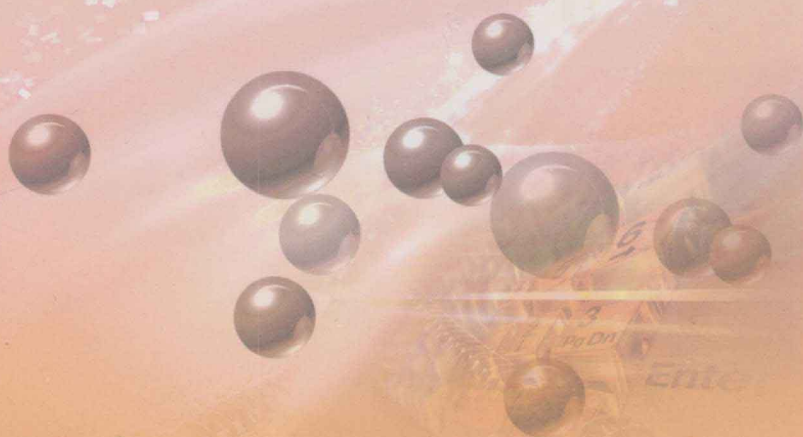


国家自然科学基金 (40772093) 资助
河南省科技创新人才计划 (114100410004) 资助
教育部新世纪优秀创新人才支持计划 (NCET-10-0133) 资助

煤中矿物质的 定量及赋存特征研究

Mei Zhong Kuangwuzhi De Dingliang Ji Fucun Tezheng Yanjiu

宋党育 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

Mei Zhong Kuangwuzhi De Dingliang Ji Fucun Tezheng Yanjiu

国家自然科学基金(40772093)资助

河南省科技创新人才计划(114100410004)资助

教育部新世纪优秀创新人才支持计划(NCET-10-0133)资助

煤中矿物质的定量及 赋存特征研究

宋党育 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书内容主要包括两方面：一是通过原煤矿物质分离、获取高分辨率 XRD 数据、优化矿物组分精修策略，建立了应用 XRD 全谱拟合精修对煤中无机矿组分的无损定量方法；二是应用宏观与微观相结合、扫描电镜能谱、逐级化学提取及数理统计方法研究了我国西北部、中部和西南部地区典型煤中矿物质和微量元素的含量水平、赋存特征以及微量元素与矿物组分之间的亲和关系与聚类规律。

本书可供煤田地质学、地球化学、煤化学和矿床学等领域的科研工作者和研究生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

煤中矿物质的定量及赋存特征研究 / 宋党育著. —
徐州: 中国矿业大学出版社, 2011.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 1230 - 6

I. ① 煤… II. ① 宋… III. ① 煤—矿物质—研究
IV. ① P618.110.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 180637 号

书 名 煤中矿物质的定量及赋存特征研究

著 者 宋党育

责任编辑 张 岩 孟 茜

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516) 83885307 83884995

出版服务 (0516) 83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 8 字数 205 千字

版次印次 2011 年 8 月第 1 版 2011 年 8 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题, 本社负责调换)

前 言

中国是煤炭生产和消耗大国，2010 年中国一次能源的生产和消费总量分别为 29.9 亿 t 和 32.5 亿 t 标准煤，其中，煤炭占 77.5%和 70.0%。中国“富煤、少气、缺油”的资源条件，决定了中国今后相当长时间内只能以煤为主。

相对于石油和天然气而言，煤炭是一种经济的能源，但却不是洁净能源。煤炭在燃烧和利用过程中排放的二氧化硫、颗粒物和有害重金属可能对环境造成严重的污染与危害。与燃煤有关的污染问题绝大多数和煤中的无机矿物有关。锅炉燃烧过程中的结渣、积灰和锅炉设备的腐蚀，燃煤锅炉排放的颗粒物以及煤中有害微量元素 Hg、As、Se 等的赋存，几乎都与煤中的无机矿物有直接或间接的联系。由于矿物质在煤中的分布、赋存十分复杂，部分矿物组分与有机质结合得非常紧密，潜在危害性微量重金属元素在煤中的含量极其低微，要完全脱除煤中的有害组分几乎是不可能的。尽管多年来对于煤中无机矿物的组成、来源及其在煤中的赋存、分布特性的研究工作较多，但是对于煤中无机矿物组分的准确定量及矿物组分和有害微量元素在煤中赋存方式等方面还有许多科学问题没有解决。为了实现煤炭资源的洁净利用，有必要对煤中的矿物质和微量元素的准确定量和赋存形态开展研究。

本书通过解决以下关键科学问题，建立了应用 XRD 全谱拟合精修对煤中矿物组分的定量方法。(1) 建立煤中矿物质 XRD 全谱拟合的流程。通过样品处理、XRD 数据采集、矿物定性分析、解析矿物的晶体结构模型、制订精修策略和检验拟合收敛性等一系列环节，建立了 XRD 全谱拟合流程。(2) 制订合理的 XRD 精修策略。通过选择精修参数、优化精修顺序、匹配函数模型，制订了针对煤中矿物组分定量的 XRD 全谱拟合精修策略。(3) 揭示煤中矿物质的赋存形态。利用浮沉和浮选试验结合低温灰化，将具有不同物理性质、不同表面特性和不同赋存状态的矿物组分加以分离，将有机质与无机矿物进行分离，再利用 SEM-EDX、光学显微镜和 XRD 全谱拟合精修等方法揭示出矿物质的显微分布与组合特征。

