

研究论文

# 山西煤中有害微量元素分布特征与富集规律

刘汉斌<sup>1,2</sup>, 李 淼<sup>3</sup>, 郭彦霞<sup>1</sup>, 程芳琴<sup>1</sup>

(1. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 2. 山西省煤炭地质局, 山西 太原 030006;  
3. 山西省煤炭地质 148 勘查院, 山西 太原 030053)

**摘要:**为进一步厘清山西煤中有害微量元素的分布与富集规律,在综合前人研究的基础上,分析了山西煤中4种常见有害元素氟、氯、砷、汞的分布特征和富集规律。研究发现,山西煤中有害元素总体具有低氟、高氯的特点,石炭-二叠纪煤低氟、低砷、低汞、高氯,侏罗纪煤高汞、高砷、高氯、低氟;氯主要富集于西山矿区、霍州矿区,砷主要富集于大同侏罗纪矿区和沁水煤田武夏矿区,汞主要富集于平朔矿区和西山矿区;控制山西煤中有害元素富集的主要因素有聚煤环境、沉积物源性质和岩浆热液活动。建议对煤中有害元素的赋存状态进行深入研究,以提高煤炭分选效果,同时改进分选方法,在分选的同时对有害元素进行固定,防止和减少二次污染;在对粉煤灰中有益元素进行提取利用时建议进行技术、经济和环境指标的综合评价。

**关键词:**山西煤;微量元素;分布特征;赋存规律

中图分类号:P595;P618.11 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)03-0020-04

## Distribution characteristics and enrichment regularity of harmful trace elements in Shanxi coal

Liu Hanbin<sup>1,2</sup>, Li Miao<sup>3</sup>, Guo Yanxia<sup>1</sup>, Cheng Fangqin<sup>1</sup>

(1. Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Coal Geological Bureau of Shanxi Province, Taiyuan 030006, China; 3. Coal Geological Exploration 148 Institute of Shanxi Province, Taiyuan 030053, China)

**Abstract:** In order to further clarify the distribution and enrichment characteristics of harmful trace elements in Shanxi coal and promote the clean and efficient utilization of coal, four common harmful elements such as fluorine, chlorine, arsenic and mercury in Shanxi coal were discussed. It is found that the harmful elements in Shanxi coal have the characteristics of low fluorine and high chlorine, and carboniferous Permian coal are low fluorine, low arsenic, low mercury, high chlorine, and Jurassic coal are high mercury, high arsenic, high chlorine and low fluoride. Chlorine is mainly enriched in Xishan mining area and Huozhou mining area. Arsenic is mainly concentrated in Datong Jurassic mine and Qinshui coal field Wuxia mining area. Mercury is mainly concentrated in Pingshuo mining area and Xishan mining area. The main factors controlling the enrichment of harmful elements in Shanxi coal are coal accumulation environment, sedimentary source properties and magmatic hydrothermal activity. It is suggested that the occurrence of harmful elements in coal should be further studied in order to improve the effect of coal washing and improve the washing method. The harmful elements should be fixed at the same time, and the secondary pollution should be prevented and reduced. In the use of useful elements extracting from fly ash, technical, economic and environmental indicators should be comprehensive evaluated.

**Key words:** Shanxi coal; trace elements; distribution characteristics; occurrence regularity

收稿日期:2017-02-18;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.004

基金项目:山西省煤基低碳科技重大专项资助项目(MC2016-05)

作者简介:刘汉斌(1986—),男,山西吕梁人,硕士,从事煤炭地质勘查与管理工作。E-mail:liuhanbin203@163.com。通讯作者:程芳琴,教授,从事固体废弃物资源化利用工作。E-mail:cfangqin@163.com

引用格式:刘汉斌,李淼,郭彦霞,等.山西煤中有害微量元素分布特征与富集规律[J].洁净煤技术,2017,23(3):20-23.

Liu Hanbin, Li Miao, Guo yanxia, et al. Distribution characteristics and enrichment regularity of harmful trace elements in Shanxi coal[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 20-23.

