

煤与煤系气地质与勘查

煤中有害矿物质富集特性及其热工艺中迁移转化规律的研究进展

唐跃刚¹, 张军营², 王绍清¹, 许德平¹, 陈博文², 胡耀锋¹, 袁东营³, 丁 华³, 白向飞³

(1. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北武汉 430074;

3. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100039)

摘 要: 低碳、零减排与提效是当今煤炭清洁利用的主题, 煤中矿物质的结渣与污染性是制约洁净煤工艺的瓶颈。为揭示其瓶颈背后的科学问题, 重新定义了有害矿物质, 查阅大量国内外期刊、论著及标准文献, 回顾了煤中矿物质及微量元素的研究现状, 梳理有害矿物质类型、元素的赋存形式, 介绍亲石元素及其矿物的结渣特性和亲硫亲铁元素及其矿物的污染性, 提出了工业与环境有害元素及其矿物的分类, 其有害性取决于元素及其矿物的赋存状态。分析了煤中矿物质赋存与富集分异特性, 归纳了有害矿物质的成因类型, 探讨了煤中矿物质热迁变的煤阶、矿物质结合方式、元素的地球化学亲和性、矿物质成分和反应温度、反应气氛、反应压力、灰中其他成分等地质与工艺影响因素, 综述了煤中有害矿物质在气化、液化、热解炼焦以及燃烧过程中的迁移转化机制机理, 揭示了气化、液化、热解和燃烧过程中微量元素的不同挥发程度。最后提出了目前存在的无定形矿物质、仪器精确定量、快速高温、碱性元素与硅元素相互作用、预测结渣出入、地质与工艺耦合和洁净度等主要科学、技术与工程问题, 展望未来发展, 应关注原煤非晶的类矿物和热熔融态无定形物的基础研究, 关注同位数等示踪技术在热工艺的应用, 建议大力发展洁净煤有害矿物质脱除与稀有元素提取的研发, 促进洁净煤技术发展。

关键词: 煤; 有害矿物质; 微量元素; 分类; 赋存状态; 结渣; 环境; 转化与利用; 迁移转化; 影响因素

中图分类号: P618 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)01-0452-39

Research progress of enrichment characteristics of hazardous mineral matter in coal and their migration and transformation during thermal technology

TANG Yuegang¹, ZHANG Junying², WANG Shaoqing¹, XU Deping¹, CHEN Bowen², HU Yaofeng¹,
YUAN Dongying³, DING Hua³, BAI Xiangfei³

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430073, China; 3. Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Low-carbon, zero-emission, and efficiency enhancement are the main themes of clean coal utilization today. The slagging and pollution caused by mineral matter in coal are key bottlenecks in clean coal technologies. To uncover the scientific challenges behind these issues, this study redefines hazardous mineral matter and extensively reviews relevant

收稿日期: 2024-12-06 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YG24.1525

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42030807)

作者简介: 唐跃刚 (1958—), 男, 重庆丰都人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: tyg@cumtb.edu.cn

引用格式: 唐跃刚, 张军营, 王绍清, 等. 煤中有害矿物质富集特性及其热工艺中迁移转化规律的研究进展[J]. 煤炭学报, 2025, 50(1): 452-490.

TANG Yuegang, ZHANG Junying, WANG Shaoqing, et al. Research progress of enrichment characteristics of hazardous mineral matter in coal and their migration and transformation during thermal technology[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(1): 452-490.



移动阅读

domestic and international literature, including journals, books, and standards. This paper summarizes the research status of mineral matter and trace elements in coal, categorizing hazardous mineral matter and elements based on their occurrence states. The slagging characteristics of lithophile elements and their minerals, as well as the pollution properties of chalcophile and siderophile elements and their associated minerals, are introduced. A classification of industrial and environmental hazardous elements and their minerals is proposed, with their harmfulness depending on the occurrence mode of the elements and their minerals. The occurrence and enrichment differentiation characteristics of mineral matter in coal are analyzed, generalizing the genesis types of hazardous mineral matter, and exploring the various geological and technological impact factors on the thermal transformation of coal mineral matter, including coal rank, mineral bonding modes, the geochemical affinity of elements, mineral composition, reactive temperature, reactive atmosphere, reactive pressure, and the presence of other components in ash etc. factors. The migrative and transformative mechanism of harmful mineral matter in coal during gasification, liquefaction, pyrolysis, coking and combustion were reviewed, and different volatilization degrees of trace elements during gasification, liquefaction, pyrolysis, and combustion were revealed. Finally, scientific, technique and engineering problems such as amorphous minerals, precise quantification, high-temperature rapid analysis, interactions between alkaline elements and silica elements, slag prediction, geological and technological coupling, and clean degree are put forward. Looking forward to future growth, the basic research of non-crystalline mineraloid in raw coals and molten amorphous substances during thermal technology. The application of tracer isotope techniques in thermal processes should be paid attention to. It is suggested that hazardous mineral matter removal and rare element extraction would be strived to develop for advancing clean coal technologies.

Key words: coal; hazardous mineral matter; trace elements; classification; occurrence modes; slagging; environment; conversion and utilization; migration and transformation; influencing factors

0 引言

自“十一五”规划实施以来,虽然煤炭在一次能源消费总量中有所下降,但其主导地位时代远未结束^[1-2]。中国是少数几个以煤炭为主且煤烟型大气污染的发展中国家,大力发展煤炭高效利用和燃煤实施超低排放和节能是我国能源的时代要求^[3]。煤转化及利用与煤热变化有关,煤中矿物质在热转化利用中呈现结渣、能耗及其环境污染。煤中矿物质,既影响节能减排,也制约煤热反应性。同时,煤热转化利用工艺也是提取煤中三稀金属的重要途径。因此,煤中矿物质富集分异及其对热工艺过程中赋存迁变的研究是解决洁净煤技术瓶颈的关键。

煤中的矿物质 (Mineral matter) 构成了煤中除显微组分 (有机质) 及自由水分以外所有的无机部分。广义的煤中矿物质可概述为,煤中所有无机非煤 (Inorganic and non-coal) 物质,包括煤中除有机形式的 C、H、N、S、O 等元素以外的所有无机元素以及 C、H、N、S、O 等元素的无机形式 (如碳酸盐类矿物中的 C、游离水与结合水中的 H 和 O、各类矿物中的 N 和 O、硫酸盐类及硫化物类矿物中的 S 等) 都属于广义矿物质的范畴^[4]。学术界广泛关注和研究的煤中矿物质 (狭义),代表了煤中除水分以外 (干燥煤基) 的无机部分,包含矿物和非矿物无机质,具体主要有① 矿物,分散

的结晶颗粒;② 类矿物 (Mineraloid),具有一定化学成分的结晶较差或不具晶型的化合物或单质固体;③ 非矿物无机质,包括溶解于孔隙水中的无机物质和以某种方式与有机结合的无机元素^[5-7]。

目前已发现自然界天然存在的矿物超过 5 000 种。煤与其低温灰 (LTA) 中涉及的矿物及类矿物种类累计已经超过 200 种^[8],并根据化学成分划归为 6 大类:硅酸盐类、硫化物类、碳酸盐类、磷酸盐类、硫酸盐类和其他矿物。煤的灰分,特定条件完全燃烧煤样后的残渣,常用灰分产率表征,即残渣量占处理前样品质量的比例。煤本身没有灰分,灰分主要由煤中的矿物质特定条件燃烧转变而来的,因此煤的灰分产率和矿物质含量之间存在着潜在的关系,这种关系可由 Parr 公式所确定^[9-10]。

不同煤阶的煤中均可有不同种类和不同数量的矿物存在,而非矿物无机质通常在低阶煤中或受热液、火山灰等影响的煤中较为富集^[11-12]。煤在加工利用过程中的负面效应主要与其中的矿物质有关^[13]。基于我国洁净煤利用过程出现的科学与工程问题,煤中矿物质的工业有害性表现出热转化利用的结渣、能耗,而它的环境与人类健康的有害性表现其煤的加工转化与利用过程中的污染性^[14-15]。煤中有害矿物质的定义:从 2 个方面对煤中矿物质的有害性进行厘定:一是工业意义上的有害性,主要涉及工艺结渣、能耗和

热解产物质量的系列矿物和元素 (包括 Na、K、Ca、Mg、Fe、Si 等), 如岩盐、伊利石、黄铁矿、方解石、石膏等; 二是环境层面上的有害性, 主要涉及煤的勘探开发和利用过程中对人类健康和环境构成直接或间接危害的系列矿物和元素 (S、As、Pb、Hg 等), 如黄铁矿、纳米级石英等。即煤中对工业设备运行、热解产物质量和环境健康有害的矿物、类矿物、非矿物无机元素以及与有机质络合/螯合无机元素, 均可称为“有害矿物质”。

基于我国洁净煤利用工程出现的科学与工程问题, 笔者力图从地质和现代工艺条件对煤中矿物质热变化入手, 探索不同成因和赋存状态有害矿物质的富集分异及其热效应、煤中有害矿物质的热工艺下迁变机理、煤中有害矿物质的热迁变影响与控制因素, 把握富集迁变规律, 寻求解决洁净煤工艺结渣、能耗与污染等难题, 为煤的提质、增效、节能、减排、循环利用和生态保护提供科学依据。

1 煤中有害矿物质

前人研究表明, 环境及健康有害矿物质多为亲铜和部分亲铁元素及其硫化物矿物, 工业有害结渣矿物质大多为亲石元素及其矿物, 包括碱性氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐等矿物^[8,16]。元素地化亲和性与其用煤过程挥发行为及环境迁移行为之间存在着一定的关系, 同等条件下亲硫元素的挥发程度和迁移性一般要高于亲石元素^[17-18]。煤中矿物质, 包含矿物、元素单质和无定形类矿物 (无定形体、玻璃质的单相或多相熔融体) 等, 其中无定形的类矿物是迄今为止最难定量并准确确定成分的一类。

1.1 环境有害元素及其赋存矿物

自然界地壳中已发现的元素共计 92 种^[19], 煤系几乎包含了自然界中存在的所有元素, 但已报道煤中发现至少 80 种以上^[20]。依据元素在煤中的含量, 一般以 $1\ 000\ \mu\text{g/g}$ (即 wt., 0.1%) 为界限, 可将其分为常量与微量元素^[21-22]。在煤中, 无机形式为主的常量元素包括 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti、S、P 等约十种^[22-23], 通常根据煤的高温灰成分分析获得。煤中的微量元素最开始吸引不同学者的研究和关注, 可溯源至其潜在危害环境和人类健康。有害 (或潜在有害) 微量元素是指含量小于 1.0% 的有毒元素、致癌元素、腐蚀性元素、放射性元素以及其他对环境潜在有害的元素的总称^[22, 24-27]。

国内外有不同机构和学者从人类健康影响和环境评价角度对煤中微量元素进行了界定和划分。比如美国的《毒害性化学品手册》和美国国会的《洁净空

气修正法案》、美国国家资源委员会依据环境危害程度的六类关注度划分^[28]、煤炭资源开发利用过程中元素潜在危害性的分类等^[29]。DALE 和 LAVRENCIC 两位学者按影响程度将元素划分为 3 类^[30], FINKELMAN 讨论了煤中对环境敏感的微量元素^[31-32], SWAINE 和 GOODARZI 列出具有环境意义的 24 种元素^[33], 赵峰华等^[24-25]将煤中有害微量元素界定 22 种, SWAINE 根据环境敏感程度对微量元素进行分类^[34]。从医学地质学角度^[35]划分人类健康的生命元素分类为生命宏量元素、生命小量元素、生命必需的微量元素 (两性元素) 和生命有毒元素, 其中生命有毒元素有 As、Cd、Hg、Pb、Rn 等。FINKELMAN 提出从煤和煤灰中划分 4 类环境意义上值得不同程度关注的 30 种元素: 最值得关注的 7 种元素 (S, As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb)、值得中等关注的 12 种元素 (B, Cl, K, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn)、值得较小关注的 11 种元素 (Be, F, Al, Cr, Te, Ba, Tl, Rn, Ra, Th, U) 和值得间接关注的 2 种元素 (C, N)。

煤中常见的有毒有害矿物有: 黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、针镍矿、硫钴矿和硒铅矿等。按元素种类进行如下分类:

含 Ag 矿物: 自然界中除了形成自然银外, 常呈硫化物出现, 此外还常富集在硒化物中^[36]。庄新国等研究安太堡 9 煤时发现, 银与硒显著正相关^[37]。FINKELMAN 认为煤中 Ag 主要以硫化银的形式存在^[31]。Ag 与 Fe 关系密切, Ag 主要以类质同象形式存在于 Fe 的硫化物中^[38]。

含 Ba 矿物: 煤中 Ba 较多的与 K 产生类质同象, 因此 Ba 多分布在黏土矿物中^[36]。Ba 还可以毒重石 (BaSO_4)、重晶石 (BaSO_4)、纤磷钙铝石及部分以有机相存在于煤中^[31]。

含 Be 矿物: Be 易被黏土矿物吸附, 也可以置换黏土矿物中的 Al, 因而部分 Be 分布在黏土矿物中。

含 B 矿物: 多数研究认为, B 存在煤的有机质中^[31, 39-40]。但也有少数研究认为 B 以黏土矿物、石英及电气石存在^[40]。

含 Cd 矿物: Cd 不易独立成矿, 多数情况下与 Zn 一起存在, 并类质同象替换闪锌矿中的 Zn^[36]。SWAINE 认为黄铁矿也包含一些 Cd^[39]。

含 Co 矿物: 煤中 Co 一般存在于硫化物中, 主要是细粒黄铁矿中, 此外, 也有可能赋存在黏土矿物中^[41]。

含 Cu 矿物: 多数研究认为 Cu 与黄铁矿有关^[36, 31, 39]。PIRES 等在英国煤中发现黄铜矿 (CuFeS_2) 的存在^[42]。

含 Hg 矿物:多数学者认为汞以固溶体的形式存在于黄铁矿中,尤其是后期成因的黄铁矿中^[41,43]。丁振华等在研究黔西南高砷煤的过程中发现了一些高砷煤同时含有极高的汞,判断其可能为硫锌汞矿^[44]。

含 Mn 矿物: FINKELMAN 认为 Mn 赋存在碳酸盐矿物中,少量的 Mn 也可能与黏土、黄铁矿、有机质有联系^[45]。庄新国等研究贵州煤时认为高 Ca 煤中 Mn 的含量也高,说明 Mn 与方解石伴生^[46]。此外,通过 SEM-EDX 发现有的煤中 Mn 还存在于菱铁矿、铁白云石中^[41]。

含 Ni 矿物:煤中已经发现几种 Ni 的硫化物矿物 (NiS、NiSbS、(Co,Ni)₃S₄),此外在方铅矿、闪锌矿、黄铁矿以及硒铅矿等矿物中也发现有 Ni^[41]。

含 Pb 矿物: FINKELMAN 认为 Pb 主要存在于硫化物或与硫化物矿物有关的矿物中,方铅矿 (PbS) 是其最通常的赋存物^[41]。此外,还可存在于细小颗粒黄铁矿或硒铅矿中。

含 S 矿物:黄铁矿 (pyrite, FeS₂),白铁矿 (marcasite, FeS₂),加上磁黄铁矿,它们都是硫铁矿矿物,其氧化形成酸性矿井水,其挥发形成酸雨,铁和硫也是锅炉渣的来源,煤中细粒黄铁矿也是煤矿矽肺病的主要贡献者^[8]。硫铁矿是 Hg 和 As 的主要载体,As、Se 和 Sb 类置换同相置换黄铁矿的 S, Hg 和 Pb 置换其 Fe^[47]。煤中有大量种类繁多的方铅矿、硒铅矿等有害硫化物和硒化物矿物。

关于中国煤的灰分研究,最早有李文华等^[48]、李河名^[49]、袁三畏^[50]。最新全国煤炭资源潜力评价研究表明,煤灰分的储量加权平均最低的是早-中侏罗世煤,最高的是古近纪煤,离陆源区近的煤灰分高,近海型煤系煤多高硫低灰^[51]。

1.2 工业有害元素及赋存矿物

工业有害元素指碱金属 (Na、K)、碱土金属 (Ca 和 Mg)、Fe、S 和 Cl,此外 Si 也可是结渣元素^[52]。这些元素组成的矿物通常在燃烧过程中常引起锅炉受热面发生于灰分沉积相关的问题,如结渣、结垢和腐蚀等。这些问题降低产热效率、增加运行成本。按照元素种类分类如下:

1.2.1 碱金属 (Na 和 K)

钠和钾是高碱煤中主要的 2 种碱金属,其在燃烧利用过程中易挥发形成低熔点的盐并在尾部受热面沉积。Na 在中国煤炭中质量分数平均为 0.16%,而对于中国新疆准东高碱煤,其质量分数高达 0.4%^[53]。对非高钠煤,煤中 Na 主要与硅酸盐有关 (如 smectite, feldspars, analcime, clinoptilolite, pyroxenes),较少于碳酸盐 (dawsonite)、硫酸盐 (thenardite、natrojarosite、

glauconite)、磷酸盐 (Na-Autunite)、卤化物 (halite)^[54]。然而,准东高碱煤中 Na 主要以水溶态为主,与 Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子密切相关,其矿物组成主要为岩盐和芒硝^[55]。值得注意的是,水溶性 Na 极易在燃烧过程中释放,更容易引起结渣和结垢,而不溶性 Na 对结渣和结垢影响较少^[56]。K 在中国煤炭中平均质量分数为 0.19%^[57]。煤中的 K 多以无机形态存在,其中含 K 硅酸盐在烟煤中占总 K 的 95% 和在低阶煤中占 75%^[58]。含 K 硅酸盐种类众多,按照结构可划分为链状硅酸盐 (例如, amphiboles 和 magnesio-arfvedsonite)、层状硅酸盐 (例如, muscovite、roscoelite、biotite、illite 和 glauconite) 和架状矽酸盐 (例如, microcline、orthoclase、sanidine、heulandite 和 clinoptilolite),其中 illite 是最常见的含 K 矿物^[59-61]。除硅酸盐外,很小部分 K 与硫酸盐 (jarosite、alunite 和 natrojarosite) 和氯化物 (sylvite) 有关^[8]。对于准东高碱煤,钾的含量比钠低一个数量级且主要为稳定的硅铝酸盐,在燃烧转化过程中挥发较少,因此钾对尾部受热面的沾污结渣问题贡献较小。煤中的 Na 和 K 易形成具有较低熔点的无机物质:① Na、K 和 S、Cl 之间的反应形成碱金属硫酸盐和氯化物,它们易冷凝在换热器表面;② Na、K 和含 Si、Al 等元素的矿物之间反应形成碱金属硅酸盐或硅铝酸盐的低温共熔物^[62]。

1.2.2 碱土金属 (Ca 和 Mg)

Ca 在中国煤炭中平均质量分数为 1.23%^[57],已鉴定的含 Ca 矿物质超过 35 种,以碳酸盐 (calcite、dolomite) 和硫酸盐 (gypsum) 为主,硅酸盐 (feldspar 和 zeolite)、氢氧化物、磷酸盐和有机矿物质 (Weddellite 和 Whewellite) 较为少见^[6,8,57]。并且,含钙有机矿物质是唯一已在煤炭中得到验证的有机矿物质^[8]。大多数情况下,含 Ca 的碳酸盐是自生起源的,沉淀为泥炭或煤层内的孔隙填充物、结核或夹板和裂缝填充物^[6,63]。Mg 在中国煤炭平均质量分数为 0.22%,由碎屑矿物和岩石碎片组成^[8]。镁与钙类似,主要存在于碳酸盐和黏土矿物中,少部分为有机态。煤中常见含 Mg 矿物以碳酸盐 (dolomite) 为主,硫酸盐 (hexahydrite)、硅酸盐 (olivine、pyroxenes、clinochlore 和 diopside 等) 和卤化物 (bischofite) 较为少见^[6,8]。碱土金属 Ca、Mg 很容易释放到烟气流中并与其它元素相互作用。含 Ca 矿物一方面容易导致低温共熔,另一方面会形成黏结性很强的 CaSO₄,两方面原因加重结渣^[64]。

