

·环境矿物学·

# 815℃灰化前后淮北煤中矿物质变化特征

郑刘根<sup>1</sup>, 陈园平<sup>2</sup>, 刘桂建<sup>2</sup>, Chou Chen-lin<sup>3</sup>

(1. 安徽大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026; 3. Illinois State Geological Survey (Emeritus), Champaign, IL 61820, USA)

**摘要:**以淮北煤田二叠纪5、4煤层15个煤样品为研究对象,对样品在815℃下进行灰化,并采用等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对煤灰中成分进行测定,采用X射线衍射(XRD)对原煤以及灰化后的样品中矿物质成分进行了分析。在此基础上,探讨了煤中矿物质种类及影响煤中矿物质的主要因素,分析了煤中矿物质在815℃灰化前后的变化特征。结果表明,煤中矿物质种类受多种因素影响,灰化过程中矿物质的种类、含量会发生改变,且部分矿物在高温作用下发生变化,重新组合,形成相对较稳定的新矿物,从而为今后煤灰的综合利用提供科学论据。

**关键词:**淮北煤;灰化;矿物质

中图分类号: P579; P618.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)01-0106-07

## Characteristics of minerals in the Huaibei coals and ashes during ashing at 815℃

ZHENG Liu-gen<sup>1</sup>, CHEN Yuan-ping<sup>2</sup>, LIU Gui-jian<sup>2</sup> and CHOU Chen-lin<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Illinois State Geological Survey (Emeritus), Champaign, IL 61820, USA)

**Abstract:** 15 coal samples were collected from No. 5 and No. 4 Permian coal seams in the Huaibei coalfield, Anhui Province. Inductively coupled-plasma atomic-emission spectrometry (ICP-AES, VISTA-PRO, America Varian) was used to determine the major element composition of coal ash after the ashing of samples at 815℃, and the minerals in raw coal and coal ash samples were investigated by X-ray diffraction (XRD, Cu, D/max-1200, Japan). Using these methods, the authors determined the major minerals and their relative abundances in coal and coal ashes. The results show that the major minerals in raw coals are smectite, illite, kaolinite, chlorite, quartz, calcite and dolomite. Pyrite was not detected on the XRD spectra because the coals are very low in sulfur (averagely 0.56%). New minerals including plagioclase and hematite were formed during the ashing process.

**Key words:** Huaibei coals; ashing process; mineral

煤中的矿物质作为煤的一个组成部分,一方面它的含量、赋存状态和分布是影响煤质和煤燃烧过程中煤的活性的关键(Miura *et al.*, 1989),对煤加工利用和选煤等方面有着重要的意义,另一方面煤

收稿日期: 2012-09-29; 修订日期: 2012-12-06

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAC10B02); 中国博士后科学基金重点资助项目(201003320); 安徽省自然科学基金资助项目(1208085ME66); 安徽省教育厅重点基金项目(KJ2012A022); 淮南(矿业)集团有限责任公司科技攻关项目(HKKY-JT-JS2012); 安徽大学引进高智人才资助项目(32030021)

作者简介: 郑刘根(1972-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 环境地球化学、环境科学方向, E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn.

中的矿物质又可以作为分析煤沉积环境的辅助手段。煤中的矿物质主要受控于成煤时期的沉积环境、物源成分和煤变质作用,它一方面来源于原煤中固有的矿物质,包括形成泥煤的植物中所含的元素和孔隙水离子交换的渗透,另一方面来源于外来的矿物质,包括外界对成煤环境的输入和一些矿物质的化学沉积。

煤的高温灰化过程比较复杂。从原煤加热到形成煤灰的过程中,除熔融外,矿物质组分之间也会发生反应生成新的无机组分。煤灰是各种矿物质组成的混合物。煤在燃烧过程中,组成矿物质的各种元素会在复杂的物理化学作用下,分别在炉渣、底灰、飞灰和燃烧气体中转化和重新分配,分配的过程与煤中矿物质的含量、赋存状态和分布等多种因素有关(Ratafia-Brown, 1994; 李帆等, 1998, 1999; Yu *et al.*, 2000; 刘桂建等, 2001, 2003), 燃烧后形成的煤灰与原煤相比, 往往矿物质含量和物种将会发生较大变化。了解灰化前后煤中矿物质的变化特征, 可以为解决锅炉结渣、保证锅炉系统安全经济运行提供依据。

