

中国煤砷含量评价

王明仕^{1,2}, 郑宝山¹, 刘晓静^{1,2}, 王燕^{1,2}, 胡军^{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 100039)

摘要: 根据聚煤盆地煤炭储量和 2001 年各省、市、自治区煤炭产量, 在全国选择代表性煤样研究砷含量。对此次煤砷含量采取 3 种不同评价方法, 得到不同意义的全国煤砷平均含量。①将此次煤样砷算术平均含量 6.43mg/kg 近似认定为全国煤砷平均含量; ②考虑 5 大聚煤区煤炭储量的权重, 计算全国煤砷平均含量为 5.28mg/kg; ③考虑 2001 年各省、市、自治区煤炭产量的权重, 计算全国煤砷平均含量为 6.03mg/kg。高砷煤因储量较小, 对全国煤砷含量影响较小, 可以忽略不计。3 种煤砷平均含量意义不同, 对于不同的研究目的, 应选择不同的煤砷平均含量, 这样才能更准确地反映客观真实情况。

关键词: 中国; 煤; 砷; 权值; 平均含量; 评价

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0420-04

Estimation of Arsenic Contents in Chinese Coals

WANG Ming-shi^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹, LIU Xiao-jing^{1,2}, WANG Yan^{1,2}, HU Jun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In China, arsenic contents of representative coal samples, which are selected base on the reserves of coal-cumulating areas and the production of every city in 2001, were studied. Three contents of arsenic in Chinese coals can be obtained by different evaluating methods. First, the average mean of arsenic content in these coal samples can be regard as the average content of arsenic in Chinese coals and it is 6.43mg/kg; Second, weighted by the reserves of five coal-cumulating areas and the average content of arsenic in Chinese coals is 5.28mg/kg; Third, weighted by the production of 26 cities in 2001 and the average content of arsenic in Chinese coals is 6.03 mg/kg. The influence of high arsenic coal can be ignored because the reserve of it is very small. For different purposes, different average content of arsenic in Chinese coals should be selected in order to get more reasonable value.

Key words: China; coal; arsenic content; weight; average content; estimation

煤的形成是一个漫长而复杂的地质过程, 受到植物学、地质学、生物学、生物化学以及化学等多种因素影响, 致使煤中微量元素组成和含量变化较大。即使是在同一地区的同一煤层中, 微量元素含量也不尽相同^[1]。而研究者则常常希望通过多次测定某一区域内的煤中微量元素含量, 以得出这一区域内微量元素含量的平均值, 为研究成煤环境以及成煤过程提供依据。所采用方法往往是计算多次测定的微量元素含量的算术平均值或几何平均值。但是在研究区域内任何一个煤样所代表的煤炭储量和产量都不尽相同, 为得到代表样本总体的无偏倚的均值, 这就需要引进煤炭储量和产量的权值。

砷是煤中重要的有毒有害微量元素之一, 在燃烧过程中易于以气态形式进入大气, 对环境和人体危害极大^[2~4]。研究煤中砷含量及其分布, 有助于对中国煤砷污染作出正确的评价, 并为环境污染的监测、预报提供依据。而且在今后的生产过程中, 可以优先选用低砷含量煤炭, 对高砷煤炭采取停止开采或者开采后进行洗选等方式, 有效降低燃煤型砷污染。

我国学者曾对中国煤砷含量、分布进行了研究^[5~8]。陈冰如研究了全国 107 个煤矿中砷含量, 但是在其论文报道中仅仅给出了其范围值。任德贻研究了 132 个煤样中的砷, 而且在这 132 个煤样中, 包括了中国的特高砷煤样(砷含量为 3.2%)。由于这一样品的特殊性, 而且这一煤样能够代表的煤储量极小, 将其与其他煤样置于同等状态平均计算煤砷平均含量必然得出偏高的结果。任德贻在文中也指出砷含量的几何平均值更具有代表性。王德永对全国各个地质局所测的煤砷数据进行统计分析, 得出中国煤砷含量; 陈萍综合文献数据, 并在对部分地区进行煤砷含量测定的基础上研究了全国煤砷含量分布。这二人的研究成果具有重要的参考价值, 但不足之处在于他们所引用数据的样品采集方法并不一致, 时间跨度较大, 致使结果具有一定缺陷, 在统计学上也不能如实反映中国煤砷含量分布。白向飞曾

收稿日期: 2005-01-05; 修订日期: 2005-03-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40133010)

作者简介: 王明仕(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: mingshiwang78@hotmail.com

对我国微量元素含量计算中引入煤炭储量的权值计算,但煤样采集测试时间跨度较长,代表性不强^[9]. 以上问题的存在,有必要再次对全国范围内的煤砷含量进行测试分析,根据各个区域的煤炭储量和产量的权值,重新对全国范围内煤砷含量进行评价.

