

# 淮南二叠纪煤及其燃烧产物地球化学特征

黄文辉<sup>1</sup>, 杨起<sup>1</sup>, 彭苏萍<sup>2</sup>, 唐修义<sup>3</sup>, 赵志根<sup>3</sup>

(1. 中国地质大学能源地质系, 北京 100083; 2. 中国矿业大学资源开发工程系, 北京 100083; 3. 淮南工业学院资源与环境工程系, 安徽淮南 232001)

**摘要:** 采用仪器中子活化分析法 INAA(instrumental neutron activation analysis)测试了淮南煤田二叠纪主采煤层原煤煤样的地球化学组成, 用 X-射线荧光光谱 XRFS(X-ray fluorescence spectrometry)测试了田家庵和洛河电厂的粉煤灰地球化学组成并与煤样作了对比分析, 用电子探针测试了飞灰中主要类型颗粒的化学组成. 淮南煤中多数微量元素属正常水平. 与克拉克值相比, 元素 Se, S, As, Sb, Br, U 和 Cl 等在煤中趋于富集, 其他元素均趋于分散. 有机亲和性弱的亲石元素趋于在粉煤灰中聚集, 与铁关系密切的金属元素在粉煤灰中有明显的富集; 有机亲和性强的元素在燃烧过程中趋于以气态形式向空气中逸散. 粉煤灰中因矿物与粒度的分异明显, 致使其化学组成在不同的粒度级和比重级中的分布也有较大的不同. 飞灰中一些不定形颗粒主要由铁的氧化物和少量其他金属氧化物组成. 硅酸盐类颗粒主要由硅、铝和铁的氧化物所组成, 而玻璃珠主要由硅和铝的氧化物组成. 残碳中测得的砷、硫和氯的含量最高, 说明其对这些元素具有较强的吸附能力. 研究粉煤灰的成分特点有助于粉煤灰的综合利用和评价其对环境的影响.

**关键词:** 淮南二叠纪煤; 煤中微量元素; 燃烧产物; 地球化学特征.

中图分类号: P95 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)05-0501-07

作者简介: 黄文辉(1961-), 男, 副教授, 理学博士, 现在中国地质大学能源地质系工作.

煤炭开发和利用过程中会引发诸多环境问题, 其中, 燃煤引起的  $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_x$  污染环境问题的研究较为深入, 但煤炭开发利用过程中有害元素的环境效应研究也很重要, 如煤矸石和露天矿土石用于土地复垦后, 其中有害元素对水环境、土壤及农作物将产生影响; 又如燃煤固体产物经常被用于土地复垦、土壤改良、填沟造田、筑路、水泥和混凝土的添料或随意堆放在水源地附近, 其中的有害物质对饮用水、灌溉用水和农作物的影响也相当严重. 要对煤的开发与利用过程对环境的影响进行评价, 就必须对煤及其燃烧利用之后各种产物进行有害元素的追踪测试, 这对于指导煤矸石、燃煤产物的利用和预测其潜在的环境污染有重要的意义<sup>[1~6]</sup>. 本文对淮南煤田二叠纪主要可采煤层和以淮南煤为燃料的田家庵与洛河电厂粉煤灰进行了元素浓度测试, 对飞灰颗

粒进行了电子探针成分分析, 并对煤中元素分布和迁移规律作了初步总结.

## 1 研究区地质概况与煤层一般特征

淮南煤田位于华北地台晚古生代聚煤盆地的东南缘, 含煤地层主要为二叠纪的山西组、下石盒子组和上石盒子组, 总共含煤 30 余层, 可对比的煤层 31 层, 总厚 31.19 m, 含煤系数为 4.87%. 二叠系主要可采煤层集中分布在煤系下段的 330 m 地层中.

据文献<sup>[7,8]</sup>, 早二叠世早期山西组是一套下三角洲平原沉积, 它是在海湾的基础上发育起来的, 经历了前三角洲—河口砂坝—三角洲前缘 3 个阶段; 早二叠世晚期的下石盒子组属于上、下三角洲平原过渡带沉积; 晚二叠世上石盒子组的沉积环境仍为三角洲平原, 但湖泊相和分支河道相发育, 处于三角洲的更靠陆的位置.

本煤田煤层的宏观煤岩类型以半暗煤—半亮煤为主, 显微有机组分中凝胶化组分多在 50% 以上, 丝

收稿日期: 2000-07-20

基金项目: 国家“973”资助项目“煤中硫及有害重金属赋存特征及其侵入环境的动态规律”(973-G1999022212-01-01); 国家自然科学基金项目(No. 49872054); 国家自然科学基金重点项目(No. 49632090).