1.2.3 S 和 Cl

煤中硫的主要赋存在硫化物、有机硫和硫酸盐,通常以硫铁矿硫或有机硫为主。硫酸盐硫主要包括石膏、重晶石和硫酸铁盐等;有机硫分为硫醇、砜或亚

砷和噻吩及其衍生物 3 类。硫挥发后会与碱金属蒸汽形成硫酸盐并在尾部受热面沉积,引起沾污^[65]。煤中硫和氯造成燃煤电站锅炉高温腐蚀是该领域学者研究的共识:其中 S 主要是以硫酸盐造成的熔盐型腐蚀和 H₂S 以及其他硫化物造成的气态型腐蚀;氯则主要以 HCl 造成的气态腐蚀为主,氯和硫可协同作用,加剧电站锅炉高温受热面上的高温腐蚀。

1.2.4 Fe

Fe 在中国煤炭质量分数平均为 4.85%^[57]。煤中 Fe 赋存形式多样,其中硫化物形式存在(如 pyrite、marcasite、magnetic pyrite)和碳酸盐(siderite 和 ankerite)最为常见,而硫酸盐(coquimbite、melanterite、rozenite)、磷酸盐(Viviarite)、氧化物(hematite 和 magnetite)、氢氧化物(goethite 和 lepidocrocite)、硅酸盐(micas、chlorite、garnet、pyroxenes)等形式较为少见^[8]。黄铁矿(白铁矿)是煤中最为常见的铁硫化物,而与其化学组成一样的白铁矿主要存在于低阶煤中。一般认为,煤中铁氧化物、硫酸盐和氢氧化物主要是铁硫化物暴露或储存运输过程中氧化而来^[66]。大量的研究表明^[52,67-70],煤燃烧过程中含铁矿物在换热器表面的沉积是引起锅炉结渣的重要原因,主要原因是升温过程中铁元素能与硅铝酸盐发生反应,生成熔点较低的含铁硅酸盐,因此高铁煤通常具有较严重的结渣问题。黄铁矿其对锅炉结渣的影响具体表现在以下几个方面^[71-72]:①黄铁矿破碎产生的细微颗粒可直接形成灰渣。在炉内高温及快速加热条件下,由于热应力或分解气体的迅速释放,黄铁矿会发生破碎,形成小于 5 μm 的细微颗粒,这些细微颗粒在热泳作用

下向炉管迁移,易于生成灰渣初始沉积层;②炉内含铁飞灰颗粒无论熔融与否,均可通过惯性作用被灰渣所捕获;③存在于灰渣中的 Fe 元素(Fe²⁺或 Fe³⁺)可与硅铝酸盐形成低温共熔体,从而降低灰渣熔点和黏度,使其更易于捕获发生碰撞的颗粒;d.黄铁矿转化过程中容易形成 Fe-O-S 低温共熔体,引起结渣。Ca 和 Fe 对结渣过程有协同机理作用,煤中 Ca、Fe 含量相当时易形成低熔点化合物^[67]。

1.2.5 Si

Si 在煤中以石英(SiO₂)和黏土矿物(高岭土、蒙脱石和伊利石等)形态赋存。通常 SiO₂ 的气化温度相当高(约 2 230 ℃),但当煤粉中存在硫、碳或碳氢化合物时,石英和其他硅化合物可在 1 823~1 873 ℃还原成 SiO、SiS 或 SiS₂ 等气态中间产物。所形成的 SiO 易挥发,在受到急剧冷却时,将凝结在炉管上。同时 SiO 将与烟气中的 Na 反应,形成低熔融温度硅酸钠。它具有黏性,易黏附在灰粒的表面。当这种带黏性的灰粒相互碰撞或接触到炉管时,便会发生强烈的聚结。

综上所述,工业有害及结渣元素有:Na、Mg、Si、P、S、Cl、K、Ca、Fe 等元素,结合 FINKELMAN、SWAINE、美国国家资源委员会、任德贻、赵峰华等对煤中环境意义元素划分^[21-22,24-34],本研究提出 42 个元素的工业与环境有害矿物质的分类如图 1 所示,第 1 类是确定的环境有害元素及其矿物(红实圈),各专家和机构公认的对人类健康与环境有害元素及其矿物,C、N 是间接的,C 是 CH₄ 和 CO₂ 温室气体元素,N 是温室气体及酸雨元素。第 2 类是不完全确定的

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac~Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

注:红圈—确定的环境有害元素;红虚圈—未完全确定的环境有害元素;浅蓝虚圈—工业有害元素;两个圈—工业和环境有害元素。

图 1 煤和煤灰中有害元素及其矿物的分类

Fig.1 Classification of the hazardous elements and their minerals in coal and coal ash

环境有害元素及其矿物(红虚圈),不是所有专家与机构都认可,如Li、Cl、K、Ge、Mo、Ag、Te、I、Ba、Po等。第3类是工业有害的元素及矿物(浅蓝色虚圈),其中Na、Mg、S、K、Ca、Fe等是结渣元素,硫化物是挥发性元素,硫酸盐是赋存于煤灰中。第4类是工业和环境双重有害的元素及其矿物(两圈),如P、S、Cl、K等。Si、W、I是生命中的两性元素,过高过低都使人致病^[35]。但在煤中W元素没有致病的例子,而贵州西部煤含I高,反而当地没有大脖子病。Si在煤中环境意义的元素没有它,但纳米石英致使云南宣威妇女肺癌^[57],故元素及矿物的赋存形式决定其危害性。黄铁矿、石棉、蛇纹石等矿物是矽肺病的元凶。

2 富集分异规律

国内外有很多学者对煤中的矿物进行了研究^[4-6,8,11,73-79],WARD和VASSILEV^[5,77]对在煤以及煤的低温灰中发现的矿物进行了系统划分,随后2016年WARD^[6]对矿物成分类型进行了相对完整的总结(图2);韩德馨等(1996)对煤中矿物划分出植物成因、陆源碎屑成因、化学成因、生物成因和交代作用成因等成因分类,据前人划分厘定^[75],内在矿物(Inherent)指煤中被有机部分包裹的、不易剥离的矿物,不会先于其周围有机部分的燃烧反应之前剥离出来;外在矿物(Extraneous)指煤中不被有机部分包裹、与有机部分相对独立地存在、易剥离的矿物,先于燃烧反应与有机部分发生破碎剥离。另外,根据亲水疏油、亲油疏水也可划分煤中的矿物。煤中矿物的形成与蚀变改造,发生在煤形成之前到形成之后的整个过程,包括同生(同沉积、成岩)、后生及表生等阶段,如图3所示^[6]。同生阶段发生在沼泽泥炭阶段,成岩阶段发生在腐植化和凝胶化作用阶段,后生早期对应于低煤阶C,后生作用中期对应于低煤阶B、A,后生作用晚期对应于烟煤至无烟煤^[80-81]。

煤中元素既可以作到煤结构的组成部分(内部络合物、离子交换、其他形式吸附等),也可以以无机态(独立矿物、类质同象、吸附态、包裹体等)赋存^[7](图4)。煤中有机元素是与碳氢结合的元素,称为有机的元素,而Ge与煤中C-O结合(羧酸)结合,不是有机元素^[82-83],是受有机约束的元素,是无机元素。Zubovic等^[84]指出元素与煤基质结合现象并不是个例,在不同煤阶、不同时代的煤中元素的结合程度与状态存在差异。

煤中既包含有机元素,又包含一些与有机质紧密结合的纳米矿物和无机元素^[85-87]。纳米矿物或颗粒是任意维度尺寸在0.1~100 nm粒级的物质,因其纳米

尺度具有表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子尺寸效应等特殊的物化性质^[88-91]。煤中纳米矿物的高化学反应性造成其吸附部分元素尤其是有害微量元素。纳米矿物也是近年来在地质体中的重要发现,例如贵金属纳米颗粒、超纯纳米矿物聚集体等被大家所熟知重视^[92-94]。Silva等^[95]对云南滇东和重庆粉煤灰中的纳米矿物研究发现大量卤素(F、Br、Cl)、复杂多相的纳米颗粒和碳纳米球附着As、Se、Hg、V等微量元素。因纳米矿物超级微小的尺寸,根本无法通过常规的分选方法将其脱除,在后续利用过程中,很容易进入大气,对环境和人类造成危害^[96-100]。目前对于煤中纳米矿物的研究重点多聚焦燃煤产物,强调废弃物中矿物的复杂性以及对环境和人类健康的影响^[101-104]。对于原煤中纳米矿物的研究仍不全面^[105-106]。当前主要采用高分辨率透射电镜对纳米矿物进行研究^[6,107-108]。

煤在不同沉积环境条件下会表现出差异性矿物质共生组合特征,沉积介质的氧化—还原性和酸碱度等都造成这种差异的影响因素^[109-110]。Sr/Ba值可以表示古盐度总体变化趋势,Ni/Co、V/Cr和U/Th被广泛应用于古海洋沉积环境研究中^[109](表1),比值的增大,表明还原程度增加。V/(V+Ni)可用于判断沉积物沉积时底层水体分层强弱^[110]。一般认为,煤中硫的形态是强还原环境的重要参数。强还原中碱性环境形成黄铁矿,酸性环境形成白铁矿^[111]。弱还原环境下,铁形成菱铁矿,氧化环境,铁形成针铁矿或褐铁矿^[112-113]。酸性环境介质溶解重金属,中—弱碱性环境沉淀重金属。

微量元素在煤中富集系多因素、多阶段、多方面综合作用的结果,涉及从植物堆积、泥炭化、成煤作用再到煤化作用过程中的各种地质因素,如原始植物、沼泽类型、输入沉积碎屑类型、其他各类地质事件等^[22]。不同地区和成煤时代的煤,若异常富集某些矿物或元素,一般会有主导因素对此起主要作用,即煤中微量元素具不同的成因类型(富集模式),任德贻等(1999,2006)提出煤微量元素的陆源富集、沉积—生物作用、岩浆—热液作用、深大断裂—热液作用、地下水作用、火山灰作用等成因类型^[22,27],DAI等(2008)提出第7个成因类型——海底喷发^[114-115]。为反映煤中微量元素的富集程度,MEIJ^[116]提出相对富集系数(RE);BHANGARE等^[117]将煤中赋存状态稳定的Fe元素作为基准,定义了相对富集系数;Swanson等^[118]在研究煤飞灰中的微量元素分布时,参考Goodarzi等^[119]的研究,提出微量元素富集系数;代世峰等^[120]利用目前中外煤中微量元素背景值,提出了煤中微量元

硅酸盐	钾长石	KAlSi_3O_8
	斜长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	长石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	白云母	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	钠云母	$\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
	铵云母	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	叶蜡石	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
碳酸盐	方解石	CaCO_3
	霏石	CaCO_3
	白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	铁白云石	$(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
	菱铁矿 ⁺	FeCO_3
	片钠铝石	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
	菱锶矿 ⁺	SrCO_3
硫酸盐	碳酸钡矿 ⁺	BaCO_3
	碳酸钙钡矿 ⁺	$\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$
	石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	烧石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
	硬石膏	CaSO_4
	重晶石	BaSO_4
	针绿矾	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
黏土矿物	水绿矾	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	四水白铁矾	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	水铁矾	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	黄钾铁矾	$(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	明矾石	$(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	无水芒硝	Na_2SO_4
	钙芒硝	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
硫化物	白钠镁矾	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	泻利盐	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	六水泻盐	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	叶绿矾	$\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	镁明矾	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
	毛矾石	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
	矾土石	$\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
磷酸盐	铵明矾	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	黄铁矿	FeS_2
	白铁矿	FeS_2
	磁黄铁矿 ⁺	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$
	闪锌矿	ZnS
	方铅矿	PbS
	黄铜矿	CuFeS_2
其他矿物	针硫镍矿	NiS
	辉锑矿	SbS
	方硫钴矿 ⁺	CoS_2
	碲硫镍钴矿 ⁺	$(\text{NiCo})_3\text{S}_4$
	石英	SiO_2
	玉髓	SiO_2
	锐钛矿 ⁺	TiO_2
磷酸盐	金红石	TiO_2
	勃姆石	$\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$
	水铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	三水铝矿 ⁺	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	赤铁矿 ⁺	Fe_2O_3
	针铁矿 ⁺	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	铬铅矿	PbCrO_4
磷酸盐	铬铁矿	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$
	硒铅矿 ⁺	PbSe
	白硒铁矿 ⁺	FeSe_2
	方硒铜矿 ⁺	CuSe_2
	铁硒铜矿 ⁺	CuFeSe_2
	石盐	NaCl
	钾盐	KCl
磷酸盐	磷灰石	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
	纤磷钙铝石	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	磷钡铝矿 ⁺	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	磷铝钙石	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	磷铝钼石	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
	蓝铁矿 ⁺	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	独居石	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd})\text{PO}_4$
磷酸盐	磷钇矿 ⁺	$(\text{Y}, \text{Er})\text{PO}_4$
	磷稀土矿 ⁺	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	草酸钙石	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	水草酸钙石	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 2 煤及其低温灰中的常见矿物^[6, 15]Fig. 2 Minerals in coal and ash^[6, 15]

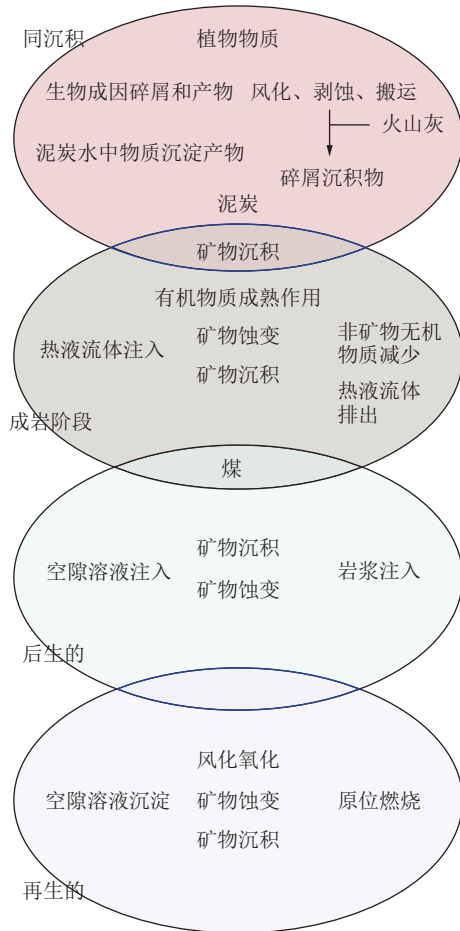
素富集的评价方法—浓集系数, 即研究样元素值与世界煤元素背景值的比值, Concentration Coefficient, CC), 其值划分了亏损 ($\text{CC} < 0.5$)、一般 ($0.5 < \text{CC} < 2$)、轻微富集 ($2 < \text{CC} < 5$)、富集 ($5 < \text{CC} < 10$)、非常富集 ($10 < \text{CC} < 100$)、异常富集 ($\text{CC} > 100$), 量化煤中微量元素富集状况。

综合前人的系统研究, DAI 等 (2023) 提出煤中元

素的沉积源、海水源、火山灰源、孔隙水源、热液源、地下水源和有机质源等 7 种富集机理^[79]。BOUSCA 把煤中矿物质富集成因划分为原生和次生成因^[121], 即元素来自成煤母质的原生成因, 来自沼泽泥炭、成岩、后生阶段的次生成因。

2.1 原生矿物质富集机理

煤是由质量 50% 以上和体积 70% 以上碳质物组

图 3 煤中矿物的形成过程^[6]Fig.3 Formation process of minerals in coals^[6]

成^[122]。成煤植物除有 C、H、O、N 等元素, 还需 Si, Al 以及支撑元素 Na, K, Ca, Mg, P。研究表明, 小于 3% 灰分煤, As, Ba, Cd, Ce, Cr 等微量元素的富集与先驱植物、菌类和区域岩源等因素有关^[41]。

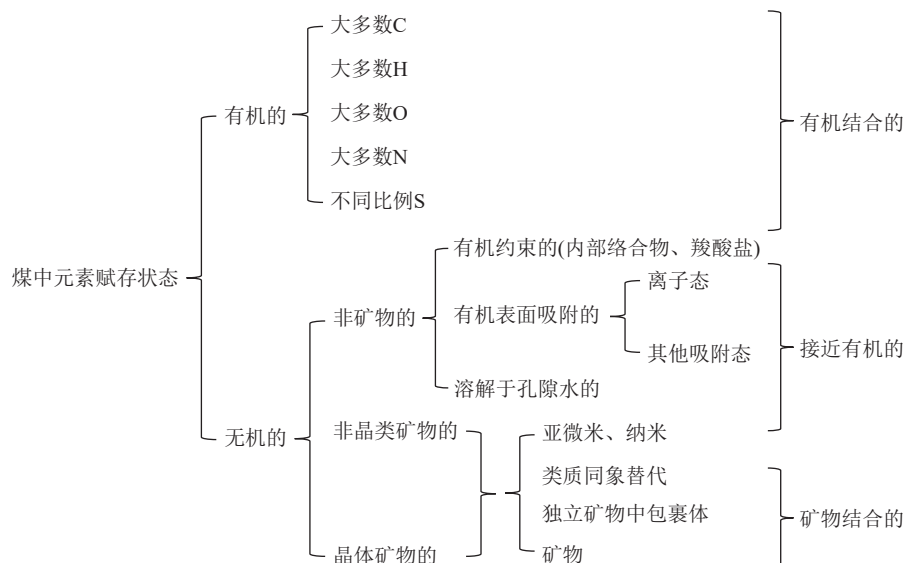


图 4 煤中元素赋存形态 (据[7, 24]改编)

Fig.4 Occurrence of elements in coal (Modified according to [7, 24])

2.2 同生与成岩早期矿物质富集机理

沉积源富集: 聚煤拗陷、断陷盆地, 通过风和水搬运岩源溶液进入泥炭, 形成石英、高岭石和少量的伊利石^[5-6, 73], 以及锆石、锐钛矿 (贵州云南康滇古陆^[73]), 石英含量高; 有自生的硫化物矿物和碳酸盐矿物, 少有碎屑碳酸盐矿物, 未见碎屑硫化物矿物, 重矿物少。主要成矿物元素为 Si (石英) 及 Si 与 Al (高岭石), 也有许多纳米矿物与有机接近^[7]。西南康滇古陆提供了丰富的 Ti, V, Co, Cr, Co, Ni, Cu 和 Zn 等元素^[22, 123], 具有富集 SiO₂、高 Si/Al 和高石英 (Si 溶液) 等特征^[61]。

海水影响: 硫是反映强还原环境的最好指标。煤中硫是反映海水影响的参数^[111, 124-126], 提供黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿等硫化物矿物。但泥炭沼泽也可受高盐水影响使煤成为中高硫煤^[79]。淡水环境, 也可以由高硫酸溶液流入沼泽成为高硫煤^[5-6, 127]。中国高硫煤主要分布于北方的太原组和南方的龙潭组和吴家坪组^[29, 49-51, 73, 125]。海水给煤带来 B, V, Br, Rb, Sr, Mo 和 U 等环境有害元素^[22, 111, 128]。

海底喷发: 受海底岩浆热液喷发影响的煤层, 多分布于碳酸盐台地, 顶底板为灰岩的煤层, 如云南干河砚山、贵州贵定、广西合山、扶绥、依山等超高硫煤, 主要提供 V, U, Mo, Ni, Co 等元素, 并含有许多纳米矿物^[79, 114-115]。

受火山灰影响: 煤中蚀变高岭石 Tonsteins 是典型火山灰成因, 提供“等时、煤层对比、关键金属、地质条件的反映”等信息。运用 TiO₂/Al₂O₃ 比值划分类型, 运用 Zr/TiO₂-Nb/Y 版图分类与评价起源, 提供锆石、磷酸盐等矿物, 产出 Nb, Ta, Zr, Hf, REY 等稀有金属^[79, 129], Ti 常可达工业品位。

表 1 指相元素判定沉积环境值

Table 1 The value of sedimentary environment by element indicators

氧含量	缺氧环境		含氧环境
	厌氧	贫氧	
U/Th	> 1.25	0.75~1.25	< 0.75
V/Cr	> 4.25	2.0~4.25	< 2.0
Ni/Co	> 7	5.0~7.0	< 5.0
δU	> 1		< 1
δEu	正常-正异常(富集)		负异常(亏损)
沉积环境	海相	海陆过渡相	陆相
Sr/Ba	> 1	0.50~1	< 0.5
沉积底层水体动能	强	中等	弱
V/(V+ Ni)	> 0.84	0.60~0.84	0.40~0.60

