区人们主要的生活方式。室内燃煤产生大量可吸入颗粒物、一氧化碳、二氧化硫等对人体健康有害的物质,其中砷、锑、铅等有害微量元素可能富集在这些可吸入颗粒物上,进入人体呼吸系统,粒径更小的一部分超细颗粒物甚至可以进入肺泡,沉积于肺部。世界卫生组织(WHO)2002年世界卫生报告指出“固体燃料释放的室内烟雾是全球十大主要危险因素之一。”由此引发的疾病在过多依赖生物燃料、低质量煤和没有通风结构炉灶的农村人群中尤为严重^[2~6]。

贵州省高砷煤主要分布于黔西南的兴义、兴仁、

安龙、贞丰等县市,其资源量约占黔西南煤炭总储量的1/10~1/5^[7,8]。笔者前期的研究^[9]发现,高砷煤中不仅砷含量高,而且富集锑、钼、铬等微量元素。黔西南地区丰富的煤炭资源、加之海拔较高,地形复杂,气候潮湿多雨,使得燃煤成为该地区主要的取暖及生活方式,但是受经济条件制约,当地居民普遍采用没有通风结构的敞炉或通风结构简陋的煤炉进行取暖和烘烤食物,使得室内空气中排入大量的有毒有害颗粒物,并由此产生很多燃煤中毒事件^[10,11]。

收稿日期: 2011-07-22; 修订日期: 2011-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(40773073, 40973084); 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-135)

作者简介: 魏晓飞(1984~),男,博士研究生,主要研究方向为微量元素环境地球化学, E-mail: weixiaofei0311@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: guoping_zhang@tom.com

基于此,本研究模拟当地居民燃煤习惯对黔西南高砷煤进行了燃烧实验,并采集了燃煤产生的底灰、粗飞灰、细飞灰及气态微量元素.通过分析燃煤产物中微量元素含量分布特征,对煤燃烧过程中砷、锑、铅等有害微量元素的释放及迁移转化机制进行了研究,以期对煤炭合理利用、减少污染提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

贵州高砷、锑煤分布具有明显的规律,处于由北西(晴隆)–南东(册亨)向 105 km 范围内的高砷、锑地质带上(图 1),该区域内分布有晴隆锑矿和紫木凶、戈塘、丫他、板其、烂泥沟等卡林型金矿,此外还有很多小煤矿.特别是在交乐–戈塘一带,小型煤矿和金矿很多,分布非常密集,甚至共存^[12].高砷煤采集于交乐–海子–戈塘一带(25° 21′ 57″ N ~ 25° 34′ 55″ N, 105° 08′ 28″ E ~ 105° 14′ 19″ E)的小煤矿中(图 1).其中位于下山附近的 1 号采样点采 2 件样品,交乐附近的 2 号和 3 号采样点采 6 件样品,海子附近 4 号~7 号采样点小煤矿较多采 14 件样品,8 号采样点位于戈塘附近采 3 件样品,共计 25 件样品.燃烧用煤是含锑和砷较高的海子地区的混合煤.为了使煤燃烧方式与当地居民燃煤方式相近,燃烧实验在当地典型的小型煤炉上进行,煤炉上接烟管.底灰采集于燃烧炉炉底;粗飞灰采集于烟管中,粗

飞灰特点是沉积在管壁上,不能从烟管逸出;细飞灰利用气体采样器收集在聚四氟乙烯滤膜上,细飞灰特点是可以从烟管逸出并可以通过呼吸作用进入人体,对健康产生危害;过滤后的烟气以 0.2 L·min⁻¹ 的流速导入柠檬酸吸收液(0.04 mol·L⁻¹)中,收集 5 h,用于测量烟气中气态微量元素含量.原煤、底灰和粗飞灰在室内自然条件下晾干,用玛瑙研钵研磨至 < 100 目保存,收集烟气后的柠檬酸吸收液于 4℃ 保存,待测.

1.2 分析方法

将研磨好的原煤、底灰和粗飞灰各称取 0.01 g,细飞灰由于总量不足 0.01 g 采取全部消解,分别置于聚四氟乙烯闷罐内,加 1 mL HNO₃ 和 0.5 mL HF,用不锈钢套密封,置于烘箱中于 170℃ 加热 12 h 使样品完全消解,冷却后将聚四氟乙烯闷罐取出,开盖放置在电热板上赶尽 HF,用 0.5 mL HNO₃ 重新溶解后转移至 50 mL 容量瓶中,并用超纯水定容,于 4℃ 保存,待测.所用 HNO₃ 和 HF 均经过亚沸蒸馏(型号 DST-1000,美国 Saville 公司产)纯化,水是美国 Milli-Q 系统生产的去离子水(18.2 MΩ·cm).