通过对我国西北地区、中部地区和西南地区的系统采样测试，揭示出中国部分地区典型煤中有害微量元素的含量水平与赋存特征。

在研究过程中得到教育部新世纪优秀创新人才支持计划(NCET-10-0133)、国家自然科学基金(40772093)、河南省科技创新人才计划(114100410004)和河南理工大学博士基金(648187)等项目的资助，在此表示衷心感谢！

由于作者水平所限，书中难免会出现一些错误和问题，欢迎读者批评指正！

著 者

2011 年 8 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 研究背景	1
一、研究煤中无机矿物的重要性	1
二、国内外研究水平	2
(一) 国内研究现状	2
(二) 国外研究现状	3
第二节 煤中无机矿物的基本知识	5
一、无机矿物的定义	5
二、煤中无机矿物的种类	5
三、煤中无机矿物的定量方法	7
(一) 煤中无机矿物总量的研究方法	7
(二) 计算机控制扫描电镜 (CCSEM)	7
(三) X 射线衍射 (XRD)	8
四、煤中矿物质的赋存形态	8
五、煤中微量元素	8
第三节 研究对象、内容与方法	9
一、研究对象	9
二、研究内容与方法	9
三、创新点	9
第二章 XRD 定量的方法和原理	11
第一节 XRD 的基本原理	11
第二节 利用 XRD 进行定量分析的基本方法	12
一、基本原理	12
二、基本方法	15
(一) 内标法	15
(二) K 值法	15
(三) 绝热法	16
第三节 基于 Rietveld 技术的 XRD 全谱拟合精修定量	17
一、基本原理	18
二、峰形函数	21

三、峰宽函数.....	22
四、本底函数.....	22
五、择优取向.....	23
六、吸收校正.....	24
第四节 Rietveld 拟合精修软件系统.....	25
一、GSAS	25
二、FullProf	25
三、Siroquant	26
四、Maud	26
第三章 煤中矿物质的 XRD 全谱拟合精修定量.....	27
第一节 煤样的采集、处理与分析	27
一、样品的采集、处理与分析	28
二、无机矿物的分离	29
第二节 XRD 测试与数据采集	32
一、样品的制备	32
二、数据的采集	33
第三节 煤中矿物质的定性研究	35
一、定性研究的原理与方法	35
二、计算机物相定性分析检索方法	36
三、XRD 物相分析软件	37
四、XRD 物相定性分析应注意的问题	38
五、XRD 定性分析结果	39
第四节 XRD 全谱拟合精修定量	42
一、矿物质空间结构数据的获取	42
二、全谱拟合精修	43
(一) 原始数据的转换	43
(二) 精修策略	43
(三) Maud 拟合流程	43
三、全谱拟合效果	45
四、定量结果	47
第五节 定量结果的检验	49
一、CCSEM	49
二、XRF	50
三、XRD 定量的主要问题	54
第六节 影响定量的主要因素	54
第四章 煤中微量元素	57
第一节 煤中有害微量元素的研究背景	57

一、煤中元素的组成.....	57
二、国内外研究现状.....	59
第二节 煤中微量元素含量的测定方法	60
一、微量元素含量的测定方法.....	60
二、煤样的处理方法.....	60
第三节 我国部分地区煤中微量元素的含量	62
一、西北地区.....	62
(一) 微量元素的丰度特征	62
(二) 微量元素的地球化学特征	64
二、西南地区.....	67
三、中部地区.....	70
第五章 煤中矿物质和微量元素的洗选迁移特性	73
第一节 研究方案与技术流程	73
第二节 矿物质和微量元素在浮选试验中的迁移规律	74
一、浮选的基本原理.....	74
二、分步释放浮选试验过程和结果.....	75
三、微量元素在浮选产品中的分布规律.....	76
四、矿物质在浮选试验中的迁移规律.....	78
第三节 矿物质和微量元素在浮沉试验中的迁移规律	82
一、浮沉试验过程.....	82
二、浮沉试验结果.....	82
三、微量元素在各浮沉试验产品中的分布规律.....	84
四、矿物质在浮沉试验过程中的迁移规律.....	87
第四节 小结	89
第六章 矿物质和微量元素在煤中的赋存特性.....	90
第一节 煤中矿物质的赋存特性	90
一、宏观观测.....	90
二、微观方法.....	91
三、低温灰化方法.....	94
第二节 微量元素的赋存特征	97
一、逐级化学提取法.....	97
二、数理统计法.....	101
(一) 相关分析	101
(二) 聚类分析	104
第三节 小结	106
第七章 结论	107

一、煤中矿物质的定量.....	107
二、煤中矿物质和微量元素的赋存形态.....	107
三、存在的问题与展望.....	108
参考文献	109

第一章 绪 论

第一节 研究背景

一、研究煤中无机矿物的重要性

中国是煤炭生产和消耗大国,石油和天然气资源相对不足,石油探明可采储量只占世界可采储量的 2.4%,天然气只占 1.2%;而煤炭却占世界探明储量的 14%左右。“富煤、少气、缺油”的资源条件,决定了中国今后相当长时间内能源结构只能是以煤为主。

2010 年中国的一次能源生产总量为 29.9 亿 t 标准煤,其中,煤炭占 77.5%,石油占 9.4%,天然气占 3.8%,其他(水电、核电、风电)占 9.3%。2010 年中国的一次能源消费总量为 32.5 亿 t 标准煤,其中,煤炭占 70.0%,石油占 17.8%,天然气占 3.9%,水电和核电占 7.5%,其他非化石能源(风电、太阳能和生物质能)占 0.8%(中华人民共和国国家统计局,2011)。