表 1 各煤层的灰成分分布情况

Table 1 Average chemical compositions of coal ash in coals in Huainan coalfield

煤层	层位	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	灰成分指数
13	上石盒子组	55.05	29.31	5.68	2.45	1.03	1.31	0.78	0.55	1.89	0.124
11	上石盒子组	55.13	30.45	4.64	1.91	1.05	1.61	0.93	0.62	1.62	0.107
8	下石盒子组	52.79	30.02	4.56	3.74	1.53	1.53	0.97	0.77	1.79	0.140
7	下石盒子组	53.04	32.80	4.19	2.45	1.39	1.49	0.98	0.67	1.47	0.113
6	下石盒子组	51.21	27.70	4.97	1.57	1.21	1.20	1.08	0.57	1.19	0.119
5	下石盒子组	56.87	25.07	6.67	2.52	1.47	1.22	0.95	0.59	1.80	0.149
4a	下石盒子组	56.45	25.54	7.19	2.49	1.38	1.23	1.18	0.60	2.56	0.157
4b	下石盒子组	53.49	29.08	5.12	2.52	1.01	1.47	1.32	1.36	1.76	0.137
3	山西组	48.90	28.60	5.95	5.87	2.02	1.20	0.87	0.92	2.96	0.200
1	山西组	53.78	24.05	7.09	4.71	2.30	1.21	1.12	0.72	3.90	0.205
平均值		53.671	28.262	5.606	3.023	1.439	1.347	1.018	0.737	2.094	0.145 1

表中氧化物质量分数的单位为: %.

炭化组分平均约 20%; 稳定组分在上部煤层中增高. 本煤田煤类基本属气煤, 挥发分平均在 30.63%~40.79%, 随埋藏深度的增加而有所降低. 各煤层平均灰分产率为 15.00%~26.19%, 经 1.4 比重液洗选后, 精煤灰分降至 12% 以下. 煤层平均全硫质量分数分布于 0.33%~1.63%, 局部煤层中的硫化物硫高于有机硫, 而多数煤层有机硫多于硫化物硫, 所以精煤硫分高于原煤硫分. 全硫质量分数较高的山西组煤层受海水影响较强, 夹有薄的灰质页岩层. 磷质量分数平均为 0.006%~0.035%, 属特低—低磷煤<sup>[8]</sup>.

## 2 样品采取和测试

煤层样品采自山西组、下石盒子组和上石盒子组的 11 层可采煤层, 层位分布情况参见表 1. 各煤层按剖面顺序由上而下分层刻槽采取, 并经在实验室粉碎和混合均化后提取测试样和备用样. 煤中微量元素分析采用仪器中子活化法进行, 元素 Hg 采用冷原子吸收光谱法测得. 粉煤灰样品采自电厂水排灰池, 按 5 m 间距从池边向池中心分别采取, 对粉煤灰应用 X-射线荧光光谱法在德国纽伦堡大学矿物实验室进行. 燃煤飞灰的成分分析在中国地质大学电子探针室完成. 有关实验条件和测试结果精度可参照文献<sup>[9]</sup>.

## 3 分析结果与讨论

### 3.1 煤灰的成分特征

煤灰成分常被用于作成煤环境的地球化学指

标, 20 世纪 50 年代前苏联学者在编制顿巴斯煤田地球化学图时采用了灰成分指数来区分不同煤层的还原性, 并定义为  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})/w(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ ; 赵师庆<sup>[8]</sup>对华北聚煤区晚古生代的晚石炭世太原组和早二叠世山西组煤作了研究之后, 提出了三种煤的成因还原类型: 即较强还原型、中等还原型和较弱还原型. 研究表明, 成煤期间泥炭沼泽环境有无海水的侵入是起决定性作用的, 其影响不仅在煤岩类型、硫分、灰成分指数上, 同时也将在煤中矿物组合和伴生微量元素类型与浓度上有所表现. 表 1 是各煤层的灰成分成分在各煤层中的分布, 由剖面的下部向剖面上部呈有规律的变化.

灰分中的 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 属酸性组分, 主要代表物源区碎屑物质的特点, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在灰分中的质量分数较高, 分别达到 53% 和 28% 以上; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 属碱性组分, 部分代表聚煤期盆地内部的地球化学环境性质. 受海水影响强烈的沼泽环境下形成的煤层一般碱性组分质量分数的比例较高, 在剖面上表现出向下部层位增加的趋势, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 和 MgO 质量分数在山西组煤中增高显著, 灰成分指数也呈同样变化趋势.

