

中国煤中微量元素的研究

周 强

(中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室,北京 100083)

摘要:论述了中国煤中微量元素地球化学研究的现状、分析方法、发展趋势和存在的不足,提出了相应的建议。认为应加强微量元素的富集机理、赋存状态、环境影响、富集元素的综合利用等方面的工作。

关键词:煤;微量元素;地球化学

中图分类号:TQ533.1

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)01-0012-04

煤的物质成分极其复杂,可以从煤的样品和煤解吸出来的气体样品中检测到 86 种元素,在所检测到的元素中,通常将在煤中含量超过 0.1% 的元素称为常量元素,含量低于 0.1% 称为微量元素^[1-3]。

通过研究煤中微量元素的富集状态及其在煤炭开采利用加工过程中的迁移、转化和赋存机理,可为研究煤中微量元素对环境的影响提供理论依据,也可对煤层的成因提供基础的地质信息。煤中微量元素富集到一定程度,还可作为伴生矿产资源开发,如 Ge、Ga、U 等。因此,对煤中微量元素的研究对于保护环境、减少微量元素对人体健康造成的危害,更好的开发和利用煤炭资源具有重要的理论和现实意义。近年来,煤中微量元素的研究一直是地球化学领域内的热点。

1 研究现状

国外研究煤中的微量元素起步较早,研究也比较深入。从 19 世纪中叶开始到 20 世纪 30 年代,国外学者在煤中发现 80 多种微量元素;20 世纪 40 年代开始,国外学者开始对煤中微量元素的存在状态和其成因进行研究;20 世纪 60 年代随着放射煤的发现,各国学者开始探讨煤中有害元素和放射性元素的存在状态及其对环境的影响,特别是对 Ge、U、V 等元素的研究;20 世纪 80 年代以来随着分析测试技术的发展,各国学者广泛研究了煤中微量元素

的分布赋存规律,连续出版了一系列煤中微量元素地球化学的专著,并着重关注煤炭加工利用中微量元素元素的习性^[4-7]。

煤炭是中国的重要一次能源,中国煤炭资源丰富,形成的地质条件复杂,煤中微量元素富集的成因类型多样,分布不均,形成了一些特殊的煤层,在煤的加工利用过程中产生一些特殊情况,这既为研究煤中的微量元素提供了特殊优势,又对加强煤中微量元素的研究提出迫切要求。

中国对煤中微量元素研究起步较晚。20 世纪 60 年代开始,中国学者对煤中锆等微量元素开始进行地质成因研究,并成功地从石煤中回收钒,但大部分研究工作集中在煤的燃烧产物(灰渣、灰及烟尘)对环境的影响方面。20 世纪 80 年代后,随着对环境保护的日益重视,煤炭、地矿、国土资源等部门开展了对煤中微量元素较为全面的研究。在许多科研项目的支持下,煤中微量元素的地球化学理论研究和应用研究取得了很大进步,在煤中的微量元素研究方面积累了丰富的成果。

王濮、刘英俊研究了黔西晚二叠世煤中,低温热液成因的黄铜矿和硫锰矿中锰元素的性质,认为在热液晚期,随着热液中硫的逸度增大, Mn^{2+} 显示出与硫强亲和力^[8-9]。

王运泉、刘桂建、曾荣树等对鲁西南石炭二叠系主采煤层煤中微量元素的赋存和利用进行了一

收稿日期:2009-07-30

作者简介:周强(1973-),男,黑龙江尚志人,高级工程师,博士在读,主要从事煤地球化学和环境地球化学方面的研究。

定的研究,探讨了不同煤层的差异原因,通过煤样的燃烧、洗选和淋滤实验,对煤中若干微量元素的赋存状态、影响其析出率的因素以及表生环境中元素的迁移等问题进行了研究^[10-15]。代世峰等对华北地区、内蒙乌达矿区、贵州织金矿区晚古生代煤中微量元素富集的地质因素进行了典型实例解剖^[16-21]。李大华等研究了中国西南地区煤中微量元素的分布和富集成因,论述了煤地球化学研究的意义,总结了煤中微量元素的含量与分类^[22]。