近十年我国原煤产量均以 10%左右的速度增长,2010 年我国的煤炭产量已经达到 32.4 亿 t(图 1-1)。根据“十二五”能源结构调整目标,预计 2015 年一次能源消费总量导向性目标为 41 亿 t 标准煤,其中,煤炭、石油、天然气、非化石能源消费量分别为 38.2 亿 t、5 亿 t、2 300 m³和 4.7 亿 t 标准煤(严于龙,2011)。

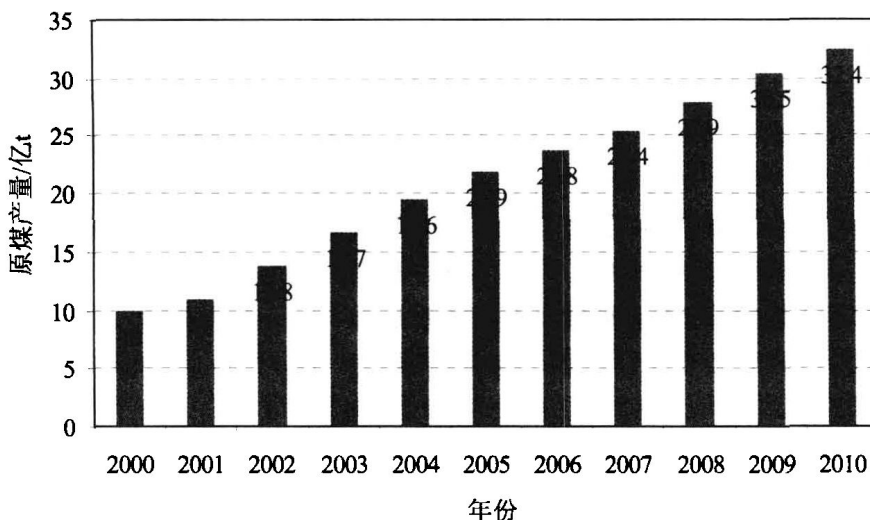


图 1-1 近年中国原煤产量柱状图

煤是一种由多种无机矿物和有机质组成的复杂矿产,在燃烧和其他利用过程中利用的只是其中的有机物,而与燃煤有关的污染问题则绝大多数和煤中的无机矿物有关。锅炉燃烧过程中的结渣、积灰和锅炉设备的腐蚀,燃煤锅炉排放的颗粒物以及煤中有害微量元素 Hg、

As、Se 等的赋存，几乎都与煤中的无机矿物有着直接或间接的联系。

由于无机组分在煤中分布、赋存十分复杂，部分矿物质与有机质结合得非常紧密，要完全、彻底地脱除煤中的无机组分几乎是不可能的。同时，由于煤中无机矿物的含量较高，一般在百分之几到百分之几十之间，无机矿物的种类和组成也很复杂，尽管多年来对于煤中无机矿物的组成、来源及其在煤中的赋存、分布特性的研究工作较多，但是不同矿物质间物理、化学性质的差异，导致它们在燃烧和对煤的综合利用过程中，其燃烧反应特性差异显著。如同为黏土矿物的蒙脱石和伊利石在燃煤过程中的反应特性就存在明显不同，蒙脱石在燃烧过程中可能分解为其基本组分单元，这样在冷却过程中可以与其他元素或矿物相结合而附着、沉积在设备和锅炉的内壁形成结渣，从而降低锅炉的热效率；而伊利石由于其组成简单，在燃煤过程中不会出现类似的情况。因此，为了能够很好地解释燃煤过程中的矿物质成灰模型，从更高理论层次揭示矿物质的结渣和对锅炉设备的腐蚀机理，深入分析煤中有害微量元素迁移、富集、排放过程，有必要对煤中的矿物质进行准确的定量研究。

二、国内外研究水平

（一）国内研究现状

对于煤中矿物质的种类和来源的研究目前已经比较成熟。国内近年来对矿物质的研究主要集中在燃烧过程中矿物质的转化与成灰规律，燃煤过程中矿物质的结渣特性、对锅炉和管道的腐蚀特性以及矿物质对煤炭气化、液化和水煤浆的影响研究。

刘新兵选用我国主要煤田的 18 个煤样，用等离子体低温灰化法分离煤中的无机矿物，并用 X 射线衍射（XRD）方法对其进行物相鉴定，应用标准矿物成分分析法计算了不同矿物的相对含量，结果表明，黏土矿物、石英、碳酸盐和黄铁矿是我国煤中最常见的矿物（刘新兵，1994）。

丁振华等采集了贵州地区高 As 煤，通过对煤样进行低温灰化，利用 XRD 结合带能谱扫描电子显微镜（SEM-EDX），研究了贵州燃煤型 As 中毒地区煤中的矿物组成，发现煤中的主要矿物包括石英、伊利石、高岭石、黄铁矿、锐钛矿、赤铁矿、长石和方解石（丁振华等，2003）。

孙俊民等利用 SEM-EDAX 研究了褐煤、烟煤和无烟煤中不同矿物种类及其分布对飞灰颗粒的显微结构的影响：煤中以独立矿物存在的石英和黏土矿物在燃烧过程中主要转化为不规则的飞灰颗粒，其他矿物主要形成飞灰中的玻璃微珠；分布于高挥发具黏结性有机质中的细分散矿物容易形成空心微珠；分散于其他有机质中的分散矿物易形成子母珠和多空微珠（孙俊民等，2000）。2001 年孙俊民利用 XRD 穆斯堡尔谱与扫描电子显微镜等方法研究了中国典型燃煤煤种的燃烧产物的矿物学特性（孙俊民，2001）。