### 3.2 煤中微量元素分布特征

表 2 列出了淮南煤田二叠纪 11 个主要煤层 37 个元素分析结果, 另外据文献<sup>[10]</sup>用内插法求得了 Pr, Gd, Dy, Ho, Er 和 Tm 等 6 个稀土元素质量分数. 与克拉克值相比, 元素 Se, S, As, Sb, Br, U 和 Cl 在煤中趋于明显富集. 煤中某些微量元素的分布范围在同一煤田中也是相当宽的, 某些元素变化达百倍以上, 如元素 Zn, Mo, As, Ta, W, Co 和 Br 等, 它们对成岩作用的影响较为敏感, 一般可反映盆地性

表 2 淮南煤中微量元素质量分数分布分析结果  
Table 2 Mass fractions of trace elements in Huainan coals

样品号	煤田	层位	Ca	Fe	K	Na	Ti	Cr	Co	Ni	U	Th	W	Mo	Zn
H-13a	淮南	十三 a 煤层	1.07	0.84	0.31	2 090	1 670	72	14	155	3.5	13.7	3.1	2.2	16
H-11b	淮南	十一 b 煤层	2.53	0.56	0.07	8 900	1 290	26	9	81	1.7	15.8	2.0	6.1	10
H-10	淮南	十煤层	0.40	1.12	0.26	1 110	1 120	49	30	51	1.4	7.1	2.1	1.1	42
H-9b	淮南	九 b 煤层	0.83	0.80	0.71	530	1 040	23	8	61	1.4	4.9	1.0	4.9	3
H-9a	淮南	九 a 煤层	1.48	0.49	0.23	970	1 200	38	10	34	2.9	9.2	1.0	5.1	11
H-8	淮南	八煤层	3.35	0.20	0.09	720	440	31	20	34	3.1	12.5	2.4	1.0	4
H-7	淮南	七煤层	2.90	0.48	0.06	820	960	38	19	72	3.9	9.2	0.9	0.7	5
H-6	淮南	六煤层	0.09	0.26	0.07	650	410	32	15	71	1.9	8.0	2.4	4.2	102
H-4	淮南	四煤层	2.93	0.32	0.08	650	100	34	13	46	1.5	6.8	0.9	7.4	7
H-3	淮南	三煤层	0.99	0.16	0.02	510	380	11	10	33	1.2	3.7	1.2	3.8	21
H-1	淮南	一煤层	2.31	0.38	0.03	430	520	16	2	16	1.4	3.6	0.2	2.8	14
最小值			0.09	0.16	0.02	430	100	11	2	16	1.2	3.6	0.2	0.7	3
最大值			3.35	1.12	0.71	8 900	1 670	72	30	155	3.9	15.8	3.1	7.4	102
平均值			1.72	0.51	0.18	1 580	830	34	14	59	2.2	8.6	1.6	3.6	21
美国煤(平均值)			0.46	1.30	0.18	800	800	15	6	14	2.1	3.2	1.0	3.3	53
世界煤(平均值)			1.00	1.00	0.01	200	500	10	5	15	1.0			5.0	50

样品号	Au	Ag	As	Sb	Hg	Rb	Cs	Ta	Zr	Hf	Sc	Sr	Ba	Cd	Se	Br
H-13a	28	0.4	3.9	0.1	63	25	1.5	1.1	191	4.6	19.7	198	250	0.09	16.3	0.6
H-11b	28	0.6	1.7	0.2	173	12	1.0	0.6	189	5.3	11.4	37	91	0.01	11.6	6.2
H-10	35	0.3	0.8	0.3	34	20	2.5	0.9	27	3.4	24.9	71	156	0.14	16.2	1.2
H-9b	23	0.5	1.9	0.7	83	6	1.2	0.5	101	2.2	9.5	131	84	0.01	10.2	0.5
H-9a	29	0.2	1.8	0.3	65	20	1.1	0.8	137	3.2	13.3	101	138	0.02	12.5	1.0
H-8	12	0.9	1.3	0.2	1	8	0.7	1.0	244	4.1	15.4	112	100	0.08	13.2	4.9
H-7	31	0.6	2.0	0.2	113	9	1.4	0.8	98	2.9	15.3	60	128	0.08	8.7	1.1
H-6	31	0.3	1.4	0.2	64	11	1.1	0.6	137	3.3	11.2	108	107	0.03	6.7	1.5
H-4	15	0.3	1.1	0.2	79	9	1.1	0.8	143	3.9	10.5	109	37	0.05	7.8	1.5
H-3	35	0.4	19.4	7.1	57	6	0.3	0.3	117	1.1	2.9	53	78	0.06	8.0	1.8
H-1	18	0.4	1.9	1.7	67	4	0.5	0.7	89	1.0	4.6	171	41	0.04	1.6	12.0
最小值	12	0.2	0.8	0.1	1	4	0.3	0.3	27	1.0	2.9	37	37	0.01	1.6	0.5
最大值	35	0.9	19.4	7.1	173	25	2.5	1.1	244	5.3	24.9	198	250	0.14	16.3	12.0
平均值	26	0.4	3.4	1	73	12	1.1	0.7	134	3.2	12.6	105	110	0.06	10.3	2.9
美国煤	50	0.1	24.0		170	21	1.1	0.2	27	0.7	4.2	130	170	0.47	2.8	17.0
世界煤		0.5	5.0	0.3	120	100					5.0	500	500		3.0	