2.3 成岩后期后生矿物质富集机理

煤中孔隙水: 低煤阶煤, 矿物质以非矿物的类矿物、与有机接近结合的无机质。主要提供 Na, Mg, K, Ca, Al, Ti Fe 等结渣元素, 钠分布于煤层顶部, Ca 可以分布于全煤层, 随煤阶增加, 结晶矿物增多^[79]。

热液富集: 包括岩浆接触煤的热变煤、高温热液、低温热液和海底喷发(上述, 下略)。

接触变质煤—岩浆不仅使煤变质, 而且增加煤中矿物(石墨、红柱石、电气石、硅线石等热变质矿物^[73])和富集微量元素(Cr, Ni, W, Co, Se, Zn, REY 等元素^[79,130-131])。

低温热液—后生矿物, 常为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物矿物, 方解石、白云山等碳酸盐矿物, 石英、高岭石和绿泥石等硅酸盐矿物, 以及萤石等氟化物矿物。富集亲铜元素, 如 Cl, As, Pb, Hg 等元素富集, 流体包裹体揭示钙质和硅质脉为 160~200 ℃。贵州西部煤田由于受到低温热液因素的影响, 富集 As、Hg、Sb、Tl、Mo、Zn 等多种有害元素^[132-133]。

地下水富集: 煤受地下水影响富集微量元素往往是多源多期性的^[80], 地下水不同化学性质也同样影响微量元素的富集, 如 Cl 与地下水含盐度随深度变化。酸性水使 Gd 富集, 构成中稀土型煤。海水或陆相带来硫酸盐溶液, 同沉积黄铁矿。通过地下水作用, 可形成 U, Ge 矿^[14,127]。同样, 地下水活动也会对煤中矿物质的分布产生影响, 新疆准东地区高碱煤中的 Na 元素以水溶态为主, 主要来源于地表盐碱土中水溶态钠元素的补给, 且补给过程中煤中水溶态离子含量受到吸附和离子交换等物理化学作用的影响, 使得煤中水溶态离子分布和赋存特征在不同层位上具有较显著的差异, 属于一种目前仍在发展中的现代地质作用

过程^[53,134-136]。在大多数高碱煤矿区, 其地表或距地表一定深度的浅层沉积物内, 都发现了盐岩或其残余物。研究表明, 新疆多个矿区煤中水溶态元素的组合模式比较复杂, 既有 Cl-Na 型和 Cl · HCO₃-Na 型, 也有 SO₄-Na · Ca 型和 SO₄ · HCO₃-Na 型等其他类型组合分布, 与地表盐源的组成、地下水下渗过程中的离子交换作用, 以及不同离子的溶解-沉积行为差异有关。部分矿区煤中氯含量可达 1% 左右, 且主要为水溶态。不同矿井煤中水溶态 Na 及 Cl 元素占比较高, 大多超过 50%, 水溶态 Ca 及 Mg 元素占比变化较大; 在阴阳离子构成方面, 大多数煤中水溶态阳离子以钠为主^[135]。

综上所述, 不同成煤阶段不同地质成因条件, 其所生成有害矿物质不同(图 5)。同生的陆源沉积矿物质, 即可形成亲石的工业有害矿物质, 也有亲铁亲铜元素的环境有害矿物质。同生和成岩早期受海水影响的煤, 多形成硫铁矿, 富集亲铜的环境有害元素及其矿物质。火山喷发形成有害矿物质类型, 取决于火山类型。成岩及后生的孔隙水, 多形成工业有害的碱性矿物质。热液岩浆作用, 多形成环境有害矿物质。地下水形成的有害矿物质类型取决于地下水性质, 既可是环境有害型, 也可是工业有害型。

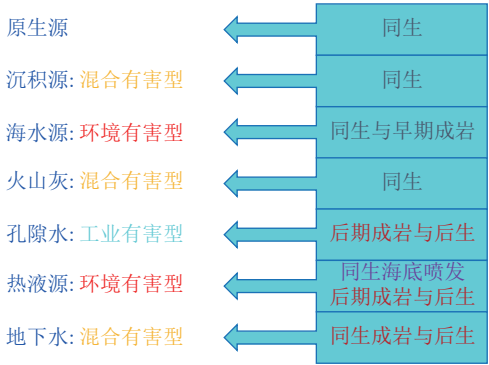


图 5 有害矿物质的成因类型

Fig.5 Genetic types of hazardous mineral matter

3 热迁变影响因素

煤燃烧是高温条件系列快速、复杂的反应, 与此同时, 煤中矿物质也会发生复杂快速的化学反应, 精准研究它们的反应性尚有困难^[137]。矿物质在煤燃烧中的迁变行为的影响因素, 主要来自于 2 个方面: 一是煤及其中矿物质的自身特征, 如煤种、煤阶、有机质活化能、矿物质种类、富集程度、赋存方式、元素挥发性及反应性等^[138-143]; 二是燃煤工况, 燃烧系统的温度、停留时间、气氛、压力、除尘方式等, 其中温度是较为关键的影响因素^[11,76,144-150]。理清这些因素和矿物质

迁变行为之间的潜在关系, 对入炉煤选择、结渣行为预测及灰渣排放控制等, 均具有重要的工业实际意义。以下分述地质因素和工艺因素对矿物质热迁变的影响。

3.1 地质因素

1) 煤阶。煤阶是影响燃煤过程矿物质热迁变行为的原生地质因素之一。一般情况, 低阶煤中矿物质的种类和数量都较中—高煤阶煤丰富, 燃煤对煤质要求较为粗犷, 低煤阶煤主要用作燃烧, 因此研究燃煤过程矿物质转化规律多围绕低煤阶煤, 尤其是褐煤来展开, 中—高阶煤中矿物质的迁变规律鲜有报道。实验室沉降炉燃烧过程, 不同煤阶颗粒物排放与其中矿物质有关, 即燃煤颗粒物的排放量及颗粒物化学组成与煤阶联系, 随煤阶升高, 灰颗粒物排放量及颗粒物中 Si、Mg、Fe 的含量也对应有所增加的趋势, 这主要与不同煤阶煤燃烧性能和矿物质组成差异相关^[5-6,79,141]。煤阶对矿物质热迁变影响机理有待进一步展开系统研究。

2) 矿物质结合方式。矿物结合方式影响矿物热迁变主要考虑其与煤有机质结合程度来考虑和研究的, 如内在与外在矿物对比。煤燃烧, 外在矿物直接经受高温、氧化的环境, 内在矿物需先经历还原环境, 残炭完全破碎之后, 内在矿物才会接触氧化环境。内在矿物所经受温度一般比外在矿物高, 由此它们的迁变途径不同, 最终形成灰颗粒的粒径也有差异, 如细灰颗粒主要由内在矿物演变而来, 粗颗粒的灰多由外在矿物演变而来^[140], 另外, 内在矿物的热转化还会受残炭或残炭中其他元素的影响, 也可能会发生碳热反应^[151-152]。微量元素的不同赋存状态对它们的迁变行为也有一定的影响^[144,147,153-154], 一般以有机形式结合的微量元素倾向于在较低温度释放, 与矿物结合的微量元素需要在较高温度其载体矿物破碎分解之后才会被释放出来^[144]。矿物赋存形式、形成时期不同, 其热转化不同^[155]。

3) 元素的地球化学亲和性。燃煤过程中, 元素的分异行为与它们的地球化学亲和性紧密相关。一般来说, 同等燃烧条件下, 亲硫元素的挥发程度高于亲石元素^[17-18,156]。多数情况下, 亲石元素尤其是碱金属和碱土金属元素, 如 Na、K、Ca, 在燃煤过程挥发程度较低, 倾向于在炉渣中富集, 含这些元素的矿物也多为倾向于结渣的矿物^[52,67,157-159]。

4) 矿物质成分。不同成分硫化物、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐等矿物, 热转化温度与时间不同^[14]。矿物质。煤中碱性或酸性矿物质在热解条件下可以参与到硫的转化中, 从而影响硫的脱除^[160-162], 根据矿物质

在热解过程中对脱硫的作用可以将其分为 3 类: ① 惰性矿物质 (SiO_2 等); ② 酸性矿物质 (AlPO_4 等) 即对脱硫有催化作用, 在煤热解过程中可以促进含硫气体的释放。该类矿物质如高岭石、蒙脱石等, 在煤热解时促进了硫醚、硫醇类硫的分解使之转化为含硫气体, 并使焦油中的硫含量有明显降低^[160]; ③ 碱性矿物质 (MgCO_3 、 CaCO_3 等), 即与含硫化合物反应的物质, 如大理石、方解石、菱镁矿等可以与热解产生的含硫气体发生化学反应生成固体含硫化合物而使硫残留在半焦中^[160-161]。GRYGLEWICZ^[163]在热解过程中检测到由钙和铁硫化物组成的球形团聚体, 表明硫化物硫含量的增加是由于煤矿物质中的方解石和菱铁矿引起的。KARACA^[162]研究发现煤基质中硅酸盐矿物的存在可以促进易脱除的有机硫化物转变为热稳定的不可脱除的有机硫化物, 如噻吩类或缩合噻吩类化合物。LIU 等^[161]也证实煤中包括 Na、K、Ca 和 Mg 等元素的碱性矿物, 可以促进硫的去除和转化。

3.2 工艺因素

1) 反应温度。温度对碱(土)金属(AAEM)的释放和转化最为显著, 一方面高温会加速煤中碱(土)金属的释放, 另一方面会促进碱(土)金属与灰中 Si、Al 反应^[65,164]。当温度达到 400 °C 以上, 提高温度会促进有机形态 AAEM 之间的连接键断裂^[165]。温度在 600~900 °C, 提高温度促进碱土金属碳酸盐的分解和转化。当温度超过 1 000 °C, AAEM 将与灰中 Si、Al 发生复杂的反应, 生成硅铝酸盐。对于碱金属 Na 而言, 温度的升高促进了可溶性钠从固相释放到气相。当温度在 400~800 °C 时的释放速率最快^[166-167]。当温度高于 800 °C 时, Na 以 NaCl(g) 形态大量释放^[168-169]。当温度超过 1 000 °C 时, Na 释放几乎不发生变化, 未释放的 Na 以硅酸盐保留在灰中^[65]。对于富硫煤, 当温度达到 1 100 °C 以上时, Na 会形成 NaSO_4 , 并以气态形式挥发至气相^[65]。随着燃烧温度的升高, 旋流燃烧器出口区的温度和 Na 浓度增加^[170]。在还原气氛下, 随着烟气温度的降低, 灰烬中的钠含量先降低, 然后增加, 最后达到稳定^[171]。对于碱土金属 Ca 和 Mg, 碳酸盐是其主要赋存矿物。在 600~900 °C 和 1 000~1 200 °C 时, Ca、Mg 的释放量会随着温度的增加显著增加, 前者归因于碳酸盐的分解, 后者则是硫酸盐的分解导致^[172]。当温度超过 1 000 °C, 灰中 AAEM 会与 Si、Al 反应生成辉石、长石等矿物。

2) 反应气氛。反应气氛影响了 AAEM 反应过程。在燃烧过程中, Na 的释放随着氧浓度的增加呈指数级增长^[173]。氧浓度的促进作用归因于促进煤基质与 O_2 的反应程度, 促进煤颗粒的破碎、空隙膨胀和挥发

性物质与煤基质分离,从而促进碱金属在灰分中的扩散。此外,氧含量的增加使燃烧更加强烈,并加速碱金属的释放^[174]。而在还原气氛下,钠更有可能保留在固相中,尤其是在底灰中。并且飞灰中 Na 的含量随还原性增强而增加^[171]。这归因于煤焦多孔结构的强吸附作用,使释放出来的部分 Na 会重新被微孔吸收,水溶性钠离子重新结合到煤焦上,形成焦炭结合的 Na 结构 (CM-Na),这种结构的 Na 可以以离子交换的形式被盐酸中的 H^+ 置换,使得煤焦中盐酸溶态的 Na 含量增加^[175]。黄铁矿氧化过程与氧浓度成正比,其热分解受氧在颗粒边界层内扩散过程控制,氧气浓度越高,分解速度越快,热分解时间越短。低氧浓度和还原气氛将延长磁黄铁矿氧化时间,延长颗粒处于熔融、半熔融态时间。同时,还原气氛中 FeO 极易和 SiO_2 反应,生成一系列共熔体,包括 $4FeO \cdot SiO_2$ 、 $2FeO \cdot SiO_2$ 和 $FeO \cdot SiO_2$ 等。这些含铁硅酸盐熔点较低易形成共熔体,导致玻璃体生成量增加^[176]。富氧燃烧 (CO_2/O_2) 条件下, CO_2 会削弱 AAEM 的释放^[177]。与空气燃烧相比,含氧量为 21% 的富氧燃烧会导致残余灰烬中保留更多的 Na 和 Fe^[178]。同时,富氧燃烧可以延缓或减少方解石和白云石的分解,抑制其碎裂,减少 Ca 在中小颗粒中富集,但增加 CO_2/O_2 中的 O_2 浓度会促进 Ca 与其他元素的相互作用,进而促进 Ca 在中小颗粒中富集^[179]。烟气中 SO_2 会捕获 AAEM 并将其转化为硫酸盐,抑制 AAEM 的释放速率和释放量^[174]。烟气再循环中烟气 SO_2 含量通常是常规燃烧气氛下的 3~5 倍^[180],这极大促进了 AAEM 硫酸化,从而抑制其在烟气中释放^[165]。同时,烟气中水蒸气也会抑制 AAEM 释放,归因于水蒸气大大促进 AAEM 和碳基质、硅铝矿物之间反应^[181]。此外, SO_2 和水蒸气对 Na 和 K 迁移转化比 Mg 和 Ca 物质上更明显^[182]。

3) 反应压力。压力对无机元素的影响与煤中各组分结构相关。在热转化过程中,煤中大分子网络结构破坏和复杂的孔隙结构影响挥发分的析出,是影响 AAEM 释放的主要因素之一^[183]。一方面,压力通过影响焦炭化学键的断裂、微孔形成、孔隙聚并、孔隙坍塌等过程,促进碳基质复杂结构的形成,改变煤焦中物理孔隙和化学键合,进而影响 AAEM 的释放行为。另一方面,压力驱动快速强迫对流影响挥发份先驱体形成和释放。在热解气化过程中,碳转化率和反应速率随着压力增加而增加。增加反应压力,不仅使得高压下形成的碳基质和 AAEM 混合物抑制 AAEM 的挥发^[184],而且抑制 Na 蒸汽在煤焦孔隙中的扩散^[175]。蒸汽分压也随反应压力而增加,使得蒸汽—固相平衡向冷凝方向偏移,导致颗粒内部气体产物向

外部的扩散阻力增加,碱金属挥发量减少^[185]。然而,一定条件下增加压力会促进 Na 和 Mg 的释放,具体取决于压力和温度的组合^[186]。

4) 灰中其他成分。灰中氯 (Cl)、硫 (S)、硅 (Si) 和铝 (Al) 等元素对 AAEM 迁移有着重要影响。Cl 对无机矿物释放转化起着重要作用。对于低阶煤,Na 的释放量取决于煤的 Na/Cl^[187]。BLASING 等研究了德国煤气化和燃烧过程中 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 S^- 物质的释放,NaCl 的释放取决于 S/Cl 和 Na/Cl^[188]。对于一些准东高碱煤,Cl 的含量与 Na 的挥发量几乎没有相关性,这可能是准东煤中 Na 严重过剩,Cl 含量较低会导致 Na 可能以其他形式 (Na 原子或 NaOH) 释放^[181, 189]。同时,准东煤中羧基 ($-COOH$) 和羟基 ($-OH$) 相对丰富,能够提供大量的氢基团,会使部分 NaCl 与氢基团在快速加热过程中发生置换反应并转化为高活性的 CM-Na (CM: 碳基质)^[190]。此外,还有部分学者认为,Cl 对 Na 释放的促进作用仅存在特定温度段 (700~900 $^{\circ}C$),此温度段是 NaCl 的蒸发温度,Na 与 Cl 的变化趋势保持一致性^[191-192]。煤中的黏土矿物能够降低燃烧阶段的 AAEM 的释放量^[193]。温度升高时,偏高岭分解生成活性很高的无定型硅铝氧化物^[167]并捕捉灰中的钠,在 700 $^{\circ}C$ 时生成钠长石 ($NaAlSi_3O_8$),900 $^{\circ}C$ 时生成霞石 ($NaAlSiO_4$),超过 1 000 $^{\circ}C$ 时钠长石和霞石转化为蓝方石 ($Na_6CaAl_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$)^[181]。煤灰中高岭石对 Na 的吸附作用大于石英,且 Na/(Al+Si) 与 Na 的释放之间存在相关性^[181]。同时,Ca 和 Mg 也会影响 Na 和 K 的释放。煤中添加 CaO 增强了 Ca、Si、Al 之间反应,减弱了硅铝酸盐与钠的反应,影响了 Si 和 Al 对 Na 的捕获,导致更多的 Na 释放^[194-195]。并且,Ca/Na 的增加会显著促进 Na 的释放^[196-197]。ZHANG 等^[195]通过分别向两种煤中添加高岭土和生石灰,发现了 Na 的释放率与 (Mg+Ca)/(Si+Al) 之间存在一定关系,提出了煤灰中钠释放速率和矿物成分的经验预测,如式 (1) 所示。值得注意的是,灰中 Na、Ca、S 可能会存在协同作用,形成低温共晶物 $Na_2Ca(SO_4)_2$,并随后与硅铝酸盐反应将 Na 固定在灰中^[185]。镁的作用与钙相似,但含量低于钙,因此其效果有限。增加灰中 P 的含量可以促进 Ca 向高熔点矿物形成高熔点矿物 ($Ca_3P_2O_8$ 和 $KCaPO_4$) 形成,抑制了碱性硅酸盐的生成^[198]。增加 S 含量可以抑制 Ca、Fe 元素释放。在燃烧过程中,S 促进 Ca 转化为 $CaSO_4$,并固定在灰中;热解气化过程中,S 促进 Ca 转化为 CaS 固定在灰中^[196,199]。S/Fe 增加在较低温度下抑制黄铁矿向磁黄铁矿转化^[200]。

$$R_{Na}(\%) = 10.34x + 48.51 \quad (1)$$

式中: x 为灰分中 $(\text{Mg} + \text{Ca})/(\text{Si} + \text{Al})$ 的比值。

4 气化中热迁变

煤在气化过程中经历干燥、热解、燃烧和气化4个阶段^[201]。在这个过程中,随着温度和压力的升高,煤中的有害矿物质发生热演化、微量元素因其挥发性和赋存状态的变化而随煤气、气化灰、气化渣排出^[202-203]。作为煤灰的来源,煤中的矿物质在气化的过程中灰引起气化设备的结垢^[204-205]、结渣^[206-207]、结块^[208-209]、腐蚀^[164]等一系列问题。此外,气化的各种固体残渣、液体、气体等副产品会造成环境污染和人体健康危害^[210-211]。

4.1 煤中有害矿物在气化过程中的迁变

在煤的气化过程中,随着温度和压力的升高,煤中大部分的造渣矿物和非矿物无机元素趋向于部分熔融形成液相^[212]。MATJIE 等^[213-224]运用扫描电镜(SEM)、高分辨率透射电镜(HRTEM)、X射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman spectroscopy)系统研究了高挥发分烟煤在Sasol气化条件下气化灰渣的矿物学特征,在气化灰渣中检测到大量高温晶体矿物,如:钙长石、方石英、透辉石、针铁矿、多铝红柱石、和白云母等,气化渣中的矿物特征与原煤中矿物类型紧密相关。有害矿物质在不同的温度、压力和煤类中的热演化行为不同。

在气化设备的还原区和燃烧区,主要的晶相矿物为变硅灰石、钙铝黄长石、钙芒硝、磁铁矿、水绿矾、石膏、硬石膏等,玻璃相物质为还原区和燃烧区的主要组成,其成分为含Fe的Ca、Mg、Na铝硅酸盐^[225-226]。高岭石在脱挥发分区开始消失且在还原区被完全转化^[225]。

煤中的含钙矿物主要为碳酸盐和硫酸盐,在815℃的煤灰中常有的含钙矿物质主要有方解石、钙长石、钙铝黄长石、熟石灰、硬石膏等。在高温气化过程中,当温度超过900℃时,大部分 CaSO_4 在还原条件下,与CO发生反应生成CaS^[227], CaCO_3 分解后的CaO与 SiO_2 和 Al_2O_3 生成 Ca_2SO_4 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 CaAl_4O_7 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{22}$ 等^[228-229]。

