

孙玉壮,赵存良,李彦恒,等. 煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨[J]. 煤炭学报,2014,39(4):744-748. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.1718
Sun Yuzhuang,Zhao Cunliang,Li Yanheng, et al. Minimum mining grade of the selected trace elements in Chinese coal[J]. Journal of China Coal Society,2014,39(4):744-748. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.1718

煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨

孙玉壮¹,赵存良²,李彦恒¹,王金喜¹

(1. 河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室,河北 邯郸 056038;2. 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:随着煤炭综合开发利用的增加,急需确定煤中大部分伴生元素综合回收利用的品位和边界品位,以便在煤炭勘探阶段采取综合评价措施,降低勘探成本。参照《矿产工业要求参考手册》中各类元素的工业品位和边界品位,世界煤中微量元素平均含量,以及根据国家各项技术经济政策和市场要求,综合考虑给出原煤中部分伴生微量元素综合回收利用指标,建议锂、铀、钍和稀土的综合回收利用指标分别应该为120,40,150和300 mg/kg。

关键词:煤伴生金属元素;锂;铝;镓

中图分类号:P599 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2014)04-0744-05

Minimum mining grade of the selected trace elements in Chinese coal

SUN Yu-zhuang¹, ZHAO Cun-liang², LI Yan-heng¹, WANG Jin-xi¹

(1. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: As increase of coal comprehensive utilization, it is urgent to establish comprehensive utilization grades of some trace metal elements in coals in order to taking comprehensive evaluation measures in coal exploration stages and to decrease the exploration cost. High concentrations of trace elements in coal seams were reported by several papers in recent years. In this paper, the comprehensive utilization grades of Li, U, Th and REE were suggested by compared their enrichments in coal with the Geology and Ore Deposit Standard Specifications in rocks for Rare Metal Mineral Exploration of the People's Republic of China(DZ/T 0203—2002), and also compared with the minimum mining grade for Ga and Ge in coals. The author suggests that the minimum mining grades of Li, U, Th and REE should be 120, 40, 150 and 300 mg/kg, respectively.

Key words: trace element in coal; Aluminum; Lithium; Gallium

伴随煤炭工业的发展、先进测试技术的开发和应
用,煤中伴生金属元素的数量及其含量的测定更为可
靠,煤层成为部分金属元素的富集区。当煤炭作为动
力用煤燃烧后,伴生的金属元素残留于煤灰中,并且
相对于原煤而言,其在煤灰中的含量增大。因此,从
20世纪初,国外就开始从煤灰中提取金属的研究工

作。铀是从煤中最早提炼出的金属元素^[1];在1950
年国外就开发了煤中提取铀的技术^[1],目前世界上
铀的主要来源是中国云南临沧、内蒙古乌兰图嘎和俄
罗斯远东的 Spetzugli 煤田(煤中铀含量 240 ~
270 mg/kg)^[2],此外一些学者也指出:在煤中铀的含
量较低的情况下(10 mg/kg左右),可以从煤的炼焦

和气化过程的烟气中收集^[3-4]。20世纪90年代美国和加拿大联合进行粉煤灰中镓的研究,并成功从粉煤灰中提取了镓^[5]。虽然国外学者进行了大量从粉煤灰中提取微量元素的研究工作,但是制定煤中伴生金属元素的工业品位的国家鲜有报道,其中的主要原因是由于以前测试手段的落后,在煤中很少发现具有经济价值的伴生金属元素。

由于从煤灰中提取金属的工艺和技术还不成熟,能够综合开发利用的煤矿不多。因此,没有确定煤中大部分伴生元素综合回收利用的品位和边界品位。近些年来,越来越多的学者发现世界各地煤中均含有具有经济价值的微量元素^[3-7],并进行了大量的开发利用研究。

由于微量元素的应用越来越广,需求量越来越大,从煤灰中提取伴生金属元素的研究在一些煤炭和电力企业引起关注,并在一些矿区开始进入生产阶段。我国云南滇西褐煤矿中,目前已经发现开采锆资源有工业价值的矿区有4个,包括帮卖(大寨和中寨)、腊东(白塔)矿区、芒回矿区、等嘎矿区。根据煤田勘探估算锆储量共计2177 t,其中最大的锆矿是位于帮卖的大寨和中寨,储量约1620 t,前3个矿区锆储量为1990 t,等嘎矿区已开采30余年^[6]。神华集团准格尔煤矿于2011年建成从煤灰中提取 Al_2O_3 和Ga的工厂,2013-03-03从 Al_2O_3 的中试车间提炼出第一批金属Ga^[7];中煤平朔煤业公司于2011年建成从煤灰中提取 Al_2O_3 的工厂,一期工程年处理煤灰20万t。