1 材料与方法

在考虑全国 5 大聚煤区的煤田地质储量,产量以及成煤时代和煤变质程度基础上,在中国 26 个省市布点采集了 305 个煤样. 因部分煤样数量较少,全部被送往美国作测试研究,故仅对 297 个煤样进行了砷测定. 煤样采集时间安排在 2000 年,按照《生产煤样采取方法》(GB481—93)采取煤样. 煤样均粉碎至 200 目,室温烘干,放入塑料瓶中密封保存. 砷测定方法采用国标法 GB/T 3058—1996,实验过程中使用标准物质(GB11116,砷含量为 34mg/kg)作为分析质量控制. 标准物质的实测值为 34 mg/kg $\pm$ 2 mg/kg,同时对部分样品进行了重现性实验,其测定结果见表 1. 样品测定的准确度和精密度都比较高,完全符合实验要求.

表 1 煤砷含量精密度测试/mg·kg⁻¹

Table 1 The testing of precision of arsenic content in coal/mg·kg⁻¹

第 1 次 测定值	第 2 次 测定值	2 次测定 平均值	重复性	相对平均 偏差/%
2.40	1.84	2.12	0.56	13.21
5.20	4.72	4.96	0.48	4.84
9.41	9.45	9.43	0.04	0.21
27.15	29.85	28.50	2.70	4.74
54.45	51.85	53.15	2.60	2.45

2 结果与讨论

2.1 煤样代表性

研究中国煤砷平均含量,样品的选择极其关键. 首先基于 5 大聚煤区的煤炭预测储量,分布采样点. 但是煤矿的开采程度以及生产能力并不是和聚煤区的煤炭预测储量成正比. 如在我国西北聚煤区,其煤炭储量虽约占全国的 1/3,但是开发较少. 目前仅在少数交通沿线有一定规模的现代工业技术开采,而多数边远地区都未正式开采^[10]. 因此,在分布采样点的同时,也参考了 2001 年中国各省、市、自治区煤炭产量;成煤时代和煤阶也是布集采样点的参数之一. 我国煤炭预计储量为 4.55×10^{12} t^[11]. 其中华北石炭二叠纪聚煤区煤炭储量占全国储量 47.15%,布采样点 186 个,测试 184 个;西北早、中侏罗世聚煤区煤炭储量占全国储量 40.77%,但因开采程度

低,布采样点 11 个,测试 11 个;东北内蒙古晚侏罗世聚煤区煤炭储量占全国储量 5.76%,布采样点 31 个,测试 31 个;华南晚二叠世聚煤区煤炭储量占全国储量 6.16%^[11],布采样点 76 个,测试 70 个;滇藏聚煤区煤炭储量不到 100 亿 t,因此仅在滇藏聚煤区布了一个采样点. 总体而言,笔者以煤炭的储量和产量为主要依据,兼顾成煤时代和煤阶,所选取的煤样代表性较强,所得结果能较好地反映中国煤砷含量总体水平.

2.2 中国煤砷含量

在已取得全部样品的分析结果后,如何在这些结果的基础上选择适当的统计方法计算参数反映中国煤砷含量的平均水平,首先要研究煤砷含量的分布类型,然后根据分布类型选择适当的统计参数进行定量描述. 对元素分布类型的检验,可采用 χ^2 检验法. 但最简单直观的方法是根据实测数据作直方图,观察其形状,如果频率密度曲线是单峰的且近于对称,一般可以认为是正态分布^[12]. 对砷及其对数作直方图后(见图 1),发现这批煤样的砷含量呈对数正态分布. 故砷含量最好用几何平均值和几何标准偏差进行描述. 但是几何平均值只是描述了整个煤砷含量变化范围内出现机会最多的含量值,并没有表示出砷含量分布的平均水平. 所以还要计算煤砷算术平均值,研究煤砷含量分布的平均水平. 这批煤样砷含量变化范围与 Swaine^[13]所认为的世界煤砷含量范围大致相同,没有出现特高砷值. 砷算术平均含量为 6.43mg/kg,比世界算术平均煤砷含量 5mg/kg 要高. 但是砷含量几何均值仅为 3.96 mg/kg,说明我国煤砷含量总体水平偏低.

2.3 中国 5 大聚煤区煤砷含量分布

当引入权值计算煤中某一微量元素含量时,其计算方法如下:

$$I = (M/T) \times 100\% \quad (1)$$

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n (I \times \bar{C})}{n} \quad (2)$$

式中, I 为权值; M 为煤样所在地的煤炭储量或产量; T 为研究区域内煤样所在地的煤炭储量或产量; X 为某一微量元素在研究区域内的加权平均值; $\bar{C}$ 为煤样所在地的微量元素的算术平均值; n 为煤炭样品数.