浙江大学饶甦等研究了煤灰矿物质在炉内的迁移分布规律及其对沾污结渣的影响，结果表明，沿火焰行程煤中各矿物质的分布是不一样的，其中炉壁渣碱金属的质量分数比飞灰颗粒明显降低，并呈先减小后增大趋势；炉壁渣中铝的质量分数明显超过飞灰颗粒物，呈先增大后减小趋势，但硅和铝则恰恰相反，使得硅铝比先增大后减小，其他各元素的附着机理也有各自的规律，其矿物质元素分布与煤灰熔融性基本一致（饶甦等，2004）。

华中科技大学刘豪、李帆、王海泉、邱建荣等研究了煤中不同矿物组分对燃煤结渣和灰渣熔融特性的影响。煤灰沉积倾向越强的煤，煤灰中影响结渣和沾污的 Fe、K、Na 等元素

的矿物质蒸发量越大(刘豪等, 2005; 李帆等, 1998; 王海泉等, 2002)。

中国矿业大学近年来也相继开展了不同矿物质对水煤浆特性影响的研究: 煤中的可溶矿物溶解产生的离子不利于煤颗粒的分散, 会降低煤的成浆性; 黏土类矿物有较强的吸水性, 对制浆不利; 黄铁矿氧化会降低煤浆的 pH 值, 其黏度和 pH 值的变化趋势相似; 煤粒中浸滤出的矿物质会影响水煤浆的密度, 高密度的矿物有助于获得高浓度的水煤浆(张利合等, 2006)。

以上研究的最大局限性是对煤中的矿物质往往只是定性研究, 在研究中仅分析了实验样品中矿物质的种类, 而忽略了各种矿物质的相对含量。在涉及矿物质含量的研究中, 使用最为广泛的方法是通过分析高温灰中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Mn、Ti、P、S、K 和 Na 等各种元素的含量, 判定煤中无机矿物的种类。测试方法主要包括常量分析法(GB/T 1574—2007)和原子吸收分光光度法。

在相当多的文献资料中往往简单地用 Si、Al、Ca、Fe 等元素的含量表示矿物质的含量, 这种表述方法是不科学的, 也是不准确的。

(二) 国外研究现状

在国外, 对煤中矿物质研究较多的国家主要有澳大利亚、保加利亚、美国和俄罗斯, 研究内容主要包括不同国家、不同成煤时期煤中的矿物质组成, 煤中矿物随煤级的变化规律, 矿物质在燃烧、洗选过程中的迁移转化规律。

澳大利亚的 Ward 和 Taylor 自 20 世纪 70 年代以来一直致力于煤中无机矿物的研究。Ward 1978 年研究了澳大利亚烟煤中的矿物学特征(Ward, 1978)。1991 年分析了泰国北部 Mae Moh 盆地中褐煤的矿物和成灰组分, 分别用水、醋酸铵和盐酸处理煤样, 发现相当比例的成灰矿物以可溶态、离子交换态和盐酸溶解态赋存(Ward, 1991)。1992 年应用低温灰化技术和选择性化学淋滤方法研究了澳大利亚南部三叠纪、古近纪和新近纪低煤级煤的矿物学特性: 大部分 Na、Ca、Mg 和部分 S 以孔隙可溶态和与羧化官能团有关的离子交换态赋存; 相等数量的 Fe 和 Al 可溶于酸; 石英是煤中的主要矿物, 高岭石也较为常见, 黄铁矿、菱铁矿和方解石偶尔可见(Ward, 1992)。1994 年应用低温灰化方法和 X 射线衍射(XRD)对澳大利亚昆士兰州 Bowen 盆地高挥发分烟煤一半无烟煤中的黏土矿物和其他矿物进行了分析, 评估了在矿物形成过程中外来岩屑、泥炭沼泽沉积过程中的早期成岩作用和煤化作用过程中的晚期成岩作用的相互影响(Ward et al., 1992)。1996 年根据低温灰的 XRD 资料采用基于 Rietveld 技术的 Siroquant 方法对澳大利亚昆士兰州 Callide 盆地煤中的无机矿物进行了定量研究, 用刚玉作为外标得出了矿物的绝对含量; 同时应用标准化化学计算方法对高温灰中的无机矿物进行了定量, 将两种方法进行对比, 验证了 XRD 定量结果的准确性, 这是第一次应用 XRD 技术对煤中的无机矿物准确定量(Ward et al., 1996)。2001 年应用 XRD 技术对北美 Argonne Premium 的 8 个煤样进行了矿物定量研究(Ward et al., 2001)。2005 年应用电子微探针方法研究了澳大利亚昆士兰州 Bowen 盆地煤中单一显微组分中 C、H、N 等元素随煤级升高其含量的变化规律(Ward et al., 2005)。

澳大利亚的 Gupta 在 1998 年利用计算机控制扫描电镜(CCSEM)数据预测了煤中矿物质的积灰、沾污特性(Gupta et al., 1998)。

保加利亚的 Vassilev 在 1995 年应用 XRD、热重分析仪(TGA)、化学方法和光学显微镜等方法研究了煤中矿物质和化学组成与灰熔点之间的相关性, 由煤中矿物和元素组成可以