## 0 引言

煤炭是我国的主要能源之一,在能源结构中占有相当大的比重,预计在未来 50 年内,我国一次性能源生产消费以煤炭为主的格局不会改变。煤炭在形成过程中,富集很多微量和稀有元素,其中一些元素(锆、镓、锂、铀等)的富集可以满足工业利用的要求,而另一些元素(氟、氯、砷、汞、镉等)则对人体具有毒性或潜在毒性,其伴随着煤炭的开采、燃烧,进入大气、水、土壤、生物圈而污染环境,危害人类,特别是直接燃烧,会造成严重的环境污染。煤中有害元素赋存特征和分布规律的研究是实现煤炭清洁高效利用的基础。赵峰华<sup>[1]</sup>基于煤质化验资料,研究了中国煤中 22 种有害元素的分布赋存特征;任德貽等<sup>[2]</sup>统计了全国煤中 22 种潜在有害微量元素的平均含量,分析了煤中有害元素在燃烧过程中的迁移和富集规律及环境效应;黄文辉<sup>[3]</sup>分析了煤中有害物质的赋存特征及其对环境的影响;代世峰等<sup>[4]</sup>研究了华北聚煤盆地晚古生代煤中 As 等元素的赋存和分布特征。山西是我国的产煤大省,煤炭资源丰富,开采时间长,但对山西煤中有害微量元素的含量、赋存特征、分布规律的研究较少。氟、氯、砷、汞是煤中 4 种常见的有害元素,对人类和环境危害巨大。本文在综合前人研究的基础上,探讨了山西煤中氟、氯、砷、汞元素的赋存特征和分布规律。

## 1 山西煤中有害元素的分布特征

氟是人体不可缺少的微量元素,人体缺氟会引起龋齿,但摄入过多又会引起地方性氟病。高氟煤燃烧排放的氟是环境性高氟的重要来源之一,也是地方性氟病的重要原因之一。氯是煤中的常见有害元素,燃煤产生大量的有机氯和无机氯,在腐蚀设备的同时,还会生成二噁英,对人体危害极大。砷是煤中常见的有毒致癌微量元素之一,燃煤释放的砷是大气砷污染的重要来源,对人体危害严重。汞是一种剧毒元素,也是煤中较早被关注的有害微量元素,具有极强的挥发性,燃煤汞排放是大气汞污染的重要来源之一。整理山西煤中 4 种有害元素已有的研究数据<sup>[5]</sup>,得到山西石炭-二叠纪煤和大同侏罗纪煤中氟、氯、砷、汞 4 种元素的平均含量与全国平均值的对比结果,如图 1 所示。

氟具有极强的非金属性,自然界中主要以离子或络合阴离子存在。煤中氟以有机态、吸附态、类质

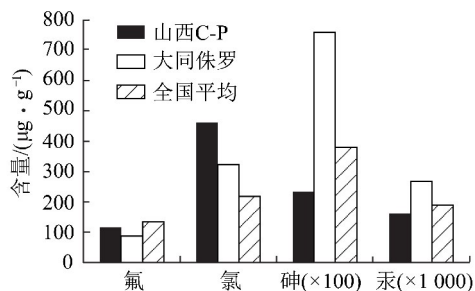


图 1 山西煤中氟氯砷汞的平均含量与全国平均值的对比  
Fig. 1 Comparison of the average content of fluorine, chlorine, arsenic and mercury in Shanxi coal and national coal

同象和独立矿物 4 种形式存在于氟磷灰石中,或被黏土矿物吸附。一般认为煤中氟含量较高与富含氟的火山热液和岩浆活动有关。山西石炭-二叠纪煤和大同煤中氟的平均含量为 114.74、88.69  $\mu\text{g/g}$ ,低于全国煤中氟平均值 131.30  $\mu\text{g/g}$ 。

氯是煤中常见有害元素,煤中氯分为有机态和无机态 2 种。无机态氯主要存在于含氯的岩矿物和磷灰石中。有机态氯主要以氯化氢的形式与煤大分子中的含氮官能团结合。山西平朔矿区煤中氯含量与煤中有机质含量成正比,富集在煤的镜质体、丝质体中。山西石炭-二叠纪煤和大同煤中氯的平均含量分别为 463.55 和 324.80  $\mu\text{g/g}$ ,显著高于全国煤中氯平均值 220.00  $\mu\text{g/g}$ 。

