

逐级化学提取法研究煤中溴的赋存状态

彭炳先^{1,2}, 吴代赦^{1*}, 李萍³

(1. 南昌大学环境与化学工程学院, 南昌 330031; 2. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022; 3. 南昌大学建筑工程学院, 南昌 330031)

摘要:采用逐级化学提取法研究了煤中溴的赋存状态,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定了煤及各种提取状态中溴的含量.结果表明,来自四川和重庆的8个煤中溴主要以水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机态存在,平均总提取率为88.2%.对于烟煤和无烟煤,前者有机态溴的相对量大于后者,平均值分别为22.3%和20.0%;而碳酸盐结合态溴小于后者,相对量分别为14.0%和19.2%;两者水溶态溴和铁锰结合态溴的相对量几乎相等.煤中离子交换态溴可能以有机质吸附为主,溴的各种赋存形态的相对量与其成煤时沉积环境可能没有很密切的关系.煤中溴的潜在可淋失率和淋出浓度比较大,可淋失率为36.62%~86.80%,可淋失量为7.092~20.10 $\mu\text{g/g}$,对环境的潜在危害应引起重视.

关键词:逐级化学提取; 煤; 溴; 赋存状态; 沉积环境

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-2109-05

Study on Modes of Occurrence of Bromine in Coals Using Sequential Chemical Extraction Procedure

PENG Bing-xian^{1,2}, WU Dai-she¹, LI Ping³

(1. School of Environment & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 3. College of Architectural Engineering, Nanchang University, Nanchang, 330031, China)

Abstract: Modes of occurrence of bromine in eight coals from Sichuan and Chongqing were studied using inductively coupled plasma spectrometry and sequential chemical extraction. The results showed that the bromine mainly occur the water-soluble, ion exchangeable, carbonate, Fe-Mn oxides and organic fraction in these coals, which average total extraction rate was 88.2%. In bituminous coal and anthracite, the mean relative amount was 22.3% and 20.0% for organic bromine, 14.0% and 19.2% for the bromine of carbonate bound and almost equal for the bromine from water soluble and Fe-Mn oxidizes. The ion exchangeable bromine may be mainly adsorbed to organic matter in these coals. The relative amount of bromine in various modes of occurrence may not be very closely related to its sedimentary environment during the formation of coal. Bromine in coals from Sichuan and Chongqing should be paid more attention because its potential leachable rate was 36.62%-86.80% and potential leachable content was 7.092-20.10 $\mu\text{g/g}$.

Key words: sequential chemical extraction; coal; bromine; modes of occurrence; depositional environment

溴是一种比较活泼的元素,对自然界活动有着重要影响.大气中的溴对温室效应以及臭氧层破坏影响很大,其破坏臭氧层的能力超过氯的10~100倍^[1];溴酸盐是可能的致癌物,当人们终身饮用含溴酸盐5.0 $\mu\text{g/mL}$ 或0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的饮用水时,其致癌率分别为万分之一和十万分之一,世界卫生组织规定饮用水中溴酸盐的最大容许浓度为25 $\mu\text{g/L}$ ^[2,3];溴通过食物链进入人体会导致皮疹,中枢神经系统衰竭,智力退化和产生痤疮等溴中毒^[4].化石燃料燃烧是大气中重要的人为溴来源之一,而其中煤燃烧释放的溴占此溴源的极大部分^[5].煤燃烧时,大部分溴以HBr气体或被氧化为有毒空气污染物或被气溶胶吸附而进入大气中^[6,7].

煤中溴的赋存状态决定溴在表生环境和加工利用过程中可能的迁移和转化,是评价煤中溴的环境效应的基础.目前,煤中溴究竟有哪些赋存形式,国内外仍有争议.很多学者根据煤中溴与灰分的负相关性,认为煤中溴的最有可能的赋存状态是与有机质缔合^[8,9].Vassilev等^[10]认为煤中溴以重要性递减的顺序赋存于有机化合物、晶体中的杂质、非晶体组分、液体组分和离散的矿物中,并认为溴可取代含矿物中的氯.我国对煤中溴的赋存形式研究很少,王运

收稿日期:2010-07-19;修订日期:2010-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40133010);南昌大学分析测试基金项目(2008012)

作者简介:彭炳先(1970~),男,博士研究生,主要研究方向为环境与化学工程,E-mail: pbingxian@163.com

* 通讯联系人, E-mail: daishewu@yahoo.com.cn

泉^[11]根据晋城矿区煤中溴与灰分负相关,认为煤中溴具有亲有机性.