消解液及柠檬酸吸收液中微量元素含量采用 ICP-MS(型号 Platform ICP,英国 Micromass 公司产)测定,同时测定消解空白、吸收液空白和参考标准物质(国家标准物质中心:土壤 GBW-07404)以对实验进行质量控制. As、Sb、Pb 和其他微量元素实验数据的相对偏差均小于 5%,结果准确可靠.

2 结果与分析

2.1 研究区煤中微量元素含量特征

表 1 列出了研究区 25 件煤样和燃烧用煤的微量元素含量,并与任德昭等^[13]通过储量加权值计算出的中国煤中微量元素平均值对比.研究区煤中 As、Sb、Mo 和 Cr 含量远高于中国煤平均值, Ba 含量低于中国煤平均值,其他元素比平均值略高.谢宏等^[8]认为黔西南地区煤中 As、Sb 等元素富集的原因是富含 Au、As 的后期热液在通过煤层时在局部地段的黄铁矿中富集,形成高砷煤及金矿床.强烈的峨眉地幔热柱活动提供黔西南高砷煤形成的物质来源及动力来源.一些研究表明 As、Sb、Mo 和 Cr 的共同特征是在岩浆后期热液作用阶段有富集的趋势^[13,14].

2.2 燃烧产物中微量元素的含量及分布特征

燃煤产物中微量元素的含量如表 2 所示,通过

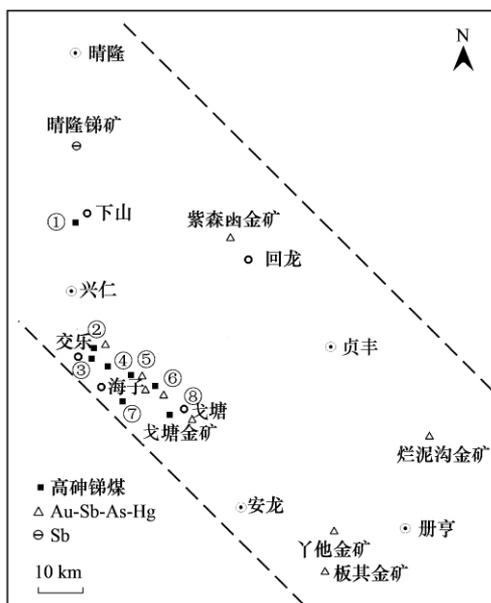


图 1 研究区地理位置示意

Fig. 1 Location map showing the mine sites described in the study area

表 1 研究区煤中微量元素含量¹⁾ / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 1 Abundance of trace elements in coal of China and southwestern of Guizhou/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	研究区煤(n = 25)		燃烧实验煤	中国煤平均值 ^[13, 15]
	范围	M \pm SD		
Cr	69 ~ 409	167 \pm 112	239	15.3
Mn	14 ~ 206	51 \pm 47	29	27
Cu	14 ~ 236	95 \pm 61	29.4	18.4
As	53 ~ 631	256 \pm 195	224	3.8
Mo	20 ~ 324	106 \pm 87	191	3.11
Cd	0.54 ~ 7.08	2 \pm 1.44	0.94	0.3
Sb	1.9 ~ 83	26 \pm 21	26.1	2.27
Ba	45 ~ 162	90 \pm 34	44.8	82
W	0.7 ~ 17	5.2 \pm 4.7	7.9	2
Pb	7.8 ~ 45	17 \pm 9.7	15	15

1) M \pm SD 表示平均值 \pm 标准偏差; n 为样品数

计算微量元素在燃煤产物及原煤中的浓度比,可以在一定程度上说明不同微量元素在燃煤产物中的富集程度(表 3). 底灰与原煤比值越高,说明该元素越不易挥发,燃烧过程中会富集在底灰中; 飞灰与原