砷是煤中常见的有害微量元素,煤中砷可分为无机态砷和有机态砷。有机态砷主要与煤大分子相结合;无机态砷包括吸附在矿物和煤表面的水溶态砷和矿物态砷。大同矿区四台煤矿 10 号、11 号煤中砷主要分布于煤的矿物质中<sup>[6]</sup>。山西石炭-二叠纪煤中砷的平均含量为 2.34  $\mu\text{g/g}$ ,低于全国煤中砷平均值 3.80  $\mu\text{g/g}$ ,而大同侏罗纪煤中砷的平均含量高达 7.61  $\mu\text{g/g}$ ,是全国煤中砷均值的 2 倍。

作为典型的铜型离子,汞具有极强的金属性,一般以金属汞和二价汞形式存在,汞主要以固溶态形式存在于煤中黄铁矿。大同矿区忻州窑矿煤中汞主要与煤中后期成因的黄铁矿有关<sup>[7]</sup>。山西石炭-二叠纪煤中汞平均含量为 0.16  $\mu\text{g/g}$ ,低于全国煤中汞平均值 0.19  $\mu\text{g/g}$ ,而大同侏罗纪煤中汞的平均含量高达 0.27  $\mu\text{g/g}$ ,是全国煤中汞均值的 1.4 倍。

综合以上分析,山西煤中氟、氯、砷、汞 4 种有害微量元素具有以下特征:石炭-二叠纪煤除氯外,氟、砷、汞含量均低于全国均值;侏罗纪煤除氟外,氯、砷、汞含量均高于全国均值;石炭-二叠纪煤的氟和氯含

量高于侏罗纪煤,砷和汞含量低于侏罗纪煤。

## 2 山西煤中有害元素的分布规律

根据文献[5],得到煤中氟、氯、砷、汞4种主要有害微量元素分布的对比结果,如图2所示。

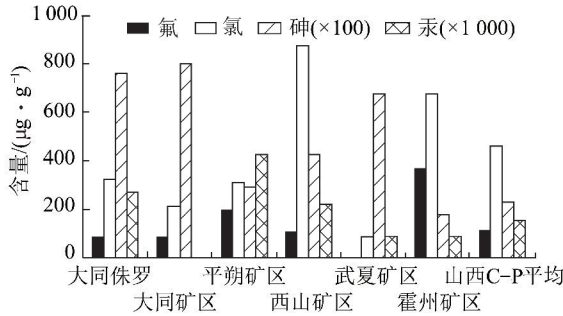


图2 山西煤中4种主要有害微量元素分布对比<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Comparison of content distribution of four major harmful trace elements in Shanxi coal<sup>[5]</sup>

由图2可以看出,氟主要富集于霍州矿区;氯主要富集于太原西山、霍州矿区;砷主要富集于大同矿区和沁水煤田武夏矿区;汞主要富集平朔矿区和西山矿区。

表1为山西煤中氟、氯、砷、汞4种有害微量元素的赋存特征、分布地层、富集矿区。可以看出,山西煤中4种有害微量元素主要富集于霍州矿区、西山矿区、武夏矿区、平朔矿区以及大同矿区;富集地层除煤中砷外,均富集于石炭-二叠纪煤中。

表1 山西煤中有害元素赋存特征和分布范围

Table 1 Occurrence characteristics and distribution range of harmful elements in Shanxi coal

有害元素	赋存状态	分布地层	富集矿区
煤中氟	黏土矿物	山西组太原组	霍州煤田霍州矿区 宁武煤田平朔矿区
煤中氯	水溶态	山西组太原组	西山煤田西山矿区 霍州煤田霍州矿区
煤中砷	硫化物	大同组 太原组	大同煤田大同矿区 沁水煤田武夏矿区
煤中汞	硫化物	山西组太原组	平朔煤田平朔矿区 西山煤田西山矿区

## 3 山西煤中有害元素富集原因分析

一般认为,煤中微量元素主要以真溶液或胶体溶液形式通过地下水或地表水进入泥炭,以化学方式进入煤层;但越来越多研究表明,煤中微量元素的聚集是多种地质因素以及多期地质作用叠加的综合

