

DOI:10.13247/j.cnki.jcumt.001394

# 中高硫煤共伴生元素赋存状态及分选回收研究进展

张 覃<sup>1,2,3</sup>, 温汉捷<sup>4</sup>, 程 伟<sup>2,3,5</sup>, 李先海<sup>2,3,5</sup>, 谢 俊<sup>6</sup>

(1. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 4. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 5. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 6. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 我国能源结构长期以煤炭为主, 在未来相当长时期内, 煤炭作为主体能源的地位不会改变。中高硫煤约占我国煤炭资源总量的 9.90%, 贵州是我国中高硫煤的重要分布区, 共伴生组分复杂, 煤中硫分由西北向东南、由陆相到海相逐渐升高, 主要分布于毕节、黔西南及六枝等地区。煤中硫主要以黄铁矿形式存在, 呈草莓状、细-微粒团块状、浸染状、细脉状等特征嵌布, 重选-浮选是其主要的分选工艺, 可实现中高硫煤中硫的有效脱除以及硫资源的综合回收利用; 贵州煤中锂、稀土具有较高的背景值, 在局部煤层中含量较高, 锂、稀土等有价值元素主要与煤中矿物质有关, 煤的分选可在一定程度上实现锂、稀土元素的预富集。论文聚焦中高硫煤共伴生元素赋存状态及分选回收研究, 重点总结了我国中高硫煤中硫、锂、稀土的赋存状态及分选回收研究进展, 分析了中高硫煤及煤系固体废弃物资源综合利用发展趋势。

**关键词:** 中高硫煤; 共伴生元素; 锂; 稀土; 赋存状态; 分选回收; 煤系固体废弃物

**中图分类号:** TD 94 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2022)03-0491-12

## A review on the advances in the occurrence modes and beneficiation of associated elements in medium-high sulfur coals

ZHANG Qin<sup>1,2,3</sup>, WEN Hanjie<sup>4</sup>, CHENG Wei<sup>2,3,5</sup>, LI Xianhai<sup>2,3,5</sup>, XIE Jun<sup>6</sup>

(1. Guizhou Academy of Science, Guiyang, Guizhou 550001, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang, Guizhou 550025, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang, Guizhou 550025, China; 4. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China; 5. College of Mining, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 6. College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

**Abstract:** Coal will continue to maintain its role as the main energy source in China for a long time in the future. Medium-high sulfur coal accounts for about 9.90% of the total coal resources in China. Guizhou, a province in southwest China, is one of the main distribution areas

收稿日期: 2022-03-29 修回日期: 2022-04-22

基金项目: 贵州省“百”层次创新型人才项目(黔科合人才[2015]4012号)

通信作者: 张 覃(1967—), 女, 贵州省安顺市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事难选矿石的选矿及资源综合利用等方面的研究。

E-mail: zq6736@163.com Tel: 0581-88292081

引用格式: 张 覃, 温汉捷, 程 伟, 等. 中高硫煤共伴生元素赋存状态及分选回收研究进展[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 491-502.

ZHANG Qin, WEN Hanjie, CHENG Wei, et al. A review on the advances in the occurrence modes and beneficiation of associated elements in medium-high sulfur coals[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 491-502.

of medium-high sulfur coal in the country. The medium-high sulfur coal in Guizhou province is also characterized by its complex associated components, and the sulfur content in the coal increases gradually from the northwest to the southeast, that is, from continental facies to marine facies if viewed from the perspective of sedimentary paleogeography. Specifically, Bijie, Qianxinan and Liuzhi are the main distribution areas of medium-high sulfur coal within the province. The sulfur element in the medium-high sulfur coal is mainly pyrite, which occurs in the form of framboids, microgranular, agglomerates, fine grains and veinlets, etc. The gravity and flotation combined process is the dominant beneficiation technology for the medium-high sulfur coal, which not only removes the sulfur from the coal effectively, but also allows the utilization of sulfur as a by-product. The overall abundance of lithium and rare earth elements in Guizhou coal is relatively high, and in some coal seams these elements are abnormally enriched. The occurrence modes of lithium and rare earths are mainly related to minerals in coal, and accordingly coal washing can be used to pre-concentrate these associated elements. Focusing on the occurrence modes and beneficiation of associated elements in medium-high sulfur coals, this paper concludes the research advances of the occurrence modes and beneficiation of some associated elements such as sulfur, lithium and rare earths in medium-high sulfur coals in China, and discusses the research directions of comprehensive utilization of coal and coal-based solid wastes are also discussed.

**Key words:** medium-high sulfur coal; associated elements; lithium; rare earth; modes of occurrence; beneficiation; coal-based solid wastes

煤炭是仅次于石油的全球消耗量第二大的能源,过去 100 多年来,世界煤炭产量一直处于上升状态,人类在享受能源带来的经济发展、科技进步等利益的同时,也遇到一系列无法避免的能源安全挑战<sup>[1]</sup>.全球煤炭储量主要集中在美国、俄罗斯、澳大利亚和中国等国家,其中,中国占比为 13.3%<sup>[2]</sup>,根据国家统计局的统计数据,2019 年我国煤炭查明资源储量为 1.72 万亿 t.中国是产煤量最大的国家,产量占全球 47.4%<sup>[3]</sup>。“双碳”背景下,煤炭作为国家基础能源,在国民经济中具有不可替代的重要地位.煤炭在中国的一次能源结构中约占 60%,随着我国能源结构优化和产业结构调整,煤炭的一次能源消费占比有所下降,预计 2025 年将下降至 50%~52%<sup>[4]</sup>.但是,煤炭在相当长时间内仍然是我国最重要的能源资源,保持适度的煤炭消费比例仍是必要的<sup>[5]</sup>.

硫是煤中的主要杂质元素,高硫煤转化及利用过程中产生大量硫氧化物,对环境 and 人类健康有害.现行的分级标准将全硫分大于 3.00% 的煤划为高硫煤,全硫分为 2.01%~3.00% 的煤为中高硫煤,煤炭燃烧发电、炼焦、气化等过程对硫分均有严格限制.我国煤炭资源中全硫分为 2% 以上的中高硫煤和高硫煤约占煤炭资源总量的 9.90%<sup>[6]</sup>,是煤炭资源的重要组成.除硫元素外,煤

中还富集多种有用和有害微量元素<sup>[7]</sup>,近年来,煤中微量元素的富集及赋存特征<sup>[8]</sup>、潜在利用价值<sup>[9]</sup>及环境影响<sup>[10]</sup>受到关注.贵州是中国南方煤炭大省,素有“江南煤海”之称,保有资源储量 807.36 亿 t,居全国第 5 位.贵州周边均为缺煤省份,除服务西南地区外,还供应广西、广东、江西、福建等地,是长江以南仅有的煤炭净调出省.贵州省也是我国中高硫煤的重点分布区,中高硫煤占比大,有研究发现,贵州中高硫煤不仅硫含量高,共伴生有害微量元素如汞、氟、砷以及有用微量元素如锂、稀土等含量也较高<sup>[11-12]</sup>.在当前低硫煤资源有限、污染物排放标准更加严格的背景下,实施洁净煤战略是经济有效解决煤炭利用效率低和污染高的关键<sup>[13-14]</sup>.中高硫煤及煤系固体废弃物资源的清洁高效利用具有重要的资源与环境意义<sup>[15]</sup>,有利于进一步提高煤炭利用效率、减少环境污染,促进国民经济和社会可持续发展<sup>[16]</sup>.本文重点对我国中高硫煤中硫、锂、稀土的赋存状态及分选回收研究进展进行综述.

## 1 中高硫煤共伴生元素赋存状态研究

煤炭中固体共伴生矿产资源包括金属类和非金属类.煤系共伴生金属矿产主要包括锂、钨、钽、钒、镓、锗、硒、锆、铌、钽、铪、铀、稀土元素(包括镧

系元素和钷)、贵金属元素等<sup>[17]</sup>.特定地质条件下,煤中部分微量元素可富集成相当规模的共生矿床甚至独立矿床,也称煤型稀有金属矿床<sup>[18]</sup>.煤系共生非金属矿产种类较多,常见的种类有硫铁矿、高岭土、耐火黏土、膨润土、硅藻土、叶腊石、石墨、石膏、硬石膏、石灰岩、白云岩、石英砂等<sup>[19]</sup>.