煤比值越高,则表示该元素越容易挥发. 根据微量元素在燃烧产物中的富集程度可以将元素分为 4 类: 第 I 类,底灰富集型(Cr 和 W),元素在底灰富集大于飞灰富集; 第 II 类,均匀富集型(Cu 和 Ba),元素在底灰、粗飞灰和细飞灰上富集程度一致,没有明显变化; 第 III 类,飞灰富集型(Mn 和 Mo),元素在底灰中富集较少,主要在粗飞灰和细飞灰中富集且粗细飞灰富集程度接近; 第 IV 类,细飞灰超富集型(As、Cd、Sb 和 Pb),元素在底灰、粗飞灰和细飞灰中依次富集,并且富集程度随飞灰粒度的减小而增大,这与 Meji^[16]、Querol^[17] 等的研究结果基本一致.

本研究中最终进入气相的微量元素很少,原因可能是高温条件下产生的气态元素在离开炉膛,到达温度低的区域后,绝大部分气态元素都凝聚或富集在飞灰颗粒上. 许多学者研究发现只有 Hg、Se 和卤族元素等沸点较低的元素在气相中的含量较多^[18, 19].

表 2 微量元素在燃煤产物中的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 2 Contents of trace elements in combustion products/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样品	Cr	Mn	Cu	As	Mo	Cd	Sb	Ba	W	Pb
底灰	861	108	112	425	671	2.80	83.4	149	40.7	46.1
粗飞灰	407	315	120	1760	1223	16.1	1073	137	8.62	842
细飞灰	404	255	125	17059	1706	37.7	4166	136	9.36	2403
气态	0.41	0.28	1.69	1.12	0.88	0.27	1.80	0.37	0.36	1.31

表 3 微量元素在燃煤产物中的富集倍数

Table 3 Ratio of trace elements between combustion products and raw coal

项目	Cr	Mn	Cu	As	Mo	Cd	Sb	Ba	W	Pb
底灰/原煤	3.6	3.7	3.8	1.9	3.5	3.0	3.2	3.3	5.1	3.1
粗飞灰/原煤	1.7	11	4.1	7.9	6.4	17	41	3.1	1.1	56
细飞灰/原煤	1.7	8.8	4.3	76	8.9	40	160	3.0	1.2	160
细/粗飞灰	1.0	1.2	1.0	9.7	1.4	2.3	3.9	1.0	1.1	2.9

2.3 粗细飞灰中微量元素的水溶性

颗粒物的水溶成分和非水溶成分对细胞的毒害作用机制不同,水溶成分主要是通过产生金属离子和生物活性成分等物质,进而毒害细胞组织. 金属离子通过得失电子诱导自由基的产生,加重氧化应激损伤,从而对机体造成伤害^[20~22]. 而非水溶成分主要是在被巨噬细胞吞噬的过程中,产生大量的活性氧,从而导致了巨噬细胞的死亡^[23]. 与非水溶成分相比水溶成分更加容易诱导细胞内活性氧的形成,导致细胞死亡^[24]. 图 2 是燃煤产物粗细飞灰中微量元素水溶态的比较,从中可以看出粗飞灰中 Mn、Cd 和 Pb 的水溶态含量比较高,细飞灰中 As、Cd 和 Sb 水溶态含量相对较高. 粗飞灰中 As 和 Sb 的水溶态浸提率较低不足 7%,而细飞灰中 As 和 Sb 的水溶

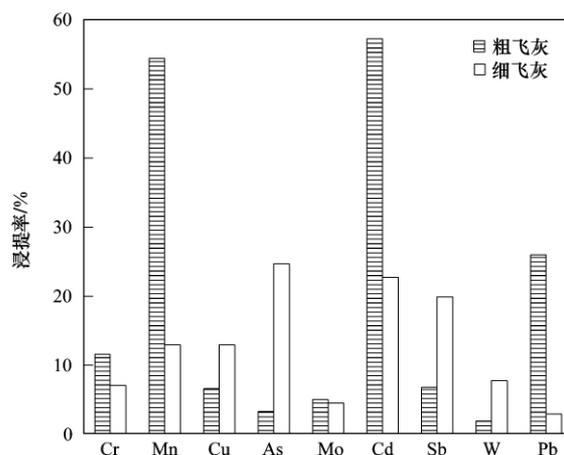


图 2 粗细飞灰中微量元素水溶态浸提率

Fig. 2 Percentage of soluble trace elements in coarse fly ash and fine fly ash

态浸提率较高达到 20% 以上。

3 讨论

3.1 微量元素在燃煤产物中的分布估算

微量元素以矿物质、单质或螯合物等形态赋存在煤中,在燃烧过程中由于高温等作用,元素从不同的赋存物中释放出来分别向底灰、飞灰和燃烧气体中迁移并重新分布。其中挥发性弱的元素主要存在于底灰中;挥发性较强的微量元素在燃烧气化后一部分向固态转化并聚集在飞灰中,另一部分作为气相散逸到大气中^[25]。

