

煤中伴生矿产赋存状态及提取方法综述

王涛¹，张新军²

(1. 中国建筑材料工业地质勘查中心山西总队，山西 太原 030031；2. 煤与煤系地质勘查山西省重点实验室，山西 太原 030024)

摘要：我国对有价值金属元素的需求量日渐增长，从储量较大的煤中提取利用伴生矿产具有重要意义。本文从煤中主要的有价值元素镓、锂、铀、锆出发，主要介绍了四种元素的赋存状态、及不同元素的提取方法。其中镓、锂、铀的赋存主要与无机物有关，多赋存于煤中的硅酸盐矿物或者黏土矿物。而锆主要赋存于低煤级中的有机物中。煤中价值元素赋存状态复杂多样，大多同时具有有机亲和性与无机亲和性，需要具有针对性的对不同煤样中不同元素的赋存状态进行研究，从而确定符合该元素的提取方法。

关键词：煤；镓；锂；铀；锆；赋存；提取

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.004

中图分类号：TD951;P595 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2019) 04-0021-05

随着能源革命的推动，对煤炭资源的利用已从低效的直接利用转向对其中伴生资源的多元化开采利用。其中煤层气、煤系气以及煤中伴生矿产资源的开发日渐成为研究热点^[1-3]，煤中赋存的有益微量元素其价值有时超过煤本身的价值。代世峰等在内蒙古准格尔煤田发现超大型镓矿床，该矿床保有储量为 6.3×10^4 t，预测储量为 8.57×10^5 t^[4]；新疆西昆仑新发现盐湖型卤水硼锂矿床^[5]；新疆伊犁盆地南缘洪海沟矿床发现的大型铀矿床，存在两种矿体形式砂岩型工业铀矿体和煤岩型工业铀矿^[6]；内蒙古乌兰图嘎锆在煤层中发现大型锆矿床，锆金属储量达1600 t^[7]。

由于煤中微量元素化学性质复杂赋存特征多样，从而对元素的高效提取利用造成较大的困难。本文在前人研究的基础上，综合阐述了几种煤中重要金属元素镓、锂、铀、锆在煤中的赋存特征与这几种元素的提取工艺。

1 煤中镓

镓是一种典型的分散元素，未发现镓单独成矿的矿床^[8]。镓是一种广泛使用的具有战略价值

的重要金属元素，在军工及民用行业中均有涉及^[9]。大量的研究关注于对环境产生污染的有害元素，而对环境无害的镓的关注较少，直到1927年Ramage首先在燃烧后的烟道粉尘中被检测到^[10]。继代世峰等人在内蒙古黑岱沟宣布发现超大型镓矿床外，孙玉壮报道了另一个在山西北部宁武煤田平朔矿区的超大型镓矿床^[11]，4号、9号、11号煤层中镓含量分别为35、27、36 ug/g，其中4号与11号煤层中镓含量均高于工业开采品位30 ug/g^[12]，9号煤层镓含量平均值虽未达到工业品位，但由于其储煤总量大保有储量达80.7 kt，另外4号、11号煤层保有储量分别为28.6 kt、40.9 kt。随后在邢台煤田葛矿石炭系5号煤层发现一个中等规模储量为305 t的镓矿床^[13]。随后对煤层中镓的赋存特征展开了详细研究。

1.1 煤中镓的赋存状态

黑岱沟6号煤层中镓超常富集于勃姆石中^[14]，勃姆石又名一水软铝石(γ -AlO(OH))，形成于酸性介质，王文峰等人^[15]指出有些富集镓的煤层中并不含勃姆石，同时指出镓的其他赋存形式即镓

收稿日期：2018-04-19

作者简介：王涛(1969-)，男，高级工程师，研究方向为地质勘查找矿及矿产评价。

的富集主要与黏土矿物有关, 镓主要赋存于高岭石与勃姆石中, 伊利石、绢云母、方铅矿、铅锌矿、闪锌矿、明矾石、长石均可能是镓的赋存载体。镓的这种赋存特征主要是因为镓和铝的地球化学相似, 镓作为铝的类质同象存在于含铝的黏土矿物中^[8] 另一些学者认为镓赋存于煤中的有机质。Bennett 和 Czechowski 首先报道了烟煤中的 Ga- 卟啉, 这表明有机质对煤中镓的富集起到了积极促进作用^[16]。同时他们的后续研究指出腐殖酸与泥炭吸附了镓离子, 使镓富集于煤中的胶体有机成分中^[17-18]。