样品号	REE	La	Ce	Pr	Nb	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
H-13a	216	51.39	96.49	10.05	34.10	5.29	1.07	3.74	0.68	4.73	1.06	3.15	0.49	3.19	0.52
H-11b	157	33.37	70.96	7.60	26.56	4.25	0.77	2.55	0.48	3.45	0.80	2.45	0.39	2.65	0.42
H-10	199	43.37	86.64	9.29	32.49	5.24	1.12	3.80	0.73	5.37	1.27	3.99	0.66	4.51	0.81
H-9b	92	19.57	38.11	4.31	15.90	2.45	0.66	2.35	0.43	3.01	0.68	2.03	0.31	2.08	0.33
H-9a	231	51.54	99.01	11.09	40.49	6.72	1.22	4.51	0.75	5.31	1.21	3.65	0.58	3.81	0.66
H-8	175	35.20	77.08	8.03	27.24	4.85	1.04	3.87	0.74	5.40	1.27	3.96	0.65	4.40	0.79
H-7	162	35.12	70.10	7.20	24.07	4.63	1.02	3.79	0.71	5.08	1.18	3.59	0.57	3.84	0.60
H-6	118	24.35	51.37	5.57	19.68	2.73	0.68	2.77	0.51	3.59	0.81	2.43	0.38	2.52	0.51
H-4	183	38.34	85.53	8.73	29.01	4.35	0.96	3.29	0.61	4.33	0.99	2.99	0.47	3.15	0.53
H-3	52	11.75	23.96	2.36	7.59	1.05	0.28	0.97	0.18	1.27	0.29	0.88	0.14	0.68	0.12
H-1	74	17.59	35.48	3.42	10.75	1.60	0.04	1.16	0.20	1.32	0.28	0.79	0.14	0.72	0.11
最小值	52	11.75	23.96	2.36	7.59	1.05	0.04	0.97	0.18	1.27	0.28	0.79	0.14	0.68	0.11
最大值	231	51.54	99.01	11.09	40.49	6.72	1.22	4.51	0.75	5.40	1.27	3.99	0.66	4.51	0.81
平均值	150	32.87	66.79	7.06	24.35	3.92	0.81	2.98	0.55	3.90	0.89	2.72	0.43	2.87	0.49
美国煤	12	21		2.41	9.51	1.70	0.40	1.80	0.30	1.90	0.35	1.00	0.15	0.95	0.14
世界煤	10	11.5		2.20	4.70	1.60	0.70	1.60	0.30		0.30	0.60		0.50	0.07

表中 Ca, Fe, K 的单位为%, 其他元素单位均为 10<sup>-6</sup>.

表 3 田家庵电厂(样品号 T)、洛河电厂(样品号 L)粉煤灰主成分分布

Table 3 Main element oxides of bottom and fly ash from power plants of Tianjiaan and Luohe

样品号	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(SO <sub>3</sub> )	(Cl)	(F)	丢失	总量	碱酸比
L-0	52.20	0.89	25.08	13.66	0.07	0.80	3.02	0.32	0.83	0.17	<0.01	0.01	<0.01	2.70	99.48	0.24
L-35	55.02	1.13	31.03	5.30	0.03	0.61	1.70	0.37	0.95	0.19	<0.01	0.00	<0.01	3.31	99.57	0.10
L-40	43.89	0.85	23.53	24.32	0.13	0.91	2.97	0.26	0.72	0.17	0.10	0.00	<0.01	1.95	99.43	0.43
L-45	52.09	0.94	26.96	12.38	0.07	0.76	2.50	0.31	0.86	0.17	0.11	0.01	<0.01	2.58	99.51	0.21
L-55	54.37	1.27	32.41	4.25	0.02	0.59	1.58	0.38	1.00	0.23	<0.01	0.01	<0.01	3.48	99.53	0.09
L-65	48.90	0.86	24.63	18.38	0.09	0.81	2.89	0.27	0.80	0.17	0.03	0.01	<0.01	1.93	99.49	0.31
T-1	50.57	1.10	30.84	4.80	0.04	0.58	2.22	0.20	0.96	0.17	0.05	0.01	<0.01	8.09	99.58	0.11
T-5	54.67	0.87	26.33	8.19	0.05	0.73	3.34	0.28	1.02	0.12	0.15	0.01	<0.01	4.00	99.62	0.17
T-10	55.99	0.99	29.64	5.35	0.03	0.58	1.63	0.37	0.97	0.15	<0.01	0.00	<0.01	3.97	99.58	0.10
T-29	54.06	1.13	30.60	4.18	0.03	0.52	1.76	0.32	0.94	0.19	<0.01	0.01	<0.01	5.88	99.58	0.09
平均值	52.18	1.00	28.11	10.08	0.05	0.69	2.36	0.31	0.91	0.17	0.09	0.01	<0.01	3.79	99.54	0.18