本实验所用煤的底灰产率为 20.8%,在飞灰的组成中,不同燃烧方式产生的粗细飞灰的比值不同,以粒径 < 10 μm 的细飞灰为例,手烧炉产率为 5%,抛煤机炉(机械风动)为 11%,而粉煤炉则高达 25%^[26],可见煤粉越细产生的细飞灰越多。本实验中燃烧方式与手烧炉类似,所以细飞灰产率取 5%,粗飞灰取 95%。由公式(1)~(3)可以计算出底灰和粗细飞灰中各元素所占百分比。气态微量元素由于含量很少,所以忽略不计。其中 $C_{\text{bottom ash}}$ 为底灰所占份额, C_{CFA} 为粗飞灰所占份额, C_{FFA} 为细飞灰所占份额, M_{coal} 、 $M_{\text{bottom ash}}$ 、 M_{CFA} 、 M_{FFA} 分别为原煤、底灰、粗飞灰和细飞灰中元素含量。

$$C_{\text{bottom ash}} = (M_{\text{bottom ash}} \times 20.8\% / M_{\text{coal}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$C_{\text{CFA}} = (1 - C_{\text{bottom ash}}) \times \frac{M_{\text{CFA}} \times 5\%}{M_{\text{FFA}} \times 5\% + M_{\text{CFA}} \times 95\%} \times 100\% \quad (2)$$

$$C_{\text{FFA}} = 1 - C_{\text{bottom ash}} - C_{\text{CFA}} \quad (3)$$

综合燃煤产物(底灰、粗飞灰、细飞灰)中各元素含量,可以得到微量元素在燃煤产物中的分布图,如图 3 所示,可以看出:

①W 基本不挥发,绝大多数残留在底灰中;②Cr、Mn、Cu 和 Mo 底灰中元素含量在 70% 以上,粗飞灰中元素为 15%~25%,细飞灰中元素在 2% 以内;③Cd、Sb、Ba 和 Pb 底灰中元素含量分布在 50%~70% 之间,粗飞灰中元素在 30%~40% 之间,细飞灰含量占到约 5%,其中 Sb 和 Pb 在燃煤产物中表现出相似的分配特征;④As 具有较强的挥发性,超过 60% 的元素分布在灰飞及细飞灰上,其中 As 元素在细飞灰上的分布为 20%。

元素自身的亲和性对其转化行为有很密切的关系。本研究中 Ti、Cr、Mn 和 Ba 等属于亲石元素,大多富集于黏土矿物中,一般以硅铝酸盐、含氧盐和氧化物等形式存在,在高温下熔融后凝结成为底灰或

飞灰的基质部分;而 As、Mo、Cd、Sb 和 Pb 等属于亲硫元素,在煤中多以硫化物形式存在,高温下随硫化物的热解而分离,同时产生部分气化,挥发性较强^[27]。这些挥发性较强的元素则趋向于吸附在飞灰颗粒表面。

3.2 As、Sb 和 Pb 在气相-粗粒飞灰-细粒飞灰之间的分配行为

元素在煤燃烧释放后会在气相-粗粒飞灰-细粒飞灰之间重新分配,这可能会受到元素挥发性的影响。从上节内容中元素在飞灰颗粒和气态的分布中可以看出,煤燃烧释放后的微量元素主要存在于飞灰颗粒中。而在粗粒、细粒飞灰中元素的含量也存在差别,As、Sb、Pb 明显向细粒富集。

根据图 3 原煤和底灰中元素分布可以看出,As 的挥发性最强,而 Sb 和 Pb 的挥发性相差无几。这与表 4 中所列元素性质相符。燃烧过程中元素挥发产生蒸气,在局部过饱和的条件下或离开高温区域后蒸气发生均相成核并凝结成亚微米级颗粒,亚微米级颗粒之间相互碰撞形成团状或链状颗粒,这种方式形成的颗粒物粒径较小;还有一部分蒸气在已经形成的灰粒表面发生非均相凝结,形成较大颗粒。在离开烟管前绝大多数的蒸气都通过均相或非均相反应吸附在飞灰上。