作用结果,主要包括沉积物源区、聚煤环境、岩浆热液和地下水4个方面<sup>[2]</sup>。

山西石炭-二叠纪煤中,影响煤中微量元素的主要因素是沉积环境和中生代燕山期岩浆热液活动。沉积环境是控制煤中有害微量元素富集的主要因素,煤中成岩硫化物是有害元素的主要载体。代世峰等<sup>[4]</sup>发现华北晚古生代山西组和太原组煤中砷的区域分布和古地理环境及煤岩煤质特征相吻合,显示华北地区晚古生代煤中微量元素的分布总体上受控于聚煤古环境。砷、汞等元素主要以硫化物形式存在,主要赋存于黄铁矿中。山西组太原组煤层海陆交互聚煤环境,煤层中尤其是太原组下部含有大量黄铁矿,导致煤中砷、汞、硒、铅等有害微量元素的富集。

此外,岩浆活动也是煤中有害元素富集的重要原因之一。比如,在受岩浆活动侵扰的古交矿区、临县-三交矿区山西组氯含量显著高于其他地区<sup>[5]</sup>,显示中生代燕山期岩浆热液活动是影响这些地方煤层中微量元素富集的主要因素<sup>[6]</sup>。

山西侏罗纪煤主要形成于陆相河流和湖泊三角洲环境,煤中微量元素的富集主要与物源区母岩性质和物源供给的丰富程度有关。大同矿区煤中砷、汞主要存在于煤的矿物质中。此外,岩浆的侵入也可能是大同侏罗纪煤中砷元素富集的重要因素。

## 4 山西煤清洁利用研究

煤炭作为主要的能源燃料,降低其燃烧排放的氮氧化物、颗粒物和二氧化硫是煤炭清洁利用的关注点<sup>[3,8-10]</sup>。煤炭燃烧过程中,煤中有害微量元素大部分转入飞灰和底灰中,还有一部分超细飞灰逃逸至大气,成为大气气溶胶的一部分,危害人体健康。分选是常用的降低燃煤污染物排放的方法,分选后煤中硫分和灰分显著降低,同时也能在一定程度上降低分选后煤中有害微量元素的含量,减少有害微量元素的排放<sup>[8]</sup>。但近年研究发现,经常规分选后煤中部分有害微量元素显著降低的同时,还有个别元素如硒反而更加富集。这表明煤中微量元素在煤炭分选过程中的迁移与脱除是一个复杂的过程,不仅受煤中有害微量含量的影响,还与其赋存形态和分选方式有关。比如,煤中与黄铁矿伴生的砷较易被分选掉,而有机态的砷依旧富集在分选后的煤中<sup>[8]</sup>。另外,在煤炭分选加工过程中,煤中水溶态的有害元素,如氟、氯、汞、铅会进入水体,构成污



染<sup>[9]</sup>。炼焦过程中,微量元素的脱离和分选后废水废渣、煤矸石中有害元素的固定将是未来煤炭绿色清洁高效利用必须考虑的问题。

近年来,人们逐渐发现煤中部分稀有金属元素可以从煤炭燃烧后形成的粉煤灰中提取<sup>[10-14]</sup>。但必须注意,粉煤灰中除有益元素外,往往同时富集潜在的有害元素<sup>[9-10]</sup>。因此,粉煤灰的提取利用必须进行技术、经济和环境指标的综合评价,以期尽量减少煤炭开发和粉煤灰综合利用中有害元素或潜在有害元素对环境和人体健康的危害。

## 5 结论与建议

山西石炭-二叠纪煤具有低氟、低砷、低汞、高氯的特点,侏罗纪煤具有高汞、高砷、高氯、低氟的特点,全省煤具有低氟、高氯的特点;山西煤中氯主要在西山矿区、霍州矿区富集;煤中砷主要在大同侏罗纪矿区和沁水煤田武夏矿区富集,煤中汞主要在平朔矿区和西山矿区富集;山西煤中,控制煤中有害元素富集的主要因素是聚煤环境、沉积物源性质和岩浆热液活动。

煤炭经分选后,部分有害元素反而更加富集,或者被转移至废水废渣、煤矸石中继续污染环境,建议对山西煤中有害元素的赋存状态进行深入研究,以提高煤炭分选效果。同时改进分选办法,在分选的同时对有害元素进行固定,减少和防止有害元素进入水体、土壤形成二次污染;煤炭粉煤灰中除有益元素外,同时富集潜在有害元素,在对粉煤灰中的有益元素进行提取利用时建议进行技术、经济和环境指标的综合评价,尽量减少有害元素或潜在有害元素的对环境和人体健康的影响。

## 参考文献(References):

[1] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 徐州:中国矿业大学,1997.