1.2 煤中镓的提取方法

苏毅等^[19]介绍了从铝冶炼工业副产物、湿法炼锌渣、刚玉渣、钒渣、含镓废料中提取金属镓的方法。许可等人介绍了从拜耳法炼铝循环液中提取镓的方法包括沉淀法、汞齐电解法、直接萃取法^[20]。镓主要从铝土矿中加工提取, 近年来, 从粉煤灰中提取金属镓已成为一个高效的方法^[21-23], 在解决固体废弃物粉煤灰的同时, 从粉煤灰中提起了具有价值的元素, 神华准格尔能源公司采用酸法提镓工艺成功的在其中试线生产出第一批金属镓^[24], 使从粉煤灰中提取镓工业化。

2 煤中锂

2.1 煤中锂的赋存状态

锂在原子能工业中具有十分独特的地位, 被誉为“高能金属”, 它推动着能源工业, 尤其是电池技术的发展^[25]。随着锂需求量的日益增长, 从煤层中开采锂逐渐引起关注。近年来, 山西平朔矿区和内蒙古准格尔煤田相继发现煤中锂的超常富集^[26-28], 刘帮军等^[29]报道了平朔矿区 9 号煤中 Li 含量为 152 ug/g, 李华等报道了平朔矿区 4 号煤中锂的平均远高于世界煤中的平均值 12 ug/g^[30]。煤中锂主要与煤中矿物质有关, 锂可以以类质同象的方式进入黏土矿物, 部分赋存于云母、电气石、硅铝酸盐、绿泥石、高岭石、绿泥间蒙石等矿物中^[31]。锂的富集与高岭石和勃姆石也存在较大的关系^[32]。锂也可以以类质同象的方式进入辉石与

云母矿物中^[32] 煤中锂除具有无机亲和性外, 还具有有机亲和性。刘帮军等人指出只有 5.5% 的锂与有机质有关^[32], 而在挪威 Longyearbyen 矿煤发现 72% 的锂与有机质有关, 且丝质体中含量最高^[31]。

2.2 煤中锂的提取方法

目前锂主要从卤水矿床和伟晶岩矿床提取^[31]。但随着进一步的开采, 这两类矿床资源日渐枯竭。从粉煤灰中提取元素锂日渐发展起来。秦身钧等人用酸法从粉煤灰中提取锂回收率可到 60%, 用碱法回收时回收率可达 55%^[31]。李神勇等^[33]介绍了通过离子交换树脂从粉煤灰原液中回收锂的方法, 其中粉煤灰原液可以直接酸浸得到或者碱法烧结联合酸浸得到。

3 煤中铀

3.1 煤中铀的赋存状态

铀具有天然放射性, 能够威胁人类健康, 但铀同时也是一种重要的矿产资源, 当煤中铀含量超过 200 ug/g^[34] 时, 即具有工业开采价值。代世峰等^[34]用逐级化学提取的方法 (SCEP) 研究了鄂尔多斯盆地晚古生代煤中铀的赋存状态, 发现煤中铀主要赋存于有机质和硅铝化合物中。John Parflel^[35]用背散射图像进行的扫描电镜研究, 发现铀主要存在于单个矿物中, 产于独居石内。胡永发等^[36]研究用 SPSS 软件分析了四川攀枝花市大宝顶煤矿煤中铀与煤中其他元素的相关系数矩阵, 包括 Fe、S、Al、Si、K 等, 说明铀不具有有机亲和性且主要赋存于煤中的黏土矿物中。

铀的有机亲和性亦有研究。卜贻孙等^[37]研究表明铀主要赋存于有机质中, 因为低煤级煤中具有高含量的腐殖酸从而吸附了较多的铀元素。席维实等^[38]同样指出长焰煤与褐煤中富含的腐殖酸中的羟基、羧基、醌基可以吸附铀离子生成铀的有机物从而络合起来。杨建业等^[39]用数理统计的方法研究了铀在伊犁盆地 ZK 0407 井褐煤中主要赋存于有机质中, 同时物理吸附的方式也赋存了一部分铀元素。