碱酸比=灰成分指数= $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO})/\omega(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;表中除碱酸比无单位,其余均为%。

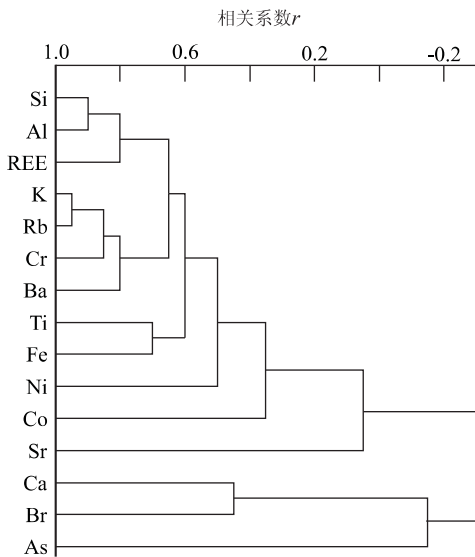


图 1 聚类分析元素谱系

Fig. 1 Cluster diagram of elements

质与成岩作用. 一些元素如 K, Ti, U, Ag, Rb, Zr, Sc, Ba 和 REE 等在各煤层中质量分数变化相对较小,且主要受灰分产率影响,主要反映陆源物质背景性质,本文称之为陆源碎屑元素.

煤中元素之间存在不同程度的内在联系,图 1 是根据聚类分析结果而绘出的元素谱系图,在  $r=0.6$  的相似水平上, Si, Al, K, Rb, Cr, Ba, Ti, Fe 和 REE 归于一组,属陆源碎屑元素组,与源区物质关系密切;而 Ni, Co, Sr, Ca, Br 和 As 与物源性质关系较远,与盆地性质、成岩条件关系较近. 受海水影响较强的山西组煤层中这组元素浓度升高. 煤中伴生元素可以是有机化合物、络合物、螯合物或呈吸附状态,具有高离子势的金属与有机质的亲和力强. 据文献[3,6],容易与有机质形成络合物的元素有 Ge,

V, Be, B, Ni, Cr, Co, Y, Mo, Cu, Sn 和 La 等. 另一组在煤中以矿物的形式存在,它们可以是来自陆源碎屑物质,也可以是自生矿物. 通常有机亲和力强的元素在燃烧过程中更易于向大气中逸散或粘结在细粒飞灰表面,而与碎屑物质结合和与含铁矿物结合的元素趋于在灰渣中富集<sup>[11,12]</sup>. 煤中稀土元素总量介于  $52 \times 10^{-6} \sim 216 \times 10^{-6}$  之间,虽然 REE 质量分数与陆源元素关系密切,但其中部分 REE 已转化到煤的有机组分中<sup>[13,14]</sup>.

### 3.3 粉煤灰化学成分特征

煤的灰分特点取决于煤中矿物成分组成和分布状态特点,有机质物质在燃烧过程中转化成热量和气态成分,而留下的残渣极微. 煤的灰分主要来自煤中的矿物质. 但电厂燃煤过程要比实验室煤灰生产过程复杂得多,燃烧温度也要高出许多,燃烧产物分别向炉渣、底灰、飞灰和燃烧气体转化,元素的分异程度明显<sup>[5,12]</sup>. 所以对不同的燃烧产物进行元素追踪测试,有助于了解煤中微量元素的转化机制,指导煤的燃烧产物的合理利用.

测试结果(表 3,4)表明, Si 和 Al 的氧化物与煤层灰分相比(表 1),其质量分数接近, Ti 的氧化物略有升高, Fe 和 Mg 的氧化物质量分数增加明显, K 和 Na 的氧化物质量分数也略有升高. K, Ca 和 Na 在飞灰中的流失主要是由于河水的淋滤所致. Fe 最不容易被淋滤或向气态转化,总体质量分数升高,某些飞灰样品  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  达 20% 以上,这是因为飞灰在水排过程中的重力分选所致. 这同时意味着用重力洗选,可以从灰分中分离出适合不同用途的飞灰成分. 另外,粉煤灰的碱酸比(0.18)较煤层灰分的碱酸比(0.14)略有增加,粉煤灰更显碱性特点.