### 1.1 硫元素

我国各地的煤含硫量差别较大,总体上以特低硫煤和低硫煤为主.在成煤时代上,我国早-中侏罗世煤硫含量最低,晚二叠世、早石炭世和晚石炭世煤中硫含量较高;在地理分布上具有“南方地区含硫高、北方地区含硫低”的特点,西北地区煤中硫分最低,华南地区煤中硫分最高.贵州省主要发育晚二叠世煤,基于9个矿区2522个煤样数据测算结果表明,贵州煤中硫分为0.23%~8.04%,储量加权平均硫分为2.67%,硫分大于2%的中高硫煤和高硫煤资源合计占比高达56.32%,硫分小于1%的低硫煤和特低硫煤合计占比仅为11.48%<sup>[6]</sup>.贵州煤中硫分总的变化趋势是由西北到东南即由陆相到海陆过渡相硫分逐渐升高<sup>[20]</sup>,毕-威煤田、黔北煤田西北部、织-纳煤田西部、六盘水煤田的盘州矿区及水城矿区西北部等地的煤炭硫分相对较低,织-纳煤田东南部、六盘水煤田的六枝矿区、盘州矿区南部以及兴义煤田大部分区域的煤中硫分较高.毕节地区煤总体以无烟煤为主,灰分在12.55%~30.35%之间,均值为22.93%,硫分在0.36%~5.04%之间,均值为2.61%,硫分大于3%的高硫煤占35.38%,总体以高硫煤和中高硫煤为主<sup>[21]</sup>.六盘水煤田总体煤质特征以低中灰分、低中挥发分烟煤为主,煤中硫分变化较大,盘州矿区硫分低于1.0%的低硫煤和特低硫煤共占74.25%,以特低硫分煤为主,占63.64%;水城矿区硫分低于1.0%的低硫煤和特低硫煤占30.77%,其次是低中硫煤(硫分为1.0%~1.5%),占26.92%;六枝矿区煤硫分偏高,硫分大于1.5%的占72%,其中高硫煤占24%<sup>[12]</sup>.

煤炭中硫的赋存形态主要为有机硫及无机硫,无机硫包括硫铁矿硫、硫酸盐硫及单质硫<sup>[22]</sup>.研究表明,我国高硫煤分布的矿区中,绝大多数矿区的煤中硫以硫铁矿硫为主,仅有部分小型矿区以有机硫为主.我国高有机硫煤主要分布于华南晚二叠世及华北晚石炭世煤层,以硫铁矿为主的高无机硫煤主要分布于山东、重庆及贵州等地区,而分布在西北、东北、华北地区的硫分低于0.5%的特低硫煤则主要以有机硫为主<sup>[6]</sup>.但是,我国南方

的部分矿区,如贵州贵定矿区<sup>[23]</sup>、广西合山矿区<sup>[24]</sup>、湖南辰溪矿区<sup>[25]</sup>等地的高硫煤中有机硫在硫分中的占比均超过80%,这些矿区煤炭储量相对较小,属于特例.

贵州各煤田煤中硫以硫化物硫(主要为硫铁矿硫)为主,其次为有机硫.毕节煤中有机硫和硫铁矿硫的平均质量分数分别为0.49%和2.29%,硫铁矿硫占全硫分的82.37%<sup>[21]</sup>.黔西南普安矿区中高硫煤矿物学特性的核磁共振等分析结果表明,中高硫煤中硫主要以无机硫为主,以硫铁矿形态存在并占绝大多数<sup>[26]</sup>,中高硫煤中的硫铁矿的赋存形态主要为草莓状、细-微粒团块状、浸染状、细脉状黄铁矿产出等,粒径为5~20 μm(图1)<sup>[12]</sup>.黔西南高硫煤以硫铁矿硫为主,且相对富集微量元素V,As,Mo,Sb,U,Cr,Ni,微细粒硫铁矿受有机质影响,晶型发育较差<sup>[27]</sup>.针对煤矸石的研究表明,贵州高硫煤矸石中的硫以硫铁矿为主,不同粒度的硫含量随着粒度和密度的降低而降低,大部分硫分布在大粒度、高密度的颗粒中<sup>[28]</sup>.贵州六枝高硫煤矸石中硫铁矿含量较高,主要呈自然零星状分布和条带状分布<sup>[29]</sup>.高硫煤分选后的煤矸石中硫含量进一步提高,具有综合利用价值,但是高硫煤矸石大量露天堆存,不仅占用大量土地,还由于硫氧化产生硫氧化物等污染物对环境造成污染(图2)<sup>[12]</sup>,高硫煤矸石无害化处置及综合利用应引起重视.

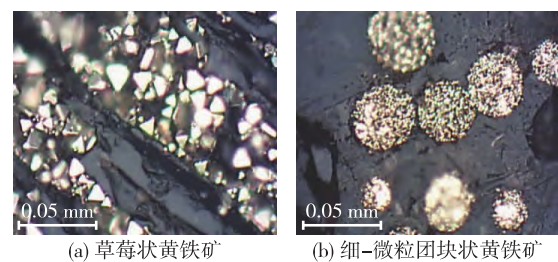


图1 贵州高硫煤中的黄铁矿<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Pyrite in a high-sulfur coal from Guizhou

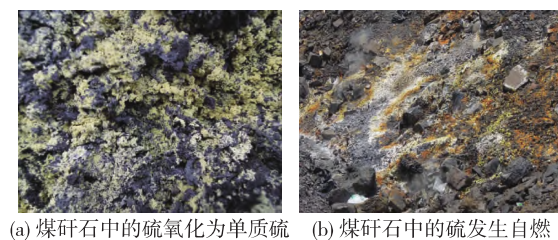


图2 露天堆存高硫煤矸石氧化造成污染<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Pollution caused by oxidation of high-sulfur coal gangue stored in the open air

煤中硫含量高低一般受到沉积环境的重要影响,还原、低能、滞留、局限的海陆交互相沉积环境

形成的煤层硫分较高,而陆相沉积的煤层硫分相对较低.针对毕节地区煤中硫的研究表明,沉积环境是煤层中硫分高低的主要控制因素,煤中硫分的参考范围为:河控上三角洲平原 $\leq 1.00\%$ ,三角洲分流河道/间湾为 $1.00\% \sim 2.00\%$ ,潮控下三角洲平原为 $2.00\% \sim 3.00\%$ ,潮坪-泻湖 $> 3.00\% \sim 4.00\%$ ,如图 3 所示(图中  $S_{t,d}$  为干燥基全硫分)<sup>[12]</sup>.六盘水煤的全硫分在受海相影响的煤层中较高,个别煤层达 $7.5\%$ ,大部分地区受海水影响较小,煤层全硫分低至 $0.3\%$ ,例如六枝矿区的煤普遍以高硫分为特征,盘州、水城矿区则较低<sup>[30-31]</sup>.

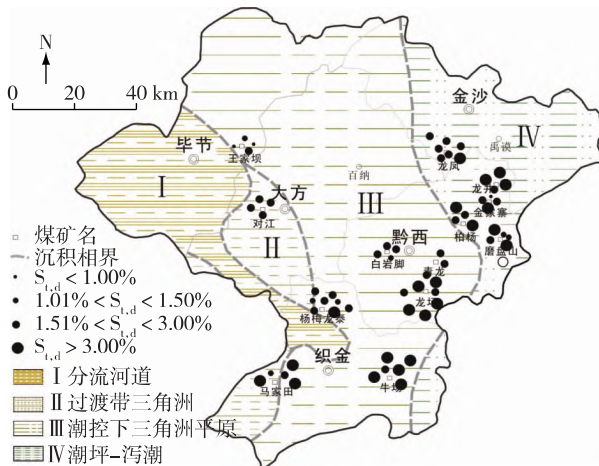


图 3 毕节地区晚二叠世煤的全硫分分布与沉积环境的关系<sup>[12]</sup>

Fig. 3 Relationship between sulfur distribution in Late Permian coal and sedimentary environment in Bijie area

## 1.2 锂元素

锂是自然界已知的原子半径最小、质量最轻的稀有碱土金属.锂金属及其化合物具有优异的物化性能,广泛应用于电池、医药、石油化工、橡胶工业、核工业、航天航空等行业,被誉为 21 世纪能源金属、白色石油.