在 5 大聚煤区中,以东北内蒙古晚侏罗世聚煤区的砷含量最高,其次是华南晚二叠世聚煤区、华北石炭二叠纪聚煤区和西北早、中侏罗世聚煤区,以滇

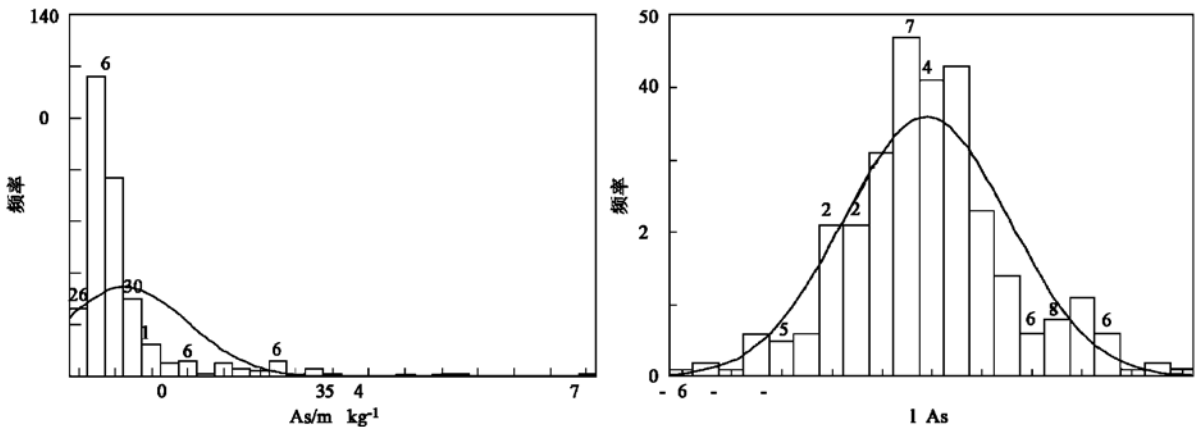


图 1 中国煤中砷含量分布图
Fig. 1 Distribution of Arsenic contents in Chinese coals

藏聚煤区砷含量最低. 但是因在滇藏聚煤区仅选取煤样一个, 其含量并不能反映客观实际情况, 仅作参考值使用. 因滇藏聚煤区煤炭储量占全国煤炭储量的 1% 不到, 因此笔者选择 2 种方式考虑全国煤砷加权平均值. 一是以滇藏聚煤区权值实际值计算煤砷加权平均值; 二是忽略该权值, 以其它 4 个聚煤盆地计算煤砷加权平均值. 煤砷含量加权平均值见表 2. 根据方式一, 煤砷加权平均值为 5.29 mg/kg; 根据方式二, 煤砷加权平均值为 5.28mg/kg, 二者仅相差 0.01mg/kg. 即使假设滇藏聚煤区煤砷含量为 10 mg/kg, 根据方法一所得煤砷加权平均值也仅为 5.30 mg/kg, 与方式二所得结果相差 0.02 mg/kg. 滇藏聚煤区对煤砷加权平均值影响极微, 考虑滇藏聚煤区采样数量以及煤炭储量, 本文选择 5.28 mg/kg 作为全国煤砷加权平均值. 这一结果是对中国已开采和待开采的煤炭总体平均砷含量的算术平均值评价.

表 2 5 大聚煤区煤中砷含量/mg•kg⁻¹

聚煤区	样品数	算术平均值	几何平均值	标准偏差	权值 / %	加权平均值
华北	184	5.40	3.44	0.56	47.15	
华南	70	8.46	5.34	1.15	6.16	
东北-内蒙古	31	8.84	5.04	2.06	5.76	
西北	11	4.18	3.22	0.75	40.77	
滇藏	1	3.40	—	—	0.16	
全国	297	6.43	3.96	8.52	—	5.28

2.4 产量加权平均的中国煤炭平均砷含量
计算 5 大聚煤区煤砷含量加权平均值可以了解

我国全部煤炭资源砷含量水平, 为今后合理开发利用煤炭资源提供参考. 但是若要评价当前所用煤炭中砷含量水平, 为燃煤砷防治提供理论依据, 则需计算年生产煤炭产量的砷加权平均值. 在全国 31 个省、市、自治区中, 天津、上海未进行原煤生产; 海南, 浙江, 西藏煤炭生产能力较低. 因此未在这些省、市布集采样点. 将我国划分为 6 个地区, 可根据每一地区煤炭产量的权值计算全国煤砷加权平均值. 各地区煤砷含量以所包括省市煤炭产量权值计算区域砷含量加权平均值. 其结果见表 3.