3.2 煤中铀的提取方法

随着富铀矿的消耗,富铀的替代资源逐渐引起重视,而我国煤炭资源丰富,从富含铀的煤中提取铀成为一种可行的方法。从原煤及原煤燃烧后的煤灰中均可提取铀,采用硫酸可以浸出原煤中的铀,同时浸出过程加入离子交换树脂可以同时吸附浸出的铀提高提取效果^[40-41]。由于硫酸消耗量大、从煤灰中提取的方法呈现高效的特点,原煤燃烧形成煤灰后,铀主要以氧化物和铀酸盐的形式存在,从而用硫酸浸出时可以大幅度的提高铀的浸出率高达94%^[40]。

4 煤中锗

4.1 煤中锗的赋存状态

锗具有的半导体性质使锗在现代工业中的应用日趋广泛,锗的赋存状态研究逐渐展开。云南临沧与内蒙古乌兰图嘎煤作为大型含锗矿产,吸引了众多学者的研究^[42-45]。锗作为一种分散元素,很少独立成矿。任焯刚等^[46]从煤岩显微组分的角度出发,运用光学显微镜与离子探针、质子探针的技术研究锗在云南临沧大型锗矿床中锗的赋存状态,研究结果表明锗主要赋存于腐殖体中。霍超^[47]等人用相关性的研究方法研究了伊敏五牧场井田煤中锗与灰分、挥发分与硫分的关系,结果表明锗的赋存与有机物有关。

锗的无机亲和性亦有研究。锗除了赋存于有机质外还可以以类质同象的现象进入锗硅酸盐^[48]。锗一般富集于硫化物和硫酸盐、铁氧化物和氢氧化物^[49]。杨光明等研究表明90%以上的锗分布于赤铁矿中^[50]。王乾等^[51]用常规显微镜与电子探针的手段研究表明锗的赋存于铅锌矿有关。

4.2 煤中锗的提取方法

徐冬等人介绍了从煤中提取锗的提取工艺,包括用盐酸浸出锗的水冶法,原煤经过燃烧后,有机物燃烧锗形成氧化物富集,从烟道灰中提取锗的火冶法,以及微生物浸出法与干馏法^[52]。

5 结论

我国具有丰富的煤炭资源,伴生有较大规模

的有价元素矿床。煤中有价元素赋存状态多样,可利用数理统计、相关性分析或显微分析的方法有针对性的研究各有价元素的赋存状态。在确定给定煤样有价元素的有机或无机亲和性、赋存于何种矿物后,进而采取适当的提取工艺。其中元素赋存状态研究方法多样,值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 李五忠,孙斌,孙钦平,等.以煤系天然气开发促进中国煤层气发展的对策分析[J].煤炭学报,2016,41(1): 67-71.
- [2] 秦勇,申建,沈玉林.叠置含气系统共采兼容性——煤系“三气”及深部煤层气开采中的共性地质问题[J].煤炭学报,2016,41(1): 14-23.
- [3] 杨克兵,严德天,马凤芹,等.沁水盆地南部煤系地层沉积演化及其对煤层气产能的影响分析[J].天然气勘探与开发,2013,36(4): 22-9.
- [4] 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): 177-85.
- [5] 谭克彬,邓刚,刘建,等.西昆仑新发现盐湖型卤水硼锂矿床[J].新疆地质,2016,34(4): 488-90.
- [6] 陈奋雄,聂逢君,张成勇,等.伊犁盆地南缘洪海沟矿床富大矿体地质特征与成因机制研究[J].地质学报,2016,90(12): 3324-36.
- [7] 张琦.内蒙古乌兰图嘎超大型锗矿床含锗煤的地球化学[D].中国科学院地球化学研究所,2007.
- [8] 刘帮军,林明月,褚光琛.山西平朔矿区4#煤中镓的分布规律与富集机理[J].中国煤炭,2014,(11): 25-9.
- [9] Moskalyk R R. Gallium: the backbone of the electronics industry [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 921-9.
- [10] RAMAGE H. Gallium in Flue Dust [J]. Nature, 1927, 119(3004): 783-.
- [11] 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): 727-44.
- [12] Ren D, Dai S. Potential coexisting and associated mineral resources in coal and coal-bearing strata—— An Issue Should Pay Close Attention to [J]. Coal Geology of China, 2009,
- [13] Zhao C, Qin S, Yang Y, et al. Concentration of gallium in the permo-carboniferous coals of China [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2009, 27(5): 333-44.
- [14] 代世峰,任德贻,李生盛,等.内蒙古准格尔黑岱沟主采煤层的煤相演替特征[J].中国科学:地球科学,2007,31(1):

119-26.