煤中锂含量较低且分布不均匀,不同成煤时代和地区的煤中锂含量差别较大,中国煤中锂的含量均值为 $31.8 \mu\text{g/g}$ <sup>[11]</sup>,高于煤中锂含量的世界平均值 $12 \mu\text{g/g}$ <sup>[32]</sup>.近年来,富锂煤中锂元素的异常富集及伴生成矿受到关注.我国内蒙古准格尔煤田、山西北武煤田平朔矿区均发现“煤伴生锂矿床”,其中平朔矿区煤中锂的资源量为 $107.25$  万 t,内蒙古准格尔煤田 6<sup>#</sup> 主采煤层中锂资源量高达 $240.66$  万 t<sup>[33]</sup>.富锂煤层和煤伴生锂矿床的发现使煤矿成为锂资源的潜在来源之一,丰富了我国硬岩型锂矿床的类型.有研究报道,山西大同煤田中部及北部 3<sup>#</sup>~5<sup>#</sup> 煤层中锂较为富集,平均含量为 $67 \mu\text{g/g}$ ,最高达 $354.1 \mu\text{g/g}$ <sup>[34]</sup>.陕西渭北煤田

5-2<sup>#</sup> 高硫煤,硫分平均为 $3.55\%$ ,锂平均含量为 $84.98 \mu\text{g/g}$ <sup>[35]</sup>.研究发现,贵州西部晚二叠世煤中的锂具有较高背景值,锂元素的平均值为 $50 \mu\text{g/g}$ <sup>[36]</sup>.贵州煤中锂的富集区主要为黔西南及黔北煤田,黔西南普安矿区 6 个主采煤层的锂平均含量高达 $140.4 \mu\text{g/g}$ <sup>[37]</sup>,黔北金沙矿区、桐梓矿区煤中锂的含量分别为 $55 \sim 72 \mu\text{g/g}$ 和 $113 \sim 253 \mu\text{g/g}$ <sup>[38]</sup>,黔北文家坝煤矿 C6 煤层中锂的平均含量为 $124 \mu\text{g/g}$ <sup>[39]</sup>.六盘水煤田 155 件样品中的锂平均含量为 $20.69 \mu\text{g/g}$ <sup>[12]</sup>,含量相对较低,其中水城矿区锂平均含量为 $12.11 \mu\text{g/g}$ ,六枝矿区为 $26.40 \mu\text{g/g}$ ,盘州矿区为 $17.29 \mu\text{g/g}$ .

煤中锂主要与煤中的矿物质有关,锂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<sup>[8]</sup>.针对平朔和准格尔煤伴生矿床的研究表明,煤中锂主要以吸附态或类质同象形式赋存在铝硅酸盐矿物中,例如赋存于绿泥石及少量高岭石、伊利石中<sup>[40]</sup>,或者赋存于高岭石、勃姆石、绿泥石及少量鲕绿泥石中<sup>[41]</sup>.内蒙古官板乌素煤矿 6<sup>#</sup> 煤中锂的平均含量为 $175 \mu\text{g/g}$ ,主要赋存在绿泥石中<sup>[42]</sup>.陕西渭北煤田 5-2<sup>#</sup> 高硫煤中的锂主要富集于铝硅酸盐矿物中<sup>[35]</sup>.西山煤田煤中锂含量高于全国煤中锂的平均值,煤层夹矸中锂含量显著高于煤层,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量呈正相关关系,且较多地赋存于粗颗粒夹矸中,在细颗粒夹矸中含量较少<sup>[43]</sup>.广西贤铤矿区煤中锂含量平均值为 $199.1 \mu\text{g/g}$ ,锂主要富集于合山组底部 K1 煤层、炭质泥岩及铝土岩段<sup>[44]</sup>.四川盆地东北部草塘矿晚三叠世煤中的锂含量为 $89.1 \sim 520.0 \mu\text{g/g}$ ,平均含量为 $291.0 \mu\text{g/g}$ ,主要赋存在绿泥石中<sup>[45]</sup>.重庆东南部晚二叠世煤中锂的平均含量为 $96.5 \mu\text{g/g}$ ,主要赋存于高岭石中<sup>[46]</sup>.平朔安太堡露天煤矿 2 个中高硫烟煤的飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)原位分析表明,一个样品中锂的主要载体为伊利石、蒙脱石、绿泥石和电气石,另一个样品中的锂主要赋存在高岭石中(图 4)<sup>[47]</sup>.山西大同煤田的 3<sup>#</sup>~5<sup>#</sup> 煤层<sup>[34]</sup>、黔北文家坝煤矿 C6 煤<sup>[39]</sup>中的锂都主要赋存在高岭石中.贵州普安矿区 20<sup>#</sup> 煤中锂与铝、硅等主要元素相关性分析表明,锂可能主要以吸附态赋存于黏土矿物中,进一步对锂元素进行逐级化学浸出,发现锂的赋存形态主要为水溶态及离子交换态(占比 $53.86\%$ )、硅酸盐/铝硅酸盐态(占比 $22.80\%$ )、碳酸盐/磷酸盐态(占比 $10.81\%$ )、二硫化物态(占比 $3.92\%$ )和残渣/有机态(占比

2.58%)<sup>[48]</sup>. 贵州西部兴义煤田中锂以及铈、锆、银的异常富集和矿化现象, 除与物源区风化物质的供给

和沉积环境变化有关之外, 可能主要受到区域低温热液作用以及火山物质沉积混入影响<sup>[12]</sup>.