国外对煤及煤灰中矿物质的研究起步较早, 曾通过多种手段测试分析煤及煤灰中矿物质成分, 特别是对粘土矿物、石英以及碳酸盐矿物在煤及煤灰中的分布和转化研究较多, 对煤燃烧产物的综合利用起到了一定的作用( Gluskoter, 1965; Huffman *et al.*, 1981; Wigley and Willianson, 1998; Vargas and Frandsen, 2001)。国内学者对煤中矿物质的成分, 特别是在混煤煤灰的熔融特性、燃烧过程中矿物质的蒸发和凝聚过程以及矿物质分布特征对煤粉热解的影响等方面, 进行过不同程度的研究, 取得了一定成果( 刘新兵, 1994; 王伯春等, 1995; 李帆等, 1998, 1999; 张军等, 1998; 王泉海等, 2000; 孙俊民等, 2000; 曾凡桂, 2001; 唐黎华等, 2003; 刘桂建等, 2003; Liu *et al.*, 2005)。本文通过对原煤和煤灰中矿物质的 X 射线衍射测试分析, 探索煤中矿物质分布特征以及加热对矿物物相变化的影响。

## 1 实验部分

实验样品采自淮北煤田朱庄煤矿二叠纪下石盒子组主采 4 煤层和 5 煤层, 共 15 个样品, 均用刻槽取样法采于掘进工作面, 现场用塑料袋密封, 样品在实验室研磨过 80 目筛( 0.200 mm )。

所采样品在中国科学院广州地球化学研究所做元素分析, 取部分样品根据国标 GB212-77 测定灰分方法所规定的步骤, 按要求在 815℃ 下制成灰样品。原煤样品编号为 HZ4-1 ~ HZ4-9( 4 煤 ) 和 HZ5-1 ~ HZ5-6( 5 煤 ), 对应的灰样品编号为 AHZ4-1 ~ AHZ4-9 和 AHZ5-1 ~ AHZ5-6。灰化后的样品用 ICP-AES 和 ICP-MS 测试分析其中的常量和微量元素含量。

X 射线衍射法是鉴定原煤以及煤灰中矿物质物相常用和有效的方法, 根据 X 射线衍射对煤以及煤灰中矿物质的吸收和衍射量不同, 可以对它们中的矿物质进行定性测定, 结合衍射图谱特征峰和煤灰成分的分析结果, 按标准矿物成分分析法可以计算原煤以及煤灰样品中不同矿物在矿物质中的含量。另取对应的原煤和灰化后样品在日本理学 Dmax/1200 型 X 射线衍射仪上进行矿物组成分析, 衍射条件: Cu( 单色靶 ), Ni 滤光器, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, 狭缝 0.30 mm, 扫描速度 30.000°/min。

## 2 结果及分析

### 2.1 煤灰的化学成分

表 1 是煤灰的化学成分测试数据。由表 1 可知, 煤灰的化学成分主要为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 二者的含量占 80% 以上, 其次为  $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在煤灰中含量范围为 2.9% ~ 6.7%, 而  $\text{CaO}$  在煤灰中含量变化范围较大, 从本次分析来看, 约为 1% ~ 17.6%。样品 HZ4-10 中的  $\text{CaO}$  和  $\text{MnO}$  分别为 17.6% 和 0.248%, 远高于其它样品, 主要是由于样品中含有大量的方解石( 见下文 )。 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  在煤灰中含量相对较少, 大多在 1% ~ 3% 之内。其余的如  $\text{MnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量均在 1% 以下。

### 2.2 灰化前后样品的矿物成分

表 2 和表 3 分别为原煤和对应的煤灰样品的 X 射线衍射测试分析结果。从表中可知, 原煤样品的主要矿物成分为高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、石英、方解石、白云石和部分针铁矿, 815℃ 后煤灰样品中主要矿物成分为伊利石、绿泥石、石英、斜长石、方解石、白云石和部分赤铁矿。灰化前后, 各种矿物相在矿物质中的含量发生了变化, 并且有斜长石、赤铁矿等新的矿物相生成。从表中还可以看到, 即使在同一沉积环境下, 不同煤层中的矿物相组成和含量