准确预知灰熔点。S、Ca、Mg、Fe、Na 和相应硫酸盐、碳酸盐、硫化物、氧化物、蒙脱石和长石含量较高的低煤级煤形成的灰熔点较低。Si、Al、Ti 和相应石英、高岭石、伊利石、金红石、菱铁矿和铁氧化物含量较高的高煤级煤形成的灰熔点较高。低灰熔点与含量较高的具有助熔作用的硫酸盐、硅酸盐、熟石膏、酸性斜长石、钾长石和赤铁矿相关。高灰熔点与低含量的具助熔作用的矿物和高含量的难熔矿物，如石英、偏高岭土、莫来石和金红石相关 (Vassilev et al., 1995)。

Vassilev 1996 年对取自保加利亚、澳大利亚、美国、日本、加拿大、中国、南非和乌克兰的 35 个煤样应用 X 射线衍射仪 (XRD)、光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、热重—差热连用 (DTA-TGA) 等方法对矿物组成、丰度、赋存形态和来源进行了分析，发现煤中晶形较好的矿物主要有石英、高岭石、伊利石、方解石、黄铁矿、斜长石、钾长石、石膏，偶尔出现白云石、铁白云石和菱铁矿，外来岩屑主要包括硅酸盐、火山玻璃、氢氧化物和磷酸盐，同生的自生矿物主要包含硫化物、黏土矿物、碳酸盐和少量硫酸盐、磷酸盐，由低温热液渗透而形成的外生矿物主要有硫化物、碳酸盐、硫酸盐、黏土矿物、石英、氯化物、碱土氢氧化物和沸石，同时也讨论了这些矿物在低温到高温过程中的灰化行为 (Vassilev et al., 1996a)。同年，Vassilev 还研究了煤中矿物质与煤级的相关性：煤中无机矿物的赋存状态、丰度和来源在一定程度上与煤级有关。高煤级煤中富含伊利石、云母、绿泥石、白云石、尖晶石、菱铁矿、六水镁矾和部分石英、高岭石和铁的氢氧化物，而在较低煤级煤中富含蒙脱石、长石、沸石、铝的氢氧化物，方解石，黄铁矿，石膏和铁、铝、钡的硫酸盐。高煤级煤中富含可能与岩屑有关的成灰矿物，低煤级煤中更多地富含内生矿物和有机赋存的矿物 (Vassilev et al., 1996b)。

1997 年 Vassilev 研究了保加利亚煤中灰分与矿物和化学组分之间的关系，结果表明，低灰分煤 ($A_d < 10\%$) 中富含水分，挥发性物质，固定碳和蒙脱石，含 Fe、Al、Mg 的氢氧化物，白云石，碳酸钡和 Fe 的硫化物，同时他们生成的灰中富含 Mg、Ca、Na、Ti 的氧化物；高灰分煤 ($A_d > 20\%$) 中富含 H、N、O、S 和石英、伊利石、方解石、黄铁矿、石膏等矿物，同时它们生成的灰中富含 Si、Fe、K 的氧化物；中灰分煤 ($10\% < A_d < 20\%$) 中富含 C、 Al_2O_3 和高岭石、云母、菱铁矿等矿物，斜长石和钾长石含量最低 (Vassilev et al., 1997)。

2001 年 Vassilev 研究了保加利亚佩尔尼克亚烟煤中的元素和矿物质组成以及他们在洗选和燃烧过程中的迁移行为，分析了原煤和煤泥中各种元素和矿物质在洗选和燃烧过程中的分离、蒸发、凝并、捕获和滞留规律 (Vassilev et al., 2001)。

2003 年 Vassilev 研究了四个西班牙热电厂烟煤、半无烟煤和无烟煤及其灰中的矿物和化学组成。煤中的主要矿物包括石英、高岭石、伊利石、白云母、黄铁矿、绿泥石、斜长石、钾长石、石膏、菱铁矿、方解石、白云石、白铁矿、蒙脱石、黄钾铁矾和铁白云石。飞灰的主要组分为铝硅酸盐、残炭和少量矿物质。矿物组分主要包括玻璃、莫来石、石英、高岭石、二水高岭石、赤铁矿、方石英、斜长石、钾长石、黄长石、熟石膏、钙硅石、磁铁矿和刚玉 (Vassilev et al., 2003a)。2003 年 Vassilev 对煤中矿物质和无机组分的研究方法进行了总结与评述 (Vassilev et al., 2003b)。

2005 年 Vassileva 研究了保加利亚褐煤从 100 °C 到 1 300 °C 加热过程中每隔 100 °C 无机矿物质的变化行为：保加利亚褐煤中的主要矿物包括石英、高岭石、石膏、方解石、黄铁矿，其矿物含量具有低陆源岩屑、高自生矿物（硫化物、硫酸盐和碳酸盐）的特性。在加热和燃

烧过程中新形成的矿物相包括玻璃质, 无定形黏土矿物, 莫来石, 赤铁矿, 含 Ca、Ca-Mg 组合的硅酸盐, 方石英, 磷石英, 磁铁矿, Ca 和 Mg 的氧化物和氢氧化物, 熟石膏, 分析了矿物质在加热过程中的物理化学变化过程和温度对矿物质变化的影响规律, 同时研究了化学和矿物组成与灰熔融特性间的相关性 (Vassilev et al., 2005)。

Harvey 在 20 世纪 80 年代利用低温灰化技术分析了美国主要煤盆地煤中与矿物质相关的地质因素, 以及他们的分类和赋存特性, 研究了美国煤中矿物质的地质、物理和化学赋存特性分类, 总结了矿物质研究方法, 比较了伊利诺伊盆地煤与美国其他地区煤矿物学特性的差异 (Harvey et al., 1984; 1986)。