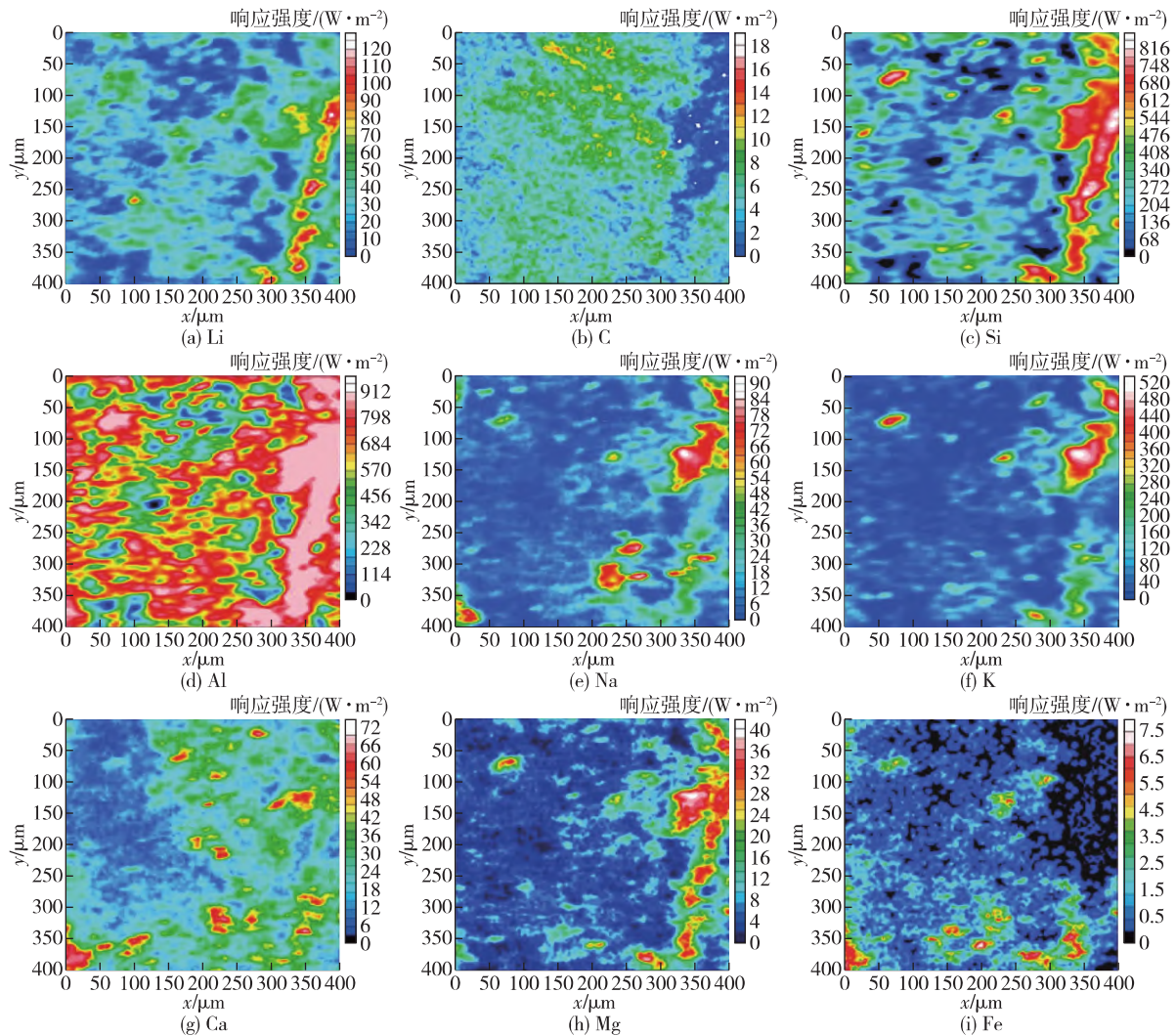


图 4 平朔安太堡露天煤矿锂与碳、硅、铝、钠、钾、钙、镁、铁元素的 TOF-SIMS 化学图<sup>[47]</sup>

Fig. 4 TOF-SIMS chemical map of Li and C, Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe in Pingshuo Antaibao open-pit coal mine

### 1.3 稀土元素

稀土元素广泛应用于电子、能源、医疗、交通、航天及军工等多种领域. 近年来, 随着高新技术产业的快速发展, 世界各国正在努力寻求新的稀土来源, 从煤和煤系固体废弃物中提取稀土引起了人们的关注<sup>[9, 49]</sup>. 虽然煤中稀土元素含量偏低, 难以直接利用, 但粉煤灰中稀土相对富集, 可望得以综合利用<sup>[50]</sup>. 文献<sup>[51]</sup>中俄罗斯学者报道, 远东地区粉煤灰中稀土可达 0.2%~0.3%, 甚至高达 1.0%. 对世界不同国家(主要包括俄罗斯、中国和塔吉克斯坦)富集稀土的煤矿中稀土元素含量及组成进行分析, 发现一些煤或粉煤灰中稀土元素的含量甚至高于传统稀土矿石, 原煤中 REO(稀土氧化物)质量分数达 0.14%~0.62%, 粉煤灰中富集至 0.68%~2.03%<sup>[49]</sup>. 有研究者基于大量样

品, 测算出中国煤中稀土元素平均含量为 136  $\mu\text{g/g}$ <sup>[11]</sup>. 有研究绘制了中国含煤盆地中煤型稀土成矿带, 发现四川-云南-广西含煤区是重要的稀土元素矿化带<sup>[52]</sup>. 贵州六盘水煤田煤中稀土相对较低, 六枝、水城、盘州矿区煤中稀土含量分别为 48, 57, 70, 61, 77, 50  $\mu\text{g/g}$ , 黔北及黔西南煤中稀土含量则相对较高, 如普安地瓜井田 24<sup>#</sup>, 28<sup>#</sup>, 29<sup>#</sup> 3 个煤层稀土含量为 188.64~382.02  $\mu\text{g/g}$ <sup>[12]</sup>. 黔北煤田桐梓、金沙煤层富集稀土元素, 金沙和桐梓煤矿煤中稀土元素总量分别为 137~723  $\mu\text{g/g}$  和 181~862  $\mu\text{g/g}$ , 其含量高于我国煤中稀土含量平均值<sup>[38]</sup>.

研究发现, 煤中稀土主要赋存在独居石、磷钇矿、锆石、磷灰石、碳酸盐及黏土等矿物中, 煤中硫铁矿不是稀土元素的主要赋存矿物<sup>[8]</sup>. 青海木里煤

田聚乎更矿区煤层顶底板泥岩中稀土元素含量与黏土矿物呈明显的正相关关系,其中伊利石含量与稀土元素富集关系密切<sup>[53]</sup>.准格尔煤田煤中伴生稀土元素主要有 2 种存在形式:类质同象和独立矿物,独立矿物包括独居石、磷钇矿及氟碳铈矿等,煤样中稀土元素属轻度富集,尤其是铈、镧富集较明显,煤矸石中铈、镧、钆和钇具有富集特征,其他稀土元素属于轻度富集<sup>[54]</sup>.山西大同煤田煤中稀土元素(含量 $>300\ \mu\text{g/g}$ )主要赋存于高岭石和磷酸盐中<sup>[34]</sup>.重庆东南部晚二叠世煤中稀土元素平均含量为 $213\ \mu\text{g/g}$ ,主要赋存于水磷铈石、萤石、铜榴石和磷钇矿中<sup>[46]</sup>.此外,有研究发现,煤中有相当部分的稀土元素赋存在有机质中,尤其是低灰分煤和低阶煤,主要是以有机化合态存在,较少部分赋存(吸附)在被有机质包裹的微细黏土矿物中<sup>[12]</sup>.广西上林万福矿区煤中稀土元素在硅酸盐结合态中比例最大,且轻稀土在碳酸盐结合态和离子交换态中的比例显著增加,重稀土更易于与有机质形成稳定结合<sup>[55]</sup>.

## 2 中高硫煤共伴生元素分选回收研究

### 2.1 硫元素

煤炭在利用之前脱除杂质可提升其利用效率,有助于下游钢铁、建材、电力、供热等产业节能降耗,减轻末端污染治理压力.对于中高硫煤,降灰的同时也需要脱硫,一般炼焦煤用户要求精煤硫分小于 $1.20\%$ ,中高硫煤脱硫降灰提质是煤炭清洁高效利用的前提.普安矿区硫分为 $3.17\%$ 、灰分为 $9.45\%$ 、挥发分为 $11.67\%$ 、热值为 $32\ 669\ \text{MJ/kg}$ 的原煤浮沉试验结果表明,硫分降至 $2.12\%$ ,精煤产率为 $94.55\%$ ;硫分降至 $1.50\%$ ,产率为 $85.40\%$ ;硫分降至 $1.20\%$ ,产率为 $76.70\%$ <sup>[26]</sup>,说明重力分选可有效脱除该高硫煤中的绝大部分硫.不同粒径煤的浮选结果表明,有机硫主要赋存于细粒煤中,硫铁矿硫主要存在于粒度较大的煤粒中,细颗粒煤中的灰分主要来自高岭石和石英<sup>[56]</sup>,而硫铁矿则是粗粒煤灰分的主要贡献者.

基于贵州西部中高硫煤中硫的赋存状态的特点,采用重选-浮选联合分选技术开展了中高硫煤中硫的脱除及其综合回收,通过小型试验研究,获得产率为 $77.67\%$ 、硫分为 $1.32\%$ 、灰分为 $16.38\%$ 的精煤,分选后的硫精矿产率为 $5.17\%$ 、硫分为 $33.11\%$ ;通过半工业试验研究,获得产率为 $77.30\%$ 、硫分为 $1.29\%$ 、灰分为 $13.81\%$ 的精煤,

分选后的硫精矿产率为 $4.35\%$ 、硫分为 $34.63\%$ ,硫精矿中有害元素 As, F, Pb, Zn 含量均低于国家制酸的要求<sup>[26]</sup>.针对灰分为 $11.23\%$ 、硫分为 $3.16\%$ 的贵州晴隆低灰高硫煤,采用摇床-浮选工艺获得精煤产率为 $83.03\%$ ,精煤灰分为 $8.36\%$ ,硫分降至 $1.18\%$ ,硫的脱除率为 $77.07\%$ <sup>[57]</sup>.有研究发现,硫铁矿硫占全硫的比例与硫铁矿脱硫率呈现较好的正相关关系,采用浮选法处理以无机硫为主的高硫煤,可将硫分由 $6.20\%$ 降至 $1.69\%$ ,脱硫率平均高达 $85.94\%$ <sup>[20]</sup>.