表 1 15 个煤灰样品的化学成分

 $\omega_B/\%$ 

Table 1 Chemical composition of 15 high-temperature ash samples

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
HZ4-1	57.25	29.34	6.372	2.925	1.446	0.713	0.080	0.384	0.109	1.377
HZ4-2	55.99	28.88	5.267	4.177	1.555	2.066	0.068	0.470	0.053	1.475
HZ4-3	52.19	33.25	5.730	3.019	2.110	1.375	0.074	0.517	0.076	1.655
HZ4-4	50.42	31.63	9.056	3.583	1.848	0.963	0.094	0.571	0.074	1.758
HZ4-5	51.76	31.43	8.503	3.856	1.501	1.116	0.094	0.499	0.088	1.156
HZ4-6	54.46	32.07	4.208	4.616	1.479	0.912	0.045	0.654	0.157	1.398
HZ4-7	49.29	32.78	8.365	5.190	1.600	0.781	0.045	0.298	0.049	1.606
HZ4-8	49.45	31.09	8.052	6.726	1.543	1.044	0.082	0.504	0.069	1.447
HZ4-9	48.88	23.53	17.610	6.088	1.214	0.838	0.248	0.381	0.093	1.113
HZ5-1	50.45	35.85	2.033	4.763	2.808	1.364	0.022	0.533	0.115	2.062
HZ5-2	51.89	34.77	1.868	4.356	3.467	0.939	0.017	0.663	0.092	1.944
HZ5-3	53.58	32.82	1.035	5.126	3.754	1.050	0.007	0.604	0.115	1.907
HZ5-4	50.63	40.37	1.064	3.751	0.869	0.643	0.006	0.397	0.077	2.190
HZ5-5	50.76	37.46	1.406	4.280	2.044	1.034	0.010	0.357	0.098	2.546
HZ5-6	52.24	36.18	1.897	3.592	2.079	1.189	0.010	0.543	0.106	2.170

表 2 原煤中矿物质的相对含量

 $\omega_B/\%$ 

Table 2 Relative abundance of minerals in coal

样品号	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	方解石	白云石	针铁矿
HZ4-1	—	54.0	—	16.2	8.0	14.9	6.7	—
HZ4-2	19.8	9.9	29.7	—	21.8	5.3	4.6	—
HZ4-3	18.2	45.6	—	9.9	—	11.4	4.0	—
HZ4-4	16.5	41.2	—	24.7	—	15.7	—	—
HZ4-5	15.4	15.3	55.2	6.6	5.8	5.8	—	—
HZ4-6	—	57.1	—	30.3	—	6.8	5.1	—
HZ4-7	—	24.3	—	38.9	—	24.5	10.6	—
HZ4-8	—	39.5	—	21.1	—	27.6	3.5	—
HZ4-9	15.9	28.6	—	17.5	—	31.8	3.8	—
HZ5-1	—	42.6	34.1	21.3	—	—	—	—
HZ5-2	22.2	16.6	33.3	25.7	—	—	—	—
HZ5-3	—	46.5	26.0	11.6	13.9	—	—	—
HZ5-4	9.9	59.2	—	5.9	—	—	23.0	—
HZ5-5	—	22.4	55.7	—	—	—	—	19.3
HZ5-6	—	37.1	29.7	15.4	—	5.0	5.6	—