如果对煤中伴生微量元素进行开发利用,在煤炭勘探阶段就要对煤中伴生微量元素进行评估,提出煤中伴生微量元素的品位、储量、经济价值,以实现煤炭与多种伴生矿产的综合勘探,降低勘探成本,并为后续企业的综合开发利用提供依据。要想实现这一目标,就要制定原煤中伴生微量元素的综合回收利用指标,以便在煤炭勘探的同时进行煤炭与多种伴生矿产的综合勘探。随着煤炭综合利用的增加,急需确定煤中大部分伴生元素综合回收利用的品位和边界品位。本文参照《矿产工业要求参考手册》中各类元素的工业品位和边界品位,参考国外学者有关研究成果,通过从粉煤灰反推至原煤,以及根据国家各项技术经济政策和市场要求,综合考虑给出原煤中部分伴生微量元素(锂、铀、钍和稀土元素)的综合回收利用的指标。

1 影响综合利用指标的因素

制定原煤中伴生微量元素的综合回收利用指标

时,要考虑原煤中的灰分。粉煤灰是原煤经燃烧后的产物,微量元素在原煤燃烧后大部分残留在粉煤灰中。煤中灰分的含量直接影响粉煤灰中金属元素的含量。李文华和翟炯在1992年指出中国煤灰分的均值在17%左右,并推断随着西部神府、东胜煤田的开发,我国煤灰分会降低^[8]。据此,笔者假设原煤灰分含量为17%,据此推算原煤中微量元素的综合利用指标。

中国和世界煤中微量元素的平均含量也是考虑因素。例如,中国煤中镓的工业品位为30 mg/kg,平均值为6.52 mg/kg,世界烟煤中镓的平均值为5.88 mg/kg^[9]。根据Ketris和Yudovich^[10]统计,世界褐煤中镓的平均值为5.5 mg/kg,世界烟煤和无烟煤中镓的平均值为6.0 mg/kg,世界煤中镓的平均值为5.8 mg/kg^[10]。中国煤中镓的综合利用品位是世界煤中平均含量的5倍。只有对煤中超常富集的元素,才有开发利用的经济价值。

制定综合回收指标时,应该考虑我国《矿产工业要求参考手册》中所列指标,这些指标系根据30a来有关工业部门对各类矿产的具体矿区所确定的工业指标的汇集和归纳,并且考虑到了现有技术条件下的经济价值因素。笔者将粉煤灰作为微量元素的一种矿床类型,参考国际著名学者提出的煤中伴生微量元素的回收利用指标,利用岩石矿床工业指标来确定原煤中伴生微量元素的回收利用指标。

制定原煤中伴生微量元素的综合回收利用指标时,还有参考国外学者有关研究成果和其他国家的有关标准。

2 指标探讨

2.1 煤中锂

1927年Ramage在研究英国Nowich煤气工厂的烟尘时首次将发射光谱用于煤的研究,在煤中发现了Li元素。1980年,在美国地球化学委员会(US National Committee for Geochemistry, 1980)组织编写的《与环境质量与健康有关的煤中微量元素地球化学》一书中就列出了煤中Li含量的世界平均值为15.6 mg/kg。自然界中绝大多数煤中锂的含量很低并且分布极不均匀,虽然世界不同地区煤中锂的含量变化很大,但都没有达到独立锂矿或伴生锂矿的工业品位,多数煤中锂的含量平均值小于20 $\mu\text{g/g}$,世界煤中锂的均值为14 mg/kg,美国煤中锂的算术均值为16 mg/kg,澳大利亚出口煤中锂的算术均值为12 mg/kg,前苏联煤中锂的平均值仅为6 mg/kg^[11]。中国煤中锂的含量在不同地区和不同时代的煤中差