表4 田家庵、洛河电厂粉煤灰微量元素分布

Table 4 Trace element mass fractions of bottom and fly ash from the power plants of Tianjiaan and Luohe  $10^{-6}$ 

样品号	As	Ba	Bi	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
L-0	12	694	<3	149	39	86	84	27	5	98	5	20	73	18	34	367	4	17	11	223	14	57	39	347
L-35	16	652	<3	157	28	94	89	40	6	85	3	24	49	39	41	439	6	23	14	272	8	64	48	297
L-40	15	686	<3	132	50	92	112	25	6	80	27	20	101	22	32	359	5	19	17	209	14	56	42	349
L-45	13	649	<3	140	35	92	67	33	6	98	8	23	65	30	37	376	3	19	13	231	10	58	42	320
L-55	19	724	<3	174	24	95	67	52	7	116	2	25	52	60	43	540	7	24	14	277	8	71	67	315
L-65	12	642	<3	129	42	79	71	22	9	72	19	19	73	13	34	349	5	17	13	210	16	57	36	367
T-1	13	587	<3	157	12	65	46	36	7	102	4	27	30	45	44	590	4	29	13	136	14	52	65	362
T-5	9	461	<3	110	31	89	52	22	6	97	6	19	57	9	45	221	6	19	12	191	12	48	34	245
T-10	12	600	<3	148	22	89	65	35	8	100	4	23	44	34	41	374	3	20	11	270	10	56	43	255
T-29	21	548	<3	156	23	87	64	43	8	101	3	24	47	47	42	514	4	25	13	253	14	61	69	302
平均值	14	624	<3	145	31	87	72	34	7	95	8	22	59	32	39	413	5	21	13	227	12	58	49	316

与主元素不同,微量元素在粉煤灰各样品中的质量分数比较相近,虽然样品数量不足以系统分析各元素间的相关联系,但本文从中仍发现许多元素与Fe的质量分数存在相关关系.经计算,与Fe存在正相关关系的元素分别有:Mn(0.99),Mg(0.95),Mo(0.94),Ni(0.94),Co(0.92),Ca(0.70),Cu(0.67),W(0.54),Zr(0.52);与Fe存在负相关关系的元素分别有:K(-0.93),Al(-0.91),Rb(-0.89),Si(-0.87),Ti(-0.77),Nb(-0.71),La(-0.71),Ga(-0.71),Th(-0.67),Pb(-0.66),Ce(-0.55),As(-0.30).因与Fe呈正相关的元素大多属潜在有害金属元素,它们在煤中主要以硫化物形式存在的,在粉煤灰中则转移到铁的氧化物中,而硫经燃烧之后基本转化成气体物质排出.

与煤灰对比,粉煤灰的化学成分也不尽一致, $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数十分相近,具有很好的继承关系,但 $\text{TiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_3$ 在粉煤灰中的含量均低于煤灰,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 则高于煤灰.由于煤中灰分产率的测定是在通风良好的箱形炉内进行的,燃烧的温度是 $815\text{ }^\circ\text{C}$ ,燃烧较充分,而电厂燃煤温度可高达 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ,且燃烧常不尽充分,所以许多挥发性强的元素将更多地向大气中逸散或凝结在细粒飞灰表面,它们一旦受偏酸性的河水淋滤后很容易被溶解而迁移到水中,其他许多有害元素也具有相似的性质,它们趋于向水体扩散,从而大大增加了水的矿化度和有害金属离子的浓度,造成水质的污染<sup>[15]</sup>.必须指出,自然水对粉煤灰的淋滤作用强度是与时间和水的流动性有关的,各元素的扩散行为需要对粉煤灰和水质作定期的监测和计算模拟方

可取得.