“—”表示未检测到特征峰或特征峰不明显。

表 3 815℃灰化后煤灰中矿物质的相对含量

 $\omega_B/\%$ 

Table 3 Relative abundances of minerals in coal ash samples

样品号	蒙脱石	伊利石	绿泥石	石英	斜长石	方解石	白云石	赤铁矿
AHZ4-1	—	17.3	28.4	16.8	—	4.7	4.8	—
AHZ4-2	—	17.1	36.3	—	31.2	—	—	—
AHZ4-3	—	34.4	21.5	8.6	21.4	2.9	—	—
AHZ4-4	—	28.3	38.9	—	18.1	4.1	7.4	—
AHZ4-5	—	25.6	14.9	—	23.9	7.0	26.5	—
AHZ4-6	—	47.5	—	11.3	25.4	4.8	4.4	—
AHZ4-7	—	41.8	27.9	—	16.3	2.8	4.3	—
AHZ4-8	—	15.9	42.4	—	24.8	5.3	9.6	—
AHZ4-9	—	21.5	36.6	9.7	14.5	3.9	7	—
AHZ5-1	—	42.7	22.2	13.4	9.4	4.7	6.7	—
AHZ5-2	—	35.6	29.3	11.7	9.1	7.3	6.1	—
AHZ5-3	15.9	26.5	23.4	12.7	11.9	3.2	2.8	—
AHZ5-4	—	23.0	32.0	—	43	—	—	—
AHZ5-5	—	36.5	31.8	15.6	—	—	—	14.6
AHZ5-6	—	35.6	37.5	—	24.9	—	—	—

“—”表示未检测到特征峰或特征峰不明显。

由于受微环境的影响也有一定的差别。

### 2.2.1 粘土矿物

粘土矿物是原煤以及煤灰中最主要的矿物质,常见的粘土矿物有高岭石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、伊利石、蒙脱石和绿泥石。

#### (1) 高岭石

高岭石是煤中最主要的矿物。Ward(1986)认为,泥炭中有机酸的存在有利于高岭石的形成。一般来说,高岭石来源于远离海相沉积的陆源矿物(Mraw *et al.*, 1983),在本文所分析的陆相沉积的淮北煤田朱庄煤矿的二叠纪下石盒子组煤样品中,检测到的高岭石含量基本都占无机组分的30%以上(表1),部分样品中含量达50%以上,如HZ4-5、HZ5-4、HZ5-5中高岭石的含量在无机组分中的比例分别为55.2%、59.2%和55.7%。赵志根等(2000)利用X射线衍射和红外光谱分析测定淮北煤田6煤和3煤的样品低温灰化中的矿物成分时,发现其中高岭石的含量高达60%~85%,但绿泥石含量很低。而刘新兵(1994)研究的海相和海陆交互相沉积的华北晚石炭世太原组和华南晚二叠世龙潭组、晚三叠世安源组的煤中,高岭石含量相对较低,西北和东北侏罗纪湖泊相沉积的煤中高岭石含量也比较低,反映出一种缺少陆源物质的沉积环境。

高岭石在较低的温度(400~500℃)下容易发生脱水反应,转变成偏高岭石。从本次灰化前后的分析结果来看,原煤中高岭石含量较高,峰值明显,表现为 $d_{(001)}=7.13\text{ \AA}$ 和 $d_{(002)}=3.57\text{ \AA}$ ,但815℃灰化后煤灰的X射线衍射图谱中未见高岭石的峰,基本转变成偏高岭石或为其它非晶质峰所掩盖。李帆等(1999)在对株洲煤样品的燃烧实验中认为,在1000℃左右时,偏高岭石将转变成莫来石( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ )。莫来石是粘土矿物发生高温变变的产物(熔点为1850℃),其含量在1000~1400℃之间随着温度的升高而升高。

#### (2) 伊利石

伊利石是含钾的粘土矿物,也是煤中主要的粘土矿物之一,煤中的伊利石既可以是陆源的,也可以是煤盆地内的自生矿物。本次分析的淮北煤田早二叠世下石盒子组煤样品,远离海相沉积,属于典型的陆源沉积环境。除样品HZ5-4外,其余样品中伊利石的特征峰 $d_{(001)}=9.9\text{ \AA}$ 和 $d_{(002)}=4.99\text{ \AA}$ 均可见,且伊利石的含量在原煤无机组分中均占有一定比例,范围从9.9%到57.1%不等,平均约含34%。

HZ5-4样品未能测出伊利石的特征峰,从灰分化学成分(表1)来看,其 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量在所有样品中最低,仅为0.869%,因此即使有少量伊利石存在,其含量也应该低于其它样品。Mraw等(1983)认为这种陆源伊利石往往代表一种母岩风化和缺乏水解作用的过程。刘新兵(1994)发现海相安源组煤中伊利石含量较高,但海相太原组和湖相侏罗纪煤中伊利石一般不出现。从本次实验所分析的样品来看,灰化后的煤灰样品中均含有伊利石,伊利石占煤灰中矿物质含量的变化范围为15.9%~47.5%,平均30%;灰化前后伊利石相对含量变化不大,并且伊利石是煤灰成分中 $\text{K}_2\text{O}$ 的主要来源。本次15个样品灰化后,煤灰中 $\text{K}_2\text{O}$ 的平均含量约为1.95%。