别较大,算术平均值高于世界煤中锂的均值,孙玉壮等计算中国煤中锂的平均值为 $28.94 \text{ mg/kg}^{[11]}$,代世峰等计算中国煤中锂的平均值为 $31.8 \text{ mg/kg}^{[12]}$ 。但中国煤中锂含量都没有达到锂矿或伴生锂矿的工业品位,在煤中没有发现锂矿或伴生锂矿。但在国内外研究中发现了一些锂含量特别高的煤样,例如,Finkelman 在美国煤中发现了锂含量为 370 mg/kg 的煤样^[13];赵继尧等发现了锂含量为 231 mg/kg 的煤样^[14];2008 年代世峰等在哈尔乌素煤矿 6 号煤层中发现锂含量高达 566 mg/kg 的样品^[12];2010 年孙玉壮等在安太堡煤矿中发现高锂含量高达 657 mg/kg 的样品^[11]。

孙玉壮等^[15-17]在煤中发现大量锂富集样品并引起关注,他们通过 1 000 多块样品的研究,证明山西宁武煤田和准格尔煤田煤中锂的含量具有经济价值,可以综合开发利用^[15-17]。

2.1.1 锂综合利用指标探讨

锂主要赋存于花岗伟晶岩矿床、碱性长石花岗岩类矿床和盐湖矿床。依据《稀有金属矿产地质勘查规范》(DZ/T 0203—2002),伴生氧化锂(Li_2O)的综合回收参考性工业指标为 $\geq 0.2\%$ (Li_2O),如果将其作为粉煤灰中锂回收利用的指标,即粉煤灰中锂回收利用的指标为 $\geq 0.2\%$ (Li_2O),按照原煤灰分含量 17% 作为计算值,推算出原煤中锂回收利用的工业指标应为 $137 \text{ mg/kg}^{[11]}$ 。

考虑到从粉煤灰中提取锂,节省了勘探开采成本,其回收利用的指标应该低于 137 mg/kg 。考虑到盐湖中锂的巨大含量和其价格远低于锶和镓的现状,参考俄罗斯学者 Yudovich 和 Ketris^[18]建议煤中锂回收利用的指标 100 mg/kg ,笔者建议原煤中锂回收利用的指标应为 120 mg/kg 。

2.1.2 锂矿床规模

如果煤中锂的含量达到上述工业指标,应该在勘探阶段采取综合勘探的思路,在给出煤炭储量的同时给出锂的储量。《稀有金属矿产地质勘查规范》(DZ/T 0203—2002)中规定锂矿床划分标准(以 Li_2O 计,万 t):大型, ≥ 10 ;中型, $1 \sim 10$;小型, ≤ 1 。

在本次工作中,直接采用此标准是可行的,主要是考虑到以下原因:

(1)煤系沉积型矿产资源,储量规模往往巨大,那么其伴生的金属矿床的规模也往往较大;

(2)把金属矿床作为伴生矿床,共同开发利用,其规模应该小于独立矿床的储量要求。综合考虑,直接采用这一标准较为合适。

2.2 煤中铀

2.2.1 铀矿床品位

铀的矿床类型包括砂岩型铀矿、花岗岩型铀矿、火山岩型铀矿、碳硅泥型铀矿等^[19]。依据《矿产工业要求参考手册》,铀的边界品位为 0.03% ,工业品位为 0.05% ,如果将其作为粉煤灰中铀回收利用的指标,以原煤灰分 17% 作为计算值,可推算出原煤中铀的边界品位为 45 mg/kg ,工业品位为 75 mg/kg 。

任德贻等计算出中国煤炭总资源量中 U 含量的算术均值为 2.41 mg/kg ,分布范围为 $0.03 \sim 178.00 \text{ mg/kg}^{[9]}$ 。Swain 认为世界大多数煤中 U 的含量为 $0.5 \sim 10.0 \text{ mg/kg}$,平均值为 $2 \text{ mg/kg}^{[20]}$ 。Bouska 和 Pesek 统计了世界上 2 644 个褐煤的 U 含量,其算术平均值为 6.08 mg/kg ,含量最高的达 $176 \text{ mg/kg}^{[21]}$ 。考虑到砂岩型铀矿的开采大大降低了铀的开发成本,建议原煤中铀的含量 40 mg/kg 作为回收利用的工业指标,相当于世界煤中平均含量的 20 倍。

2.2.2 铀矿床规模

《铀矿地质勘查规范》(DZ/T 0199—2002)中规定,按铀查明的资源/储量(金属量)分为以下 3 类:大型矿床, $\geq 3 000 \text{ t}$;中型矿床, $1 000 \sim 3 000 \text{ t}$;小型矿床, $100 \sim 1 000 \text{ t}$ 。