煤中溴的赋存形式与成煤环境、煤种、煤层、产地、成煤植物和地下水等有紧密的联系,需要对大量的煤种作更多测试研究才能得到确切的结论. 逐级化学提取实验已被运用于研究土壤、岩石和煤等固体样品中微量元素的化学活动性及化学形态分布^[12~18]. 但鲜见文献报道应用该方法来研究煤中溴的赋存状态. 本实验运用逐级化学提取法研究煤中溴的各种赋存形态;比较烟煤和无烟煤以及成煤期间不同沉积环境煤中溴的赋存状态,以期为评价煤中溴的环境污染程度以及制定有效防治措施提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

样品来自四川和重庆,主要位于四川盆地的中部地区. 独特的煤质结合四川盆地特有的自然环境条件,造成该地区 SO₂ 污染严重,成为中国酸性降水主要区域之一. 本实验所用的 8 个煤样情况如下:从煤的等级方面,C-1(四川威远矿)、C-2(四川永荣局曾家山煤矿)、C-3(重庆北碚天府磨心坡矿)、C-6(重庆华蓥山绿水矿)和 C-7(四川达竹局金刚矿)为烟煤,

C-4(重庆綦江松藻局打通矿)、C-5(重庆綦江石壕矿)和 C-8(四川芙蓉局白皎矿)为无烟煤;从成煤环境方面,C-1、C-2、和 C-8 为咸水环境,C-3 和 C-7 为中等咸水环境,C-5、C-6 和 C-7 为淡水环境.

样品均采用刻槽取样法,每个样品质量都大于 5 kg,现场密封. 四分法选样后,在实验室用玛瑙研钵研磨至 80 目,取约 100 g 装入玻璃样品瓶中待用.

1.2 实验方法

1.2.1 仪器与试剂

PerkinElmer 型 ICP-MS 仪,KS 型调速多用康氏振荡器,高温热水解仪, Sigma 型离心机,所用试剂均为优级纯或分析纯,用 Milli Q 制水机 (Millipore, USA)制取 18.2 MΩ·cm⁻¹的水配置所有的溶液. 玻璃及塑料器皿均在 1:1 HNO₃ 中浸泡过夜,高纯水冲洗干净后备用.

1.2.2 煤中溴的总量测定

采用高温热水解法消化煤,用 ICP-MS 法测定其中溴的含量;溴测定的精确度用标准参考物质土壤 GBW 07406 进行检验,其中溴标准值为 (8.0 ± 0.7) μg/g,实验测定溴值为 8.12 μg/g, RSD 为 4.43%,加标回收率为 104.5%. 实验测得 8 种煤中溴总含量见表 1.

表 1 煤中溴的逐级化学提取实验结果¹⁾/μg·g⁻¹

Table 1 Experimental results of sequential extractions on coal samples/μg·g⁻¹

样品	P1 (ω%)	P2 (ω%)	P3 (ω%)	P4 (ω%)	P5 (ω%)	P6	总溴
C-1	3.551(9.55%)	8.625(23.2%)	4.090(11.0%)	7.600(20.4%)	8.515(22.9%)	3.138	37.18
C-2	7.600(22.2%)	6.035(17.6%)	3.335(9.73%)	3.767(11.0%)	9.775(28.5%)	4.201	34.26
C-3	2.850(14.0%)	5.655(27.8%)	2.825(13.9%)	3.012(14.8%)	3.012(14.8%)	1.412	20.32
C-4	3.713(23.8%)	1.231(7.88%)	2.148(13.8%)	2.364(15.1%)	2.742(17.6%)	1.342	15.62
C-5	3.012(16.4%)	3.227(17.6%)	4.954(27.0%)	0.259(1.41%)	4.577(24.9%)	1.604	18.35
C-6	7.165(40.1%)	3.659(20.5%)	4.685(26.2%)	0.961(5.38%)	0.961(5.38%)	1.528	17.85
C-7	1.932(7.47%)	5.115(19.8%)	2.418(9.35%)	3.767(14.6%)	10.03(39.8%)	2.845	25.87
C-8	6.410(15.5%)	6.795(16.5%)	6.895(16.7%)	9.540(23.1%)	7.165(17.4%)	3.102	41.25
平均值	4.529(17.2%)	5.043(19.1%)	3.927(14.9%)	3.909(14.8%)	5.847(22.2%)	2.397	26.34

1) P1 表示水溶态; P2 表示离子交换态; P3 表示碳酸盐结合态; P4 表示 铁锰结合态; P5 表示有机结合态; P6 表示残留态; ω% 表示提取率

1.2.3 煤中溴的逐级化学提取及其测定

为分析煤中溴的赋存状态,结合文献报道对煤、土壤和岩石中其他微量元素的前处理经验^[12~18],对其中部分步骤进行了修改,实验提取步骤如下.