Finkelman 等在 20 世纪 70~80 年代利用扫描电镜、离子微探针分析研究了煤中矿物质和微量元素的组成和赋存特性 (Finkelman et al., 1978; 1982; 1983; 1984)。

1995 年俄罗斯的 Zekel 研究了煤中的矿物组成以及矿物质在煤燃烧、气化和液化过程中的作用 (Zekel et al., 2005)。

第二节 煤中无机矿物的基本知识

一、无机矿物的定义

Gary 在 1972 年给出了煤中矿物质的定义: 煤中的矿物质是指煤中的无机物质 (Gary et al., 1972)。Harvey (1986) 与 Finkelman (1994) 给出了更明确的定义: 煤中矿物质是指煤中矿物与无机质的总和。根据以上描述, 煤中的矿物质应该包括三部分: (1) 溶解在孔隙水中的可溶性岩盐和其他无机组分; (2) 分布在有机质大分子晶格中的无机元素; (3) 代表真正矿物组分的矿物质颗粒。前两种为非结晶无机组分, 在褐煤和低煤级烟煤中一般含量较高, 例如, 澳大利亚褐煤燃烧后的灰中仅有三分之一来源于有机硫与非晶态的钙、钠、镁燃烧后的产物。

二、煤中无机矿物的种类

煤中无机矿物的含量一般在百分之几至百分之几十之间, 已经发现的无机矿物的种类达到 100 多种 (Finkelman, 1981), 但是主要矿物只有十几种 (表 1-1)。煤中最常见的矿物包括石英, 黏土矿物 (高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、长石), 碳酸盐 (方解石、菱铁矿、白云石) 和黄铁矿, 这几种常见矿物一般可以占到煤中无机组分的 90% 以上 (Mackowsky et al., 1968; Harvey et al., 1986; Palmer et al., 1996)。煤中的次要矿物包括: 磷酸盐矿物 (磷灰石、含铝磷酸盐), 钛氧化物 (金红石、锐钛矿), 碳酸盐 (片钠铝石、菱锆矿、碳酸钡矿、钡霞石), 石膏, 沸石 (Ward, 1974; Finkelman et al., 1978; Ward et al., 1996; Cressey et al., 1988; Tarriba et al., 1995; Querol et al., 1997)。此外还有一些在煤中呈微量出现的矿物: 硫化物 (闪锌矿、辉锑矿、白铁矿、黄铜矿、方铅矿) (Kemezis et al., 1964; Hatch et al., 1976; Hower et al., 2001)。煤中的主要矿物可以应用 XRD 方法识别, 但是次量和微量矿物因为在煤中的含量极低, 它们在煤中之所以得到确认, 主要是应用光学显微镜和扫描电镜。由于煤在燃烧过程中其负面影响或造成环境问题的主要来源是煤中的主要矿物和部分次

表 1-1 煤中无机矿物的种类

硅酸盐		碳酸盐	
石 英	SiO ₂	方解石	CaCO ₃
玉 髓	SiO ₂	文 石	CaCO ₃
黏土矿物		白云石	CaMg(CO ₃) ₂
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	铁白云石	(Fe,Ca,Mg)CO ₃
伊利石	K _{1.5} Al ₄ (Al _{1.5} Si _{6.5} O ₂₀)(OH) ₄	菱铁矿	FeCO ₃
蒙脱石	(Ca,Na) _{0.33} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	片钠铝石	NaAlCO ₃ (OH) ₂
绿泥石	(MgFeAl) ₆ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	菱锶矿	SrCO ₃
斜长石	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	碳酸钡矿	BaCO ₃
长 石	KAlSi ₃ O ₈ ,NaAlSi ₃ O ₈ ,CaAl ₂ Si ₂ O ₈	钡霞石	BaCa(CO ₃) ₂
电气石	Na(MgFeMn) ₃ Al ₆ B ₃ Si ₆ O ₂₇ (OH) ₄	硫酸盐	
沸 石		石 膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O
方沸石	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	熟石膏	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O
斜发沸石	(NaK) ₆ (SiAl) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	无水石膏	CaSO ₄
片沸石	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·6H ₂ O	重晶石	BaSO ₄
白云母	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	针绿矾	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
辉 石	(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)[(S,Al) ₂ O ₆]	水铁矾	FeSO ₄ ·H ₂ O
闪 石	Mg ₆ [(OH) ₄ Si ₂ O ₅] ₂	铁 矾	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
硫化物		无水芒硝	Na ₂ SO ₄
黄铁矿	FeS ₂	钙芒硝	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂
白铁矿	FeS ₂	六水镁矾	MgSO ₄ ·6H ₂ O
磁黄铁矿	Fe _(1-x) S	铵明矾	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
黄铜矿	CuFeS ₂	其他矿物	
闪锌矿	ZnS	锐钛矿	TiO ₂
方铅矿	PbS	金红石	TiO ₂
辉锑矿	SbS	勃姆石	AlOOH
针镍矿	NiS	针铁矿	Fe(OH) ₃
砷黄铁矿	AsFeS	赤铅矿	PbCrO ₄
磷酸盐		铬铁矿	(Fe,Mg)Cr ₂ O ₄
磷灰石	Ca ₅ F(PO ₄) ₃	硒铅矿	PbSe
纤磷钙铝石	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	锆 石	ZrSiO ₄
磷钡铝石	BaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	岩 盐	NaCl
磷铈铝石	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	赤铁矿	Fe ₂ O ₃
磷锶铝石	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	尖晶石	MgAl ₂ O ₄
独居石	(Ce,La,Th,Nd)PO ₄	氢氧化钙	Ca(OH) ₂
磷钇矿	(Y,Er)PO ₄	水镁石	Mg(OH) ₂