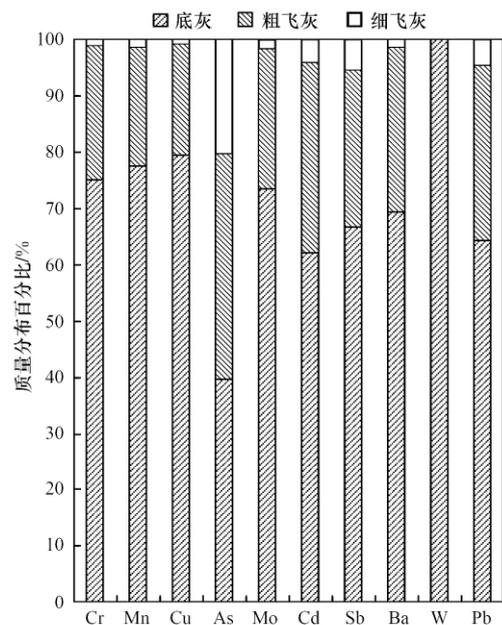


图 3 微量元素在燃煤产物中的分布

Fig. 3 Trace elements distribution in combustion products

元素的挥发性不同将会影响其在颗粒物上的富集能力。As 的挥发性强于 Sb 和 Pb,在细飞灰上表现出强烈的富集,细飞灰富集的 As 是粗飞灰的 9.7 倍, Sb 和 Pb 分别为 3.9 倍和 2.9 倍,而表 2 中气态

As 含量为 $1.12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于 Sb 和 Pb 的气态含量 ($1.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。这表明 As 比 Sb 和 Pb 具有更强的在细颗粒上富集的能力, 原因可能有两点: 一是 As 元素及其化合物沸点较低(表 4) 相对于 Sb 和 Pb 更容易气化, 进而达到过饱和, 满足均相成核的条件, 造成了细颗粒物上 As 元素的超富集; 二是研究区煤中 As 的赋存状态以硫化物态和有机结合态为主^[9], 这 2 种结合态的元素在燃烧时容易挥发, 有机结合态亲和能力相对较弱, 在燃烧时易于挥发; 而硫化物态高温分解产生还原条件, 进而使硫和微量元素发生分离, 燃烧时容易挥发^[28]。

此外, 微量元素的含量与颗粒物的粒径关系密切, 颗粒物粒径越小, 微量元素含量越高, 原因是粒径小的颗粒比表面积大, 吸附能力强。有研究表明大约 42% 的颗粒表面积是由粒径 $< 5 \mu\text{m}$ 的颗粒提供的, 而这部分颗粒只占总颗粒质量的 26%^[18, 19]。为了验证细颗粒上的微量元素更多地是吸附而来, 笔者进行了水溶性实验(图 2), 细飞灰中 As 和 Sb 的浸提率均显著高于粗飞灰的浸提率。由于吸附态容易被浸提, 因而水浸提的比例越高, 代表吸附态的比例越高, 这说明细粒飞灰上的重金属更多地是由吸附所致。只是水浸提的 As、Sb 总量都偏低(低于 25%), 这可能是由于浸提液为酸性(粗粒飞灰浸提液 $\text{pH} = 3.8$, 细粒飞灰浸提液 $\text{pH} = 4.5$)所致。已有研究表明低 pH 会抑制 As 和 Sb 的解吸释放, 而弱碱性至碱性环境有利于 As 和 Sb 的解吸^[29, 30]。浸提液的酸性可能是飞灰中的 SO_x 颗粒所致。而低 pH 有利于 Pb 的解吸, 这可能是粗飞灰中 Pb 浸提率较高的原因。

3.3 Sb 和 Pb 在煤燃烧释放过程中的相似性及意义

Sb 和 Pb 不仅挥发性相似, 而且在原煤和燃烧产物(底灰、粗粒飞灰、细粒飞灰、烟气)中的含量具有很强的正相关关系(图 4, $R^2 = 0.9901$, $P < 0.05$), 说明在煤燃烧过程中 Sb 和 Pb 从煤向燃烧产物转移分配的行为很相似。造成 Sb 和 Pb 分配规律如此相似的原因可能是二者化学性质和矿物学性质的相似性^[32]。Sb 和 Pb 的单质和化合物的沸点接近(表 4), 而大多数铅矿物中也含有 Sb^[32]。