雒昆利等应用原子荧光和化学分析方法,研究了渭北部分矿区石炭二叠系煤中汞的含量及汞在煤中的分布特征^[23]。冯新斌对来自贵州省二叠系龙潭组煤层的32个煤样进行了汞赋存状态的研究^[24]。丁振华、赵峰华等对煤中砷的不同赋存状态进行研究^[25-26]。

煤科总院北京煤化工分院对中国不同时代、不同地区的441个煤矿的1018个煤样进行了31种微量元素的抽样调查,成为“中国煤种资源数据库”的重要组成部分^[27]。唐修义、黄文辉等在《中国煤田地质》上发表了“中国煤中微量元素研究”专辑,其中赵继尧等发表了中国不同地区煤中44种微量元素的背景值^[28]。

郑宝山等出版了《砷的地球化学》专著^[29]。唐修义和黄文辉等出版了《中国煤中微量元素》专著^[2]。任德贻等出版了《煤的微量元素地球化学》专著^[3]。这些专著系统论述了煤中微量元素的含量评估、测试方法和赋存状态、伴生的有益矿产、富集的地质成因以及洗选和筛选过程中的迁移特征等。

赵峰华总结了不同聚煤期煤中微量元素丰度,初步提出了中国微量元素富集的成因类型^[30]。任德贻等总结了煤中伴生元素的成因机理,提出了煤中有害微量元素富集的5种成因类型,即陆源富集型、沉积的生物作用富集型、岩浆热液作用富集型、深入断裂—热液作用富集型和地下水作用富集型^[31]。

张振桴等在研究煤中微量元素时得出结论,微量元素的赋存状态决定其在煤的加工利用过程中释放的难易程度和毒性^[30-32]。王文峰等提出了煤中有害元素潜在污染综合指数的概念,对煤炭洁净评价的方法进行了有益的探索^[33]。刘华研究了微量元素及其分布规律在分析沉积环境中具有重要意义,着重讨论了利用微量元素的分布规律进行层序划分和确定层序相关界面^[34]。

归纳起来,当前对煤中微量元素的研究,在基

础理论方面集中于研究煤中微量元素的分布规律、赋存状态,进而探讨其迁移富集规律、控制因素;在应用方面主要探讨元素的指向意义、元素的工业利用价值及回收途径、有害有毒元素入侵环境的机制及对环境的污染。随着人类、资源与环境可持续发展的要求,以及先进测试技术,如扫描电子显微镜+能谱、波谱分析,电子探针微区分析,高分辨透射电子显微镜+能谱分析,X射线吸收精细结构分析等的广泛使用,促进了煤中微量元素赋存状态及迁移转化的研究,许多国际会议都设有煤中有害微量元素地球化学及其环境影响的专题,对于煤中微量元素的研究更趋向于与环境评价相结合。

2 赋存状态与研究方法

煤中微量元素的赋存状态是指微量元素的化学结合状态(即元素存在的价态、形成化合物的形态)和在煤中的物理分布。存在的化学、物理形式有:离子键结合、共价键结合、离散的矿物、分散在矿物中、固溶物及吸附在孔隙水中、有机结合的微量元素(包括金属有机化合物、配合物、螯合物或呈吸附状态与煤中有机质相连)。同一种元素的赋存形态有多种,在不同的煤中的赋存形态也往往不一样,然而,目前由于受检测分析手段的限制,要精确研究元素在煤中的微观赋存形态实际上还很困难。微量元素在不同煤中的分布与成煤的地球物理化学因素有关,大多数微量元素在煤层中的高灰分毗连区间含量较高,已发现的煤中微量元素的赋存形态见表1^[1-34]。

表1 煤中微量元素的赋存形态

存在形式/相关显微组分	元素
硫化物	Ag, Cd, Co, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn, Hg, Cu, Ni, Cr, As
卤化物	Br, Cl, F
碳酸盐	Cu, Hg, Mn, Ni, Sb, Ba, Se
砷酸盐	As
硅酸盐	Ba, Ni
磷酸盐	P
氧化物	As, Cr, Sn, Th
络合物	Co, F
与有机质相关	Ag, Be, B, Br, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Sb, Sn, U, Zn, P, V
与黄铁矿相关	As, Hg, Sb, Se, U, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, Th
与黏土矿物相关	Be, Tl, V, Zn
与孔隙等吸附相关	Cl, Hg