煤中含铁矿物主要有黄铁矿和白铁矿等铁的硫化物以及铁的碳酸盐,如菱铁矿和铁白云石,以及少量的铁硅酸盐和铁氧化物等。气化过程中,由于温度和压力的不同,含铁矿物中的Fe与黏土矿物、碳酸盐类和其他无机组分生成一系列的其他矿物,如尖晶石、钙铁酸盐、钙铁石等^[230]。由于固-固反应,煤中的Fe会趋向于吸附在Ca质上,形成Ca-Fe氧化物(CaFe_3O_5)和黑柱石($\text{CaFe}_3(\text{SiO}_4)_2\text{OH}$),但这类反应一

般倾向于在细颗粒的局部发生^[231]。

硅铝质矿物是煤中主要的矿物,以黏土矿物为主,包括高岭石、伊利石、蒙脱石、长石等^[145, 232]。不同赋存状态的高岭石(内在或外在矿物质),其演化过程有所差别,在450~500℃会形成无定形物质—偏高岭石^[233-234],950~1000℃高岭石转为莫来石和方晶石。石英由于熔融温度较高(1800℃)左右,在常规的气化过程中基本不发生反应。在高温下,石英可以发生缓慢的固相反应形成方石英和鳞石英。在煤灰沉积物中残留的原煤中矿物质主要是石英^[138]。

煤中的碱金属作为催化剂能有效降低反应温度、提高反应速率和目标产物的收率,但部分碱金属容易挥发形成低温腐蚀。由于碱金属和碱土金属的赋存方式不同,在气化过程中,其挥发性是不同的^[6,8,65,235-237]。在高温的气化过程中,煤中矿物的转化会受到 Na_2O 的影响,但这种影响同时也受到 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系含量的控制^[238]。当加热温度从450℃增加到800℃时,钠的挥发性从9.18%增加到37%^[155,169]。当气化温度升高到1000℃时,约有82.14%的钠释放到煤气相,以NaCl和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ^[192]的形式存在。一般情况下,水溶性Na的挥发性最高,在加热过程中,水溶性Na可转化为不溶型^[239]。

4.2 煤中有害微量元素在气化过程中的迁变

国内外已有大量专家学者对煤炭气化过程微量元素的迁移转化进行了研究。针对有害微量元素的分类,CLARKE 等^[240]根据煤中的微量元素在燃烧和气化中的挥发性及其在产物中的分布情况,将微量元素分成3类,Ⅰ类为不挥发元素,集中分布在粗渣中或在粗、细渣中同等分布;Ⅱ类为中等挥发性元素,倾向于在细颗粒的灰中富集,部分可随飞灰逸散到大气中;Ⅲ类为最易挥发元素,在所有固相产物中都表现出亏损,主要以气态形式排放到大气中。白向飞^[241]按照元素迁移率高低将元素分4类:Ⅰ类为挥发性高的元素,如Hg,无论在煤中以何种状态赋存,热变化过程中均可达到很高的迁移率,大部分迁移至气相中;Ⅱ类为挥发性较高的元素,如Cl、F,其迁移率值明显受其赋存状态影响;Ⅲ类包括As、Cu、Co、Ni、Pb、Se、Zn等亲硫性元素及煤中V、B等9种元素;Ⅳ类为Ti、P、Mn、U、Ba、Be、Cs、Ga、Sc、Sr、Ta、W、Th、Y、Yb等15种元素。FUJII 等^[242]研究了排渣气流床气化过程中微量元素的分布,并对进行了分类:第1类是稳定矿物元素,具有弱挥发性,主要有Ca、Mg、Si、Al、Ti、V和Fe;第2类是中等挥发性元素,主要有Na、K、Cu、Nn、Ni和Cr;第3类是易挥发性元素,主要有Pb、Zn、A、F、Cl和Hg;第4类是可燃烧元素,

也就是常量有机元素,煤燃烧或气化时参与反应,主要有 S、C、N 和 H。刘淑琴等^[243-244]在研究褐煤地下气化模拟实验时表明 60% 以上的固相汞存在于气化产物中,气态汞低于 20%,只有少部分汞进入煤气,并且煤地下气化过程气态汞的排放要明显低于地面煤气化及煤的燃烧。与 Hg 相比,As 和 Se 的挥发性更低一些,挥发性排列为 $\text{Hg} > \text{Se} > \text{As}$ 。BUNT 等^[245-247]分 3 部分研究了鲁奇气化炉中微量元素的迁移行为,Hg、As、Se、Cd 和 Pb 为挥发性元素,Cu、Mo、Ni 和 Zn 为半挥发元素,Ba、Co、Cr、Mn 和 V 为不挥发元素,考虑到实验误差后,微量元素 Ba、Co、Mn 和 V 的在固定床排灰气化中的行为与热力学平衡模拟的实验结果一致。DANG 等^[248]研究了中国云南砚山高硫、高灰煤在快速热解过程中微量元素的行为,并指出与其他元素相比,汞元素有最高的挥发性。王晓帅^[249]对宁东气化厂的气化残渣进行了研究,结果显示气化残渣虽然有一定程度的富集,但未超过土壤环境标准的限值。对宁东煤气化残渣煤中微量元素的淋滤特性进行了研究,结果发现,在部分情况下,Be、Mo、Ba 的溶出浓度超出了中国二类地下水质量标准,Sb 和 Tl 的溶出浓度超出了美国一类饮用水中最大污染物水平的限值^[250-251]。东赫等^[252]利用 Fact sage 软件,对干河煤进行了煤粉气化过程有害微量元素迁移转化的模拟研究,Hg 属于挥发性极强元素,其释放主要取决于元素及其化合物本身的物理性质,受原煤中的赋存状态影响较小;F、Be 属于较易挥发性元素,其迁移不仅与元素在煤中赋存状态有关,同时受气化温度、气化气氛的影响;U 属于难挥发性元素,基本不发生迁移,受其在原煤中的赋存状态影响最为显著。

5 液化中热迁变

煤液化指在一定的温度、压力和催化剂条件下,煤炭经过一系列物理或化学变化,转化为可用于动力燃料的液态油的过程^[253],分直接液化和间接液化,本文聚焦直接液化。在煤的液化过程中,受高温^[254]、高压、催化剂^[255-258]等条件的影响,可能导致煤中矿物和有害微量元素的迁移。煤液化渣中的主要矿物是石英、硬石膏、磁黄铁矿、高岭石和方解石。在高温下,它们转化为钙长石、镁铁矿、赤铁矿和磁铁矿。由于钙长石和钙铝黄长石形成共晶,煤液化残渣的灰分表现出较低的熔化温度。液化渣中含铁矿物包括磁赤铁矿、磁铁矿、辉石和玻璃质,并且玻璃体中铁的含量随着温度的升高而增加。黄铁矿是煤中常见的含铁矿物,其参与直接液化反应分解成磁黄铁矿(Fe_{1-x}S),该过程已被证实会提高液化总转化率,提高

产油率,甚至有助于液体产品的脱氮^[254]。同时,随着温度升高,磁赤铁矿的还原率($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)显著提高,并且在 1 200 °C 以上没有明显变化。因此,煤液化渣油灰分中铁含量是影响灰分熔融温度的主要原因^[216]。Ca、Mg、Na 和 K 等碱(土)金属可以被 Si、Al 捕获形成硅铝酸盐并保留在底灰中^[259]。

在液化过程中,煤中有害元素的迁移研究集中在硫^[254,260-267]、钛^[268,269]、锰^[268,269]、镉^[270]、砷^[270-272]、汞^[270-272]、铅^[270]、铬^[270]、氟^[272,273]、氯^[272,273]等元素:

硫(S):不同学者^[260-265]对煤液化中的硫元素展开研究,发现在液化过程中原料煤的硫大多转化为 H_2S 气体,分散于中压气、干气、液化气和酸性水,部分残留在循环溶剂中,极微量进入柴油、石脑油、液化气等产品。杜强等^[266]在相关研究中也指出,在煤直接液化工艺中,煤与氢气在特定温度、压力和催化剂作用下会发生热解、加氢裂化等一系列反应,同时伴有脱硫脱氮反应,在这些反应的生成物中,硫分布于气相(以 H_2S 形态)、液化油品以及煤液化沥青。李攀钰等^[254]则发现在煤液化试验中加入单质硫,大部分会迁移至液化残渣。常卫科等^[267]研究煤液化残渣利用过程中硫的迁移时发现,无机矿物硫(FeS)逐渐向有机硫转化, H_2S 是转化过程的重要介质,硫化物与残渣中有机组分反应生成含硫气体。由此可见,硫在煤液化过程中的迁移路径较为复杂,受到多种反应和条件的影响。

钛(Ti)和锰(Mn)元素:WRIGHT 等^[268]发现这 2 种元素以氧化物矿物颗粒形式存在,在液化时部分会经过过滤进入煤液化提取物。CLOKE^[269]研究在液化第 1 阶段,煤在工艺衍生的氢化蒽油(HAO)中在约 400 °C 的温度和约 2 MPa 的压力下被消化,然后过滤产生的煤提取物溶液中锰减少较为明显,钛相反增加。

镉元素(Cd):镉元素受煤中有机质反应影响,其 3 种主要赋存状态(有机态、硫化物结合态和离子交换态)几乎全部挥发迁移,液化后主要残留在液化残渣中,残渣态占比升高且含量接近原样值,这表明与硅酸盐等矿物结合形态的镉较为稳定^[270]。这种稳定性使得镉在液化过程中的迁移行为具有独特性,主要向残渣富集。

砷元素(As)和汞元素(Hg):砷和汞属于较易挥发元素,在液化过程中易以气态迁移,也可能与其他物质络合改变存在形态^[271]。硫化物结合态和有机结合态是砷本身主要赋存的形态,在液化残渣中,碳酸盐结合态是砷主要的赋存形态。可能是由于加氢液化处理使碳酸盐结合态对应矿物质形态变化导致砷富

集。原样中汞主要赋存状态为硫化物结合态、有机态和残渣态,加氢液化后大部分迁移到气相中,残渣中几乎只剩硫化物结合态和有机态汞存在^[270]。杨华玉^[272]发现微量元素汞、砷在煤液化产物油中的含量低,在废水中含量高,即不转移到液化油。

铅元素(Pb): 经过加氢液化后,铅大部分存在于液化残渣中。原样中铅主要以有机质结合态赋存,还有稳定的残渣态,加氢液化后硫化物结合态和碳酸盐结合态铅几乎消失,残渣中有机质结合态仍占主导,这是因为在加氢液化工艺中有机质结构变化引起铅在其中发生富集^[270]。可见,铅在液化过程中的赋存状态变化与有机质结构的改变密切相关。

铬元素(Cr): 铬在淖毛湖煤中赋存状态以残渣态为主,有机态、硫化物结合态和碳酸盐结合态为辅。液化后赋存状态比例几乎不变,这表明铬元素几乎不迁移,不易与其他物质发生反应改变形态,主要残留在液化残渣中,在其他产物中的分布较少^[270]。

氟(F): 液化油中氟含量与在煤中的含量相近,表明氟在液化过程中有相当一部分从煤基体转移到产物油中^[272]。然而,夏筱红发现西安太堡煤和液化残渣对比,氟在残渣中有所富集^[273]。这两种不同的研究结果说明氟在煤液化过程中的迁移情况可能因煤种或其他条件的不同而存在差异。

氯(Cl): 氯在煤液化产物油中的含量很低,而在废水中含量较高,表明微量元素氯在煤炭液化时几乎未转移至液化产物油中^[272-273]。

HIGMAN 和 TAM^[274]十分关注煤的间接液化和直接氢化工艺中氮、碱性金属及有毒微量元素的富集迁移行为。夏筱红^[275]的研究表明,煤直接液化的苯萃取物中微量元素组合含量从亲硫元素—亲铁元素—亲石元素逐渐减少,四氢呋喃可溶物中主要是亲硫、亲铁元素组合;煤中在海侵作用下形成的高有机硫、黄铁矿硫、高有机活性组分的成煤地质特征与煤直接液化总产率正相关,并决定微量元素在液化液态产物中的富集组合主要是亲硫、亲铁元素。煤液化过程中微量元素汞砷氟和氯分布规律的研究表明它们在液化产物油中的含量很低废水中的含量比油中的含量高,有相当一部分以气体形式排放到大气中^[272]。盛清涛等^[276]研究神府煤直接液化时指出,煤中矿物质的降低对神府煤高温快速液化有较大的影响,尤其影响了煤的初始高活性煤转化率及液化产物的产率都降低,且煤中矿物质的降低会使矿物质自催化作用减弱,影响了神府煤液化产物质量。LI 等^[211, 277]研究新疆准东高低灰低硫高钠煤直接液化,揭示了钠 Na 与硫 S 及其煤交联结构的催化与结渣问题。

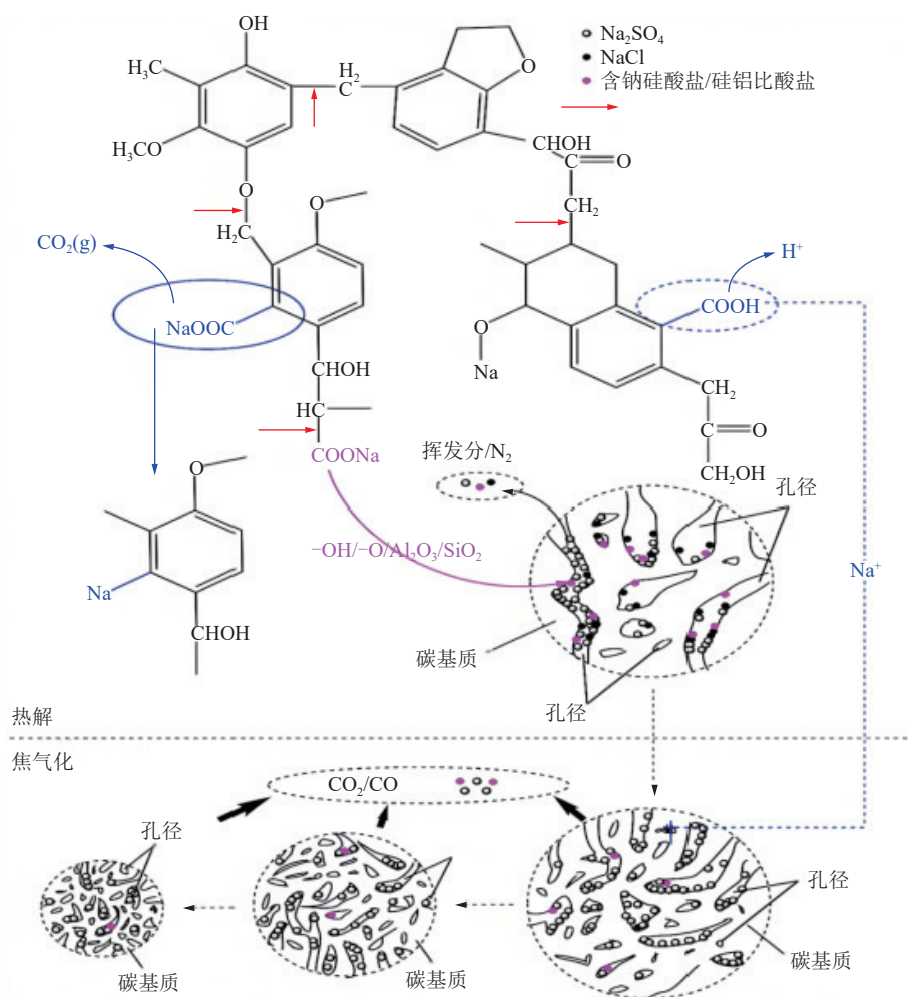
6 热解与焦化中热迁变

6.1 热解

6.1.1 碱性元素

1) 碱金属(Na 和 K)。在热解过程中,可溶性 Na 以超细颗粒、分子/原子尺度随挥发份从煤/煤焦中孔隙结构释放出来,其转化机制如图 6 所示^[278]。在 600 °C 以下,Na 主要以 Na 的羧酸盐(如乙酸盐和甲酸盐)的形式释放^[279];而在 600 °C 以上,Na 主要水溶态盐(NaCl、Na₂SO₄)的形式释放^[280]。热解过程,NaCl 发生了分解或者与其他化合物发生了反应,而使 Na 和 Cl 元素呈现不成比例的挥发^[165]。QUYN 等^[279]定量测定了热解过程中 Na 和 Cl 的挥发量,发现当热解温度由 200 °C 升至 500 °C 时,65%~75% 的 Cl 挥发至气相中,而 Na 的挥发量只有 15%,表明 Na 和 Cl 的释放并非同步进行。此温度段低于 NaCl 的熔融温度(801 °C),因此 NaCl 不能以 NaCl(g) 形式释放,而是参与煤焦反应,并以 Na 原子形式释放。同时,煤焦多孔结构具有吸附作用,促使煤中已释放 Na 重新被微孔吸收,未释放水溶性 Na 可与煤焦反应,形成与碳基质结合 Na(与羧酸键相连或被碳基质包裹)^[175]。由于缺乏氧气,并且在 Cl、S 和水蒸气作用下,挥发出的 Na 以 Na 单质、Na₂O、NaCl 和 NaOH 的形式存在,随着气温降低凝结在受热面^[181, 185]。Na 从水溶态的转变于不溶态是另一种涉及 Na 的主要反应。不溶性 Na 主要以铝硅酸盐的形式存在于煤/焦炭中。NaCl 或有机结合 Na 与煤中黏土矿物、石英反应生成含 Na 硅铝酸盐。Na 在底灰中主要以 NaCl、NaAlSi₃O₈ 和 NaAlSiO₄ 形式存在,在飞灰中主要以 NaCl 和 NaAlSiO₄ 形式存在^[192, 281]。并且,灰中 NaAlSiO₄ 含量随着烟气中水蒸气含量增加而显著增加^[281]。K 和 Na 的挥发行为与热解终温的相关性差异显著,K 的挥发主要集中在 400 °C 以前,之后至 700 °C 其含量仅有小幅度的波动^[166, 282]。但随着热解终温的提高,K 的挥发量几乎不再改变^[283]。这与 K 在煤中主要以不溶形态的硅酸盐密切相关。伊利石是主要含 K 硅酸盐,其在 227 °C 开始失去结晶水,并在 660 °C 脱羟基形成半伊利石,直至 1 000 °C 羟基水完全脱去。温度超过 1 200 °C 部分半伊利石转化为白榴石(KAlSi₂O₆)^[138]。

2) 碱土金属(Ca 和 Mg)。大部分 Ca 和 Mg 在热解过程中保留下来^[199]。煤中含 Ca 物质转化与赋存形态(碳酸盐、硫酸盐和有机结合态)和温度相关。Ca 在 600~900 °C 挥发量随温度升高而升高,归因于含 Ca 碳酸盐和有机结合 Ca 的分解,在 900~1 000 °C 几乎不变,但是温度超过 1 000 °C,灰中 Ca 残留量开

图 6 高碱煤热解过程中 Na 的迁移转化机制^[278]Fig.6 Na Transformation during high sodium coal pyrolysis^[278]

始下降, 归因于含钙硫酸盐的分解^[172,275]。在热解过程中, 碳酸盐和有机结合态 Ca 首先分解形成 CaO, 与煤中释放出的含 S 物质反应转化为精细分散的 CaS 物质^[196]。石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在加热条件下首先失去结晶水形成硬石膏 (CaSO_4), 随后在 900 °C 以上的还原气氛中与 CO 反应生成 CaS^[284]。CaS 具有很高的熔点且不易在高温中挥发, 并且在热解气氛中不会氧化为 CaSO_4 , 以其本身的形态保存在了焦炭中^[285]。因此, 高温热解过程中钙主要以 CaO 和 CaS 的形式存在^[196]。此外, 热解过程中 Ca 与其他元素 (Si 和 Al) 相互作用取决于灰中 S 元素含量。对于 S/Ca 大于 1 的煤, 大多数 Ca 离子都可以转化为 CaS。Ca 与其他元素相互作用热解后 Ca-Al-Si 等铝硅酸盐、Si 和 Si-Al 几乎没有增加。并且, 在 1 500 °C 的热解过程中未观察到 AAEM 物质与固有石英和黏土矿物的相互作用^[199]。对于 S/Ca < 1 的煤, 其他元素也会与 Ca 相互作用, 它们将被转化为“Ca-Al-Si” (钙长石、钙铝黄长石等) 和“Ca-Fe-Al-Si” (辉石)^[199]。Mg 的趋势与 Ca 相似, 随温度升高挥发量增高。热解过程中,