硫铁矿是我国硫资源的主要来源,分选高硫煤矸石中的硫铁矿是高硫煤矸石的有效利用途径,有研究通过自生介质高效选硫工艺处理高硫煤矸石,硫精矿含硫量达到 $29\%$ ,沸腾煤硫分在 $4\%$ 左右,全硫回收率保持在 $77.64\%$ 以上<sup>[58]</sup>.针对硫分为 $7\%\sim 10\%$ 的煤矸石,采用重介质分选工艺获得的硫精矿含硫量为 $25.09\%$ 、硫回收率为 $46.68\%$ <sup>[59]</sup>.采用跳汰预选、跳汰轻矿物产品浮选与跳汰重矿物产品摇床重选的工艺流程,对于硫分为 $5.24\%$ 的煤矸石,获得的硫精矿含硫量 $47.02\%$ 、硫回收率 $48.72\%$ ,达到了一级硫精矿的标准<sup>[60]</sup>.有研究采用摇床和水介质旋流器分选,均可获得含硫量大于 $32\%$ 的合格硫精矿,硫的回收率达到 $80\%$ 以上.高硫煤矸石分选硫铁矿的工业应用还受到经济效益、地理位置、煤矸石含硫稳定性等多方面的限制<sup>[61]</sup>.

### 2.2 锂元素

原煤中锂含量相对较低,且原煤可燃物含量高,从原煤中直接提取锂可能性较小.研究发现,中高硫煤的洗选脱硫可一定程度实现煤中锂的预富集.针对黔西南某中高硫煤,原煤硫分为 $2.05\%$ 、锂含量为 $166\ \mu\text{g/g}$ ,采用“一粗一精一扫”的摇床分选工艺,可获得产率为 $32.83\%$ 、硫分为 $0.96\%$ 、灰分为 $11.16\%$ 的合格精煤产品,同时发现摇床分选可在一定程度上实现有用微量元素的回收,可分别将 $28.73\%$ 和 $47.37\%$ 的锂回收至精煤和中煤产品中,精煤中锂含量为 $160\ \mu\text{g/g}$ ,精煤燃烧后的煤灰中 $\text{LiO}_2$ 理论含量达 $5\ 258\ \mu\text{g/g}$ <sup>[62]</sup>.煤经燃烧后粉煤灰中锂含量可以得到进一步富集,有较多研究关注从粉煤灰中提取锂.从粉煤灰中浸出锂等有价元素采用的方法主要包括酸法、碱法、酸碱联合法等,机械研磨及化学浸出之前的焙烧活化预处理对锂的浸出效果有影响,钠化焙烧、钙化焙烧、铵法焙烧及混合助剂焙烧对锂的浸出具有促进作用<sup>[63]</sup>.一种利用氟化铵低温盐活化法从粉煤

灰中提取锂的工艺,在活化温度为 155 °C、SiO<sub>2</sub> 与 NH<sub>4</sub>F 的质量比为 1:1.35 的优化条件下,可回收 90% 以上的锂<sup>[64]</sup>.热预处理与湿法冶金联合技术可从粉煤灰中回收锂,在 30 °C 条件下可实现锂回收率为 97.30%,同时还可回收 98.15% 的 Ge 和 75.31% 的 V<sup>[65]</sup>.采用溶剂萃取法从高铝粉煤灰盐酸浸出液中提取锂的研究结果表明,在 20 °C,油水比为 1:4 的条件下,以质量分数为 70% 的磷酸三丁酯、30% 的磺化煤油和浓度为 0.36 mol/L Fe<sup>3+</sup> 的混合物为萃取剂,两段萃取可萃取出 99% 的锂<sup>[66]</sup>.还有研究发现,粉煤灰中锂、稀土等微量元素在颗粒表面分布质量浓度比体相更高,说明这些元素对环境有影响的有效含量高于体相平均含量<sup>[67]</sup>.从粉煤灰中提锂可减少粉煤灰的资源浪费,减少环境污染,对于寻找潜在锂资源具有重要意义,但是目前从复杂体系中提锂尚处于实验室研究阶段.

### 2.3 稀土元素

煤中稀土含量偏低,难以直接利用,但在煤矸石或粉煤灰中稀土元素能有一定程度富集,从煤系固体废弃物中回收稀土元素引起关注.煤的可选择性研究可揭示煤中稀土元素等在重选过程中的分配规律<sup>[68]</sup>.针对原煤硫分为 4.45% 的贵州普安矿区高硫煤(26# 层)进行浮沉试验,在理论分选密度为 1.50 g/cm<sup>3</sup> 时,精煤硫分可降至 2.39%,此条件下稀土元素可在精煤中富集,精煤燃烧后,粉煤灰中稀土元素的理论含量为 1248.87 μg/g<sup>[69]</sup>,说明煤炭洗选可在一定程度上实现煤中稀土预富集.重选对六盘水煤田 17# 煤中稀土有一定的预富集效果,密度大于 1.8 g/cm<sup>3</sup> 组分样品的稀土含量最高,为 426.27 μg/g (相当于稀土氧化物的 0.1%)<sup>[70]</sup>.煤及煤系固体废弃物已被认为是潜在稀土来源,富稀土煤经过燃烧或分选,稀土元素在粉煤灰、煤矸石中进一步富集.不添加任何添加剂,通过焙烧可以提高煤矸石中稀土的浸出率,因为焙烧过程有利于煤矸石中含稀土矿物的分解,增大其溶解性<sup>[71]</sup>.采用“硫酸焙烧+水浸”方法处理的煤泥浮选尾煤中稀土矿物转化为易溶的稀土硫酸盐,同时黏土矿物和其他酸溶的碳酸盐矿物发生部分分解,可提高稀土提取率,稀土回收率达到 80% 左右<sup>[72]</sup>.根据稀土的赋存状态和丰度,可以通过重选、浮选、磁选等选矿方法对稀土元素进行分选回收,但选矿预富集后产品中的稀土仍需通过酸浸、萃取等冶金方法进一步提取<sup>[73]</sup>.将物理分选技术与热预处理或碱预处理相结合,可以减少用

于稀土回收的渗滤液的数量和成本,这种方法还可以加强液体管理,生产高质量的稀土精矿.为了从煤和煤系固体废弃物中提取高质量的稀土浸出液,稀土元素的选择性浸出或浸出液中杂质元素(如 Ca, Fe, Al, Mg, Na, K 等)的有效去除还需要开展进一步研究<sup>[50]</sup>.对四川某地粉煤灰的研究表明,物理分选和分步脱硅处理可将粉煤灰试样中稀土含量从原灰的 782 μg/g 富集至 2135 μg/g,为后续酸法浸出稀土元素提供了有利条件<sup>[74]</sup>.

## 3 中高硫煤伴生资源综合利用发展趋势

### 3.1 中高硫煤伴生资源分选回收技术

通过中高硫煤中硫元素的分选回收,可实现煤矸石中硫元素的源头减量和硫资源的综合利用,减少对环境的影响<sup>[75]</sup>.“重选+浮选”是当前主要的选煤工艺,针对贵州中高硫煤占比大、煤中硫铁矿含量高的特点,基于“重选+浮选”工艺从煤泥及煤矸石中回收硫是可行的.

浮选是煤泥处理的主要方法,采用浮选法进行高硫煤脱硫以及硫的回收利用的关键在于精准调控微细粒嵌布的煤系硫铁矿与煤的选择性分离.煤系硫铁矿结构特征、表面性质与普通硫铁矿有较大差别,煤系硫铁矿疏水性强,在浮选体系中容易与煤一起上浮而导致精煤硫含量偏高<sup>[76]</sup>.基于中高硫煤中硫的赋存状态、硫铁矿嵌布特征、解离特性,开发经济高效的煤系硫铁矿与细粒煤的浮选分离技术对中高硫煤脱硫提质及伴生硫资源的回收利用至关重要.

煤矸石作为大宗固体废弃物,长期占地堆存和持续产生对水、土、气造成的污染威胁,不利于煤炭行业的可持续发展和煤炭工业聚集地生态环境质量的改善.从煤矸石中回收硫资源需充分考虑煤矸石的粒度、硫含量及硫元素赋存状态等特性,分选过程涉及的破碎、重选、浮选及固液分离等作业可能导致生产成本增大.