#### (3) 绿泥石

绿泥石在自然界中分布广泛,是含有铁、镁或锰的一族粘土矿物通称,为2:1型的层状硅酸盐矿物,基本结构是:在四面体片组成的2:1结构单元层之间,夹有另一个层间八面体片,八面体片中的阳离子具有相当广泛的类质同像置换,从而形成众多的矿物种(杨雅秀,1992)。譬如 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 主要为六配位,二者比较容易类质同像取代,通常,若Fe取代Mg,表征其形成于相对酸性环境,反之,如果Mg取代Fe,则表征其形成于相对碱性环境(冯有利等,2001)。从文献中很少看到有关煤样品中存在绿泥石的报道,但本次研究发现,绿泥石特征峰 $d_{(001)}=3.5$ 、 $d_{(002)}=7.0$ 和 $d_{(060)}=14.0$ 在所检测的淮北煤田二叠纪下石盒子组煤样品普遍存在。笔者认为淮北煤田矿物组分中硅酸盐类矿物的存在是造成绿泥石化普遍发育的内在因素,同时所采煤层受岩浆热液侵入明显,硅酸盐矿物的热液蚀变导致绿泥石在煤层中富集。李莉等(1995)曾对界河金矿中绿泥石进行过分析,认为矿物组成中富黑云母、角闪石的存在是导致绿泥石普遍发育的原因。

#### (4) 蒙脱石

蒙脱石一般在煤样中不常见,本次实验的15个煤样品中,6个样品中出现了蒙脱石的特征峰 $d_{(001)}=12\sim 15\text{ \AA}$ ,其含量占无机组分的变化范围为9.9%到22.2%。Ward(1986)认为,煤中的蒙脱石与火山作用形成的火山灰蚀变有关,刘新兵(1994)在东北侏罗纪煤样品中发现过此种成因的蒙脱石,但含量较低。淮北煤田二叠纪下石盒子组4、5煤层煤样品中出现蒙脱石且占有一定的含量,主要是由于4、5煤层受过较强的岩浆侵蚀,由此导致其它一些微量

元素(如稀土元素、W、U、As等)的含量远高于其它煤层。作者在其它文章中进行过相关讨论。

除样品 AHZ5-3 外,煤灰的 X 射线检测中基本没有见到蒙脱石的特征峰,主要是由于在煤的灰化过程中,随着温度的升高,在温度达到 700℃ 以上时,失去所含水分(脱水)的蒙脱石的特征峰降到  $d_{(001)} = 10 \text{ \AA}$  左右,从而导致伊利石和蒙脱石容易发生不规则混层。刘新兵(1994)在研究河南新密早二叠世山西组煤样品时,发现由于伊利石和蒙脱石的混层导致特征峰为  $d_{(001)} = 10.4 \text{ \AA}$ 。

### 2.2.2 石英

石英在煤中也比较常见并且分布广泛,但含量一般不超过 30%。 $\text{SiO}_2$  是组成石英的主要成分,本次灰化后的煤灰样品中, $\text{SiO}_2$  的平均含量为 51.95%。对 15 个煤样品和对应的 15 个煤灰样品的 X 射线衍射分析结果显示,原煤样品中石英相对含量为 5.8%~21.8%,所对应的煤灰样品中石英的相对含量为 8.6%~16.8%,石英的特征峰  $d_{(001)} = 4.26 \text{ \AA}$  和  $d_{(002)} = 3.34 \text{ \AA}$  并没有在所有样品中出现,并且灰化后样品的衍射强度有所减弱。一些原煤样品的 X 射线衍射图谱中没有石英特征峰的出现可能是非晶质峰的掩盖所致,刘桂建等(2003)对此类现象的解释是,虽然石英类( $\text{SiO}_2$ )在原煤中含量较高,但由于原煤中有机质含量高,对 X 射线衍射图谱有所影响,导致石英特征峰在有些样品中不明显,在灰化后的煤灰样品中衍射强度的减弱,主要是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等其它一些成分在灰化过程中发生反应,可能生成一些新的非晶质玻璃体所造成。