Mg 主要以 MgO 形式存在于灰中, 并随温度升高逐渐向含 Mg 硅酸盐、含 Mg 尖晶石和含镁玻璃相转变^[286-287]。当温度为 1 250 °C 时, 灰中含 Mg 矿物包括方镁石 (MgO)、透辉石 ($\text{CaMg}(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$)、镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 和尖晶石 (MgAl_2O_4)。温度升高至 1 300 °C, Mg 与 Si、Al、Fe、Ca 相互作用生成含镁辉石 ($\text{Ca}(\text{Al,Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)^[287-288]。温度升至 1 400 °C, 灰中部分含 Mg 矿物转化为 MgAl_2O_4 , 而含镁辉石会与钙长石和发生共熔, 形成低温共熔体。灰中 SiO_2 与 Ca 的结合优先于 Mg, 因此添加 SiO_2 会使灰中形成含镁富钙硅酸盐, 如镁硅钙石 ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$)、白硅钙石 ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) 以及含镁的钙铝黄长石 ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$)^[286]。当温度继续升高, 这些含镁富钙矿物转化为液相。

3) Fe。在热解过程中, 黄铁矿 (FeS_2) 在 500 °C 以上逐渐分解为磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S , 其中 x 取值范围为 0~0.223), 并在 800 °C 时形成 $\text{Fe}_{0.887}\text{S}$ ^[138]。具有不同形态和结构的黄铁矿表现出不同的热行为。较高的 S/Fe 比使得黄铁矿拥有更好结晶度, 从而降低了从黄

铁矿到磁黄铁矿的相变温度。富硫且结晶良好的黄铁矿向磁黄铁矿的转变温度较缺硫黄铁矿的转变温度低约 40 ℃, 且富硫黄铁矿的 S 释放速率也比缺硫黄铁矿慢^[200]。在随后升温阶段, 磁黄铁矿逐渐转化为磁铁矿 (Fe_3O_4)。在 1 000 ℃ 以上, 磁铁矿受还原气氛或碳基质影响转化为 FeO。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 随着温度从 1 100 ℃ 升高到 1 200 ℃, 磁赤铁矿的还原率从 1.08 显著提高到 2.39, 并且在 1 200 ℃ 以上没有明显变化^[216]。此后, FeO 和 Fe_3O_4 作为前驱体与煤中其他矿物相互反应形成含 Fe 硅铝酸盐, 如辉石 ($(\text{Ca,Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)、铁铝尖晶石 (FeAl_2O_4)、铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、镁铁矿 (MgFe_2O_4) 和铁铝榴石 $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 等矿物。在还原气氛下, 温度为 900~1 300 ℃ 时, 灰中发现的典型含铁矿物包括磁铁矿 (Fe_3O_4)、氧化亚铁 (FeO)、铁铝尖晶石 (FeAl_2O_4) 和辉石 (FeSi_2O_6); 当温度升高到 1 300 ℃ 时, 铁铝尖晶石 (FeAl_2O_4) 和辉石 (FeSi_2O_6); 在 1 400 ℃ 以上含铁矿物转变为热力学稳定的铁堇青石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)^[289]。此外, 煤中 Fe 含量将影响含铁矿物转变, FeO 在低铁煤中倾向与 Al_2O_3 反应生成铁铝尖晶石, 而在高铁煤中倾向与 SiO_2 反应生成辉石 (FeSi_2O_6)^[289]。含铁硅酸盐降低熔点, 铁橄榄石、铁铝榴石、含铁辉石等在高温下发生共熔, 转变为玻璃质^[290]。

6.1.2 微量元素

微量元素主要存在于离散矿物中, 以特定的矿物相形式 (例如闪锌矿中的 Zn) 或在其他矿物中被取代 (例如, 黄铁矿中的 Hg)。在某些煤中, Cr、Hg、Mn、Sb、Se 和卤素可以全部或部分与有机基体相关。

热解过程中, 汞 (Hg) 释放分为 4 个阶段: 小于 < 150 ℃, 汞主要是 Hg^0 释放; 在 150~250 ℃, HgCl_2 或有机结合 Hg 释放; 在 250~400 ℃, HgS 或硅酸盐结合 Hg 释放; 在 400~600 ℃ 之间, 黄铁矿结合汞释放^[291]。余琛^[292]发现当热解温度达到 800 ℃ 时, 煤中 80% 以上的汞释放至烟气中。BUNT^[245]根据热力学平衡计算发现几乎所有的汞在热解区末端 (725 ℃) 都变成了气相, 化合态结合的 Hg (如 HgSe(g)) 消失, 只剩下元素 Hg(g) 。在热解过程中, 大部分汞污染物以元素汞的形式逸出, 而某些类型煤会释放出与硅酸盐矿物结合的汞^[293]。热解过程中, 灰分 Fe_2O_3 可氧化部分 Hg^0 并将其转化为 Hg^{2+} ^[294]。

煤中的砷 (As) 多与黄铁矿伴生。S 和 As 的挥发比随温度升高而增加, 主要发生在 300~600 ℃。500 ℃ 前, 有机结合 As 是 As 挥发的主要贡献者; 在 500~600 ℃, As 的挥发主要来自黄铁矿的分解^[295]。As 和 S 的挥发速率出现一个特征峰, 与煤的失重峰几乎一

致。由于煤的脱挥发分, 在 400 ℃ 下观察到 As 和 S 的同时挥发行为; 由于黄铁矿的分解, 在 550 ℃ 下观察到了 As 和 S 的同时挥发行为。煤中的硫酸盐对砷的挥发有负面影响^[295]。热解过程中, Fe_2O_3 和 CaS 可以吸附砷形成稳定的砷酸盐 (FeAs 、 FeAsO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$)^[296]。此外, CaO 和 As 可能通过形成砷酸钙等 As-Ca 复合物, 或者通过与铝硅酸盐矿物质发生吸收和捕获反应并被困在其晶格中将 As 固定在灰中^[297]。因此在热解过程中, As 保留在固相中, 导致 As 的释放率较低^[298]。

硒 (Se) 在 0~1 000 ℃ 的热解温度范围释放可分为 3 个阶段: 阶段 1 (0~300 ℃), Se 释放率缓慢增加; (2) 阶段 2 (300~500 ℃), Se 释放率迅速增加; (3) 阶段 3 (500~1 000 ℃), Se 释放率缓慢增加并趋于恒定^[299]。XU 等^[295]发现 As 的挥发主要发生在 300~600 ℃, 在低于 500 ℃ 的温度下, 有机结合 As 是 As 挥发的主要贡献者, 而在 500~600 ℃ 时, 黄铁矿的分解导致 As 挥发。热解后 Se 的释放率在 50~70% 之间。此外, 热解温度范围为 500~1 000 ℃ 时, 较低的加热速率导致较高的 Se 释放率^[299]。热解过程中, 矿物分解产物中的 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3 会捕获 As 蒸气形成稳定相^[149, 300]。不同类型矿物离子 (包括 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+}) 对热解过程中煤中 Se 的释放率影响不同: 当热解温度低于 400 ℃ 时, 这些矿物离子对 Se 释放影响很小; 当热解温度超过 400 ℃ 时, 矿物离子抑制 Se 的释放^[301]。值得一提的是, Mg^{2+} 煤中释放的 Se 百分比的抑制最高, 导致其释放率仅为 5% 左右。而 Ca^{2+} 的抑制作用最弱, 使得 Se 的释放率为 20% 或更高^[301]。

煤中铅 (Pb) 的赋存形态主要伴生于方铅矿和黄铁矿, 与硫化矿物表现出无机亲和力, 这使得 Pb 在煤热转化过程中具有较高的迁移率^[63]。在 1 000 ℃ 的温度下, 煤中 Pb 释放率 30%~65%, 这很大程度上取决于煤中 Pb 的出现形式以及温度和大气等热解条件^[302]。在热解过程中, Pb 以 PbS 、 PbSO_4 和 PbCl_2 的形式释放至气相^[245]。前两种化合物可作为可氧化态提取, 而后一种化合物可与灰中 Al_2O_3 和 SiO_2 反应并固定在铝硅酸盐晶格中, 转化为残余不溶态^[303]。此外, 当热解温度为 1 000 ℃ 时, Pb 还以高度稳定硫化物形式存在于焦炭中^[304-305]。

李玉兰等^[306]发现即使热解温度达到 1 600 ℃, 大部分铬 (Cr) 元素仍旧保留在灰渣中。在煤热解气化中, Cr 的主要形态是与铝硅酸盐结合存在的残余不溶态, 其原因是煤热解气化后灰中矿物主要由硅铝酸盐组成, Si-O 四面体是其基本的结构单元, Al 的行为与

Si 相似,表现出四重配位,形成多种 Al—Si 配位结构,而 Cr 在气化灰渣中的作用类似于 Al,导致 Cr^{3+} 吸收并固定到非晶硅铝酸盐网络内^[307]。

煤中镉 (Cd) 元素主要与黄铁矿、闪锌矿等矿物质伴生,部分赋存在其他难溶矿物质中^[308]。在热解和气化过程中,大约 30%~90% 的 Cd 释放至气相^[309]。ZHOU 等^[310]研究了 Cd 的赋存状态对其挥发行为的影响,发现有机结合态的 Cd 在低温下易挥发,而碳酸盐、铝硅酸盐和硫化物结合态的 Cd 在中高温下可挥发,降低热解速率和延长停留时间有利于 Cd 的释放。

6.2 焦 化

6.2.1 无机非金属元素 (N, S, Cl)

高硫煤炼焦技术的核心问题是如何脱除煤中有害氮、硫等元素,以降低成本提高效率。尤宽^[311]通过对中、高硫煤焦化过程中硫的迁移转化过程的研究发现,900 °C 之前,大量无机硫及部分不稳定的有机硫分解;900 ~1 000 °C 时,其他形态的硫会向噻吩硫转化,噻吩硫含量增加;温度大于 1 100 °C 时,部分噻吩硫分解。焦炉煤气能够促进中、高硫煤中有机硫以 S 和 SO_2 形式分解。无机硫煤中的硫以 COS 形式提前逸出,对高有机硫煤影响不显著。

曹献忠等^[312]研究了高硫煤与肥煤和瘦煤共热解过程中挥发性气体对总迁移的影响。研究结果表明,在热解过程中硫大多被转移到焦炭中,硫化物和黄铁矿相对容易分解,而噻吩和砜类化合物则倾向于热稳定。与肥煤共热解会显著降低焦炭硫含量,而与瘦煤共热解焦炭的含硫量却更高。焦化过程中的挥发物可以增强硫向气相转移和减少初生焦的固硫。

YANFENG SHEN 等^[313]研究了高硫肥煤与高挥发分低硫煤配煤炼焦过程中硫的转化和调控。结果表明,高硫肥煤挥发分中大量的含硫自由基与新生焦炭的相互作用,促进了焦炭硫含量增高。而高挥发分煤产生的氢自由基则可以抑制硫自由基与新生焦炭的作用,促进硫以含硫气体或硫化物形式释放。含硫自由基与氢自由基的挥发温度区间如能产生更多的重叠,则可以促进硫以气态形式释放,降低焦炭的硫含量。

GORNOSTAYEV S 等^[314]发现在焦化过程中,黄铁矿的脱硫作用导致不同大小、形状和组成的新相形成。新相主要以含铁和含硫组合为代表,可分为 2 类:一类是仅含铁和硫的相 (3 个品种),另一类是既含硫化物又含几乎纯铁的团聚体。红焦出炉后还因氧化形成 Fe—O 和 Fe—S—O 相。研究结果表明,含铁和含 S 结合体的形成会导致焦炭基体出现裂纹和空洞,这些裂纹和空洞与释放的 SO_2 气体的压力一起会降

低焦炭的强度。大颗粒的黄铁矿比小颗粒的黄铁矿更容易产生薄弱点,黄铁矿的不完全分解会导致剩余部分硫迁移到高炉中,影响高炉的反应。

郭占成等^[315]研究了在焦化过程中,通过回收利用 COG(焦炉煤气)实现焦炭脱硫。结果表明,在炼焦过程中,煤中约 70% 的硫固留在焦炭中,其余硫挥发进入焦炉煤气。焦炭中既无机硫,又有有机硫。在焦化阶段,焦炉煤气中的硫主要来自半焦中的硫化铁和噻吩。硫以硫化铁和噻吩的形式存在,很难被还原成 H_2S ,这是因为在焦化阶段缺少还原气。然而,如果在焦化阶段,半焦炭床进料若有富氢 COG,则半焦炭中的硫化铁和噻吩可被还原成 H_2S 并进入 COG。焦炉煤气回收的起始时间是在炭化室中心温度达到 (800 ± 8) °C 时,炼焦煤的挥发分略高于此温度。根据脱硫程度的要求,确定回收焦炉煤气的适宜量。若回收 20% 的焦炉煤气,出口煤气中的硫浓度可达到 20 g/m^3 左右,但仍远低于热力学平衡时的浓度,焦炭中的硫可降低 0.2%。

煤中的有机硫主要是噻吩、芳基硫化物和脂肪族硫化物。焦炭中残留的有机硫含量约为煤中有机硫含量的一半。焦化过程中大部分有机硫和部分无机硫转化为噻吩。噻吩非常稳定,在高达 1 000 °C 的温度下不会发生热分解。然而,如果在焦化阶段将氢气供给到焦化室中,则可以减少噻吩。在焦化段温度及氢气气氛下,炭中的有机硫可以脱除。脱硫速率随气氛中氢含量的增加而增加。温度对脱硫速率和脱硫率有明显的影响。当温度较低时,脱硫反应的热力学和动力学条件均不理想,脱硫速率和比率均较低。随着温度的升高,脱硫的速率加快,温度达到 900 °C 时,速率达到极大值,且此时脱硫的比率也较高,如果继续升高温度达到 1 000 °C 时,再通入氢气,发现脱硫速率和脱硫率均降低。在该过程中有两种含硫转化反应:一种是生成稳定的噻吩硫,另一种是生成 H_2S 。两种反应的速率均随温度的升高而增加。在 900 °C 以下,随温度的增加,硫向 H_2S 转化的速率大于硫向噻吩转化的速率。高于 900 °C,两种速率开始下降。因此,焦化过程中焦炭加氢脱硫的最佳温度为 900 °C 左右。

SEIJI NOMURA^[316]研究了煤中氯在冶金炼焦过程中的行为,将各种煤在氮气气氛中煅烧(热处理),并将热处理样品中的氯与煤中的氯之比定义为氯残留率。氯以 3 种主要模式存在:① 作为碱的盐酸盐 (NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等);② 作为有机盐酸盐 (胺盐酸盐等);③ 作为锚定到煤中微孔表面的水分中的氯阴离子^[317]。煤在焦化过程中氯的释放是一个缓慢的过程,

随着热处理温度的升高、保温时间的延长和升温速率的降低,煤中氯的残留率降低。 CaO 的加入使得焦炭中 Cl 含量随之增加。这是因为煤中的氯以 HCl 形式释放,然后以 CaCl_2 形式再次捕获在焦炭中。实际焦炉生产的焦炭氯残留率高于实验室管式炉生产的焦炭。这是因为,在实际的炼焦炉中,从煤中放出的气体与钙的接触机会比在管式炉中多。图 7 描述了氯在炼焦过程中在热转化行为。图 7a 展示了煤中氯的出现方式,尽管人们对氯的发生模式提出了许多理论,而且氯的发生模式仍然不确定,但人们对有机氯的存在持否定态度。这是因为大多数关于有机氯存在的说法都来自于对煤炭的观察,即并非所有的氯都能通过水浸法从煤炭中去除,但事实证明,当煤炭被研磨到足够细的程度时,通过长时间的水洗,大部分氯都能以氯化物的形式被去除。该实验表明煤中的氯主要以氯离子的形式存在,氯离子与碱金属或其他金属阳离子结合,通过羧酸盐、酚盐或其他带负电荷的极性氧官能团固定在煤表面,或保留在煤固有水分的“溶液”中^[316]。图 7b 展示了煤微孔中水分的蒸发,当温度达到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,煤微孔中固有的水分蒸发,氯离子一部分以金属氯化物 (NaCl 、 CaCl_2) 的晶体形式沉积,部分被带正电荷的官能团或原子捕获在煤微孔的表面上。图 7c 展示了煤炭热分解过程中氯离子的迁移,随着温度的升高,煤炭热分解产生 H_2O ,认为煤炭微孔中捕获的氯与 H_2O 反应并以 HCl 形式释放。一部分 HCl 与 Ca 反应并再次作为 CaCl_2 被捕获。

王琪等^[318]选取低煤化度的褐煤作为代表煤样作为研究对象。利用固定床装置首先研究焦化过程中温度、气速及氧气浓度对 NO_x 释放规律的影响,并采

用 XPS 分析表征焦炭中氮形态;引入金属 Fe_2O_3 助剂,考察铁助剂对 NO_x 减排的催化作用及机理,焦炭氮转化机理如图 8 所示;通过实验设计,研究焦炭对 NO 的还原作用及铁助剂对 NO_x 还原影响效果。结果表明,在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时焦炭燃烧 NO_x 释放量最低;当 Fe_2O_3 添加质量比例增加到 3% 时,焦炭中氮的类型最少,初步达到了减少焦炭中氮物种的效果。并且铁助剂的加入显著增加了焦炭的比表面积和平均孔径,当 Fe_2O_3 添加比例为 3% 时,比表面积达 $472.60\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径 7.08 nm ,具有最佳的解吸附反应性能;同时在添加铁的焦炭中, CO 对 NO 还原率的提高更明显,在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下达到最高还原率 96.92%。焦炭有效还原 NO ,再加上燃烧和 Fe_2O_3 还原产生的大量 CO 直接与 NO 反应,共同促进了 NO 的还原,最终导致 NO 排放量的减少。焦炭与原煤中的氮形态相比较,可以发现 N-X 消失,而 N-6 增加,这几种氮形态之间发生了转化, N-Q 成为了氮形态的主体,此时, NO_x 主要由 N-Q 产生。在焦化过程中,既有炽热的 C ,又有还原剂 CO 生成,二者均有利于 NO_x 的还原,但由于焦化过程的复杂性,尚不能判断谁是促进 NO_x 还原的主体。

6.2.2 碱金属元素的迁移 (Na , K)

碱金属元素会使焦炭反应性提高,强度降低。高质量的焦炭需要有良好的热稳定性和机械强度,用于高炉炼铁时才能承受炉内的高温 and 压力,碱金属的存在会缩短焦炭在高炉中的使用寿命。因此,焦化过程中碱金属元素的脱除具有重要的意义。成伟杰^[319]以煤沥青 (CTP) 基炭材料针状焦的制备为例,通过研究针状焦制备过程中各阶段 (沥青-精致沥青-生焦-针