(1)水溶态(P1) 称取 5 g 煤样品放入 50 mL 离心管中,加入 30 mL 高纯水,室温振荡 24 h,离心分离(3 500 r/min,20 min),将上清液全部移出,用高纯水定容 50 mL.

(2)离子交换态(P2) 将(1)所得残渣中加入

30 mL CH₃COONH₄ (1 mol/L),余下方法同步骤(1).

(3)碳酸盐结合态(P3) 将(2)所得残渣加入 30 mL CH₃COONH₄ (1 mol/L),用 CH₃COOH 调 pH 为 5,余下方法同步骤(1).

(4)Fe、Mn 结合态(P4) 将(3)所得残渣加入 30 mL 含 0.04 mol/L NH₂OH·HCl 和 20% (体积分数) CH₃COOH 溶液,余下方法同步骤(1).

(5)有机结合态(P5) 将(4)所得残渣加入 10

mL 0.02 mol/L HNO_3 , 10 mL 30% H_2O_2 , 再加入 10 mL $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$, 余下方法同步骤(1)。

(6) 残留态(P6) 将(5)所得残渣自然凉干。

用 ICP-MS 测出 P1 ~ P5 各种赋存形态溶液的溴含量, 用测定原煤总溴的方法测出 P6 中溴含量。实验和测试过程中平行带入标准土壤物质 GBW07406, 该物质中溴的含量为 $(8.0 \pm 0.7) \mu\text{g/g}$, 实验检测的溴的含量为 $(8.1 \pm 0.4) \mu\text{g/g}$ 。整个实验都带有试剂空白, 每一样品都重复作 3 次, 然后求平均值。结果见表 1。

2 结果与分析

煤中各种形态溴的含量测定结果如表 1 所示。逐级提取到的各种形态的溴和残留态溴的总和与煤样品中的总溴量基本符合, 8 种煤的溴平均总提取率为 88.2%, 这说明用逐级化学提取法研究煤中溴的赋存形态的精度是有效和可行的。

各种煤中的溴主要以水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机态形式存在, 此外, 还存在其他赋存形式的溴(残留态溴)。

2.1 烟煤和无烟煤中溴的赋存状态分布

Valković^[19]认为随煤级增加, 煤的芳香化程度也增加, 低煤级煤包含大量官能团, 在变质为无烟煤之后, 芳环上的取代基消失并主要被氢取代^[20], 因此无烟煤几乎全是芳香环烃。

图 1 为烟煤和无烟煤中不同赋存形态的溴平均相对量(溴的某种赋存形态的量占总溴量百分数)的变化情况, 可以看出, 所研究的各种形态的溴中, 烟煤和无烟煤都以有机态溴(以共价键结合)的含量最高, 其平均相对量分别为 22.3% 和 20.0%, 即烟煤中有机态溴的相对量大于无烟煤。这可能是因为有机结合态元素主要与官能团相连接^[21,22], 而烟煤中的官能团多于无烟煤。这部分溴主要通过共价键和煤中的有机质结合在一起, 其环境影响与有机质的形成和降解程度密切相关。

离子交换态成分主要被有机质、粘土矿物及其他颗粒物吸收, 因吸附-解吸作用附着在颗粒物表面, 它包括与有机质吸附(以离子交换态结合的外部络合物)及与无机质吸附的元素。图 1 显示, 烟煤中溴的离子交换态的平均相对量为 21.8%, 而无烟煤只有 14.0%。这可能是由于烟煤中的有机质含量较多, 从而其吸附的溴也较多的缘故。

由图 2 也可以看出, 在烟煤和无烟煤中, 水溶态溴(烟煤为 18.7% 和无烟煤为 18.6%)和铁锰结合态

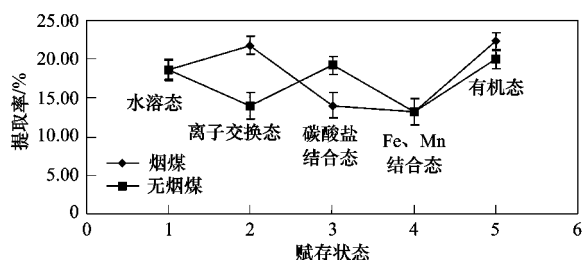


图 1 烟煤和无烟煤中溴的不同赋存状态变化规律

Fig. 1 Variational rules of Br extracted in the different steps of the bituminous coal and anthracite