[15] 王文峰, 秦勇, 刘新花, 等. 内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布赋存与富集成因 [J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(2): 181-96.

[16] Bennett R, Czechowski F. Gallium porphyrins in bituminous coal [J]. Nature, 1980, 283(5746): 465-7.

[17] Bonnett R. Porphyrins in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32(1-4): 137-49.

[18] Bonnett R, Cousins R P C. On the metal content and metal ion uptake of botanically specific peats and the derived humic acids [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 497-503.

[19] 苏毅, 李国斌, 罗康碧. 金属镓提取研究进展 [J]. 湿法冶金, 2003, 22(1): 9-13.

[20] 许可. 镓提取技术的进展 [J]. 现代化工, 2002, s1): 66-9.

[21] 何佳振. 粉煤灰中金属镓的回收工艺研究 [D]; 湘潭大学, 2006.

[22] 何佳振, 胡小莲, 李运勇. 粉煤灰中镓的浸出试验条件 [J]. 粉煤灰综合利用, 2002 (6): 11-2.

[23] 赵慧玲. 粉煤灰中镓和氧化铝综合回收工艺研究 [D]; 长安大学, 2010.

[24] 张云峰, 郭昭华, 池君洲, 等. 以科技创新推动准格尔矿区循环经济发展 [J]. 露天采矿技术, 2013 (3): 91-3.

[25] 林大泽. 锂的用途及其资源开发 [J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(9): 72-6.

[26] Dai S, Jiang Y, Ward C R, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 98(7): 10-40.

[27] Sun Y, Zhao C, Li Y, et al. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam 6# from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, Northern China [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(1): 109-30.

[28] Sun Y, Zhao C, Yanheng L I, 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(English Edition), 2013, 87(4): 1097-108.

[29] 刘帮军, 林明月. 宁武煤田平朔矿区 9# 煤中锂的富集机理 [J]. 地质与勘探, 2014, 50(6): 1070-5.

[30] Ketris M P, Yudovich Y 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): 135-48.

[31] 秦身钧, 高康, 刘建军, 等. 煤中锂、镓的富集、赋存及其从粉煤灰中的提取; proceedings of the 中国硅酸盐学会固废分会成立大会固废处理与生态环境材料学术交流会, F, 2015 [C].

[32] 刘帮军, 林明月. 山西平朔矿区 9# 煤中锂的富集机理及物源研究 [J]. 煤炭技术, 2015, 34(8): 24-27.

[33] 李神勇, 康莲薇, 刘建军, 等. 粉煤灰中锂的分离富集提纯研究; proceedings of the 中国硅酸盐学会固废分会成立大会固废处理与生态环境材料学术交流会, F, 2015 [C].

[34] 代世峰, 任德贻, 孙玉壮, 等. 鄂尔多斯盆地晚古生代煤中铀和钍的含量与逐级化学提取 [J]. 煤炭学报, 2004 (10): 56-60.

[35] PARNELL J, 胡瑞忠. 利用背散射电子图像研究含铀煤中铀的分布 [J]. 世界核地质科学, 1986(4): 20-2.

[36] 胡永发, 姚多喜, 曹吉阳, 等. 大宝顶矿煤中铀的含量分布及赋存状态 [J]. 煤炭技术, 2016, 35(4): 120-1.

[37] 卜贻孙, 陈明智, 黄祖琦, 等. 煤中铀与煤矿环境 [J]. 能源环境保护, 1996(4): 34-6.

[38] 席维实. 云南部分地区煤中铀含量概况 [J]. 中国煤炭地质, 1992, (3): 30-34.

[39] 杨建业, 王果, 师志龙, 等. 伊犁盆地 ZK0407 井褐煤中铀及其他元素的地球化学研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39(5): 340-6.

[40] 张仁里. 从含铀煤中提取铀 [J]. 煤炭科学技术, 1980(6): 44-8.

[41] 付子忠. 从煤质矿中提取铀 [J]. 铀矿冶, 1990(2): 27-31.