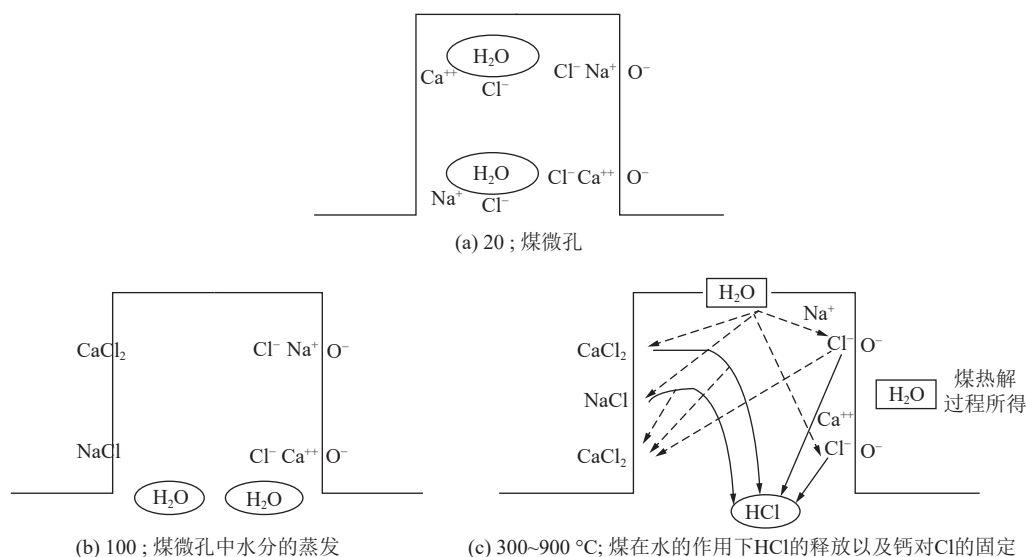
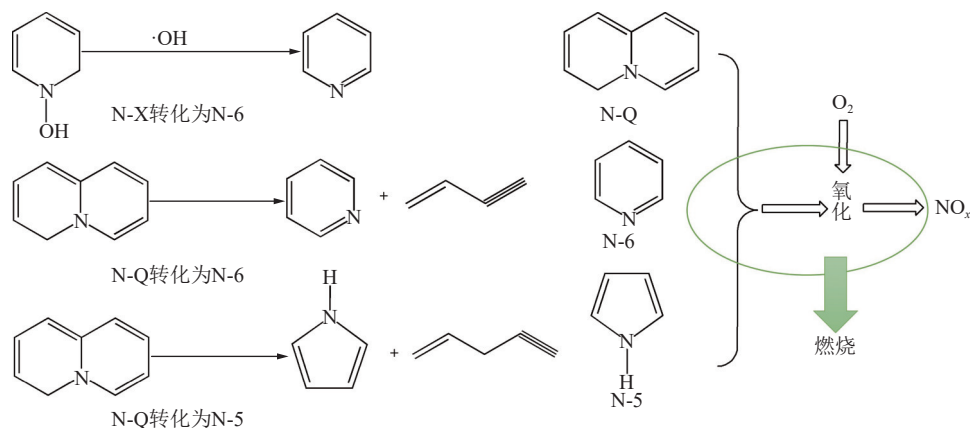


图 7 煤中氯在焦化过程中的迁移机理^[316]

Fig.7 The migration mechanism of chlorine in coal during coking^[316]

图 8 焦化过程中 N 的迁移机理图^[318]Fig.8 The diagram of the migration mechanism of N during coking^[318]

状焦) 金属元素的含量的变化, 系统分析了针状焦制备过程中金属元素的迁移行为。研究表明, 在原料预处理阶段, 大部分无机形式的金属元素会随着溶剂的萃取沉降而被分离掉, Na、K、Al、Mg、Pb 的迁移率在 20%~40%; Ca、Fe、Zn、Ni 的迁移率在 10% 以下。在焦化过程中, Na、K、Pb、Al 的迁移率在 10%-25%, Ca、Fe、Mg、Zn、Ni 的迁移率在 10% 以下。从精制 CTP 到生焦中只有不到 20% 的金属释放到气相中, 特别是 Ca 由于自身的难挥发性完全以固相形式留在生焦中。在高温煅烧过程中, Ca、K、Pb、Al 的含量变化不大, Na、Fe、Mg、Zn、Ni 持续挥发, 但最终只有不到 10% 的金属释放到气相中, 其中 Zn 和 Ni 几乎完全挥发。针状焦中的 Na、Ca、K、Al、Pb 的含量相对较高, 会影响炭材料的性能。

在从原料 CTP 到精制 CTP 的过程中, Na 的迁移率为 41%, 这表明 59% 的 Na 与原料预处理步骤中无法溶解的杂质一起被去除。根据相似相溶的原理, 无机形式的 Na, 包括硫酸盐和磷酸盐^[53]在溶剂中不溶, 因此粗 CTP 中大多数无机 Na 被转移到重残留物中, 重渣中 Na 的浓度高达 0.08。在焦化和高温煅烧期间, 16% 的 Na 在焦化阶段释放到气相中, 而 9% 的 Na 在高温煅烧阶段挥发到气相中。Na 的释放随着温度的升高而继续。据报道, CTP 中的有机 Na 通常在 400 ~ 600 °C 释放, 而 CTP 中无机 Na 通常在更高的温度下释放, 例如硅酸盐形式的 Na 在 2 400 °C 左右释放^[320]。焦化的最高温度为 520 °C, 在此温度下, 有机 Na 可能会大量释放。在煅烧阶段, 有机 Na 继续挥发^[169]。CTP 中的 K 可能以硅铝酸盐形式以及有机结合的 K^[321]存在。在粗 CTP 到精制 CTP 过程中, K 的迁移率约为 33%, 表明在粗 CTP 的沉降和分离过程中, 约 67% 的 K 未溶解并转移到重残留物中。这意味着粗 CTP 中的大部分 K 是以有机 K 的形式存在。在焦化

过程中, K 的迁移率约为 18%, 推测大部分有机形式的 K 会挥发。在高温煅烧阶段, K 的迁移率约为 17%, 与焦化阶段的迁移率相似, 表明在高温煅烧过程中, 只有小部分 K 释放到气相中, 而大部分 K 保留在固体焦炭中, 煅后焦中 K 的含量与生焦中的 K 的含量一致。研究表明, 生焦中 K 的挥发性较低, 并且可以在煅后焦中富集。

6.2.3 重金属元素 (Pb, Hg, Se, Cd 等)

在焦化的过程中, 煤中伴随有重金属元素 (如汞、镉、铅等) 具有毒性, 若不加以脱除可能会释放到环境中, 渗入土壤、水体, 造成土壤污染和水污染, 对生态系统和人体健康造成长期危害。李扬等^[322]研究了焦化条件对煤中 Se、Pb、Zn 等有害微量元素挥发性的影响, 得出热解终温对重金属元素在固态产物中的分布有很大的影响, 而在液态产物中的分布则影响不大, 温度越高, 越有利于较难挥发的重金属在固态产物中富集, 同时也越容易使挥发性元素随烟气进入大气中。煤焦化属于高温热解, 在焦化过程中, 铅挥发量的减少是由于铅从高温焦孔中向外界迁移的过程受到阻滞所致, 从而使得铅在焦炭中残余量较高。何选明等^[323]研究了焦化过程中铅的分布规律, 结果表明 Pb 在煤中主要以硫化物、氧化物和硅铝酸盐矿物的形式存在, 还有部分以有机结合态、碳酸盐结合态的形式存在^[324]。一般以有机结合态、碳酸盐结合态的元素在 800 °C 以前分解挥发, 它们的氧化物在低温也能被半焦还原而挥发; 赋存于硅铝酸盐等矿物中的元素热稳定性较高, 一般难以挥发。因此, 高温下 Pb 的挥发可能来自于它的硫化物。Pb 的硫化物一般沸点较高 (> 1 000 °C), 纯态不易挥发, 但在 900 °C 左右可与煤干馏过程中的 CaO 和半焦发生反应, 从而与硫发生分离而逸出^[296]。Pb 的氧化物、硫化物及其硅酸盐化合物被转化成易挥发的氯化铅, 途径有 3 条: ① 其氧化

物直接与氯化氢或氯气反应生成氯化铅;②通过氧化铅被碳或一氧化碳还原成单质金属铅,再转化成氯化铅;③Pb的硫化物与氯化氢反应生成氯化铅。这3条途径使得Pb在热解过程中具有挥发行为^[324]。在本实验温度范围内,元素Pb并没有完全逸出,说明转化的量并不很大,可能是受到煤中氯含量限制的缘故。

汞是煤中潜在毒害微量元素中最受关注的元素之一,已有研究表明,煤中汞的富集受多种因素影响,煤化程度只是影响因素之一,煤形成过程中以及成煤后期的环境、构造因素等决定着煤中汞浓度的高低。马晶晶等^[325]研究了煤焦化过程中汞的迁移规律。结果表明,Hg在煤焦化过程中的析出率达到60%,与燃烧和气化过程有所不同。在燃烧条件下,700℃以上加热0.5h煤中汞90%已经基本析出;在气化条件下,Hg的析出率超过38.9%^[325]。但是在某焦化厂焦化条件下,煤样中汞析出缓慢,在较高温度下,仍有较高比例的汞残存在固相产物中,焦炭中Hg含量平均值达到0.08 μg/g,残余量约为煤中汞含量的27%。这可能是由于高温热解时焦炭对汞的吸附作用造成,而燃烧时灰渣对汞基本上无固定作用^[240]。热解终温对重金属在焦化各相固态产物中的分布有很大的影响,但是对在液态产物中的分布则影响不大。温度越高,越有利于难挥发性重金属在固态产物中的富集,同时也越容易使挥发性元素随烟气进入大气中^[326]。对Hg在高温热解三相产物中的含量进行质量衡算,可以得出,Hg主要分布在固态热解产物和液态热解产物中,液态产物中有少量残留。

何选明等^[327]以煤及固相(焦炭)产物、液相焦化产物(焦油、氨水)、气相焦化产物(煤气)中有害微量元素镉(Cd)、硒(Se)为研究对象。通过测定,比较不同煤化度煤种微量元素的含量,并归纳探讨了配合煤中Cd、Se元素在焦化过程中的迁移规律。结果表明,煤化度不同,Cd在各单种煤中呈现出的规律性变化存在一定的差异,其中气肥煤中Cd的含量最高。但在同一类煤中也存在明显的差异,说明煤中Cd的富集受到诸多方面的影响,煤化度只是因素之一,煤在变质、环境变化、地质运动、沉积环境等也同样影响着痕量元素的含量变化。在煤焦化的还原气氛中,元素迁移一方面是金属元素本身在煤热解过程中与其他元素重新结合发生变化和迁移,另一方面来源于外界温度变化和煤气正向流动使胶质体加速流动,软化的煤粒膨胀而收缩,微量元素在煤饼内部因受到各向分子力约束而最终停留在焦炭、焦油等焦化产物中。

穆玲等^[328]研究了焦化过程中重金属的排放特征

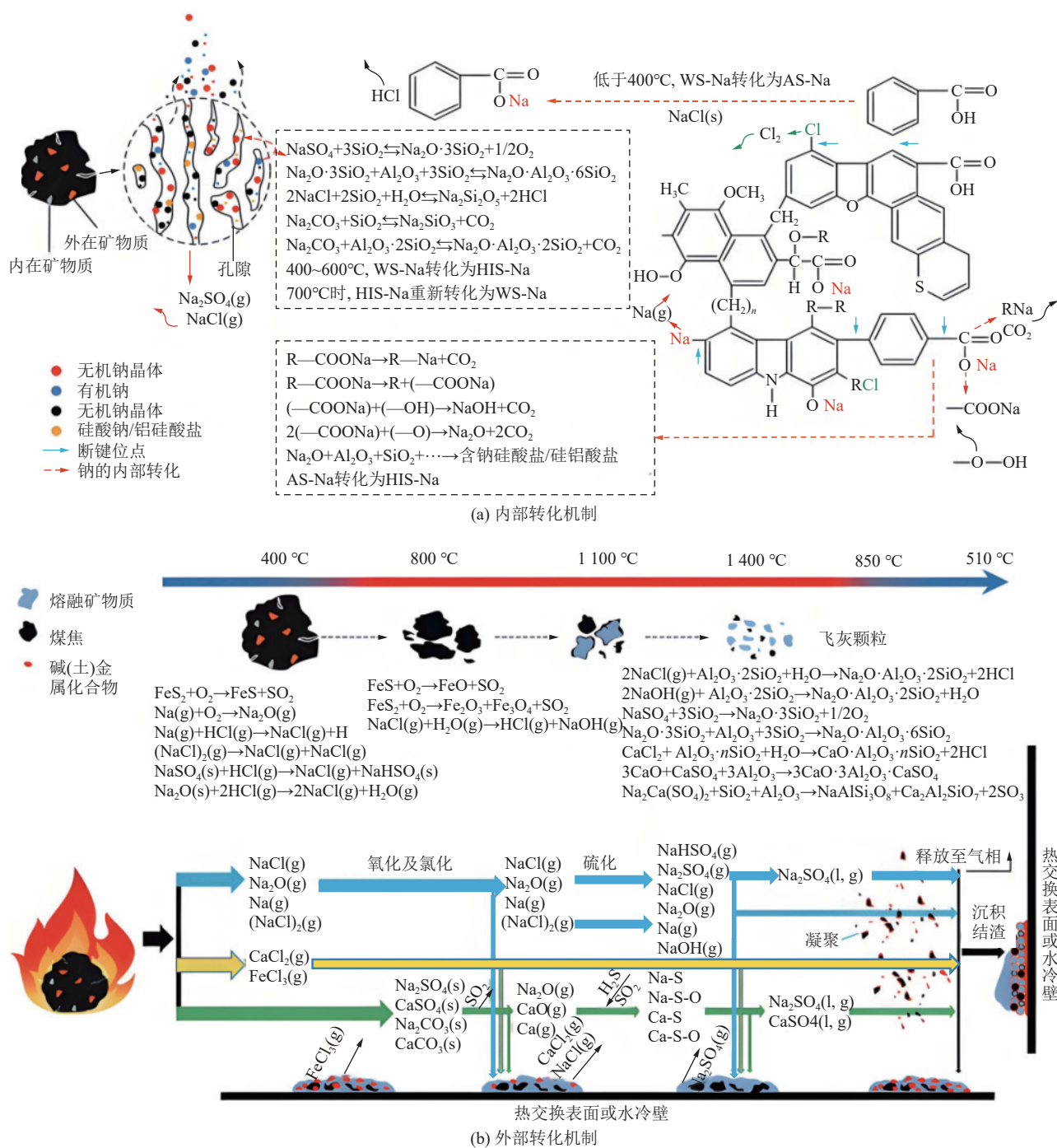
及其行为,发现在焦化过程中重金属具有2类分配行为:①I类,包括Cu、Zn、As、Pb和Cr,与焦炭相比,它们显著集中在APCD(空气污染控制装置)的入口飞灰中($X_{\text{inlet}}/X_{\text{coke}} > 10$);②第2类,包括Ni、Co、Cd、Fe和V,其在入口飞灰和焦炭之间均匀分配($X_{\text{inlet}}/X_{\text{coke}} < 4$)。这些元素在炼焦过程中的不同行为主要取决于它们的挥发性。大多数I类元素具有相对较低的沸点;它们在焦化过程中挥发,冷凝或吸附在下游的飞灰上。然而,大多数II类元素具有相对高的沸点,除了Cd,它们在焦化过程中不会挥发,而是形成相当均匀的熔体,成为飞灰或包含在焦炭中。值得注意的是,虽然镉是半挥发性的,但它的行为特征表现为II类元素不易挥发。此外,II类元素Fe在熄焦废水中的浓度高于II类中的其他重金属,这一现象可能与焦炭中的铁转移以及急冷装置的腐蚀有关。

微量元素在煤焦化过程中的行为研究主要集中在微量元素释放量的差异上,这取决于它们与煤中微量元素的结合方式、有机煤物质、煤的类型和工艺条件,特别是热解过程的温度。KONIECZYŃSKI等^[329]研究了煤焦化过程中微量元素的释放,根据分析结果,确定了所选元素的释放系数。其值范围为0.5%至94%。汞和铊的高挥发性得到证实。当焦炉组用粗焦炉煤气燃烧时,空气纯度受到控制排放的影响。由于焦炉泄漏和开口,所调查的微量元素的逃逸排放量很小,除了汞之外,对环境不会形成真正的威胁。

7 煤燃烧中热迁变规律

7.1 碱性元素

1) 碱金属(Na和K)。Na在煤燃烧过程中的热迁变分为内部转化和外部转化2个部分,如图9所示^[190]。内部转化指煤燃烧初期,Na在煤中发生不同形态之间的转化,其形态变化通过破坏键、气化、缩合、交联等复杂反应形成挥发性物质和固体残渣,伴随挥发性气体的扩散和燃烧反应^[190]。而外部转化指Na从煤中挥发释放至烟气中,其主要途径包括:①以NaCl(g)和NaSO₄(g)等无机形式挥发;②有机结合态Na经历燃烧,转化为挥发分释放^[169, 171];③以Na原子的形式释放^[164, 181]。当燃烧温度在400~800℃时,从煤颗粒中释放的NaCl(g)和Na原子在炉内不能完全稳定存在,通过氧化、氯化、硫化等多种反应很快与其他成分反应生成新的碱金属形式,并且80%的Na会以NaCl(g)、Na₂O(g)、Na(g)、NaOH(g)和NaSO₄(g)等形式释放至烟气中^[166-167, 169, 185]。这些钠蒸气将凝结在加热表面的不同部分,一部分Na蒸汽与Si-Al矿物反应转化为不溶性Na,另一部分Na蒸汽以NaCl和

图 9 Na 的转化机制^[190]Fig.9 Transformation of sodium^[190]

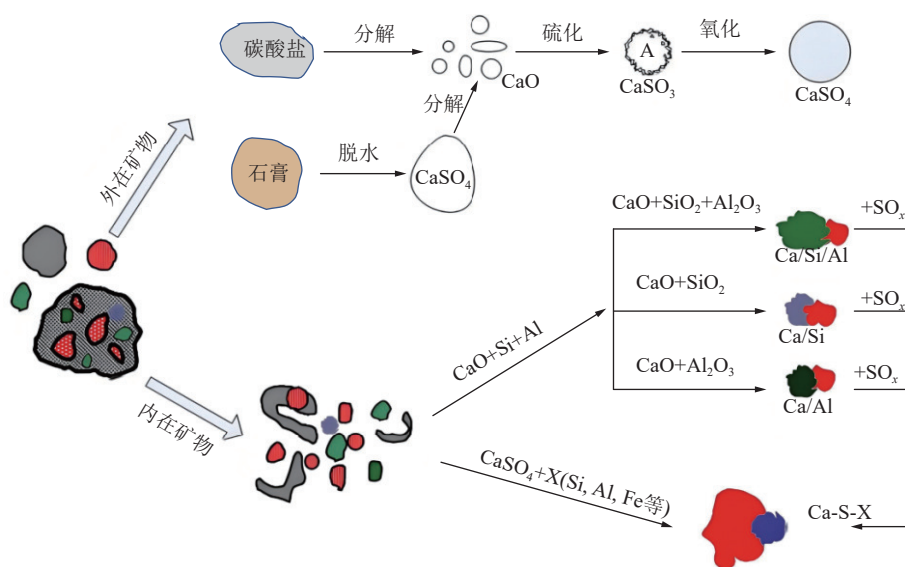
Na-S-O 气溶胶形式最终沉积在特定区域^[330]。K 的释放转化与 Na 类似,主要以 KCl 的形式释放,且很大程度上取决于煤的 Cl 含量^[193]。然而,高温下含 K 硅铝酸盐中的 K 可以被 Na 取代,形成含 Na 硅铝酸盐^[188]。在热转化过程中,大部分碱金属原子和化合物被释放出来,然后在受热表面冷凝导致结渣,残留的气态碱金属盐在气温下降过程中团聚,形成气溶胶,随烟气一起排出^[65]。一方面,碱金属矿物(霞石、硬玉和芒硝等)具有极低的熔点。这些物质在在烟气中呈现熔融

态,在热泳和扩散过程中会在低温受热面上凝结,形成黏性层。通过上述过程,黏性层不断富集含低熔点碱金属矿物,并捕获其他高熔点矿物($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等),逐渐形成具有层状结构灰沉积^[331]。另一方面,由于气态 AAEM 化合物的异质缩合,大颗粒的表面将粘有这些黏性物质,这使得这些大颗粒更容易通过惯性撞击黏附在受热表面上^[65]。在整个过程中,碱金属化合物不仅充当黏合剂,将灰分固定在加热的表面上,还充当助熔剂,降低灰分熔点,促进灰分沉积物的团聚