溴(13.2%)的相对量几乎相等, 这说明由烟煤变质为无烟煤过程中, 孔隙水和铁锰的量基本上是恒定值。

碳酸盐结合态是指那些沉淀或共沉淀的元素, 以类质同相形式进入碳酸盐晶格并与之结合。可以用温和的酸将这些元素释放出来, 碳酸盐结合态元素的迁移能力受酸度的影响很大, 其移动性和生物活性随着酸度的增加而增加。对于烟煤和无烟煤, 因前者有机质含量大于后者, 则所含无机质小于后者, 而碳酸盐结合态的溴是无机形式, 这可能是它在无烟煤中的相对量(19.2%)大于烟煤(14.0%)的原因之一。

2.2 不同沉积环境煤中溴的赋存状态分布

煤床可能在非海地层受到淡水、咸水或海水的侵入^[19]。大量的资料分析表明, 元素如 K、Rb、B、Ga、Sr、Ba 等, 在海相沉积物与陆相沉积物中的含量有显著的差异。因而可以利用这些元素的地球化学行为分析沉积环境。而硼(B)一直被认为是盐度变化最敏感的地球化学指标。根据煤中硼的含量将煤的沉积环境的划分为: 淡水环境(硼含量 < 50 $\mu\text{g/g}$); 中等咸水环境(硼含量为 50 ~ 110 $\mu\text{g/g}$); 咸水环境(硼含量 > 110 $\mu\text{g/g}$)^[23]。

海水中溴的主要形式为溴离子, 其含量范围为 65 ~ 71 $\mu\text{g/g}$ 。由表 1 可知, 沉积环境为咸水的煤的总溴量最高(C-1: 37.18 $\mu\text{g/g}$ 、C-2: 34.26 $\mu\text{g/g}$ 、C-8: 41.25 $\mu\text{g/g}$); 其次为中等咸水的煤(C-3: 20.32 $\mu\text{g/g}$ 和 C-7: 25.87 $\mu\text{g/g}$); 最少为淡水的煤(C-4: 15.32 $\mu\text{g/g}$ 、C-5: 18.35 $\mu\text{g/g}$ 、C-6: 17.85 $\mu\text{g/g}$)。这说明煤受海侵影响越大溴含量越高。水溶态溴应主要是溴离子形式, 但实验证明(如图 2)沉积环境为淡水的煤的水溶态溴占总溴比例最高, 这表明在煤演变过程中受海侵影响的煤中溴的赋存形态发生了较大的变化, 很多水溶态的溴离子转化为其他形式的溴。其他赋存形式溴的变化规律也不明显。这样煤中溴的赋存形态的相对量与其成煤期沉积环境可能

没有很密切的关系.

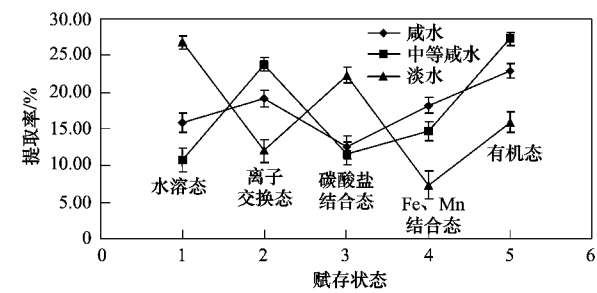


图 2 不同沉积环境煤中溴的不同赋存状态变化规律
Fig.2 Variational rules of Br from coal extracted in the different steps of the different depositional environments

3 讨论

通过逐级化学提取出的各种赋存状态的溴,在

表生条件下容易被风化而带出煤. 而在残留物质中的那部分元素在自然条件下是稳定的^[24], 因此, 上述步骤提取出的溴含量之和代表了它在自然条件下可能被带入表生环境中的总量, 该总量占煤中各元素含量的百分比的大小反映了煤中溴在表生环境下的化学活性.

元素的潜在可淋失率是逐级化学提取实验中水溶态、离子交换态及碳酸盐态提取出的元素含量之和占该元素总量的百分数. 由表 2 数据可知, 烟煤和无烟煤中溴表现出的潜在可淋失率和淋出浓度都比较大, 可淋失率为 36. 62% ~ 86. 80%, 可淋失量为 7. 092 ~ 20. 10 μg/g, 这个数据高于地壳中溴的丰度值 2. 1 ~ 4. 4 μg/g^[25]. 由逐级化学提取结果可知, 在表生条件下煤中溴的化学活性较大而很容易风化被带出煤导致地表水中溴的浓度升高.