中高硫煤及煤系固体废弃物中共伴生金属元素含量总体相对较低,目前在分选回收技术方面存在工艺复杂、成本高等问题,但是,煤炭资源体量大,且局部煤层中部分金属元素异常偏高,已成为具有潜在开发价值的战略资源<sup>[77]</sup>.在中高硫煤中锂、稀土等关键金属元素赋存状态研究基础上,揭示锂、稀土在煤炭加工、燃烧、转化等过程中的迁移与分配规律,是从煤矸石、粉煤灰等煤系固体废弃物中分选回收锂和稀土的关键<sup>[17]</sup>.煤中具有潜在可利用价值的伴生关键金属元素在煤中的

分布与赋存特性有较大差异性,其分选回收技术研发应结合现有煤炭加工工艺,并充分考虑元素赋存状态以及分选回收的技术经济等因素。

### 3.2 中高硫煤共伴生资源综合利用智能化技术

智能化是实现煤炭工业高质量发展的必由之路。选煤厂分选设备的智能化升级,实现设备互联以及工艺参数、产品指标等的智能分析,有利于煤炭分选过程参数的优化控制,为中高硫煤共伴生资源综合利用提供技术手段。目前选煤厂在事故报警、在线监测、药剂添加等方面已经实现了一定程度的智能化,但是选煤全流程分选智能化还比较薄弱<sup>[78]</sup>。原煤和产品重要参数高精度在线监测则是选煤工艺过程智能化升级的技术瓶颈,实现浮选作业生产智能控制和管理信息化是选煤厂发展的重要方向。

## 4 结 论

1) 我国煤炭的硫分具有“北低南高”的总体特征,西南地区是我国中高硫煤的集中分布区。贵州中高硫煤占比大、共伴生组分复杂,主要分布于毕节、黔西南及六枝等地区,成煤环境是煤中硫分的重要影响因素。贵州中高硫煤中硫主要以硫铁矿形态赋存,主要呈细-微粒团块状、浸染状、细脉状等特征。贵州中高硫煤中锂、稀土等有价元素具有较高的背景值,可在煤炭加工利用过程中考虑其综合利用。

2) 煤系硫铁矿的分选效果与其形态密切相关,在分选过程中要考虑硫铁矿解离,此外煤系硫铁矿具有较强的疏水性,微细粒硫铁矿易与煤一起上浮。“重选+浮选”联合分选工艺可实现中高硫煤中硫的有效脱除以及硫资源的综合利用,强化浮选体系中微细粒硫铁矿表面亲水性是浮选脱硫的关键。

3) 煤中锂、稀土等有价元素主要以吸附态及类质同象等方式赋存于黏土矿物中,同时稀土元素也显示一定的有机亲和性。煤的分选能在一定程度上实现煤中锂、稀土元素的预富集。煤中锂、稀土等元素赋存状态及在煤炭加工、燃烧、转化等过程中的迁移与分配特征,对于从煤矸石、粉煤灰等煤系固体废物中分选回收有价伴生元素具有参考价值。

4) 中高硫煤共伴生资源综合利用技术对于提高煤炭资源利用效率、发展循环经济、减轻环境污染具有重要意义,是煤炭资源低碳清洁高效加工利用的重要方向。煤中共伴生元素的分选回收技术研发,应结合现有煤炭加工工艺,并充分考虑元素赋存状态以及分选回收的技术经济等因素。实现选煤过程智能化有利于优化选煤工艺,为中高硫煤

共伴生资源综合利用提供重要的技术手段。

### 参考文献:

- [1] 陈清如. 中国清洁煤炭能源战略思考[J]. 黑龙江科技学院学报, 2012, 22(4): 331-336.  
CHEN Qingru. Consideration of clean coal energy strategy in China [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2012, 22(4): 331-336.
- [2] 英国石油公司. bp 世界能源统计年鉴[Z]. 70 版, 2021:46-51.  
BP p.l.c. BP statistical review of world energy[Z]. 70th editon, 2021:46-51.
- [3] 滕吉文, 乔勇虎, 宋鹏汉. 我国煤炭需求、探查潜力与高效利用分析[J]. 地球物理学报, 2016, 59(12): 4633-4653.  
TENG Jiwen, QIAO Yonghu, SONG Penghan. Analysis of exploration, potential reserves and high efficient utilization of coal in China[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2016, 59(12): 4633-4653.
- [4] 谢和平, 吴立新, 郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报, 2019, 44(7): 1949-1960.  
XIE Heping, WU Lixin, ZHENG Dezhi. Prediction on the energy consumption and coal demand of demand in 2025 [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(7): 1949-1960.
- [5] 桂夏辉, 邢耀文, 曹亦俊, 等. 低品质煤泥浮选过程强化研究进展及其思考[J]. 煤炭学报, 2021, 46(9): 2715-2732.  
GUI Xiahui, XING Yaowen, CAO Yijun, et al. Recent advances and thinking in process intensification of low quality coal slime flotation[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(9): 2715-2732.
- [6] 唐跃刚, 贺鑫, 程爱国, 等. 中国煤中硫含量分布特征及其沉积控制[J]. 煤炭学报, 2015, 40(9): 1977-1988.  
TANG Yuegang, HE Xin, CHENG Aiguo, et al. Occurrence and sedimentary control of sulfur in coals of China[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(9): 1977-1988.
- [7] TIAN H Z, LU L, HAO J M, et al. A review of key hazardous trace elements in Chinese coals: Abundance, occurrence, behavior during coal combustion and their environmental impacts [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(2): 601-614.
- [8] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. International Journal of Coal Geolo-



- gy, 2018, 185: 138-160.
- [9] DAI S, FINKELMAN R B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 155-164.
- [10] WEN H, CARIGNAN J, QIU Y, et al. Selenium speciation in kerogen from two Chinese selenium deposits: Environmental Implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4): 1126-1132.
- [11] DAI S, REN D, CHOU C, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3-21.
- [12] 程 伟, 杨瑞东, 张 覃. 六盘水煤田晚二叠世煤中微量元素分布特征、富集规律及洁净潜势[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2015: 1-217.  
CHENG Wei, YANG Ruidong, ZHANG Qin. Distribution characteristics, enrichment genesis and cleaning potentials of trace elements in Late Permian coal from Liupanshui coalfield, SW China [M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 2015: 1-217.
- [13] 贺靖峰, 赵跃民, 何亚群, 等. 基于 Euler-Euler 模型的重介质流化床密度分布特性[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(7): 1277-1282.  
HE Jingfeng, ZHAO Yuemin, HE Yaqun, et al. Distribution characteristic of bed density in air dense medium fluidized bed based on the Euler-Euler model[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(7): 1277-1282.
- [14] 赵跃民, 李功民, 骆振福, 等. 干法重介质流化床选煤技术及工业应用[C]//2014 年全国选煤学术交流会论文集, 贵阳, 2014: 7-14.  
ZHAO Yuemin, LI Gongmin, LUO Zhenfu, et al. Dry heavy medium fluidized bed coal preparation technology and industrial application [C]// Proceedings of 2014 national coal preparation academic exchange, Guiyang, 2014: 7-14.
- [15] LI X, YE J, LIU Z, et al. Microwave digestion and alkali fusion assisted hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash for enhanced adsorption of Cd(II) in aqueous solution[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(1): 9-20.
- [16] 陈清如. 中国洁净煤战略思考[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2004, 14(5): 261-264.  
CHEN Qingru. Consideration of clean coal strategy in China[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*, 2004, 14(5): 261-264.
- [17] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8): 1707-1715.  
DAI Shifeng, REN Deyi, ZHOU Yiping, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1707-1715.
- [18] 代世峰, 赵 蕾, 魏 强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3715-3729.  
DAI Shifeng, ZHAO Lei, WEI Qiang, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3715-3729.
- [19] 崔 艳. 我国煤系共伴生矿产资源分布与开发现状[J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(增 1): 27-32.  
CUI Yan. Distribution and exploration of associated resources occurred in Chinese coal-bearing series [J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(Sup 1): 27-32.
- [20] 张杰芳. 贵州省高硫煤资源类型及其脱硫转化机理[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015: 107-110.  
ZHANG Jiefang. Resource classification of the high sulfur coals and their desulfurization and transformation mechanism in Guizhou province [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015: 107-110.
- [21] 程 伟, 杨瑞东, 崔玉朝, 等. 贵州毕节地区晚二叠世煤质特征及其成煤环境意义[J]. *地质学报*, 2013, 87(11): 1763-1777.  
CHENG Wei, YANG Ruidong, CUI Yuchao, et al. Characteristic of Late Permian coal quality from Bijie, Guizhou province, SW China, and its significance for paleoenvironment [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(11): 1763-1777.
- [22] 葛 涛, 蔡川川, 陈 萍, 等. 炼焦煤中有机硫赋存表征及微波对噻吩硫作用机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(4): 1132-1321.  
GE Tao, CAI Chuanchuan, CHEN Ping, et al. The characterization on organic sulfur occurrence in coking coal and mechanism of microwave action on thiophene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(4): 1132-1321.
- [23] 张卫国, 杨建业, 车晓阳. 中国典型超高有机硫煤中矿物与元素特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(4): 877-887.  
ZHANG Weiguo, YANG Jianye, CHE Xiaoyang. Mineral and element characteristic of superhigh or-