微量元素的仪器分析方法主要包括:(1) X射线/ γ 射线分析方法,如中子活化分析(INAA)、X射线荧光分析(XRF)、同步辐射 X 射线荧光分析(SXRF)、质子诱导射线/ γ 射线发射(PIXE-PIGE);(2) 吸收/发射光谱法,如发射光谱法(OES 或 AES)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP/AES)、原子吸收光谱(AAS)、氢化物-原子荧光光谱(HG-AFS)、冷蒸气-原子吸收光谱分析(CV-AAS);(3) 质谱法,如火花源质谱(SSMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)、二次离子质谱(SIMS);(4) 分光光度法(Spectrophotometry)。此外,用带能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)观察煤中矿物质的形貌特征和测定其中的元素分布。根据国家标准、行业标准和公开发表的文献,煤中微量元素的主要分析测试方法^[11-35]见表 2。

表 2 煤中微量元素的主要仪器分析方法

分析方法	元素
中子活化分析	As, Ba, Cr, Cs, Mo, Sc, Se, Sr, Sb, Ta, Th, W, Zr
原子发射光谱/电离耦合等离子体原子发射光谱	Ag, Y, Yb, In, Ce, Ga, B
原子吸收分光光度法	Cd, Cu, Cr, Co, Hg, Ni, Pb
分光光度法	As, Be, V, P
离子选择性电极法	F
艾氏卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法	Cl
氢化物-原子荧光光谱分析	As, Ge, Sb, Se
冷蒸气-原子吸收光谱分析	Hg
电感耦合等离子质谱法	48 种微量元素
电感耦合等离子光学发射光谱分析	Ba, Cr, Sr, V

3 不足与对策

煤中微量元素不但会影响煤的质量,而且可能带来严重的环境问题,中国学者虽然进行了大量研究并取得一定的成果,但由于中国煤炭资源的复杂性,对煤中微量元素的研究还存在一些不足:

(1) 针对性差。中国对煤中微量元素的研究大多是对整体特征加以阐述,对微量元素个论的资料较少,对大多数微量元素的赋存状态尚不清楚。因此,要进一步依靠先进的分析技术精确地确定煤中微量元素的赋存形态,特别是对有毒有害元素要放在首位加强研究;

(2) 对深部煤层研究不足。随着煤资源的不断开采利用,许多煤炭主产区较易开采的浅层煤炭资源已基本开采完毕,为了进一步开发利用煤炭资源,不得不研究开采利用深层煤炭资源,以满足国家对煤炭资源的需求。但是深层煤的形成演化与赋存规律与浅层煤还是有着一定的差别的,因此深入细致研究深层煤的地球化学特征对开采利用深层煤具有重要意义;

(3) 应用研究不足。在煤的气化等方面对煤中微量元素的研究较少,在微量元素从煤及其转化产物中析出的机理、影响因素、煤燃烧和堆放过程中的分配、释放和迁移机理及其环境效应等方面要加大研究深度,逐步建立、完善预测模型。从环境保护的角度出发,应加大在煤炭转化过程中微量元素变迁行为的研究;

(4) 环境综合评价不足。如何正确评价煤中潜在有害微量元素的环境效应是一个复杂的研究课题。煤中潜在有害微量元素到底富集到什么程度才能对环境造成危害?煤中有害微量元素的含量相同,赋存状态不同,对环境是否会造相同的影响?在含量和赋存状态方面,煤中有害微量元素对环境的影响孰轻孰重?不同赋存状态是否要采用不同加工利用方法等等,以上这些问题都值得进一步探讨和研究;

