从煤灰中提取稀有元素

S.C Banerjee

前 言

1943年 V.M. Goldsmidt 在 BCURA (英国) 的谈话中指出, 煤灰是许多重要金属的巨大潜在来源^[1]。

各国做了许多研究工作, 研究了许多稀有元素在煤灰中的分布 (其中有些在战略上是很重要的, 如铀)。然而, 煤灰的主要用途仍然限于道路建筑、耐火材料、水泥工业及矿山充填。

从现代化矿物处理技术 (细菌浸出等) 和稀有元素微量分析方法的进步来看, 有必要重新考虑进行技术经济调查, 以评价从煤灰中利用稀有元素 (特别对有价值的和有战略意义的元素) 的前景。从大量煤废料浸出液所造成的环境污染的危险性来看也与上述研究有关系。

煤 中 的 无 机 成 分

煤的矿物组成中, 95%以上的无机成分是由高岭石 (铝—硅酸盐)、碳酸盐 (碳酸钙) 及黄铁矿 (铁的硫化物) 等矿物组成——主要含铝、硅、铁氧化物、氧化钙及硫; 剩下 5% 主要由氧化镁 (MgO)、钠和钾的氧化物、钛的氧化物——作为碱性基; 以及作为酸根的硫酸盐、氯化物、磷酸盐^[2]。

除了上述通常存在的无机成分外, 煤灰中还含有许多性质不同的元素, 当然其相对含量较低, 其中比较重要的有 Be, Sr, Ba, B, Sc, Y, 镧族元素, Zr, V, Co, Ni, Mo, U, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sb, Cd, Sn, I, Pb, Bi, Ag, Au, Rh, Pd, Pt, Th, Se, 及 Te。它们的含量及分布取决于煤的类型和煤的历史, 以及煤灰产生的方式。

稀 有 元 素 的 富 集

这些稀有元素在煤中的富集方式大体上包括下列三个方面: ①植物的生存, ②植物的腐烂, ③煤化作用 (矿化作用) 过程^[1; 4]。

植 物 的 生 存

Goldsmidt 指出, 植物吸收土壤中的无机物的趋势与无机物在植物汁中的溶解度相一

致，因此，无机成分可以在植物中得到富集，甚至比原来土壤中的含量高上千倍^[2; 3]。同样，矿物质也从形成煤的植物中保存下来，在后来煤化作用过程中这些矿物质含量不会降低。

植物的腐烂

在这个阶段，有更多的可溶性的矿物质受到地下水和雨水的冲洗，只有那些形成相对不溶的氢氧化物或有机络合物被保留下来。

不同的研究工作者观察到，在低灰分的煤中稀有元素的含量相当高^[2; 4]。

根据上述理由可以解释在某些煤灰和石油渣中 V、Mo 等元素得到富集的原因^[2; 4]。

煤化作用（矿化作用）过程

植物的生物化学变化阶段完成以后，含无机物的有机残渣（像泥炭）埋在沉积复盖层下面，在煤的成熟过程中经受着严峻的外部条件（主要是热和压力）^[5; 6]。在这阶段煤层起着过滤器的作用，吸附着流经矿床水中的某些无机成分，这些无机成分常常作为不溶的络合物被沉淀下来并固着在煤的表面上^[1]。

在许多矿床中，认为锆和铀的来源是属上述原因。Aubrey 观察到了 Ge 在煤层外表面上富集，特别是对厚的接合面的煤层更显著^[2; 4]。

煤中所含的稀有元素是上述几个固定过程的产物，此外，气候及岩石的侵剥也是稀有元素富集的因素^[4]。

煤中稀有元素的含量

稀有元素通常采用下述测定方法，即放射化学法，光谱法，X射线衍射，热解重量法分析或差热分析，X射线照像，电子显微镜等。除上述方法外，传统的化学分析法也被采用。

煤灰中的几种稀有元素的含量（用上述方法测定）与它们在地壳中相应的含量列于表 1。（由 Goldsmidt 编制）^[3]