[2] 任德贻,赵峰华,张军营,等. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探[J]. 地学前缘,1999,6(S1):17-22.  
Ren Deyi, Zhao Fenghua, Zhang Junying, et al. Ecological types of harmful trace element enrichment in coal[J]. Journal of Geography, 1999, 6(S1): 17-22.

[3] 黄文辉. 煤中有害物质的赋存特征及其对环境的影响研究进展[J]. 地学前缘,2000,7(3):214.  
Huang Wenhui. Study on the occurrence characteristics of harmful substances in coal and its impact on the environment[J]. Journal of Geography, 2000, 7(3): 214.

[4] 代世峰,任德贻,李生盛,等. 华北地台晚古生代煤中微量元素

及As的分布[J]. 中国矿业大学学报,2003,32(2):111-114.  
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng, et al. Distribution of trace elements and as in late paleozoic coal in north China[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2003, 32(2): 111-114.

[5] 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,2006:367-375.

[6] 白向飞,李文华,杨天荣,等. 大同侏罗纪10-11#煤中微量元素分布赋存特征[J]. 煤炭转化,2002,25(4):92-95.  
Bai Xiangfei, Li Wenhua, Yang Tianrong, et al. Characteristics of trace element distribution in Datong Jurassic 10-11 # coal[J]. Coal Conversion, 2002, 25(4): 92-95.

[7] 王文峰,秦勇,宋党育. 煤中有害微量元素的赋存状态[J]. 中国煤炭地质,2003,15(4):10-13.  
Wang Wenfeng, Qin Yong, Song Danguyu. The occurrence of harmful trace elements in coal[J]. China Coal Geology, 2003, 15(4): 10-13.

[8] 朱振武,糕玉群. 煤炭洗选中有害痕量元素的迁移与脱除[J]. 煤炭学报,2016,41(10):2434-2440.  
Zhu Zhenwu, Zhao Yuqun. Migration and removal of harmful trace elements in coal washing[J]. Journal of Coal Science, 2016, 41(10): 2434-2440.

[9] 韩德馨,孙俊民. 煤中潜在伴生矿产的开发利用与可持续发展全国采矿学术会议论文集[C]. 北京:中国矿业杂志社,1999.

[10] 任德贻,代世峰. 煤和含煤岩系中潜在的共生矿产资源——一个值得重视的问题[J]. 中国煤炭地质,2009,21(10):1-4.  
Ren Deyi, Dai Shifeng. There is a potential co-associated mineral resource in coal and coal-bearing rock series—a problem worthy of attention[J]. China Coal Geology, 2009, 21(10): 1-4.

[11] 代世峰,任德贻,李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现[J]. 科学通报,2006,51(2):177-185.  
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Discovery of zhungeer super-large gallium deposit in inner Mongolia[J]. Science Bulletin, 2006, 51(2): 177-185.

[12] Sun Y Z, Zhao C, Zhang J, et al. Concentrations of valuable elements of the coals from the Pingshuo mining district, Ningwu coalfield, northern China[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2013, 31(5): 727-744.

[13] 代世峰,任德贻,周义平,等. 煤型稀有金属矿床:成因类型、赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报,2014,39(8):1707-1714.  
Dai Shifeng, Ren Deyi, Zhou Yiping, et al. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1707-1715.

[14] 孙升林,吴国强,曹代勇,等. 煤系矿产资源及其发展趋势[J]. 中国煤炭地质,2014,26(11):1-11.  
Sun Shenglin, Wu Guoqiang, Cao Daiyong, et al. Coal mineral resources and its development trend[J]. China Coal Geology, 2014, 26(11): 1-11.