煤中的石英大部分被认为来源于陆源物质(刘新兵,1994;刘桂建等 2003),通常在成煤过程中被水或风等地质作用带入成煤沼泽,保存在煤层中。扫描电镜下,石英也常表现为棱角或半棱角充填在煤的空隙中。但热液矿化、断层等其它一些构造作用往往也导致煤中石英的分布极不均匀,如 Zhang 等(2004)对贵州西南黔西断层晚二叠世和晚三叠世煤样品的 X 射线衍射分析结果显示,晚二叠世煤中石英的平均含量为 13.4%,而晚三叠世煤中石英的平均含量仅为 5.6%,即受构造作用影响,晚三叠世煤中石英含量明显高于晚二叠世煤中石英含量。

### 2.2.3 碳酸盐矿物

方解石和白云石是煤中常见的碳酸盐矿物,并且二者常常共生。一般来说,碳酸盐类矿物在海相、近海相沉积环境以及海陆交互沉积环境中含量较

多,如刘新兵(1994)分析的山东枣庄和山西朔县晚石炭世太原组海相沉积的煤中方解石的含量分别达到 35.07% 和 20.13%,刘桂建等(2003)也发现山东济宁煤田太原组海陆交互沉积的煤层中方解石的含量远高于陆相沉积的山西组煤层。

从本次分析的淮北煤田二叠纪下石盒子组 4、5 煤层的样品来看,方解石和白云石的特征峰在 4 煤层大部分样品中普遍存在,5 煤层中只有样品 HZ5-6 中检测到到了方解石和白云石的特征峰,可能是煤中有机质含量高对图谱产生了影响。淮北煤田二叠纪下石盒子组属于陆相沉积环境,煤层无机组分中碳酸盐的存在可能与地下水活动和岩浆侵蚀有关。刘桂建等(2003)在对淮北煤田孟庄煤矿 6 煤层的 2 个煤样品进行分析时发现,碳酸盐的含量分别占无机组分的 3.67% 和 2.56%。从灰化后煤灰样品的 X 射线衍射测试结果来看,碳酸盐中方解石的含量虽然明显下降,但其特征峰仍然普遍存在。灰化后方解石的含量下降主要是因为 815℃ 和 5 h 灰化的条件下, $\text{CaCO}_3$  分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ 。灰分中仍检测到相当含量方解石的原因有两种可能:其一可能是由于方解石的分解温度为 1175 K(孙俊民等,2000),在 815℃ 灰化条件下,方解石未能完全分解,部分保存了下来;其二可能是高温分解形成的  $\text{CaO}$  在离开灰化炉时,由于温度较高与空气中的  $\text{CO}_2$  作用,重新形成了  $\text{CaCO}_3$ (Liu *et al.*, 2005)。另外,在煤灰样品的检测中,普遍发现了斜长石的特征峰  $d_{(001)} = 3.19 \text{ \AA}$ ,这可能主要是方解石、白云石的分解物高温下与石英反应的结果,说明碳酸盐类不稳定矿物在加热过程中发生了物相的转变并有新矿物生成。

### 2.2.4 硫化物和硫酸盐矿物

黄铁矿是煤中主要的硫化物,黄铁矿的存在一般代表一种还原条件下的沉积环境,因此它主要存在于海相和海陆交互煤中。本次研究的样品,硫的平均含量仅为 0.56%,在 X 射线检测图谱中没有见到黄铁矿特征峰或特征峰不明显,在原煤样品 HZ5-4 和 HZ5-5 的图谱上,发现了针铁矿的特征峰,在灰化后的煤灰样品 AHZ5-5 中发现了一定含量的赤铁矿。赤铁矿可能是特征峰不明显的黄铁矿在灰化过程中的产物。除了黄铁矿外,煤中可能还存在其它少量的硫化物或者硫酸盐矿物,譬如石膏,虽然在煤中含量很少,但常常在海相和海陆交互煤中出现,主要存在于富含方解石的煤样中。刘新兵