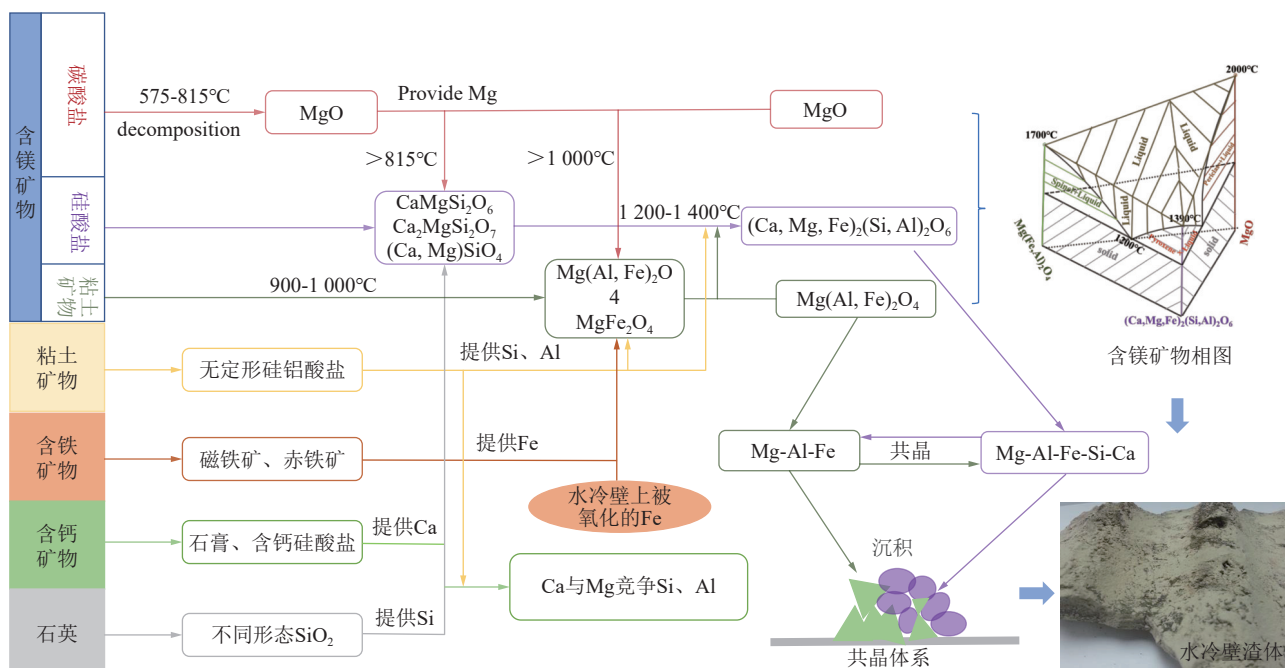
和烧结以及硅酸盐共晶的形成。因此,碱金属的灰分沉积与加热表面完全接触,其特点是黏性强、密度高、硬度强,常规吹灰很难去除。

2) 碱土金属 (Ca 和 Mg)。含 Ca 矿物以碳酸盐为主,在 600~900 °C 分解形成 CaO,部分被烟气中 SO₂ 迅速硫酸化为形成 CaSO₄,还有一部分与灰中 Si 和 Al 反应形成复杂的含钙硅铝酸盐,少量未反应 CaO 残留于飞灰中^[65]。815 °C 以下,少量的 CaSO₄ 分解 CaO,当温度升至 1 100 °C 后 CaSO₄ 完全分解,Ca 以单质态和氧化物的形式挥发至烟气中^[332]。当温度高于 900 °C 时,部分 CaSO₄ 会分解并与黏土矿物发

生反应,形成钙长石 (CaAl₂Si₂O₈)^[333-334]。同时,高温条件下 CaSO₄ 具有较低熔点和较高的表面黏性,会与硅酸结合形成 Ca-S-X(X: Fe, Al, Si, Mg 等)相^[335]。当温度高于 1 100 °C 时,钙长石会与钠长石 (NaAlSi₃O₈) 相互作用形成低温共晶体 (Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄)。基于高钙煤中含钙矿物演化过程,赵^[336]提出钙基矿物相的演化过程和形成机制,如图 10a 所示。外在含钙矿物一般经历分解形成 CaO,一部分 CaO 迅速硫酸化形成 CaSO₄;少量的 CaO 未反应直接形成 CaO 质石灰;剩余部分 CaO 可与其他矿物转化产物烧结形成复杂的钙硅铝酸盐相。内在含钙矿物随着炭质母体的燃



(a) 钙基矿物相的形成演化机理^[336]



(b) 镁基矿物形成演化及结渣机理^[340]

图 10 钙基矿物相、镁基矿物相的形成演化机理

Fig.10 Transformation and slagging mechanism of high-calcium fly ash particles and Mg-bearing minerals

物(绿泥石)分解而来^[344]。对于 Mg 含量较高的煤, Fe 还会与 Mg 形成镁铁矿 (MgFe_2O_4)。灰中的含铁矿物, 如方铁矿 (FeO)、铁铝榴石 ($3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) 有助于 Si-Ca-Mg-Na-Al 基体的熔化, 是影响煤灰在燃煤过程中矿烧结和熔融的最重要因素^[290, 345]。胡等^[346]研究了高碱富铁煤中 Fe 的迁移特性, 指出炉渣中的主要矿物相是硅酸盐和含铁化合物, 且铁在炉渣中富集。富铁矿物会导致沉积物熔点降低, 在高温下保持熔融状态, 然后捕获耐熔灰分, 导致水冷壁上渣体在迎风方向生长^[347]。

7.2 微量元素

在煤燃烧过程中, 根据微量元素的挥发性和在燃烧系统转化行为, 其最可能以分子或原子形式出现在气相、飞灰和底灰中^[348]。按照微量元素挥发难易程度划分为 3 组, 如图 12 所示。第 1 组, 在燃烧过程中完全挥发, 在飞灰中富集很少; 第 2 组, 燃烧时部分挥发, 飞灰中富集, 底灰炉渣含量较少; 第 3 组, 燃烧过程中的气化最小, 底灰和飞灰之间均匀分布^[156]。并且, As、Cd、Cr、Ni、Pb、Sb、Se、Tl 和 Zn 等元素在飞灰中浓度随着粒径的减小而增加^[349]。

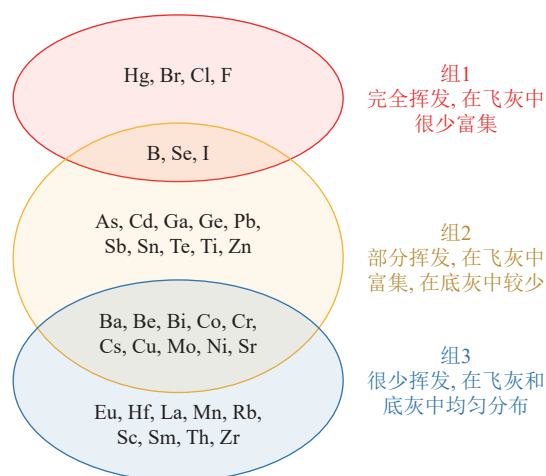


图 12 煤炭燃烧系统中微量元素的化学性质^[156]

Fig.12 Trace element partitioning during coal combustion^[156]

在煤燃烧过程中, $\text{Hg}^0(\text{g})$ 从煤中释放至烟气^[350]。随着烟气逐渐冷却, 部分 Hg^0 通过一系列均相和异质反应转化为氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒结合汞 (Hg^p)^[351]。最后, 烟气中的汞种类包括 Hg^0 、 Hg^{2+} 和 Hg^p ^[352]。 Hg^{2+} 包括 HgO 、 HgCl_2 和 HgSO_4 等形式, 其可以通过湿式烟气脱硫 (WFGD) 系统轻松去除, 或以 Hg^p 的形式吸附在飞灰颗粒上, 随后通过空气污染控制设备 (APCD) 高效捕获^[353]。然而, Hg^0 由于其水不溶性和化学惰性, 因此难以使用 APCD 捕获和去除。特别的, $\text{Hg}^0(\text{g})$ 是环境中最丰富和最持久 (存留时间为 0.5 至 2 年) 的汞形式。在烟气再循环过程中, 高浓度 SO_2

抑制 Hg^0 的转化到 Hg^{2+} 和 Hg^p ^[354]。

Se 具有较高的饱和蒸气压, 几乎不会凝结在灰分颗粒上, 这导致煤中 Se 往往以 $\text{SeO}_2(\text{g})$ 的形式存在, 而不以颗粒结合存在, 使得其难以去除^[355-356]。因此, 大部分 $\text{SeO}_2(\text{g})$ 经过一系列复杂转化后保留在飞灰中^[146]。烟气中的气态 Se 会被飞灰中含 Ca 和 Fe 的成分捕获, 形成 Ca-结合硒或 Fe-结合硒^[357]。LI 等进行 Se 吸附实验表明, CaO 与 $\text{SeO}_2(\text{g})$ 反应低于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ^[358]。HUANG 等发现, Fe_2O_3 通过对气态硒的强化学吸附实现捕获 $\text{SeO}_2(\text{g})$, 该反应低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ^[359]。然而, SENIOR 等认为粉煤灰的含铁成分在 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上与 Se 蒸气发生反应^[360]。烟气中, 气态 Se 还可以被飞灰捕获为物理吸附的硒 ($\text{SeO}_2(\text{s})$)。然而, 气态 Se 和飞灰之间的相互作用主要发生在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 这导致飞灰保留硒的停留时间有限。莫来石和石英是 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下气态硒物理吸附的主要矿物, 硬石膏通过物理吸附和弱化学吸附相结合的方式捕获气态硒^[361]。

煤中 As 和 Pb 的释放可分为两个阶段。在脱挥发份的初始阶段, 煤中部分 As 和 Pb 挥发至气相; 在焦炭燃烧阶段, 留在焦炭中的部分 As 和 Pb 将随着焦炭结构的破坏而释放出来, 其余的将以稳定形式保留在固相中。在燃烧后的烟气冷却过程, 烟气中气态 As 和 Hg 在中高温范围内通过化学反应以及在低温范围内通过物理吸附和冷凝迁移到飞灰颗粒^[362]。煤中 Fe、Na、K、Al、Ca 和 Mg 等 6 种元素抑制了 As 的释放^[363-364]。高含量的 Fe 和 Ca 更有利于 As 从气相向固相迁移^[365]。在 $1\text{ }000\sim 1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, As 转化归因于与煤中 Ca、Fe、Si 和 Al 矿物的耦合作用, 并以 Ca-Si-Al-As 和 Fe-Si-Al-As 复合盐的形式保留^[364, 366-367]。HUANG 等发现 CaO 的加入促进了 Pb 的释放^[368]。煤中 Cl 促进了 Pb 在燃烧过程中的挥发^[369]。而烟气中 SO_2 促进 PbCl_2 的转化到 PbSO_4 , 从而抑制燃烧过程中 Pb 的释放^[369]。

煤中的大部分 Cr 以 Cr(III) 化合物的形式存在, 在燃烧过程中可以将部分 Cr(III) 氧化成 Cr(VI), 并以氧化物 (CrO_2) 和氢氧化物 ($\text{CrO}_2(\text{OH})$, $\text{CrO}(\text{OH})_2$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) 的形式释放^[305, 370]。Cr 在燃烧过程中的氧化因煤本身的异质性和可变的燃烧条件 (燃烧温度和气氛) 而变得复杂。对于 Cr(VI) 的形成, JIAO 等^[371]认为主要是由 Cr(III) 在煤基体内含氧功能位点的局部氧化引起, 而不是外部 O_2 氧化。同时, 灰分中 Cr(VI) 的分数随着燃烧温度的升高而增加^[372]。煤燃烧过程中, 黄铁矿中的 Cr 受热分解使得 Cr 以气态金属或氧化物的形式释放至气相^[373]。黏土结合的 Cr 则

难以气化,并且可能直接在煤灰中稳定下来^[374]。在飞灰中,Cr 与 Al/Si 矿物和 Fe₂O₃ 紧密结合^[375]。当燃烧温度大于 800 ℃ 时,Fe₂O₃ 对 Cr 转化表现出显著影响,并降低了煤灰中的 Cr(VI) 占比。CHEN 等^[376]认为金属的还原电位在 Cr(VI) 的形成中起着重要作用,例如 CaO 和 K₂O 对氧化 Cr(III) 的作用比 Fe₂O₃ 和 MgO 更强。同时,烟气中 O₂ 浓度是影响 Cr 氧化过程的另一个关键因素,飞灰中 Cr(VI) 随氧气浓度增加而增加^[377]。有机结合的 Cr 很容易以气态 Cr 氧化物的形式蒸发,并通过与碱土金属和氧化铁发生化学反应冷凝到灰烬表面,生成铬酸盐和铬铁矿^[376]。此外,煤燃烧过程中新形成的灰分矿物(例如方解石→石灰、黄铁矿→赤铁矿/磁铁矿等)可能为吸附 Cr 蒸气提供活性位点^[377]。

煤炭燃烧过程中,Cd 作为中等挥发性元素之一,主要以 Cd(g) 和 CdCl₂(g) 的形式释放至烟气中,并倾向于集中在细颗粒物(PM) 中^[305, 378]。飞灰中的 Cd 比底灰更富集,并且随着飞灰 PM 直径的减小,Cd 的相对富集指数(REI) 值从 2.30 增加到 7.84^[379]。

8 热处理过程中矿物质和微量元素迁移转化异同

不同热处理(液化、气化、热解和燃烧)对煤中矿物质和微量元素迁移转化存在差异。不论哪种热处理,其底灰中矿物以含碱性元素的硅铝酸盐为主,如钙长石、钙铝黄长石、辉石、钠长石等,并且这些矿物在一定条件下发生低温共晶行为。由于液化、气化和热解处于还原性气氛,碱性元素更容易于煤焦基质结合,含 Ca 矿物会以 CaS 形式,Fe 则以 Fe²⁺形态被保留在底灰中。而燃烧过程有利于碳基质的破碎,使得碱性元素更易挥发至气相。对于微量元素而言,温度是影响其迁移转化的主要因素,挥发性见表 2。Hg 作为极易挥发性元素,不同热处理均会使其挥发至气相中。对于其他微量元素,As、Se、Pb 和 Cd 在热解、气化过程中等挥发;As 在液化过程中易挥发;Se 在燃烧时易挥发,As、Pb 和 Cd 在燃烧时中等挥发。Cr 表现出难挥发性,大部分保留在底灰中,不受热处理方式影响。

表 2 微量元素在不同热处理过程中挥发难易程度
Table 2 Volatilization degree of trace elements in different heat treatment processes

热处理	Hg	As	Se	Pb	Cd	Cr
气化	易挥发	中等挥发	中等挥发	中等挥发	中等挥发	难挥发
液化	易挥发	易挥发	—	难挥发	难挥发	难挥发
热解	易挥发	中等挥发	中等挥发	中等挥发	中等挥发	难挥发
燃烧	易挥发	中等挥发	易挥发	中等挥发	中等挥发	难挥发

9 问题与展望

1) 煤中固体无定形矿物质在煤化作用和热工艺过程中的演变及其成分厘定? 难洁净煤中有害矿物质富集的内生、表生等多重耦合地质作用造成热工艺复杂性与多重性,如何针对煤有机质和矿物质热迁变开展不可逆过程热力学研究,揭示其复杂过程和耗散结构?

2) 对于煤中微量元素、纳米矿物,没有一种仪器和方法能精确定量获得:一些方法对宏量测定准确,微量不准;而另一些方法对微量测定准确,宏量不准,如 XRF 测定黄铁矿的 Ca, Mg, Si, Al 等元素很准,而测 Fe, S 等宏量元素偏差太大。在热工艺过程中微量元素的质量平衡计算很难,难于得到煤中有害矿物质的热迁移转化洁净度;

3) 煤的热解、气化、液化、焦化尤其是燃烧,快速升温瞬间的变化,热矿物质热赋存状态与迁变动态是个难题。有害矿物质的动态热迁变机制;煤液化过程

矿物质迁变的研究;如何在已构建模型基础上准确添加碱金属元素,以及尚未寻找到适合碱金属元素的反应力场。只能从静态、模拟、验证实验等综合分析及反演思维加以研究;

4) 煤的热反应性和结渣性与煤种有关,目前缺乏对不同煤种、不同成因类型煤中不同富集类型矿物质的热迁移转化的深刻认识及对其规律的科学描述,缺少运用追踪演化规律的研究,从而难于预测矿物质热工艺行为;

5) 矿物质热反应性的影响因素仍不清楚,缺乏单一因素分析和添加矿物质的实验模拟研究,难以全面地预测原煤灰沉积和结渣过程,更无法达到有效的控制;

6) 灰的结渣行为与低熔点含硅矿物形成密切相关,然而碱性元素与含硅矿物相互作用机制和形成低熔点矿物路径尚不明晰,缺乏含硅矿物在高温下的转化行为,难以全面了解矿物相转变和低温共晶矿物的形成,从而无法深入揭示结渣行为;

7) 当前, 灰结渣和沉积行为预测指标存在差异, 难以准确预测结渣行为, 且预测公式通常采用氧化物含量计算, 不能反映实际低熔点矿物形成变化对结渣行为影响;

8) 未探索出煤中有害矿物质地质作用规律与煤利用工艺矿物行为行为的潜在关系, 这是解决煤中矿物质的结渣、能耗、污染的瓶颈, 从而难以指导开发洁净流程的技术, 限制洁净煤技术的发展;

9) 系统地单一及多个工艺系统分析研究不完善, 多工艺、多介质条件下有害矿物质的赋存富集与迁移转化的耦合与协调作用探讨不深入, 缺乏地质条件和工艺条件对有害矿物质迁移转化的双重影响机制的研究, 从而难于解决煤及其热转化利用的科学与技术问题;

10) 技术上, 综合质量平衡分析与计算还很薄弱, 没有一个反映煤加工转化与利用全周期的综合洁净度指标。由于中国聚煤、赋煤地质条件的多样性与多源性, 煤中有害矿物质的赋存时空变化复杂, 不同洁净潜势煤还没有运用现代计算机、大数据、云计算等来呈现其分布样式, 从而难于有针对性地选择煤转化与利用工艺。

煤是人类赖以生存的主要能源, 尤其是像中国这样的以煤为主的发展中国家, 气候变化使得煤等化石燃料使用比例在降低, 但绝对量没有减少而略有增加。因此, 最小地排除煤利用中有害物质, 最大地利用煤的有用部分, 实现煤的清洁提效利用。

短期未来, 煤的洁净利用必须考虑如下研究:

1) 有害矿物质及元素的精确测试, 定量把握非晶矿物质(离子态元素、类矿物、玻璃质、多元素热熔熔融态无定形物)的组成、含量及富集迁移转化赋存状态, 是深入探索矿物质有害性的基础研究;

2) 结渣元素及其矿物和环境关注的除汞以外的亲硫元素及其矿物的研究, 必将利用各种元素同位素探讨他们的地质与热工艺中的演化途径; 运用非平衡热力学动力学, 研究他们在自然岩浆作用和热工艺的迁移转化机制。

长期未来, 化学、物理学、人工智能是未来科学发展的主要领域, 这也给中国洁净煤技术发展带来了机遇与挑战。新的增长点:

3) 化学与物理学的发展: 在介观、超微观层次方面, 先进的仪器设备对煤炭本身结构的研究提供新的手段, 可更精细地揭示煤的复杂结构、煤中有害物质的赋存及其灰渣组成分布等信息与数据, 为煤炭洁净提效利用提供科学依据。

4) 人工智能的发展: 大数据发展, 使煤炭资源洁

净特性的数据化、系统化后, 可运用人工智能展布煤有害矿物质的时空分布, 为煤炭洁净资源开发利用提科学依据。运用人工智能预测灰沉积行为, 为高碱煤炭高效利用提供参考依据。运用大数据与人工智能, 揭示大型煤转化及利用装置有害矿物质发富集、迁移与转化规律。

未来数十年, 从矿物质的地质地球化学特性角度, 从复杂科学与工艺角度, 研究洁净煤技术, 将在洁净煤时空分布、洁净煤分选、液化、气化、焦化、超临界燃烧以及灰渣综合利用、稀有金属的开发等等基础研究与工程技术开发领域, 甚至原位地下化工工程等领域, 涌现出新的应用前景。

致谢 本论文工作得到国家自然科学基金重点项目(42030807)的资助, 感谢中国矿业大学(北京)代世峰教授、中国科学技术大学刘桂建教授等学者对本文的改善提出了宝贵意见和建议! 感谢王晓帅、杨承伟、王亚丰、薛李苹、李杰和张泽辉等博士硕士研究生同学在资料的收集、整理等给予的大力协助。

参考文献(References):