(5) 变废为宝工作不足。煤中有益金属元素和共伴生矿产的研究,是煤地球化学研究的另一个重要方向,寻找和研发新型矿产资源类型是煤地球化学工作者的一项重要任务。

4 结 语

据中国煤炭工业协会 2008 年全国煤炭工业统计快报显示,2008 年全国煤炭产量完成 27.16 亿 t,2009 年煤炭产量预计将达到 28.5 亿 t 左右,目前在一次性能源消费中煤炭占 75% 以上。从地球化学角度研究微量元素在煤中赋存特征、富集机理及其在表生环境中的迁移规律,不仅对预防有害元素对环境 and 人类健康的影响,对保护生态和人类生存环境,而且对研发新型矿产资源类型具有理论和现实意义。煤中微量元素地球化学的研究已成为能源、环境科学和新型资源研究的热点,是国际上的前沿课题之一,也是中国实现环境保护与可持续发展的必然要求。

参考文献:

- [1] 唐修义,黄文辉. 煤中微量元素及其研究意义[J]. 中国煤田地质, 2002, (14(增刊)):1-4.
- [2] 唐修义,黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京:商务印书馆,2004.
- [3] 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.
- [4] Finkebnan RB. What we don't know about the oceanence and distribution of trace elements in coals [J]. J CoalQual, 1989, (8):3-4.
- [5] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal. In: Engel M H, Macko S A (Eds.), Organic Geochemistry. Plenum, New York, 1993, 593-607.
- [6] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous el-ements in coal: Levels of confidence[J]. Fuel Processing Tech-nology, 1994, (39): 21-34.
- [7] Vassilev S V, EskenazvGM, Vassilva C G. Contents, modes of occurrence and behavior of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations [J]. Fuel, 2000,(79): 923-937.
- [8] 王濮,潘兆楸,翁玲宝. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社,1982.
- [9] 刘英俊,曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社,1987.
- [10] 王运泉,任德贻. 煤中微量元素研究的进展[J]. 煤田地质与勘探,1994, 22(4):16-20.
- [11] 庄新国,杨生科,曾荣树,等. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征[J]. 地质科技情报,1999, 28(3):63-66.
- [12] 刘桂建,杨萍玥. 济宁煤田煤中微量元素的地球化学研究[J]. 地质地球化学,1999,27(4):77-82.
- [13] 刘桂建,杨萍玥,彭子成,等. 兖州矿区山西组3煤层中微量元素的特征分析[J]. 地球化学,2003,32(3):255-262.
- [14] 刘桂建,张浩原,郑刘根,等. 济宁煤田煤中氯的分布、赋存及富集因素研究[J]. 地球科学-中国地质大学学报,2004,29(1):85-92.
- [15] 曾荣树,庄新国,杨生科. 鲁西含煤区中部煤的煤质特征[J]. 中国煤田地质,2000,12(2):10-15.
- [16] 代世峰,艾天杰,周强,等. 乌达矿区高硫煤层的聚积环境与煤中硫的分布[J]. 煤田地质与勘探, 2000, 28(5).1-4.
- [17] 代世峰,任德贻,唐跃刚,等. 高硫煤中硫的地质演化模式[J]. 地质评论,2001,47(4):383-387.
- [18] 代世峰,任德贻,李生盛. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级化学提取[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5):349-353.
- [19] 代世峰,任德贻,李生盛. 华北若干晚古生代煤中稀土元素的赋存特征[J]. 地球学报,2003,24(3):273-278.
- [20] 代世峰,任德贻,邵龙义,等. 黔西晚二叠世煤地球化学性质变异及特殊组构的火山灰成因[J]. 地球化学,2003,32(3):239-247.
- [21] 代世峰,周义平,任德贻,等. 重庆松藻矿区晚二叠世煤的地球化学和矿物学特征及其成因[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学,2007,37(3): 353-362.
- [22] 李大华,胡礼忠,陈坤,等. 中国西南煤中的稀土元素[J]. 中国煤田地质,2002,14(1):11-13.
- [23] 雒昆利,王五一,姚改焕,等. 渭北石炭二叠系煤中汞的含量及分布特征[J]. 煤田地质与勘探, 2000, 28(3):13-15.
- [24] 冯新斌,洪业汤,洪冰,等. 煤中汞的赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2001,20(2):71-78.
- [25] 丁振华,郑宝山,张杰,等. 黔西南高砷煤中砷存在形式的初步研究[J]. 中国科学 D 辑,1999,29(05):421-425.
- [26] 赵峰华,任德贻. 煤中砷的赋存状态[J]. 地球科学进展 2003, 18(2): 214-220.
- [27] <http://dbcoal.sxcoal.com/admin/>
- [28] 唐修义,黄文辉,赵继尧,等. 煤中微量元素研究专辑[J]. 中国煤田地质,2002,14(7): 1-88.
- [29] 王连方. 地方性砷中毒与乌脚病[M]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1997
- [30] 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]. 北京:中国矿业大学研究生部,1997.
- [31] Ren Deyi, Zhao Fenghua, Wang Yunquan, et al. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(2-3):109-118.
- [32] 张振桴,樊金串,晋菊芳. 煤中砷、铅、铍、铬等元素的存在状态[J]. 燃料化学学报,1992,20(2):206-211.
- [33] 王文峰,秦勇,宋党育,等. 晋北中高硫煤中稀土元素的地球化学特征[J]. 地球化学,2002,31(6):564-570.
- [34] 刘华. 微量元素分析在含煤地层层序划分中的应用[J]. 山东科技大学学报(自然科学版); 2004,23(1):13-16.
- [35] <http://www.cssn.net.cn/>