### 3.4 飞灰颗粒化学成分特征

原煤所含的铝硅酸盐矿物、氧化硅、黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐和氯化物等在燃烧过程中,经历复杂的热化学反应,发生变形、碎裂、熔融、球化等过程,形成各种晶质矿物和非晶质玻璃体.电厂粉煤灰被导向灰池或引向河湖时经河水或湖水运载、淋滤和沉积作用之后,不稳定组分已被溶解,因颗粒的比重和大小不同而产生分异,导致不同样品之间成分差别较大.通过对飞灰颗粒的镜下观察,无机组分主要有玻璃微珠、玻璃泡沫体、磁铁微珠、莫来石和石英,粒径在 $0.05\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 不等.有机组分主要有残碳和煤粒.残碳颗粒一般较大,达 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上,与原煤中的丝质体无异,细胞腔保存完好.最常见的硅酸盐实珠、玻璃空心珠、玻璃泡沫体、磁铁微珠和结构残碳电子探针分析结果列于表5.从电子探针测试结果上看,不同颗粒类型的化学组成差别较大.磁铁微珠常具有明显的表面沟纹,排列规则,这类颗粒主要来自煤中硫化铁矿物,高温下熔融时释放出大量气态硫而使颗粒产生微孔和裂纹,颗粒中氧化铁含量很高,同时亲铁亲硫元素也伴生其中,硅铝氧化物质量分数甚少.硅酸盐玻璃实珠主要来自煤中粘土矿物,硅铝氧化物较高,其他碱土金属元素氧化物也相伴其中.玻璃空心珠中则以硅铝铁氧化物为主.玻璃泡沫体以硅铝氧化物为主.结构残碳吸附的硫、氯和砷较多,由此可见,残碳质量分数较高的飞灰对硫、氯和砷等有害元素质量分数较高的水有一定的净化作用.

表 5 不同飞灰颗粒电子探针分析结果

Table 5 Analysis results of electronic microprobe for some fly ash particles

%

颗粒类型	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CoO	NiO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	AsO	SO <sub>3</sub>	ClO
磁铁微珠	0.32	—	0.27	0.20	95.11	0.70	—	—	—	0.37	0.09	0.12	0.16	0.67	0.07	0.29	0.15
磁铁微珠	4.31	0.08	0.54	0.22	90.44	—	0.25	1.37	—	0.48	0.06	1.33	—	—	—	—	0.38
磁铁微珠	4.31	0.08	0.54	0.22	90.44	—	0.25	1.37	—	0.48	0.06	1.33	—	—	—	—	0.38
磁铁微珠	2.08	—	2.36	—	83.56	2.17	3.75	1.62	0.01	0.08	—	—	0.14	—	—	0.01	—
富铁硅球粒	12.88	0.09	2.40	0.04	61.80	1.89	3.59	10.80	0.17	—	0.10	0.03	0.98	—	—	—	—
硅酸盐球粒	25.78	0.35	3.32	—	27.82	0.78	2.16	24.90	0.27	—	—	0.02	1.87	—	—	—	—
玻璃空心珠	45.65	0.12	26.54	0.08	15.46	0.07	0.65	0.13	0.30	—	1.53	—	0.41	—	—	0.13	—
玻璃空心珠	44.37	0.23	25.49	—	14.67	0.01	1.24	0.10	0.05	0.02	1.85	0.02	0.34	—	—	0.01	—
结构残碳	0.31	—	0.47	0.04	0.11	—	—	0.15	0.08	—	0.06	0.04	0.15	—	0.13	1.05	1.34
结构残碳	0.09	—	0.07	0.06	0.17	—	0.22	0.01	—	0.01	0.10	0.05	—	—	—	0.47	16.10
结构残碳	2.67	—	0.19	—	0.92	—	0.26	0.61	—	—	0.14	0.05	0.12	—	—	1.07	7.33
玻璃泡沫体	61.58	0.23	14.36	—	1.47	—	0.92	0.20	—	—	3.60	0.03	0.42	0.01	—	0.01	0.05
玻璃泡沫体	27.85	1.35	48.81	0.25	2.21	—	1.07	0.88	—	—	1.03	0.07	0.24	—	0.30	0.23	1.27

## 4 结语

通过了以上对淮南煤中微量元素分布特征、原煤灰分和粉煤灰的化学组成、飞灰颗粒探针成分分析结果的讨论和分析,得出以下初步认识:(1)煤中微量元素分为两组,一组属陆源碎屑元素组,主要受物源性质控制,浓度变化范围较小,本煤田中层位向上,本组元素总体质量分数升高;另一组元素主要受盆地性质和成煤沼泽介质环境和成岩作用控制,且包含有较多有害元素,其浓度变化范围较大。淮南煤田山西组煤中因受海水作用相对较强,个别元素如 As 和 Br 略有增高。(2)淮南煤的煤灰成分指数偏低,属酸性弱还原型,在下部山西组层位中灰成分指数增加。硫分一般不超过 1%,总体上煤层形成期间海水的影响并不明显,煤中微量元素主要受陆源碎屑控制。(3)电厂粉煤灰中大部分元素相比煤样均有不同程度的富集,陆源碎屑元素组元素的富集程度更高,部分挥发性强的有害元素在燃烧过程中易分解成气体或经淋滤而向水中扩散,对环境具有潜在危害。(4)飞灰颗粒主要来自煤中矿物的高温转化,主要由富 Si 和 Al 氧化物的玻璃珠和矿物、富含 Fe 质氧化物的矿物以及吸附有 Cl, S 和 As 等元素的残碳所组成。

本研究得到了中国科学院高能物理研究所、德国纽伦堡大学地质矿物研究所和淮南矿物局的帮助,在此表示感谢。

## 参考文献:

[1] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal [A].