- ganic sulfur coal in China[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(4): 877-887.
- [24] 陈亚飞, 刘翊, 陈文敏. 广西合山高硫煤各种形态硫的分布及其利用途径[J]. *洁净煤技术*, 2000, 6(3): 28-30.  
CHEN Yafei, LIU Yi, CHEN Wenmin. Various pattern sulfur distribution and its utilization route of Guangxi Heshan high sulfur coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2000, 6(3): 28-30.
- [25] LI W, TANG Y. Sulfur isotopic composition of superhigh-organic-sulfur coals from the Chenxi coalfield, southern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 127: 3-13.
- [26] ZHANG Q, TIAN Y, QIU Y, et al. Study on the washability of the Kaitai coal, Guizhou province, China[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 692-698.
- [27] 袁利. 黔西南高硫煤的地质成因—黄铁矿与硫同位素分析[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014: 99-100.  
YUAN Li. Geological genesis of the high sulfur coal from southwestern Guizhou: Analysis of pyrite and sulfur isotope [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014: 99-100.
- [28] TANG Y, DAI W Z, ZHANG Q, et al. Washability analysis of high sulfur coal gangue from a coal mine in Guizhou[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2007, 13(1): 90-94.
- [29] 何玲芳. 六枝某高硫煤矸石中有害元素的赋存状态、释放规律及环境污染预测的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008: 5.  
HE Lingfang. The study on the existing status, releasing laws and contaminated forecasting on environments of hazardous elements in coal gangue of Liuzhi county [D]. Guiyang: Guizhou University, 2008: 5.
- [30] ZHUANG X, QUEROL X, ZENG R, et al. Mineralogy and geochemistry of coal from the Liupanshui mining district, Guizhou, south China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2000, 45(1): 21-37.
- [31] ZHOU Y, BOHOR B F, REN Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers/tostonsteins in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou provinces, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2000, 44(3/4): 305-324.
- [32] 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): 135-148.
- [33] QIN S, ZHAO C, LI Y, et al. Review of coal as a promising source of lithium [J]. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2015, 9(2): 215.
- [34] SHAO P, HOU H, WANG W, et al. Distribution and enrichment of Al-Li-Ga-REEs in the high-alumina coal of the Datong coalfield, Shanxi province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 140: 104597.
- [35] QIN G, CAO D, WEI Y, et al. Mineralogy and geochemistry of the No.5-2 high-sulfur coal from the Dongpo mine, Weibei coalfield, Shaanxi, north China, with emphasis on anomalies of gallium and lithium[J]. *Minerals*, 2019, 9(7): 402.
- [36] DAI S, REN D, TANG Y, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(1/2): 119-137.
- [37] 宋杨. 贵州普安某高硫煤脱硫降灰试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020: 29.  
SONG Yang. Study on desulfurization and ash reduction of a high sulfur coal in Pu'an of Guizhou province [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020: 29.
- [38] 杨瑞东, 郑禄林, 程伟, 等. 黔北桐梓—金沙一带发现晚二叠世煤富集稀土、锂金属元素[J]. *地质论评*, 2021, 67(5): 1543-1544.  
YANG Ruidong, ZHENG Lulin, CHENG Wei, et al. Rare earth and lithium elements enrichment found in Late Permian coals in Tongzi-Jinsha area, northern Guizhou province[J]. *Geological Review*, 2021, 67(5): 1543-1544.
- [39] DU F, NING S, QIAO J, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of the Li-Sr-enriched coal in the Wenjiaba mine, Guizhou, SW China[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(13): 8816-8828.
- [40] DAI S, LI D, CHOU C, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu surface mine, Jungar coalfield, Inner Mongolia, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(3-4): 185-202.
- [41] 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, 1(30): 109-130.
- [42] DAI S, YAOFA J, 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: 10-40.
- [43] 刘汉斌, 马志斌, 郭彦霞, 等. 山西煤系锂镓铝分布特征和开发利用前景[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(5): 39-46.  
LIU Hanbin, MA Zhibin, GUO Yanxia, et al. Distribution characteristics and development and utilization prospect of lithium gallium aluminum in Shanxi coal system [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(5): 39-46.
- [44] 廖家隆, 张福强, 韦梦蝶, 等. 广西晚二叠世典型聚煤盆地中锂、镓丰度及富集因素[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 77-84.  
LIAO Jialong, ZHANG Fuqiang, WEI Mengdie, et al. Lithium and gallium abundance and enrichment factors in typical Late Permian coal-accumulating basin in Guangxi[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 77-84.
- [45] ZHOU M, ZHAO L, WANG X, et al. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic coal from the Caotang Mine, northeastern Sichuan Basin, China, with emphasis on the enrichment of the critical element lithium [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104582.
- [46] ZOU J, CHENG L, GUO Y, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of lithium and rare earth elements in high-sulfur coal from the Donggou Mine, Chongqing, southwestern China [J]. *Minerals*, 2020, 10(7): 627.
- [47] SUN B, LIU Y, TAJCMANOVA L, et al. In-situ analysis of the lithium occurrence in the No.11 coal from the Antaibao mining district, Ningwu coalfield, northern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 144: 104825.
- [48] 程 晨, 宋 杨, 臧静坤, 等. 贵州普安矿区 20 号煤中锂的赋存状态及逐级化学提取研究[J/OL]. *煤田地质与勘探*: 1-10 [2022-04-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1155.P.20211216.1649.002.html>.  
CHENG Chen, SONG Yang, ZANG Jingkun, et al. The occurrence modes and stepwise chemical extraction of lithium in the No. 20 coal in Pu'an mining area, Guizhou province [J/OL]. *Coal Geology & Exploration*: 1-10 [2022-04-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1155.P.20211216.1649.002.html>.
- [49] SEREDIN V V, DAI S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 67-93.
- [50] ETERIGHO-IKELEGBE O, HARRAR H, BADA S. Rare earth elements from coal and coal discard: A review [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 173: 107187.
- [51] SEREDIN V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian far east deposits[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 30(1): 101-129.
- [52] FU B, HOWER J C, ZHANG W, et al. A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: Content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 88: 100954.
- [53] 霍 婷, 刘世明, 祁文强, 等. 青海木里煤田聚乎更矿区煤中稀土元素地球化学特征及其对成煤环境的指示[J]. *地质通报*, 2020, 39(7): 995-1005.  
HUO Ting, LIU Shiming, QI Wenqiang, et al. Geochemistry characteristics and indicative significance of rare earth elements in coal from Juhugeng coal district, the Muli coalfield in Qinghai province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39(7): 995-1005.
- [54] 严春杰, 周 森, 王洪权. 准格尔煤田煤炭伴生稀土元素赋存状态和富集特征研究[C]//第十八届全国稀土分析测试学术研讨会会议手册. 宜昌, 2021: 17.  
YAN Chunjie, ZHOU Sen, WANG Hongquan. Occurrence and enrichment characteristics of rare earth elements associated with coal in Zhungeer coalfield [C]//Handbook of the 18th National Symposium on Rare Earth Analysis and Testing. Yichang, 2021: 17.
- [55] 朱士飞, 曹 泊, 吴国强, 等. 广西上林万福矿区煤中锂、镓和稀土元素逐级提取实验研究[J]. *中国煤炭地质*, 2021, 33(9): 38-41.  
ZHU Shifei, CAO Bo, WU Guoqiang, et al. Experimental study of coal lithium, gallium and REE stepwise extraction in Wanfu mine area, Shanglin, Guangxi[J]. *Coal Geology of China*, 2021, 33(9): 38-41.
- [56] 吕 凯, 闵凡飞, 朱金波, 等. 煤系微细高岭石颗粒沉降曳力系数的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2021, 50(2): 389-395.  
LYU Kai, MIN Fanfei, ZHU Jinbo, et al. Study of settling drag coefficient of coal-based fine kaolinite particles[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(2): 389-395.
- [57] 孙良全. 中高硫煤摇床—浮选联合法脱硫降灰试验