表 4 As、Sb 和 Pb 的沸点^[31]/°C

Table 4 Boiling point of As, Sb and Pb/°C

元素	单质	氧化物	硫化物	氯化物
As	615	461	707	130
Sb	1750	1570	550	223
Pb	1740	1535	1281	953

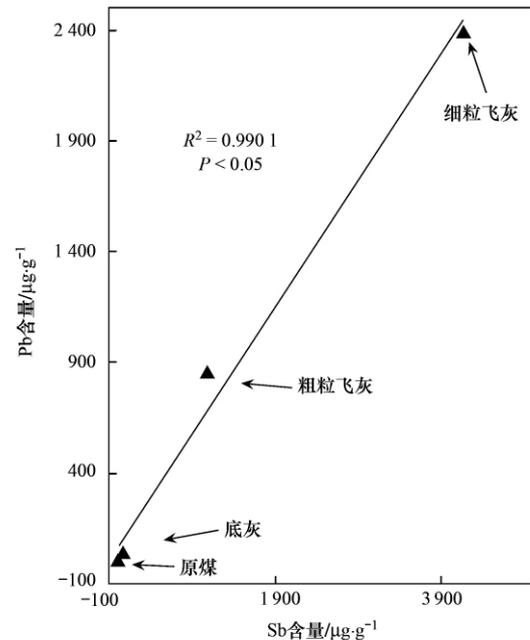


图 4 燃煤产物中 Sb 和 Pb 相关性

Fig. 4 Correlate of Sb and Pb in combustion products

由于煤是工业社会的重要能源, 煤燃烧释放的重金属是大气中重金属的重要来源^[33, 34], 因此 Sb 和 Pb 在煤燃烧释放中的相似性可能导致他们在大气中的迁移和沉降行为也相似。偏远地区泥炭沉积物和极地冰芯是记录全球性大气重金属沉降历史的很好介质, 与此相关的研究表明, 近 2 个世纪以来(即工业革命以来)大气中 Sb 和 Pb 的沉降变化规律很相似, 19 世纪后期随着燃煤、冶炼等活动的加剧, 导致 Sb 和 Pb 大量排放到环境中, 并随着大气气溶胶进行远距离传输, 在 20 世纪中期达到顶峰, 随着技术的进步和人们环保意识的加强, 洗煤技术和无铅汽油等的出现才使得 Sb 和 Pb 的排放水平逐步下降^[35]。对于大气中 Sb 和 Pb 历史沉降的相似性, 目前并没有合适的解释, 本研究结果对此是一个有力的佐证。

4 结论

(1) 亲石元素多赋存于黏土矿物中, 容易在底灰沉积或组成飞灰颗粒基质, 亲硫元素多以硫化物的形态存在, 燃烧后易于吸附在飞灰颗粒表面。

(2) 有害元素 As、Sb 和 Pb 均呈现强挥发性, 且挥发后主要存在于飞灰中, 气态形式很少。在粗细粒飞灰中呈不均匀分布, 具有强烈向细飞灰中富集的趋势。原因可能是 As、Sb、Pb 最初从煤中释放时主要呈气态, 然后随烟气的冷却而大部分吸附到飞灰颗粒上, 细粒飞灰比表面积大, 因而 As、Sb、Pb 容易

富集.

(3) Sb 和 Pb 在煤燃烧产物中呈现非常相似分布特点. 由于煤燃烧是大气重金属的主要释放源, 因而这一结果对 Sb 与 Pb 具有相似的全局大气迁移和沉降特征是有力的解释.