In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic geochemistry [C]. New York: Plenum N Y, 1993. 593—607.

- [2] Finkelman R B. The origin, occurrence, and the distribution of the inorganic constituents in low-rank coals [A]. In: Schobert H H, ed. Proceedings of the basic coal science workshop [C]. North Dakota: Grand Forks, 1982. 70—90.
- [3] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1): 21—34.
- [4] Goodarzi F. Geology of trace elements in coal [A]. In: Swaine D J, Goodarzi F, eds. Environmental aspects of trace elements in coal [C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. 51—75.
- [5] Mukhopadhyay P K, Lajeunesse G, Crandlemire A L. Mineralogical speciation of elements in an eastern Canadian feed coal and their combustion residue from a Canadian power plant [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 30(1): 279—312.
- [6] Valkovic V. Trace elements in coal. Vol I, II, III [M]. Boca Raton (Florida): CRC Press, 1983. 1—558.
- [7] 杨起, 韩德馨. 煤田地质学(上册)[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1979. 1—309.
- [8] 赵师庆. 实用煤岩学[M]. 北京: 地质出版社, 1991. 1—205.
- [9] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 陶枣煤田太原组高硫煤中硫及有害元素分布特征[J]. 地学前缘, 1999, 6(增刊): 45—51.
- [10] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 76—93, 310—313.
- [11] 孙景信, Jarvis R E. 煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布特征[J]. 中国科学(A辑), 1986, 16(12): 1285—

- 1294.
- [12] 黄文辉, 杨起. 燃煤过程中有害元素转化机理研究进展[J]. 地质科技情报, 1999, 18(1): 71-74.
- [13] Seredin V V. Rare earth element bearing coals from the Russian far east deposits [J]. *Int J Coal Geology*, 1996, 30(1-2): 101-129.
- [14] Huang W H, Yang Q, Tang D Z, et al. Rare earth geochemistry of Late Palaeozoic coals in North China [J]. *Acta Geological Sinica*, 2000, 74(1): 74-83.
- [15] 许琪. 中国煤中伴生元素的聚集与扩散[J]. 煤炭学报, 1991, 16(1): 64-72.

## GEOCHEMISTRY OF PERMIAN COAL AND ITS COMBUSTION RESIDUES FROM HUAINAN COALFIELD

Huang Wenhui<sup>1</sup>, Yang Qi<sup>1</sup>, Peng Suping<sup>2</sup>, Tang Xiuyi<sup>3</sup>, Zhao Zhigen<sup>3</sup>

(1. *Department of Resources & Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*; 2. *Department of Resource and Development, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China*; 3. *Department of Resources and Environment Engineering, Huainan Institute of Technology, Huainan 232001, China*)

**Abstract:** An INAA (instrumental neutron activation analysis) technique was applied to determine the abundance of rare-earth elements in 11 Permian coals from Huainan coalfield. The geochemistry of the combustion residues is analyzed by XRFS (X-ray fluorescence spectrometry), and the chemical compositions of some fly and bottom ashes are studied with the help of electronic probe. Compared with the coal in the world, most of the trace elements in Huainan coal are normally concentrated. Like the other coal in the world, the elements Se, S, As, Sb, Br, U and Cl are enriched in coal compared with Clark's value, while the other elements tend to be scattered in coal but fluctuate greatly and demonstrate great difference in different coal beds. On the other hand, the elements have a very similar abundant level in different bottom and fly ash samples. It is found that the elements with low organic affinity tend to concentrate in fly and bottom ash, and in particular, the elements with similar character of iron have 2 to 10 times concentration than in coal, meanwhile, the elements with strong organic affinity tend to dispose into the air. Moreover, the abundance of element in ash changes with different density and different density leads to different particle sizes. The bottom and fly ash consist of glass, lime, mullite, coal residues and ferrite minerals. Some carbon residues with sieve structure contain more elements of S, P, Cl and As, which indicates that the ash containing more carbon residues has a strong adsorptive power for some hazard elements in water. Hence, the study of the ash composition will make it possible to use ash by water cleaning and thus help the environment protection.

**Key words:** Permian coal in Huainan; trace elements in coal; combustion residues; geochemistry character.