如果仅以平均含量考虑中国煤砷含量, 其分布规律表现为东北最高, 西北最低; 中南地区高于西南和华东地区. 当把 2001 年煤炭产量权值引入后, 西南和中南地区砷含量要明显高于其他地区砷含量, 西北地区砷含量仍为最低. 对全国与煤相关的砷污染排放而言, 西南, 中南地区贡献最大. 根据公式(2) 计算全国煤砷加权平均值为 6.03 mg/kg, 这一结果是对中国年煤炭开采的平均砷含量评价.

2.5 高砷煤对中国煤砷平均含量的影响

如欲正确评价中国煤砷平均含量, 还要对我国的高砷煤地区进行单独考虑. 高砷煤主要分布在我国黔西南地区, 而且产量极小, 大多为当地居民作燃料使用. 在砷中毒事件发生后, 绝大多数高砷煤矿已经停止开采. 因此, 在考虑高砷煤的影响时, 以其储量在全国煤炭储量的权值进行研究. 所选择研究的黔西南特高砷煤的煤炭储量较小, 估计储量为 100 万 t. 该地区煤砷平均含量为 7 753.37mg/kg^[14]. 进行加权计算后, 黔西南地区煤砷值为 0.002 mg/kg, 对全国煤砷平均含量 6.03 mg/kg 影响极微, 可以忽略不计.

表 3 中国 6 个地区煤砷含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 3 Contents of arsenic in coals of six areas in China / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

地区	样品数	算术平均值	几何平均值	标准偏差	权值/ %	加权平均值 ¹⁾	加权平均值 ²⁾
华北	117	6. 15	3. 96	7. 81	39. 4	5. 84	
东北	23	12. 28	4. 11	7. 22	10. 5	5. 94	
华东	46	6. 49	4. 71	6. 18	19. 4	6. 08	
中南	43	8. 10	3. 66	13. 80	10. 8	6. 99	
西南	41	7. 03	4. 39	8. 6	11. 4	7. 17	
西北	27	4. 10	2. 77	3. 41	8. 5	4. 18	
全国	297	6. 43	3. 96	8. 52	—	—	6. 03

1) 各个地区砷含量加权平均值; 2) 全国砷含量加权平均值

3 结 论

在考虑中国煤炭储量以及各省、市、自治区的煤炭产量后, 此次研究选择采取的煤样具有较强的代表性. 研究表明砷含量呈对数正态分布, 几何平均值为 3.92 mg/kg . 同时根据砷含量, 聚煤区地质储量以及各省、市、自治区的煤炭产量, 得出 3 种煤砷含量平均值分别为: 6.43 mg/kg , 5.28mg/kg 和 6.03 mg/kg . 第 1 个煤砷平均含量为此次煤样研究的平均含量, 也可以近似认定为全国煤砷含量平均值, 但此含量不能客观反映中国煤砷平均含量; 第 2 个煤砷平均含量是全国所有煤炭储量的煤砷平均含量, 是对开采的以及未开采煤炭作出的一个总的砷平均含量评价; 第 3 个煤砷平均含量是对我国现开采出煤炭砷平均含量的评价. 高砷煤对全国煤砷平均含量的影响极微, 可以忽略不计. 对于不同的研究目的, 应选择以上不同的煤砷平均含量, 这样才能更准确反映客观真实情况.

参考文献:

[1] Swaine D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworths, 1990. 22~ 26.
[2] Vladimir Bencko, Karel Symon, Vladimir Chlader, *et al.* Health Aspects of Burning Coal with a High Arsenic Content

[J]. Environmental Research, 1977, **13**: 386~ 395.
[3] Swaine D J. Why trace elements are important [J]. Fuel Processing Technol, 2000, **65-66**: 21~ 33.
[4] Zheng Baoshan, Ding Zhenhua, Huang Ronggui, *et al.* Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 119~ 132.
[5] 陈冰如, 杨绍晋, 杨亦男, 等. 山西省煤矿样中微量元素的含量分布 [J]. 核电子学与探测技术, 1989, **9**(6): 377~ 379.
[6] Ren Deyi, Zhao Fenghua, Wang Yunquan, *et al.* Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, **40**: 109~ 1187.
[7] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究 [J]. 煤质技术, 2000, **6**: 27~ 30.
[8] 陈萍, 黄文辉, 唐修义, 等. 中国煤中砷的含量 赋存特征及对环境的影响 [J]. 煤田地质与勘探, 2002, **30**(增刊): 1~ 4.
[9] 白向飞. 中国煤中微量元素的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.
[10] 王煦曾, 朱榔如, 王杰. 中国煤田的形成与分布 [M]. 北京: 科学出版社, 1992. 83.
[11] 毛节华, 许惠龙. 中国煤炭资源预测与评价 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 245.
[12] 朱玉仙, 崔晓光. 概率论与数理统计 [M]. 长春: 东北师范大学出版社, 1989. 207.
[13] Swaine D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworths, 1990. 83.
[14] 丁振华. 贵州高砷煤的矿物学和地球化学研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2000.