量矿物，所以研究重点主要集中在主要矿物方面。

三、煤中无机矿物的定量方法

(一) 煤中无机矿物总量的研究方法

应用最早的研究煤中无机矿物含量的方法之一是通过灰分进行换算，King 等 1936 年提出了 King-Maries-Crossley (KMC) 公式 (式 1-1)，用灰分、黄铁矿硫、硫酸盐硫、高温灰中的硫和煤中的 Cl 元素含量计算煤中无机矿物的含量 (King et al., 1936)。

$$w_M = 1.13A_d + 0.5w_{S_{pyr}} + 0.8w_{CO_2} + 2.85w_{S_{SO_4}} - 2.85w_{S_{ash}} + 0.5w_{Cl} \quad (1-1)$$

式中 w_M —— 煤中矿物质含量，%；

A_d —— 灰分产率，%；

$w_{S_{pyr}}$ —— 黄铁矿硫含量，%；

w_{CO_2} —— 碳酸盐中二氧化碳产率，%；

$w_{S_{SO_4}}$ —— 硫酸盐硫含量，%；

$w_{S_{ash}}$ —— 灰中硫含量，%；

w_{Cl} —— 煤中 Cl 元素含量，%。

Given 和 Yarzabyu 于 1978 年给出了更简单和更易于计算的 Parr 公式 (Given et al., 1978)：

$$w_M = 1.13A_d + 0.47w_{S_{pyr}} + 0.5w_{Cl} \quad (1-2)$$

式中各符号的含义同上。

以上计算方法能够得出煤中无机矿物的百分含量，但是不能得出不同矿物组分的相对含量。通过测定高温灰中各主要元素 (Si、Al、Fe、S、Ca、K、Na、Mn、Ti、V) 的含量可以推算主要无机矿物的含量。如 Si 主要以石英和黏土矿物的形式赋存在煤中；Al 的主要赋存状态为黏土矿物；Fe 的主要赋存形式为黄铁矿、菱铁矿；Ca 的主要赋存形式为方解石和石膏；S 的主要赋存形式为黄铁矿硫、硫酸盐硫和有机硫；Ti 的主要赋存形式为锐钛矿和金红石。目前我国大多数学者对煤中矿物质的研究，往往是指对主要无机元素 Si、Al、Ca、Na 等的研究，而不是具体的矿物，当然这种表述方法是不科学或者说不严谨的。

在氧气环境下保持 370 °C 对煤进行氧化，以除去煤中的有机质，是研究煤中无机矿物含量的方法之一。虽然氧化温度远远低于传统灰化过程中的 750~815 °C，但是对某些矿物而言，仍会由于温度过高而产生化学变化，如黄铁矿、菱铁矿和一些黏土矿物的质量或晶体结构会发生改变。

等离子体低温灰化方法 (LTA) 是目前为止应用最为广泛的有效去除煤中特别是高煤级中有机质的研究方法 (Frazer et al., 1973; Standards, 1998)。这种方法是在真空状态下 (压力小于 0.1 kPa) 用高压激发纯氧等离子体，在 120~150 °C 下氧等离子体与煤中的有机大分子发生反应生成水和二氧化碳，在对无机矿物基本不产生影响的前提下，安全有效地去除煤中的有机质。

(二) 计算机控制扫描电镜 (CCSEM)

应用常规光学显微镜可以有效地识别煤中无机矿物的种类和形态，但是过程繁杂，包括前期复杂的制样环节，还需要丰富的矿物质光学基础知识，而对于颗粒过小的矿物质，光学

显微镜也无能为力。带能谱的扫描电镜 (SEM-EDX) 不仅可以准确识别无机矿物的种类, 确定其形态, 而且, 由于近年来图像识别和计算机处理能力的不断提高, 已经能够确定煤中各种无机矿物的含量和形态分布 (Hower et al., 1994; Ward et al., 1996; Finkelman et al., 1998; Hower et al., 2000)。

CCSEM 技术始于 20 世纪 80 年代, 它源于基本的扫描电子显微镜 (SEM), 初期主要用于分析粉煤颗粒中的矿物分布特性。其分析对象为粉煤抛光样品, 根据电镜下的背散射图像中煤基质与不同矿物间图像的明暗差异, 用图像分析软件结合能谱仪, 判定矿物质颗粒的大小和种类, 通过对大量扫描区域的统计分析, 最终得出煤中矿物质的种类、含量和粒度分布 (Li, 2000)。

(三) X 射线衍射 (XRD)

利用 X 射线粉晶衍射进行晶相的定性分析是一项比较成熟的技术, 它主要是基于任何一种晶态物质都有自己独特的 XRD 谱线, 通过对比测定谱图与数据库中不同晶相的标准卡片来识别晶相。由于煤中的矿物质是在漫长的地质历史时期中在一定的温度条件下逐渐沉积形成的, 因此无机矿物一般呈晶态与有机质混合或充填在煤基质空腔和裂隙中, 所以 X 射线粉晶衍射一直用于煤中矿物质的定性研究。目前有成熟的分析软件和完备的数据库用于定性分析, 如 Jade6.0, Diffrac+, Philips X'Pert HighScore 和 PDF2004。