由煤和煤灰中稀有元素富集规律的研究可以看出：（1）煤层底板或顶板部分（而不是它的外表面）稀有元素的含量可能比较高，它取决于煤的类型和煤化作用的历史。（2）形成煤灰的方法也可能决定着稀有元素的含量和分布。因而，煤灰中的无机成分，在稀有元素的数量和种类上可能不同于原煤。（3）通常低灰分的煤比高灰分的煤相对富集。（4）比较幼年的煤中的稀有元素比成熟煤要富集些。

对几种有价值的稀有元素如 Be, Ge, Ga, V 及 U 等的相对含量，特别是对印度工业中的实际情况进行了讨论。

铍

铍在原子工业中的需要正在增加。此外，铍在高温下的稳定性（在此条件下的化学惰性）好，使高温下出现的许多难题得到解决。

Stadnichenko Zulovic 及 Sheffey 报导, 美国的许多煤中, Be 的平均含量约为 45ppm, 而在煤灰试样中 Be 含量的变化从 7ppm 至 1000ppm^[4]。

普遍认为铍的来源只有绿柱石, 它是一种 Be 和 Al 的硅酸盐^[7]。由于 Be 在战略上的重要性, 所以找到了从低品位矿石中富集它的某些方法。

锗

锗是一种银白色结晶、与锡相似的脆性金属。它的主要用途是在固体物理领域中应用其半导体特性^[6,8]。

表 1 煤灰和地壳中的稀有元素

元素	符号	煤渣中的最大百分含量	易燃煤灰中的平均百分含量	地壳中的百分含量	富集系数在煤灰中的最大值
铍	Be	0.1	0.03	0.0002—0.001	100—500
硼	B	0.3	0.06	0.0003	1,000
钪	Sc	0.04	0.006	0.0003—0.0006	70—130
钴	Co	0.15	0.03	0.004	40
镍	Ni	0.8	0.07	0.01	80
锌	Zn	1.	—	0.02	50
镓	Ga	0.04	0.01	0.001—0.0015	30—40
锗	Ge	1.1	0.05	0.0004—0.0007	1,600—2,800
砷	As	0.8	0.05	0.0005	1,600
钼	Mo	0.05	0.02	0.0015	30
铅	Pb	0.1	—	0.0016	70
金	Au	0.00002—0.00005	—	0.0000005	40—100

锗在煤中的含量已有报导, 甚至高达 9%^[4]。Corey 等人以及其他工作者发现, 煤中的锗在锅炉烟灰中得到了富集 (平均 50ppm), 但在高炉渣中或在排渣机的炉灰中 (最大为 2—9 ppm), 一般不能获得 Ge^[4:8]。

根根对煤中 Ge 的广泛研究, Fisher 得出以下结论^[4]: (1) 一般是镜煤含量高、灰分低和比较幼年的煤中, 锗的含量较高。(2) 锗通常富集在煤层的顶底板几吋厚的地方。(3) 锗与煤中的有机物形成络合物固定在煤中, 而不以矿物的形式存在。

在印度, Ganguly 及 Dutta 发现某烟灰试样中含锗量为 3—9 ppm^[9]。Mukherjee 及 Dutta 发现阿萨姆 Garo 矿山的煤灰含 Ge 0.1%, 辛加雷尼煤田的煤灰含 Ge 为 0.05%^[10]。

镓

镓是一种银白色的结晶体, 温度在 30℃ 时融化, 易与其他金属制成合金。它的沸点高 (1200℃), 因而适于制造高温温度计, 它能和多种金属形成互化物, 适于制作半导体, 太阳能电池, 高温整流器^[6,9]。