考虑到我国是一个贫铀的国家,以及铀的重要战略意义。作为与煤伴生的铀矿床的规模可以适当降低,参考上面提到的原煤中铀的含量 40 mg/kg 作为回收利用的工业指标与《铀矿地质勘查规范》中规定工业品位为 50 mg/kg 的比例关系,提出以下标准:大型矿床, $\geq 2 400 \text{ t}$;中型矿床, $800 \sim 2 400 \text{ t}$;小型矿床, $80 \sim 800 \text{ t}$ 。

2.3 煤中钍

2.3.1 钍矿床品位

赵继尧等根据 442 个煤样数据,计算出中国煤中 Th 含量算术均值为 $6 \text{ mg/kg}^{[14]}$ 。白向飞根据“中国煤中资源数据库”统计中国 1 018 个样品中 Th 算术均值为 $7.01 \text{ mg/kg}^{[22]}$ 。任德贻等计算出中国煤炭总资源量中 Th 含量的算术均值为 5.8 mg/kg ,分布范围为 $0.09 \sim 55.80 \text{ mg/kg}^{[9]}$ 。

依据《矿产工业要求参考手册》,方钍石、钍石矿床中钍的工业品位为 0.1% (ThO_2),将其作为粉煤灰中钍回收利用的工业品位,以原煤灰分 17% 作为计算值,可推算出原煤中钍(Th)的工业品位为 135 mg/kg 。

Swain 认为世界大多数煤中 Th 的含量为 $0.5 \sim 10.0 \text{ mg/kg}^{[20]}$ 。Bouska 和 Pesek 统计了世界

上1 958个褐煤的Th含量,其算术平均值为3.38 mg/kg,几何平均值为2.06 mg/kg,最高值为54 mg/kg^[21]。考虑到钍的市场价格较低,建议原煤中钍的含量150 mg/kg作为回收利用的指标,相当于世界煤中平均含量的25倍。

2.3.2 钍矿床规模

现存规范没有关于钍矿床规模划分的规定。参考钍和铀都是放射性元素,二者通常被放在一起考虑,故钍矿床的规模划分参照铀的划分。原煤钍的工业指标为150 mg/kg,为铀的3倍,提出以下划分标准:大型矿床,≥7 200 t;中型矿床,2 400~7 200 t;小型矿床,240~2 400 t。

2.4 煤中稀土金属

2.4.1 稀土元素矿床品位

稀土元素在自然界中分布比较广泛,常能形成一些重要的工业矿床。稀土元素常共生在一起,分离困难,可按稀土元素总量计算储量。依据《矿产工业要求参考手册》中风化壳离子吸附型稀土矿,边界品位,TR₂O₃重稀土0.05%,轻稀土0.07%;工业品位,TR₂O₃重稀土0.08%,轻稀土0.1%。

虽然煤中稀土元素含量偏低,难以直接利用,但煤灰中REE可以相当富集,并可望得以综合利用^[21]。Valkovic计算的世界煤的REE含量为62.1 mg/kg^[23],Ren等提供的中国煤中REE的数值是105.57 mg/kg^[24]。参考俄罗斯学者Yudovich和Ketriss建议煤中稀土回收利用的最低工业指标300 mg/kg^[18],考虑到从粉煤灰中提取,节省了勘探开采成本,并且几种元素综合提取时,其品位要求更低,笔者建议我国原煤中稀土回收利用的指标应为300 mg/kg。

2.4.2 矿床规模

《稀土矿产地质勘查规范》(DZ/T 0204—2002)中对风化壳离子吸附型稀土元素矿床的规模做出了规定:

钍族稀土氧化物总量(万t),大型≥10,中型1~10,小型<1;

钷族稀土氧化物总量(万t),大型≥5,中型0.5~5.0,小型<0.5。

2.5 煤中锂、铀、钍和稀土元素综合利用指标

根据煤中锂、铀、钍和稀土元素等微量元素平均含量和其在岩石中的工业品位,参考国外学者的建议指标,给出了这些元素综合回收利用的指标,见表1。同时,结合我国矿产资源的实际情况,对这些与煤伴生金属矿床的矿产资源/储量规模做了初步的划分,见表2。

表1 与煤伴生锂、铀、钍和稀土元素综合利用的指标

Table 1 The comprehensive index of recycling about lithium, uranium, thorium and rare earth elements

associated with coal		mg/kg
元素	工业指标	
锂	120	
铀	40	
钍	150	
稀土元素	300	

表2 与煤伴生锂、铀、钍和稀土元素矿床矿产资源/储量规模划分

Table 2 The scales classification of mineral resources and reserves about lithium, uranium, thorium and rare earth elements deposit associated with coal