自 20 世纪 50 年代以来, 利用 X 射线粉晶衍射对混合物进行定量开始应用于材料科学领域。基于衍射强度与其体积含量成正比, 国内外相继开发了一些根据衍射强度对不同晶相进行定量的计算方法, 如内标法、K 值法和绝热法等。但是, 由于煤中无机矿物种类繁多、结构复杂, 特别是黏土矿物的衍射峰数量众多, 导致 XRD 谱图中衍射峰叠加严重, 根据不同物相特征峰的衍射强度进行定量的方法难以应用于煤中矿物质研究。Hugo Rietveld 于 1967 年第一次提出了多晶体衍射全谱线拟合方法——Rietveld 方法。Rietveld 方法在结晶学领域具有里程碑的作用, 它使利用 XRD 全谱拟合精修分析晶体结构以及对已知晶体结构的晶相进行定量成为可能 (McCusker et al., 1999)。

此外, Frazer 曾应用射频氧化技术对煤中矿物进行过定量研究 (Frazer et al., 1973)。Painter 等曾利用红外光谱开展过对煤中矿物组分的定量分析 (Painter et al., 1978)。

四、煤中矿物质的赋存形态

传统上人们将煤中的矿物质按其来源分为三类, 即原生矿物、次生矿物和外来矿物。

原生矿物, 是指原始成煤植物中含有的无机组分在成煤过程中转化而成的矿物质。它们参与整个成煤过程中, 一般呈分散状分布于煤基质中, 所以很难用常规的洗煤方法进行脱除。

次生矿物, 是指在成煤过程中进入煤层的矿物质。如在泥炭的形成过程中, 外来岩屑通过水力和风力搬运到泥炭沼泽中而沉积的碎屑矿物和从胶体溶液中沉积的化学成因矿物。

外来矿物, 是指成煤后外来热液或冷液侵入煤层裂隙, 结晶形成的脉状充填矿物。如采掘过程中混入煤中的底板、顶板和煤层中的夹矸。

五、煤中微量元素

煤中的无机组分除了煤中的矿物质以外, 还有含量一般在 100 mg/kg 以下的微量元素。迄今为止, 煤中已经发现 60 多种微量元素。虽然微量元素的含量极低, 但是, 由于燃煤量

巨大，部分环境危害性元素仍会在煤炭利用过程中的某个环节相对富集并对环境造成影响。Swain (1990) 定义了对环境有害的 8 种元素 (As、Cd、Cr、F、Hg、Ni、Pb 和 Se) 以及对环境存在潜在危害的 14 种元素 (B、Be、Cl、Co、Cu、Mn、Mo、Sb、Sn、Th、Tl、U、V 和 Zn)。本书对我国西北部、西南部和中部部分典型煤样中毒害性微量元素的含量水平及其赋存特征进行了研究。

第三节 研究对象、内容与方法

一、研究对象

所选取的研究对象取自我国西南部污染较为严重的贵州省，煤炭资源比较丰富的西北部山西省、陕西省、内蒙古自治区和宁夏回族自治区，以及我国中部的河南省。

西南部地区的采样点既包含了水城的大河边煤矿、六枝的四角田煤矿和遵义的田沟矿等大中型煤矿，同时也涵盖了燃煤污染特别严重的贵州省西南部的安龙县和兴仁县，具体包括安龙县的吉安煤矿、辣椒沟煤矿、龙联煤矿和兴仁县的交乐组、烂滩组、常青组的农家燃用煤和小型矿坑煤，共采集了 11 个原煤样品。西北部地区包括晋北至宁北一线 5 对矿井、2 个大型露天矿、5 个电厂、3 个洗煤厂，共 15 个采样点，30 个原煤样品。中部地区包括河南省的 5 个采样点，15 个原煤样品。

二、研究内容与方法

煤与矿物质的分离：为了对煤中的无机矿物进行准确的定性与定量，用英国产的 K1050X 等离子体低温灰化仪对煤样进行了低温灰化。其原理是在接近真空的状态下，利用高频激发纯氧等离子体，等离子体与有机质发生反应生成二氧化碳，剩余的就是煤中的无机矿物。由于反应腔中的温度不高于 150 °C，所以无机矿物质在低温灰化过程中几乎不受影响。

矿物质的定量与定性分析：对低温灰样品应用 X'Pert Pro X 射线衍射仪进行 XRD 分析，应用 X'Pert Highscore 结合 PDF2-2004 数据库对矿物质进行定性分析，得出无机矿物的主要组分。根据 ICSD 数据库导出主要矿物组分的空间结构数据，利用 Maud 系统对 XRD 图谱进行全谱拟合精修，得出主要矿物质的定量结果。

低温灰的元素分析：为了验证 Maud 定量结果的准确性，应用 GENESIS 能谱仪 (XRF) 测定了低温灰中 Si、Al、K、Ca、Na、Mg、Fe、S、Cr、Mn、V 等元素的相对含量，将 XRF 的结果与 XRD 换算的元素含量进行对比分析，以检验 XRD 分析结果的可靠性。

应用宏观与微观相结合的方法研究矿物质在煤中的分布与赋存特性。应用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电子显微镜结合能谱面扫描对粉煤样颗粒表面的主量与常量元素 (C、O、S、Si、Al、K、Na、Fe 和 Ti) 的分布特性进行了研究。

三、创新点

(1) 国内在利用 Rietveld 技术通过 XRD 全谱拟合对煤中矿物质的定量研究方面目前还是空白，国外的研究也处于起步阶段。借鉴材料科学领域的研究经验，将晶体学中的结构