表 2 煤中溴的潜在可淋失率和淋出量								
Table 2 Potential leaching rate and leachable content of bromine in coal								
样品	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
潜在可淋失率/%	43. 75	49. 53	55. 70	45. 48	61. 00	86. 80	36. 62	48. 70
潜在可淋出量/μg·g ⁻¹	16. 27	16. 97	11. 33	7. 092	11. 19	15. 51	9. 465	20. 10

4 结论

- (1) 应用逐级化学提取法可有效地提取并定量研究煤中痕量元素溴的赋存形态, 8 种煤的平均提取率为 88. 2%.
- (2) 煤中溴有多种赋存形态, 不同变质程度和成煤期、不同沉积环境的煤中溴的各种赋存形态相对量发生很大变化. 但煤中溴的各种赋存形态的量与成煤期沉积环境可能没有很密切的关系.
- (3) 煤中溴以有机结合态为优势赋存形式, 且烟煤中有机态溴的相对量大于无烟煤; 烟煤和无烟煤的水溶态溴和铁锰结合态溴的相对量几乎相等; 煤中离子交换态溴可能以有机质吸附为主要形式; 无烟煤中碳酸盐结合态溴的相对量大于烟煤.
- (4) 烟煤和无烟煤中溴的潜在可淋失率和淋出量都比较大, 可淋失率为 36. 62% ~ 86. 80%, 可淋失量为 7. 092 ~ 20. 10 μg/g, 对环境的潜在危害应引起足够重视.

参考文献:

[1] Aiuppa A, Federico C, Franco A, et al. Emission of bromine and iodine from Mount Etna volcano [M]. Geochemistry Geophysics Geosystems 6, 2005.

[2] Legube B. A survey of bromate ion in European drinking water [J]. Ozone: Science & Engineering, 1996, 18(3): 25-48.

[3] WHO, Desinfection De l'eau, Local Authorities, Health and Environment Briefing Pamphlet Series[C]. 1995.

[4] Mino Y, Yukita M. Detection of high levels of bromine in vegetables using X-ray fluorescence spectrometry[J]. Journal of Health Science, 2005, 51(3): 365-368.

[5] 徐明厚, 郑楚光, 冯荣, 等. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(10): 33-38.

[6] Bettinelli M. Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC[J]. Atomic Spectroscopy, 2002, 23(4): 105-110.

[7] Flores É M M, Mesko M F, Moraes D P, et al. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique [J]. Analytical Chemistry, 2008, 80: 1865-1870.

[8] Yudovich Y E, Ketris M P, Merts A V. Trace Elements in Fossil Coals[M]. Nauka Science Publ. Housel, Leningrad, 1985. 239.

[9] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal[M]. Organic Geochemistry. Plenum Press, New York, 1993. 593-607.

[10] Vassilev S V, Eskenazy G M, Vassilev C G. Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal[J]. Fuel, 2000, 79: 903-921.

[11] 王运泉, 任德贻, 王隆国. 煤中微量元素的赋存状态[J]. 煤田地质与勘探, 1996, 24(2): 9-11.

[12] 徐立荣, 梁汉东, 雒昆利, 等. 逐级提取试验研究岩石中氟的

化学活动性[J]. 环境科学,2006,**27**(11):2279-2282.

[13] Su D C, Wong J W C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge[J]. Environment International, 2004, **29**(7): 895-900.

[14] Tessier A, Campbel P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[15] 赵峰华, 任德胎, 尹金双, 等. 煤中 As 赋存状态的逐级化学提取研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(2): 79-81.

[16] 刘晶, 郑楚光, 张军营, 等. 煤中易挥发痕量元素赋存形态的分析方法及实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2003, **9**(4): 295-299.

[17] 吕海亮, 陈皓侃, 李文, 等. 义马煤中几种微量污染元素的赋存形态研究[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(1): 31-34.

[18] Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, **4**:823-857.

[19] Valković V. Trace elements in coal[M]. Boca Raton: CRC Press, 1983.

[20] Wilson M A, Pugmire R J, Karas J, *et al.* Carbon distribution in coals and coal macerals by cross Polarization magic angle spinning carbon- 13 nuclear magnetic resonance spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1984, **56**(6):933-943.

[21] Goodarzi F. Geology of trace elements in coal[A]. In: Swaine D J, Goodarzi F. (Eds). Environmental Aspects of Trace Elements in Coal[M]. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995. 51-75 (chapter 4).

[22] Finkelman R B. Modes of occurrence of trace elements in coal [D]. University of Maryland, 1981.

[23] Goodarzi F, Swaine D J. Paleoenvironmental and environmental implications of the boron content of coals[J]. Geological Survey of Canada, Bulletin, 1994, **471**: 1-46.

[24] 冯新斌, 洪冰, 倪建宇, 等. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生条件下的化学活动性[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(4): 433-437.

[25] 黎彤. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探, 1992,**28**(10):1-7.