- 研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2009:43-44.  
SUN Liangquan. Research on desulfurization and deashing for medium-high sulphur coal with joint process of shaking table and flotation[D]. Guiyang: Guizhou University, 2009:43-44.
- [58] 何青松, 李善业, 杨江青, 等. 高硫煤矸石高效分选新工艺的研究[Z]. 重庆市, 南桐矿业有限责任公司南桐选煤厂, 2012-05-09.  
HE Qingsong, LI Shanye, YANG Jiangqing, et al. Study on new efficient separation technology of high-sulfur coal gangue [Z]. Nantong Coal Preparation Co., Ltd., Chongqing, 2012-05-09.
- [59] 王伟. 高硫煤矸石硫铁矿重介分选工艺及设备结构参数的研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2019:65.  
WANG Wei. Study on heavy medium separation technology and equipment structural parameters of high sulfur coal gangue pyrite [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2019:65.
- [60] 张磊. 高硫煤矸石分选试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019:81-82.  
ZHANG Lei. Experimental study on separation of high-sulfur coal gangue [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019:81-82.
- [61] 李晓华. 高硫煤矸石中回收黄铁矿的可选性研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(6): 61-63.  
LI Xiaohua. Study on the washability of pyrite recovery from high-sulfur coal refuse [J]. Clean Coal Technology, 2010, 16(6): 61-63.
- [62] 宋杨, 杨欢欢, 程伟. 黔西南某中高硫煤脱硫过程中微量元素的分配特性研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 45-48.  
SONG Yang, YANG Huanhuan, CHENG Wei. Distribution of trace elements amid desulfurization of medium-high sulfur coal in southwestern Guizhou [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(4): 45-48.
- [63] 杨晶晶. 平朔煤灰中铝和锂综合提取工艺研究[D]. 邯郸:河北工程大学, 2013: 79.  
YANG Jingjing. Integrated extracting technology of aluminum and lithium in the coal ash from Pingshuo mine district, China[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013:79.
- [64] XU H, LIU C, MI X, et al. Extraction of lithium from coal fly ash by low-temperature ammonium fluoride activation-assisted leaching [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119757.
- [65] REZAEI H, ZIAEDIN SHAF AEI S, ABDOLLAHI H, et al. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching [J]. Fuel, 2022, 312: 122844.
- [66] RUI H, ZHANG L, LI L, et al. Solvent extraction of lithium from hydrochloric acid leaching solution of high-alumina coal fly ash [J]. Chemical Physics Letters, 2021, 771: 138510.
- [67] LINTON R W, LOH A, NATUSCH D F S, et al. Surface predominance of trace elements in airborne particles [J]. Science, 1976, 191(4229): 852-856.
- [68] CHENG W, ZHANG Q, YANG R, et al. Occurrence modes and cleaning potential of sulfur and some trace elements in a high-sulfur coal from Pu'an coalfield, SW Guizhou, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 72(1): 35-46.
- [69] CHENG W, YANG R, ZHANG Q, et al. Washability and distribution behaviors of trace elements of a high-sulfur coal, SW Guizhou, China [J]. Minerals, 2018, 8(2): 59.
- [70] YANG B, CHENG C, LI Y, et al. Modes of occurrence and pre-concentration of rare earth elements in No. 17 coal in Liupanshui coalfield, China [J]. Journal of Rare Earths, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.001>.
- [71] JI B, LI Q, TANG H, et al. Rare earth elements (REEs) recovery from coal waste of the western Kentucky No. 13 and fire clay seams. Part II: Re-investigation on the effect of calcination [J]. Fuel, 2022, 315: 123145.
- [72] KUPPUSAMY V K, HOLUSZKO M. Sulfuric acid baking and water leaching of rare earth elements from coal tailings [J]. Fuel, 2022, 319: 123738.
- [73] 李梦闪, 黄伟欣, 张臻悦, 等. 煤及其副产物中稀土元素的赋存特征与选矿富集研究进展 [J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 61-81.  
LI Mengshan, HUANG Weixin, ZHANG Zhenyue, et al. A review on occurrence characteristics and beneficiation enrichments of rare earth elements in coal and its by-products [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(6): 61-81.
- [74] 潘金禾, 周长春, 温智平, 等. 四川某地粉煤灰中稀土元素的富集回收 [J/OL]. 中国矿业大学学报: 1-9 [2022-04-25]. DOI:10.13247/j.cnki.jcumt.001393.  
PAN Jinhe, ZHOU Changchun, WEN Zhiping, et al. Recovery of rare earth elements in coal fly ash from Sichuan province [J/OL]. Journal of China University of Mining & Technology: 1-9 [2022-04-25]. DOI:10.13247/j.cnki.jcumt.001393.

(下转第 519 页)

- GAO Zhenmin, YANG Zhusen, LI Hongyang, et al. Genesis and characteristics of gold hosted by pyrite [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2000, 6(2):156-162.
- [14] BULATOVIC S M. Flotation behaviour of gold during processing of porphyry copper-gold ores and refractory gold-bearing sulphides[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(9):895-908.
- [15] MONCAYO-RIASCOS I, HOYOS B A. Effect of collector molecular structure on the wettability of gold for froth flotation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420(31):691-699.
- [16] MCGRATH T D H, STAUNTON W P, EKSTEEN J J. Development of a laboratory test to characterise the behaviour of free gold for use in a combined flash flotation and gravity concentrator model [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53: 276-285.
- [17] BURNS F, SEAMAN D, PENG Y, et al. Implementation of regrind-flotation pre-treatment of the CIL feed in a copper-gold plant[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66: 215-220.
- [18] VALDERRAMA L, RUBIO J. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 52(4): 273-285.
- [19] AKSOY B S, YARARB. Natural hydrophobicity of native gold flakes and their flotation under different conditions-ScienceDirect[J]. *Processing of Complex Ores*, 1989:19-27.
- [20] TEAGUE A J, DEVENTER J, SWAMINATHAN C. The effect of copper activation on the behaviour of free and refractory gold during froth flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 59(2): 113-130.
- [21] 陈建华, 朱阳戈. 浮选体系矿物表面金属离子的半约束性质研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2021, 50(6): 1181-1188.
- CHEN Jianhua, ZHU Yangge. Study of semi-constrained properties of metal ions on mineral surface of flotation system[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(6): 1181-1188.

(责任编辑 宋爽)

(上接第 502 页)

- [75] PARK H, WANG L G, YUN J H. Coal beneficiation technology to reduce hazardous heavy metals in fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125853.
- [76] 郗朋, 刘文礼, 韩永华, 等. 煤系黄铁矿晶格缺陷与可浮性的机理研究[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(4): 997-1003.
- XI Peng, LIU Wenli, HAN Yonghua, et al. Study on the mechanism of coal pyrite crystal lattice defects and floatability[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(4): 997-1003.
- [77] 代世峰, 刘池洋, 赵蕾, 等. 煤系中战略性金属矿产资源: 意义和挑战[J/OL]. *煤炭学报*: 1-12[2022-04-25]. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0011.
- DAI Shifeng, LIU Chiyang, ZHAO Lei, et al. Strategic metal resources in coal-bearing strata: Significance and challenges [J/OL]. *Journal of China Coal Society*: 1-12[2022-04-25]. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0011.
- [78] 王国法, 刘峰, 庞义辉, 等. 煤矿智能化——煤炭工业高质量发展的核心技术支撑[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(2): 349-357.
- WANG Guofa, LIU Feng, PANG Yihui, et al. Coal mine intellectualization: The core technology of high quality development[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(2): 349-357.

(责任编辑 宋爽 全腾)