[42] 李晶, 庄新国, 杜刚, 等. 云南临沧锆煤与内蒙古乌兰图嘎锆煤元素地球化学对比研究 [J]. 2008,

[43] 李洋, 陈萍, 陈健, 等. 云南临沧富锆煤及煤渣中稀土元素地球化学特征 [J]. 煤炭科学技术, 2016(S2): 193-6.

[44] 王婷灏, 黄文辉, 闫德宇, 等. 中国大型煤-锆矿床成矿模式研究进展: 以云南临沧和内蒙古乌兰图嘎煤-锆矿床为例 [J]. 地学前缘, 2016, 23(3): 113-23.

[45] 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 等. 临沧超大型锆矿床有机质与锆矿化的地球化学特征 [J]. 地球化学, 1997(4): 44-52.

[46] 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 临沧超大型锆矿床锆赋存状态研究 [J]. 中国科学, 1998 (S2): 38-43.

[47] 霍超, 张恒利, 张建强, 等. 伊敏五牧场井田锆赋存特征及成矿机理研究 [J]. 煤炭技术, 2017, 36(11): 112-4.

[48] 张淑苓, 王淑英, 尹金双. 云南临沧地区帮卖盆地含铀煤中锆矿的研究 [J]. 铀矿地质, 1987(5): 12-21.

[49] 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 等. 锆的地球化学、赋存状态和成矿作用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 215-7.

[50] 杨光明. 赤铁矿型锆矿石中锆的赋存状态研究 [J]. 地质与勘探, 1980(7): 37-42.

[51] 王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 等. 康滇地轴东缘典型铅锌矿床伴生分散元素镉锗镓赋存状态与富集规律研究 [J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 286-94.

[52] 徐冬, 陈毅伟, 郭桦, 等. 煤中锗的资源分布及煤伴锗提取工艺的研究进展 [J]. 煤化工, 2013, 41(4): 53-7.

Summary of Occurrence and Extraction Methods of Associated Minerals in Coal

Wang Tao¹, Zhang Xinjun²

(1. Shanxi General Team of China Building Materials Industrial Geological Exploration Center, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Coal and Coal Measures Gas Geology Exploration, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The demand for valuable metal elements in China is increasing, and it is of great significance to extract elements from coal. This paper focuses on the main valuable elements Ga, Li, U, Ge in coal, and mainly introduces the occurrence of four elements and the extraction methods for different elements. Among them, the occurrence of Ga, Li and U are mainly related to inorganic matter, and are mostly present in silicate minerals or clay minerals in coal. The Ge mainly occurs in organic compounds in low coal ranks. The occurrences of valuable elements in coal are complex and diverse. Most of them have both organic and inorganic affinity. It is necessary to study the occurrence of different elements in different coal samples in order to determine the extraction method of the different elements.

Keywords: Coal; Ga; Li; U; Occurrence; Extraction

////////////////////////////////////
(上接 49 页)

Study on Mineral Processing of High-pressure Roller Mill-Coarse and Fine Double Throwing Tailings for Ultra-low-grade Magnetite Ores

Chen Yuhai¹, Hu Foming^{1,2}, Cheng Chuanlin¹, Shen Yuanhai¹, Jiang Fengxiang¹, Zhao Wenhua¹

(1. Nanshan Mining Co., Ltd., Maanshan Iron and Steel Group, Maanshan, Anhui, China; 2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: The content of total iron is 13.96% and the content of magnetite is 9.58% in an ultra-low-grade iron mine in Anhui, characterized by fine granularity and large hardness. The separation process is carried out by crushing with high-pressure roller mill, grading the crushed products, and then coarse-grained throwing tail and fine-grained throwing tail are carried out respectively. The primary concentrate obtained after fine-grained throwing tail has entered the conventional stage grinding stage selection process. The obtained concentrate is used for the depth selection of the elutriation magnetic separator and the final concentrate is gotten. In the closed-circuit test, the grade of iron concentrate is 65.16%, the recovery rate is 70.16%, the mineral content of magnetic iron is 64.01%, and the recovery rate is 90.68%, meanwhile, 55.98% sand and stone materials are produced.

Keywords: Ultra-low-grade magnetite ore; High-pressure roller mill; Coarse-grained throwing tail; Fine-grained throwing tail; Magnetic iron minerals;