像锆一样，镓的工业来源之一是燃烧某种类型的煤所得到的烟灰产品^[76]。

Morgan 及 Devis 在广泛的调查中发现，烟尘中 Ga 的含量从 0.04% 到 0.55%。Ga 含量高于 1.58% 的也有所报导^[11]。

印度没有测定煤灰中 Ga 的含量，因此需要进行广泛地测量。

钒

钒是一种柔软的银白色的金属，具有可塑性，它的主要用途是做合金钢，它的氧化物是重要的触媒^[66]。

在煤、碳氢油和土沥青的灰渣中，含相当数量的 V，从燃烧这些燃料的炉灰中，V 能得到回收^[77]。

早在 1892 年，Kyle 就注意到在阿根廷的褐煤矿床中 V 的存在^[4]。

据报导在澳大利亚某些低灰分的煤灰中含 V 达 25%。

匈牙利的亮煤——镜煤中含 0.3—4.92%，V。

Headlee 和 Hunter 观察到，美国某种煤中靠近页岩夹层所含的钒要比主体煤高^[4]。

发现印度褐煤 (Vevkala) 灰中，钒的氧化物含量接近 2%^[76]，所以有必要对印度煤灰和石油渣作进一步研究。

铀

根据美国地质调查所进行的研究，在美国的某种低级煤（褐煤）中发现了数量可观的铀，其含量随着次烟煤按 B 及 C 的顺序而降低，褐煤中铀的含量最高，而在别的高级煤中铀的含量最低^[4]。

不同的研究工作者观察到，腐植酸及腐植质容易吸取溶液中的铀，实际上次烟煤、褐煤、泥煤都能从含铀的溶液中吸收其中的铀。

认为从含铀高的沉积岩或火山岩中渗滤出来的含 U 的水是煤中铀的来源。

根据美国对铀和其它稀有元素在煤中分布的研究表明，只有 Mo 与 U 的含量有恒定的关系^[4, 12]。

品位比较高的含 U 煤常常含有比较高的灰分和比较低的热值（它们相当于炭质页岩），注意到这一点是很有意义的。

美国某褐煤矿床中含 U 量大于 0.1%，认为把它当作矿石利用比当作燃料更好^[13]。

Purkayastha, B.C 和 Saha, S.R, 用荧光的方法估算了印度煤灰中 (Lakurka 煤矿) U 的含量。他们指出，在煤灰中 U 的含量约为 5 ppm。他们还注意到，在煤层上部 U 的含量最高^[14]。

Lakurka 煤矿的煤是高位煤（主焦煤），还要对印度低品位煤作进一步的研究工作。

有毒元素

从表 1 可以看出，除了上面所说的元素及其他有价值的稀有元素外，煤灰还含有许多在

数量上不太少的有毒元素，使得土壤和水造成污染。随着洗煤厂生产的增加，废料堆积越来越大，所以必须开展煤矸石利用新途径的研究，采取消除污染的措施。

pH 值低于 4 的水浸出液（通常对高硫煤渣而言）对于溶解废矿堆中的许多矿物组分是非常有效的。根据对美国伊利诺斯州煤田的研究看出，有相当数量的 F, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 及 Cd 等，它们的含量经多次观测，在 30ppm 左右（有毒元素约为 10ppm^[15]）。虽然在大多数场合下，这些元素的相对含量不算高，但如果在某些自然过程中继续积累的话，它们仍可能引起重大的利害关系。

这些废料堆中各种有毒元素的含量分配曲线，对于制定消除污染的方法（如中和法或可逆渗透法）是十分必要的。

推 论

1. 从煤的废料中开发利用稀有元素的前景非常广阔。当然必须测出它们的含量（可能是某种特定类型的煤灰）。根据做过的大量工作，对印度工业上的固体燃料废料作了些评价。因此，对有价值的稀有元素（有战略意义的那些元素），特别是对 Be、Ge、Ga、及 V U，在质量上和数量上的大量调查研究是十分有用的。

2. 在做上述的调查研究时，应该注意煤灰的来源，在选择研究煤灰试样时值得注意的参数应该是：（1）煤的成熟程度。（2）原煤是从靠近夹层的煤层表面采出的，还是从较深的煤层中心采出的。（3）原煤中灰分的百分含量。（4）形成煤灰的方式或历史。（5）煤灰堆积的地点（烟尘或锅炉渣）

3. 通常，褐煤和从表面挖出的低灰分幼年煤以及只有几吋厚的煤层，其中稀有元素的含量都比较高。建议对阿萨姆煤、褐煤、低品位煤等的煤灰以及低品位煤的页岩（辛劳利煤田等）进行详细的研究。

4. 除了对上述稀有元素的述评外，还根据高硫煤洗煤厂煤矸石有毒元素的微量分析提出寻找消除污染的方法是很有必要的。

巫汉泉译自《JOURNAL OF MINES,
METALS AND FUELS》№ 4 1980

王凤歧校