矿床名称	储量单位	矿床规模		
		大型	中型	小型
锂矿床	Li ₂ O,万t	≥10	1~10	<1
铀矿床	U金属,t	≥2 400	800~2 400	80~800
钍矿床	Th金属,t	≥7 200	2 400~7 200	240~2 400
稀土元素矿床	钍族稀土氧化物总和,万t	≥10	1~10	<1
	钷族稀土氧化物总和,万t	≥5	0.5~5.0	<0.5

3 结 语

参照有关矿产工业品位要求,借鉴国内外学者的最新研究成果,笔者建议煤中锂、铀、钍和稀土的综合回收利用指标分别为120,40,150和300 mg/kg,根据储量不同把这些伴生矿产划分为小型、中型和大型矿床。

参考文献:

- [1] Seredin V V. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 90-91: 1-3.
- [2] Seredin V V, Dai S F, Sun Y Z, et al. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 1-11.
- [3] Ivanov V V, Katz A Ya, Kostin Yu P, et al. Economic types of natural germanium concentrations[M]. Moscow: Nedra, 1984.
- [4] Shpirt M Ya, Kler V R, Peticov I Z, et al. Nonorganic components of solid fuels[M]. Moscow: Chemistry, 1990.
- [5] Font O, Querol X, Juan R, et al. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash[J]. Journal of Hazard Material, 2007, 139(3): 413-423.
- [6] 敖卫华, 黄文辉, 马延英, 等. 中国煤中锗资源特征及利用现状

- [J]. 资源与产业, 2007, 9(5): 16-18.
- Ao Weihua, Huang Wenhui, Ma Yanying, et al. Features and utilization of germanium resource in coal in China[J]. Resources & Industries, 2007, 9(5): 16-18.
- [7] 国资委. 神华公司氧化铝中试厂成功产出首批金属镓[EB/OL]. <http://www.cnmm.com.cn/2013-03-11>.
- [8] 李文华, 翟 炯. 中国煤中灰分的分布[J]. 煤炭加工与综合利用, 1992(4): 7-10.
- Li Wenhua, Zhai Jiong. The distribution of coal ash in China[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1992(4): 7-10.
- [9] 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.
- [10] Ketris M P, Yudovich Ya E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78(2): 135-148.
- [11] Sun Y Z, Li Y H, Zhao C L, et al. Concentrations of lithium in Chinese coal[J]. Energy Exploration and Exploitation, 2010, 28(2): 97-104.
- [12] Dai S F, Li D, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74: 185-202.
- [13] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal[J]. Engel M H, Macko S. Organic Geochemistry [C]. New York: Plenum Press, 1993: 593-607.
- [14] 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(S1): 5-17.
- Zhao Jiyao, Tang Xiuyi, Huang Wenhui. Abundance of trace elements in coal in China[J]. Coal Geology of China, 2002, 14(S1): 5-17.
- [15] Sun Y Z, Zhao C L, Li Y H, et al. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam No. 6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, Northern China [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(1): 109-130.
- [16] Sun Y Z, Zhao C L, Zhang J Y, 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.
- [17] Sun Y Z, Zhao C L, Li Y H, et al. Further information of the associated Li deposits in the No. 6 coal seam at Jungar coalfield, Inner Mongolia, Northern China [J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(4): 801-812.
- [18] Yudovich Ya E, Ketris M P. Valuable trace elements in coal [M]. RAS; Ekaterinburg, 2006.
- [19] 夏同庆. 铀矿床的工业成因类型[J]. 国外铀金地质, 1999, 16(3): 199-207.
- Xia Tongqing. Industrial genetic types of uranium deposits [J]. Overseas Uranium and Gold Geology, 1999, 16(3): 199-207.
- [20] Swaine D J. Trace elements in coals [M]. London: Butterworth, 1990.
- [21] Bouska V, Pesek J. Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the North Bohemian and Sokolov Basins [J]. Folia Musei Perum Naturilium Bohemiae Occidentalis, Geologica, 1999, 42: 1-51.
- [22] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律实验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
- [23] Valkovic V. Trace elements in coal [M]. Boca Raton: CRC Press, 1983.
- [24] Ren D, Zhao F, Wang Y, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 109-118.