参考文献:

- [1] 王浙芬, 孙学信, 李敏. 煤燃烧中微量元素的转换机理及富集规律研究[J]. 煤炭转化, 1999, 22(1): 58-62.
- [2] Pires M, Fiedler H, Teixeira E C. Geochemical distribution of trace elements in coal: modelling and environmental aspects[J]. Fuel, 1997, 76(14-15): 1425-1437.
- [3] Liu G J. Experiment of coal leaching and study of the separation of trace elements [J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2000, 74(2): 386-390.
- [4] WHO. The world health report 2002 [R]. 2002. 4-20.
- [5] 屈成锐, 赵长遂, 段伦博, 等. 燃煤超细颗粒物形成机理及其控制的研究进展[J]. 热能动力工程, 2008, 23(5): 447-452.
- [6] 马利英. 贵州农村家用燃料所致室内空气污染影响因素研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2008. 1-26.
- [7] 丁振华, 郑宝山, Finkelman R B, 等. 黔西南高砷煤的分布及地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2000, 29(5): 490-494.
- [8] 谢宏, 聂爱国. 黔西南高砷煤成因研究[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(6): 10-14.
- [9] 魏晓飞, 张国平, 李玲, 等. 黔西南有毒煤燃烧过程中微量元素特征及释放规律的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(增刊): 436.
- [10] 周代兴, 刘定南. 高砷煤污染引起慢性砷中毒的调查[J]. 中华预防医学杂志, 1993, 27(3): 147-150.
- [11] 魏羽佳, 凌淑清, 周建可, 等. 燃用高砷煤引起慢性砷中毒的调查[J]. 贵阳医学院学报, 1997, 22(1): 23-25.
- [12] Zheng B S, Ding Z H, Huang R G, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(2-3): 119-132.
- [13] 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. 131-295.
- [14] 孔维辉, 刘文中, 陈萍. 燃煤过程中铬迁移转化和排放控制的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(1): 53-56.
- [15] 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, 14(1): 5-13.
- [16] Meij R. Trace element behavior in coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1-3): 199-217.
- [17] Querol X, Juan R, Lopez-Soler A, et al. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes [J]. Fuel, 1996, 75(7): 821-838.
- [18] Ratafia-Brown J A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1-3): 139-157.
- [19] 王文峰, 秦勇, 宋党育. 燃煤电厂中微量元素迁移释放研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(6): 748-752.
- [20] Pritchard R J, Ghio A J, Lehmann J R, et al. Oxidant generation and lung injury after particulate air pollutant exposure increase with the concentrations of associated metals [J]. Inhalation Toxicology, 1996, 8(5): 457-477.
- [21] Ghio A J. Biological effects of Utah Valley ambient air particles in humans: a review [J]. Journal of Aerosol Medicine, 2004, 17(2): 157-164.
- [22] Nadadur S S, Kodavanti U P. Altered gene expression profiles of rat lung in response to an emission particulate and its metal constituents [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 2002, 65(18): 1333-1350.
- [23] Imrich A, Ning Y Y, Kobzik L. Insoluble components of concentrated air particles mediate alveolar macrophage responses *in Vitro* [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000, 167(2): 140-150.
- [24] 曹强, 钱孝琳, 张澍, 等. 大气细颗粒物水溶成分和非水溶成分的细胞毒性[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1167-1172.
- [25] 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[J]. 中国科学: A 辑, 1986, (12): 1287-1295.
- [26] 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 54-58.
- [27] 黄文辉, 杨起. 燃煤过程中有害元素转化机理研究进展[J]. 地质科技情报, 1999, 18(1): 71-74.
- [28] 郭瑞霞, 李宝华, 杨建丽, 等. 煤转化过程中微量元素转化行为研究进展[J]. 化学通报, 2004, 67: 99-104.
- [29] Zhang G P, Liu C Q, Liu H, et al. Mobilisation and transport of arsenic and antimony in the adjacent environment of Yata gold mine, Guizhou province, China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2009, 11(9): 1570-1578.
- [30] 李玲, 张国平, 刘虹, 等. 广西大厂矿区土壤-植物系统中 Sb、As 的迁移转化特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2305-2313.
- [31] 王云鹤, 李海滨, 黄海涛, 等. 重金属元素在煤热解过程中的分布迁移规律[J]. 煤炭转化, 2002, 25(3): 37-42.
- [32] Shoty W, Krachler M, Chen B. Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5, 320 to 8, 020 ¹⁴C yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2004, 18(1): B1016.
- [33] Nriagu J O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals [J]. Nature, 1989, 338(6210): 47-49.
- [34] 田贺忠, 赵丹, 何孟常, 等. 2005 年中国燃煤大气锑排放清单[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11): 1550-1557.
- [35] Cloy J M, Farmer J G, Graham M C, et al. A comparison of antimony and lead profiles over the past 2500 years in Flanders Moss ombrotrophic peat bog, Scotland [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(12): 1137-1147.