(下转第24页)

的分选工艺。

参考文献:

- [1] 程宏志. 中国选煤新技术[C]. 国际选煤技术交流大会论文集, 2004.
- [2] 任文芳. 司马矿选煤工艺分析[J]. 煤炭工程, 2004(1).
- [3] 周传辉. 浅谈重介质旋流器选煤[J]. 煤炭技术, 2004(11).
- [4] 梁金钢. “十五”重介选煤大型装备的发展[J]. 选煤技术, 2007(1).
- [5] 吴习芳, 仇勇, 候静保. “1+1”模式炼焦煤选煤厂投产三年回顾[C]. 重介质选煤技术会议论文集海南海口中国煤炭加工利用协会, 2008(5).
- [6] 李志勇, 叶鹤, 徐胜. 预先脱泥无压给料重介旋流器高效分选新工艺[C]. 重介质选煤技术会议论文集海口: 中国煤炭加工利用协会, 2008(5).
- [7] 刘文轩. 大同煤矿集团各选煤厂选煤工艺比较与分选[J]. 煤炭工程, 2007(6).
- [8] 冯国富. 斜沟矿选煤厂关键环节的分析与探讨[J]. 选煤技术, 2007(3).

Research and thinking on coal preparation process in Shanxi province

KONG Ling-tong¹, HAN Hui-zhi², XU Hong-xiang¹

(1. School of Chemical and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;

2. Shanxi Dadi Engineering Design and Consult Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: Through making statistics on the major coal cleaning technology applied currently by the coal preparation plants in Shanxi province, Application features such as the jigging, heavy medium elections, flotation, dry separation in Shanxi Province were expatiated. According to analysis found that in coal preparation process, jig would be the preferred technology for the vulnerable and easy election at the election process and heavy medium preparation technology would gradually replace the traditional jig coal preparation process and should become the main technology; Although the methods such as dry coal cleaning and moving screen jig separation of coal have more limitations, the application under specific conditions could also exert effect. Flotation is predominant while 1~0.25mm coarse slime separation was highly recognized. Classification selected became the main trends in slime separation. At last, several suggests were put forward about preparation process of coking coal and power coal in Shanxi province.

Keywords: Shanxi Province; coal preparation process; status of application; development trend

(上接第 15 页)

Research on trace elements in Chinese coal

ZHOU Qiang

(State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining,
China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Discuss the trace elements geochemistry in the Chinese coal study of present condition, analysis method, development trend and existent shortage, put forward a homologous suggestion that should strengthen the research on enrichment of trace elements, existing status, environmental impact, the comprehensive utilization of the elements.

Keywords: coal; trace elements; geochemistry