(1994) 在陕西铜川中侏罗世延安组、山西大同早中侏罗世大同组和山东枣庄晚石炭世太原组的煤样品中, 检测到的石膏含量分别占煤中矿物质的 10.10%、4.69% 和 5.57%。

### 3 结论

(1) 原煤中矿物质的含量、赋存状态和分布受多种因素影响, 本次研究的淮北煤田二叠纪下石盒子组原煤样品中的矿物质主要是高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、石英、方解石、白云石和部分针铁矿。

(2) 815℃ 灰化后, 原煤中的矿物质含量、赋存状态和分布在煤灰中发生了一定的改变, 部分矿物相重新分配, 形成了高温下相对较稳定的新矿物。X 射线衍射测试分析的结果显示, 煤灰中矿物质主要为伊利石、绿泥石、石英、斜长石、方解石、白云石和部分赤铁矿。

(3) 煤灰的化学成分主要为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 二者总量占 80% 以上,  $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  次之,  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  在煤灰中含量相对较少,  $\text{MnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量均在 1% 以下。

### References

Feng Youli, Zheng Zhe, Ai Yongfu, *et al.* 2001. Structural characteristics of chlorite in the Caijiaying Pb-Zn-Ag deposit [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 554~556 (in Chinese with English abstract).

Gluskoter H J. 1965. Electronic low-temperature ashing of bituminous coal [J]. *Fuel*, 44: 285~291.

Huffman G P, Huggins F E and Dunmyre G R. 1981. Investigation of the high temperature behaviour of coal ash in reducing and oxidizing atmospheres [J]. *Fuel*, 60: 585~596.

Li Fan, Qiu Jianrong, Zheng Chuguang, *et al.* 1998. The fusion characteristics and mineral species of blended coal ash [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 19(1): 112~116 (in Chinese with English abstract).

Li Fan, Qiu Jianrong, Zheng Ying, *et al.* 1999. Study on behavior of mineral matters in coal during burning process [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 20(2): 258~260 (in Chinese with English abstract).

Li Li and Qi Jinzhong. 1995. Chloritization and its geological significance in Jiehe gold deposit, Shandong province, China [J]. *Gold Geology*, 1(2): 72~75 (in Chinese with English abstract).

Liu Guijian, Peng Zicheng, Yang Pingyue, *et al.* 2001. Changes of trace elements in coal during combustion [J]. *Journal of Fuel Chem-*

*istry and Technology*, 29(2): 119~123 (in Chinese with English abstract).

Liu Guijian, Stanislav V V, Gao Lianfen, *et al.* 2005. Mineral and chemical composition and some trace element contents in coals and coal ashes from Huaibei coal field, China [J]. *Energy Conversion and Management*, 46: 2001~2009.

Liu Guijian, Wang Junxin, Yang Pingyue, *et al.* 2003. Minerals in coal and their changes during combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 31(3): 215~219 (in Chinese with English abstract).

Liu Xinbing. 1994. The mineral matter characteristics of some Chinese coals [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 23(4): 109~114 (in Chinese with English abstract).

Miura K, Hashimoto K, Peter L, *et al.* 1989. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity [J]. *Fuel*, 68: 1461~1475.

Mraw S C, De Neufville J P, Freund H, *et al.* 1983. The science of mineral matter in coal [A]. Gorbaty M L, Larsen J W and Wender I, eds. *Coal Science* [C]. v. 2: New York: Academic Press, 1~63.

Ratafia-Brown J A. 1994. Overview of trace elements partitioning in flames and furnaces of utility coal fired boilers [J]. *Fuel Process Technology*, 39(2): 139~157.

Sun Junmin and Han Dexin. 2000. Relationship between the distribution of minerals in pulverized coal particles and the physicochemical characteristics of fly ash [J]. *Journal of China Coal Society*, 25(55): 546~555 (in Chinese with English abstract).

Tang Lihua, Wang Fuming, Zhu Xuedong, *et al.* 2003. Relationship between mineral behavior in coke and ash melting temperature [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 29(3): 243~247 (in Chinese with English abstract).

Vargas S and Frandsen F J. 2001. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates [J]. *Progress of Energy Combustion Science*, 27(3): 237~429.

Wang Bochun, Zheng Chuguang and Zeng Yujian. 1995. The relation between evaporation of minerals and coal ashes deposition during coal combustion [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 1(4): 305~311 (in Chinese with English abstract).

Wang Quanhai, Qiu Jianrong, Li Fan, *et al.* 2000. Conformation change and phase transformation of minerals during coal blends combustion [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 51(6): 840~843 (in Chinese with English abstract).

Ward C R. 1986. Review of mineral matter in coal [J]. *Australia Coal Geology*, 6: 87~110.

Wigley F and Williamson J. 1998. Modeling fly ash generation for pulverized coal combustion [J]. *Progress of Energy Combustion Science*, 24(4): 337~343.

Yang Yaxiu. 1992. A study on the thermal behavior of Chlorite-group

- minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 12(1): 36~44 (in Chinese with English abstract).
- Yu Jifeng, Han Zuozhen and Wang Xiuying. 2000. Comparative research on the characteristics of the fly ash from coal refuse-fired and coal-fired power plants[J]. *Journal of Coal Science & Engineering*, 6(1): 63~67.
- Zeng Fangui. 2001. Distribution characteristics of mineral in coal powder [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 7(2): 170~173 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jun, Yuan Jianwei and Xu Yiqian. 1998. Effects of minerals matter on pyrolysis of pulverized coal[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 4(1): 63~68 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Junying, Ren Deyi, Zhu Yanming, *et al.* 2004. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coal from Qianxi Fault Depression area in southwestern Guizhou, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 57: 49~61.
- Zhao Zhigen, Tang Xiuyi and Li Baofang. 2000. Geochemistry of rare earth elements of coals in Huaibei Coalfield[J]. *Geochimica*, 29(6): 578~583 (in Chinese with English abstract).
- 冯有利, 郑 轶, 艾永富, 等. 2001. 蔡家营铅锌银多金属矿床的绿泥石结构特征[J]. *矿物学报*, 21(3): 554~556.
- 李 帆, 邱建荣, 郑楚光, 等. 1998. 混煤煤灰熔融特性及矿物质形态的研究[J]. *工程热物理学报*, 19(1): 112~116.
- 李 帆, 邱建荣, 郑 瑛, 等. 1999. 煤燃烧过程矿物质行为研究[J]. *工程热物理学报*, 20(2): 258~260.
- 李 莉, 齐金忠. 1995. 界河金矿绿泥石化及其地质意义[J]. *黄金地质*, 1(2): 72~75.
- 刘桂建, 彭子成, 杨萍月, 等. 2001. 煤中微量元素在燃烧过程中的变化[J]. *燃料化学学报*, 29(2): 119~123.
- 刘桂建, 王俊新, 杨萍月, 等. 2003. 煤中矿物质及其燃烧后的变化分析[J]. *燃料化学学报*, 31(3): 215~219.
- 刘新兵. 1994. 我国若干煤中矿物质的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 23(4): 109~114.
- 孙俊民, 韩德馨. 2000. 煤粉颗粒中矿物分布特征及其对飞灰特性的影响[J]. *煤炭学报*, 25(5): 546~555.
- 唐黎华, 王福明, 朱学栋, 等. 2003. 煤焦中矿物质行为与灰熔融温度的关系[J]. *华东理工大学学报*, 29(3): 243~247.
- 王伯春, 郑楚光, 曾羽健. 1995. 煤燃烧过程中矿物质蒸发与煤灰的沉积特性[J]. *燃烧科学与技术*, 1(4): 305~311.
- 王泉海, 邱建荣, 李 帆, 等. 2000. 混煤燃烧过程中矿物质的形态变化及相变[J]. *化工学报*, 51(6): 840~843.
- 杨雅秀. 1992. 绿泥石族矿物热学性质的研究[J]. *矿物学报*, 12(1): 36~44.
- 曾凡桂. 2001. 矿物质在煤粉中的分布规律[J]. *燃烧科学与技术*, 7(2): 170~173.
- 张 军, 袁建伟, 徐益谦. 1998. 矿物质对煤粉热解的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 4(1): 63~68.
- 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 2000. 淮北煤田煤的稀土元素地球化学[J]. *地球化学*, 29(6): 578~583.

## 附中文参考文献