- [1] 刘峰, 曹文君, 张建明, 等. 我国煤炭工业科技创新进展及“十四五”发展方向[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 1-15.
LIU Feng, CAO Wenjun, ZHANG Jianming, et al. Current technological innovation and development direction of the 14th Five-Year Plan period in China coal industry[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 1-15.
- [2] BP. 2024/73rd Edition Statistical Review of World Energy[R]. Energy Institute, London, United Kingdom. 2024.
- [3] 王双明, 刘浪, 赵玉娇, 等. “双碳”目标下赋煤区新能源开发: 未来煤矿转型升级新路径[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 59-79.
WANG Shuangming, LIU Lang, ZHAO Yujiao, et al. New energy exploitation in coal-endowed areas under the target of “double carbon”: A new path for transformation and upgrading of coal mines in the future[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 59-79.
- [4] GLUSKOTER H J. Mineral matter and trace elements in coal[M]//BABU S P, ed. Trace elements in fuel. WASHINGTON, D. C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1975: 1-22.
- [5] WARD C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1-4): 135-168.
- [6] WARD C R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 165: 1-27.
- [7] DAI S F, HOWER J C, FINKELMAN R B, et al. Organic associations of non-mineral elements in coal: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2020, 218: 103347.
- [8] FINKELMAN R B, DAI S F, FRENCH D. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review[J]. Interna-

- tional Journal of Coal Geology, 2019, 212: 103251.
- [9] PARR S W, WHEELER W F. Unit coal and the composition of coal ash[C]//Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. Piscataway, NJ: IEEE, 1910: 25.
- [10] ASTM International. 2019. ASTM D388-19 Standard Classification of Coals by Rank. Washington, DC, USA: Annual Book of ASTM Standards
- [11] SUÁREZ-RUIZ I, CRELLING J C. Applied coal petrology: The role of petrology in coal utilization[M]. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [12] LI Z S, WARD C R, GURBA L W. Occurrence of non-mineral inorganic elements in macerals of low-rank coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(4): 242-250.
- [13] GUPTA R P, WALL T F, BAXTER L. Impact of mineral impurities in solid fuel combustion[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002
- [14] 王晓帅. 中国典型矿区煤中有害矿物质赋存分布与其燃烧迁变研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2023.
WANG Xiaoshuai. Study on occurrence and distribution of the hazardous mineral matter in coals and their transformation and migration during combustion from typical mine areas in China[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 2023.
- [15] 王亚丰. 煤气化产物的矿物学和环境地球化学研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2021.
WANG Yafeng. Study on Mineralogy and Environmental Geochemistry of Coal Gasification Products[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 2021.
- [16] GOLDSCHMIDT V M, PETERS C, HAUPTMANN H. Zur Geochemie der Erdmetalle[J]. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1932, 1932: 377-401.
- [17] QUEROL X, JUAN R, LOPEZ-SOLER A, et al. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes[J]. *Fuel*, 1996, 75(7): 821-838.
- [18] 黄文辉, 杨起. 燃煤过程中有害元素转化机理研究进展[J]. 地质科技情报, 1999, 18(1): 71-74.
HUANG Wenhui, YANG Qi. Novel development of study on the transformation mechanisms of hazard elements during coal combustion[J]. *Geological Science and Technology Information*, 1999, 18(1): 71-74.
- [19] 陈骏, 王鹤年. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [20] 郑楚光. 洁净煤技术[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1996.
- [21] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004.
- [22] 任德貽, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [23] 代世峰, 任德貽, 唐跃刚. 煤中常量元素的赋存特征与研究意义[J]. *煤田地质与勘探*, 2005, 33(2): 1-5.
DAI Shifeng, REN Deyi, TANG Yuegang. Modes of occurrence of major elements in coal and their study significance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005, 33(2): 1-5.
- [24] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1997.
ZHAO Fenghua. Study On the Mechanism of Distributions and Occurrences of Hazardous Minor and Trace Elements in Coal and Leaching Experiments of Coal Combustion Residues[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 1997.
- [25] 赵峰华, 任德貽, 张军营, 等. 煤中有害元素的研究现状及其对环境保护的意义[J]. *煤矿环境保护*, 1998, 12(2): 20-23.
ZHAO Fenghua, REN Deyi, ZHANG Junying, et al. Recent advance of study on hazardous elements in coal and significance for environmental protection[J]. *Energy Environmental Protection*, 1998, 12(2): 20-23.
- [26] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 煤中潜在毒害元素分布的多元分析及其地球化学意义[J]. *矿物学报*, 1999, 19(1): 34-40.
FENG Xinbin, HONG Yetang, NI Jianyu, et al. Multivariable analysis on the distribution of potentially hazardous elements in coal and its geochemical significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19(1): 34-40.
- [27] 任德貽, 赵峰华, 张军营, 等. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探[J]. *地学前缘*, 1999, 6(S1): 17-22.
REN Deyi, ZHAO Fenghua, ZHANG Junying, et al. A preliminary study on genetic type of enrichment for hazardous minor and trace elements in coal[J]. *Earth Science Frontiers*, 1999, 6(S1): 17-22.
- [28] QUICK W J, IRONS R M A. Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals[J]. *Fuel*, 2002, 81(5): 665-672.
- [29] 唐书恒, 秦勇, 姜尧发, 等. 中国洁净煤地质研究[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [30] DALE L, LAVRENCIC S. Trace elements in Australian export thermal coals[J]. *Australian Coal Journal*, 1993, 39: 17-21.
- [31] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal[M]//Environmental aspects of trace elements in coal. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995: 24-50.
- [32] FINKELMAN R B, GROSS P M K. The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40(2-3): 91-101.
- [33] SWAINE D J, GOODARZI F. Environmental aspects of trace elements in coal[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995
- [34] SWAINE D J. Why trace elements are important[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65: 21-33.
- [35] 塞利纳斯, 郑宝山. 医学地质学: 自然环境对公共健康的影响[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [36] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 50-501.
- [37] 庄新国, 曾荣树, 徐文东. 山西平朔安太堡露天 9 号煤层中的微量元素[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 1998(6): 40-45.
ZHUANG Xinguo, ZENG Rongshu, XU Wendong. Trace elements in 9 coal from antaibao open pit mine, Pingshuo, Shanxi province[J]. *Earth Science - Journal of China University of Geosciences*, 1998(6): 40-45.
- [38] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 潘集煤矿二叠纪主采煤层中微量元素亲和性研究[J]. *地学前缘*, 2000, 7(S2): 263-270.
HUANG Wenhui, YANG Qi, TANG Dazhen, et al. The affinity of

- trace elements of Permian coal from Panji mine in Huainan coal field[J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(S2): 263–270.
- [39] SWAINE D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworth, 1990: 92–178.
- [40] 张军, 汉春利, 徐益谦, 等. 煤中次要元素的赋存方式[J]. *煤炭转化*, 1999, 22(2): 6–11.
- ZHANG Jun, HAN Chunli, Xu Yiqian, et al. The mode of occurrence of minor elements in coal[J]. *Coal Conversion*, 1999, 22(2): 6–11.
- [41] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: Levels of confidence[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(1-3): 21–34.
- [42] PIRES M, FIEDLER H, TEIXEIRA E C. Geochemical distribution of trace elements in coal: Modelling and environmental aspects[J]. *Fuel*, 1997, 76(14-15): 1425–1437.
- [43] 王文峰, 秦勇, 宋党育. 忻州窑煤中有害元素地化特征及其洁净潜势[J]. *中国矿业大学学报*, 2002, 31(3): 281–284.
- WANG Wenfeng, QIN Yong, SONG Dangu. Geochemical features of hazardous elements and cleaning potential of coal from Xinzhouyao coal mine[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, 31(3): 281–284.
- [44] 丁振华, 郑宝山, Finkelman 等. 煤中发现含硫、锌、汞矿物[J]. *地球与环境*, 2003(2): 87–89.
- DING Zhenhua, ZHENG Baoshan, Finkelman, et al. Discovery of A Hg-, Zn-, S-bearing mineral in coal[J]. *Earth and Environment*, 2003(2): 87–89.
- [45] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of trace elements in coal[R]. USGS Open-File Report, 1981, 81-99.
- [46] 庄新国, 龚家强, 王占岐, 等. 贵州六枝、水城煤田晚二叠世煤的微量元素特征[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(3): 53–58.
- ZHUANG Xinguo, GONG Jiaqiang, WANG Zhanqi, et al. Trace elements of the Late Permian coal in the Shuicheng and Liuzhi coal fields, Guizhou[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2001, 20(3): 53–58.
- [47] KOLKER A. Minor element distribution in iron disulfides in coal: A geochemical review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 32–43.
- [48] 李文华, 翟炯. 中国煤中灰分的分布[J]. *煤炭加工与综合利用*, 1992(4): 7–10.
- LI Wenhua, ZHAI Jiong. Distribution of ash in China coal[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 1992(4): 7–10.
- [49] 李河名, 费淑英. 中国煤的煤岩煤质特征及变质规律[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [50] 袁三畏. 中国煤质论评[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999.
- [51] 中国煤炭地质总局. 中国煤炭资源赋存规律与资源评价[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [52] BRYERS R W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, 22(1): 29–120.
- [53] ZHU C, QU S J, ZHANG J, et al. Distribution, occurrence and leaching dynamic behavior of sodium in Zhundong coal[J]. *Fuel*, 2017, 190: 189–197.
- [54] DAI S F, FINKELMAN R B, FRENCH D, et al. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 222: 103815.
- [55] WANG C A, TANG G T, SUN R J, et al. The correlations of chemical property, alkali metal distribution, and fouling evaluation of Zhundong coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2204–2214.
- [56] FINKELMAN RB. Distribution and significance of analcime in Wasatch Plateau coals[J]. *Utah Geological Association*, 1991: 173–182.
- [57] DAI S F, REN D Y, CHOU C L, 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.
- [58] HUGGINS F E, SEIDU L B A, SHAH N, et al. Elemental modes of occurrence in an Illinois #6 coal and fractions prepared by physical separation techniques at a coal preparation plant[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(1): 65–76.
- [59] DAI S F, JI D P, WARD C R, et al. Mississippian anthracites in Guangxi Province, Southern China: Petrological, mineralogical, and rare earth element evidence for high-temperature solutions[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 197: 84–114.
- [60] ERKOYUN H, KADIR S, HUGGETT J. Occurrence and genesis of tonsteins in the Miocene lignite, Tunçbilek Basin, Kütahya, western Turkey[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 202: 46–68.
- [61] DAI S F, TIAN L W, CHOU C L, et al. Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(4): 318–327.
- [62] JENKINS B M, BAXTER L L, MILES T R, et al. Combustion properties of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1-3): 17–46.
- [63] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 138–160.
- [64] 靳虎. 新疆高碱煤易结渣矿物的赋存与沉积行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- JIN Hu. Study on the occurrence and deposition behavior of slagging minerals in Xinjiang high-alkali coal[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [65] WANG X B, XU Z X, WEI B, et al. The ash deposition mechanism in boilers burning Zhundong coal with high contents of sodium and calcium: A study from ash evaporating to condensing[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 80: 150–159.
- [66] OLIVEIRA M L S, WARD C R, FRENCH D, et al. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 314–325.
- [67] RUSSELL N V, WIGLEY F, WILLIAMSON J. The roles of lime and iron oxide on the formation of ash and deposits in PF combustion[J]. *Fuel*, 2002, 81(5): 673–681.

- [68] RAASK E. Mineral impurities in coal combustion: Behavior, problems, and remedial measures[M]. Washington: Hemisphere Pub. Corp., 1985.
- [69] REID W T. The relation of mineral composition to slagging, fouling and erosion during and after combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1984, 10(2): 159–169.
- [70] 盛昌栋, 华永明, 周强泰, 等. 煤中 FeS_2 和含铁粘土矿物在锅炉结渣过程中的作用[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(3): 246–250.
- SHENG Changdong, HUA Yongming, ZHOU Qiangtai, et al. Investigation of the roles of FeS_2 and iron bearing clay minerals in pingshuo coal during slagging deposition of pulverized coal fired boiler[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 1999, 5(3): 246–250.
- [71] HUFFMAN G P, HUGGINS F E, LEVASSEUR A A, et al. Investigation of the transformations of pyrite in a drop-tube furnace[J]. *Fuel*, 1989, 68(4): 485–490.
- [72] ZENG T F, HELBLE J J, BOOL L E, et al. Iron transformations during combustion of Pittsburgh No. 8 coal[J]. *Fuel*, 2009, 88(3): 566–572.
- [73] 韩德馨, 任德贻, 王延斌, 等. 中国煤岩学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996.
- [74] TAYLOR GH. The Organic Petrology[M]. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1998.
- [75] VASSILEV S V, TASCÓN J M D. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: A critical overview[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(2): 271–281.
- [76] WARD C R, FRENCH D. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry[J]. *Fuel*, 2006, 85(16): 2268–2277.
- [77] VASSILEV S V, VASSILEVA C G. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems[J]. *Fuel*, 2009, 88(2): 235–245.
- [78] VASSILEV S V, VASSILEVA C G, BAXTER D, et al. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 2. Potential applications of the classification systems[J]. *Fuel*, 2009, 88(2): 246–254.
- [79] DAI S F, FINKELMAN R B, HOWER J C, et al. Inorganic geochemistry of coal. Elsevier Inc, 1000 AE Amsterdam, Netherlands, 2023.
- [80] SEREDIN V V, FINKELMAN R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(4): 253–289.
- [81] BS ISO-11760-2018. Classification of Coals [S]. BSI Standards Publication, 2018.
- [82] 唐跃刚, 王绍清, 郭鑫, 等. 煤有机地球化学研究进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(3): 574–596.
- TANG Yuegang, WANG Shaoqing, GUO Xin, et al. Researches on the Organic Geochemistry of Coal: Progresses and Prospects[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(3): 574–596.
- [83] WEI Q, CUI C N, DAI S F. Organic–association of Ge in the coal–hosted ore deposits: An experimental and theoretical approach. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103291.
- [84] ZUBOVIC P, SHEFFEY N B, STADNICHENKO T. Distribution of minor elements in some coals in the Western and Southwestern regions of the Interior coal province[J]. *Cancer*, 1967, 2(5): 793–798.
- [85] DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: Evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation[J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(1–2): 190–194.
- [86] TANG Y G, HUAN X, LAN C Y, et al. Effects of Coal Rank and High Organic Sulfur on the Structure and Optical Properties of Coal-based Graphene Quantum Dots[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(3): 1218–1230.
- [87] WAYCHUNAS G A. Structure, Aggregation and characterization of nanomaterials[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001(44): 105–166.
- [88] 白春礼. 纳米科技及其发展前景[J]. 科学通报, 2001, 46(2): 89–92.
- [89] SAMOUHOS M, GODELITSAS A, NOMIKOU C, et al. New insights into nanomineralogy and geochemistry of Ni-laterite ores from Central Greece (Larymna and Evia deposits) - ScienceDirect[J]. *Geochemistry*, 2019, 79(2): 268–279.
- [90] GODELITSAS A. Mineral Surface Science and Nanogeoscience: The Case of Mineral Nanoparticles, Nanominerals and Natural Nanoporous Oxide Materials[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2017, 23(6): 5828–5830.
- [91] YANG Y, CHEN T, MORRISON L, et al. Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 511–518.
- [92] HOUGH R M, NOBLE R R P, REICH M. Natural gold nanoparticles[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 55–61.
- [93] 董发勤, 周世平, 李帅. 无机纳米(矿物)颗粒的生物活性研究进展[J]. 矿物学报, 2014, 34(01): 1–6.
- DONG Faqin, ZHOU Shiping, Li Shuai. Research Advance on Biological Activities of Inorganic (Mineral) Nanoparticles. *Acta Mineralogica Sinica*, 2014, 34(01): 1–6.
- [94] 谢巧勤, 陈天虎, 范子良, 等. 铜陵新桥疏铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(12): 2665–2674.
- [95] SILVA L F O, JASPER A, ANDRADE M L, et al. Applied investigation on the interaction of hazardous elements binding on ultrafine and nanoparticles in Chinese anthracite-derived fly ash[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 419(3): 250–264.
- [96] TIAN L W, DAI S F, WANG J, et al. Nanoquartz in Late Permian C1 coal and the high incidence of female lung cancer in the Pearl River Origin area: a retrospective cohort study. *BMC Publish Health*. 2008, 8, 398.
- [97] YU D X, XU M H, YAO H, et al. Physicochemical properties and potential health effects of nanoparticles from pulverized coal combustion[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(7): 1243–1250.
- [98] SILVA L F O, OLIVEIRA M L S, NEACE E R, et al. Nanominer-

- als and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 85(2): 237–245.
- [99] SIIVA L F O, DABOIT K, SAMPAIO C H, et al. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 416(2): 513–526.
- [100] SILVA L F O, MORENO T, QUEROL X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(17): 4972–4974.
- [101] SAIKIA D B K. Geochemistry and nano-mineralogy of two medium-sulfur northeast Indian coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121(1): 26–34.
- [102] WANG Y F, TANG Y G, LIU S Q, et al. Behavior of trace elements and mineral transformations in the super-high organic sulfur Ganhe coal during gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 177:140–151.
- [103] WANG Y F. Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers[J]. *Chemical Geology*, 2014, 378–379: 1–23.
- [104] WANG Y F, TANG Y G, GUO X, et al. Fate of potentially hazardous trace elements during the entrained-flow coal gasification processes in China[J]. *Science of the Total Environment*. 2019, 668: 854–866.
- [105] DAI S F, ZHANG W, WARD C R, et al. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 105:60–84.
- [106] WIJAYA N, ZHANG L. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25:1–16.
- [107] RIBEIRO J, DABOIT K, FLORES D, et al. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash[J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 452–453:98–107.
- [108] HUGGINS F E, SRIKANTAPURA S, PAREKH B K, et al. XANES Spectroscopic characterization of selected elements in deep-cleaned fractions of Kentucky No. 9 Coal[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11:691–701.
- [109] JONES B, MANNING D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of Palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1-4): 111–129.
- [110] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabauunsee County, Kansas, U. S. A[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1-3): 65–82.
- [111] 唐跃刚. 四川晚二叠世煤中硫的赋存机制黄铁矿矿物学及其磁性研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1993.
- TANG Yuegang. The Study on Sulfur Occurring Mechanism, Pyrite Mineralogy and Its Magnetism of Late Permian Coal in Sichuan Province, China[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 1993.
- [112] TAYLOR K G, MACQUAKER J H S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments[J]. *Elements*, 2011, 7(2): 113–118.
- [113] 张德会, 赵仑山, 张本仁, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2013.
- [114] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤中微量元素和矿物富集的同沉积火山灰与海底喷流复合成因[J]. *科学通报*, 2008, 53(24): 3120–3126.
- [115] DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: Evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation[J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(1-2): 182–194.
- [116] MEIJ R. Trace element behavior in coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(1-3): 199–217.
- [117] BHANGARE R C, AJMAL P Y, SAHU S K, et al. Distribution of trace elements in coal and combustion residues from five thermal power plants in India[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 86(4): 349–356.
- [118] SWANSON S M, ENGLE M A, RUPPERT L F, et al. Partitioning of selected trace elements in coal combustion products from two coal-burning power plants in the United States[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 113: 116–126.
- [119] GOODARZI F, HUGGINS F E, SANEI H. Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(1): 1–12.
- [120] DAI S F, SEREDIN V V, WARD C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: Geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China[J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(2): 159–186.
- [121] BOUSKA V, PESEK J, SYKOROVA I. Probable mode of occurrence of chemical element in coal[J]. *Acta Montana. Serie B, Fuel, Carbon, Mineral Processing, Praha*, 2000, 10: 53–90.
- [122] NEUENDORF K K E, MEHL JR J P, JACKSON J A. Glossary of Geology[M]. American Geoscience Institute, p. 800.
- [123] ZHANG J Y, REN D Y, ZHENG C G, et al. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 53(1): 55–64.
- [124] CHOU C L. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 100: 1–13.
- [125] 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.
- [126] 刘大猛, 杨起, 周春光, 等. 华北晚古生代煤中黄铁矿赋存特征与地质成因研究[J]. *地球化学*, 1999, 28(4): 340–350.
- LIU Dameng, YANG Qi, ZHOU Chunguang, et al. Occurrence and

- geological genesis of pyrites in Late Paleozoic coals in North China[J]. *Geochimica*, 1999, 28(4): 340–350.
- [127] DAI S F, WANG X B, SEREDIN V V, et al. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 90: 72–99.
- [128] DAI S F, REN D Y, TANG Y G, et al. Distribution, isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 51(4): 237–250.
- [129] 赵蕾, 代世峰, 王西勃. 煤系火山灰蚀变黏土岩: 矿物学和地球化学研究进展[J]. *地学前缘*, 2016, 23(3): 103–112.
- ZHAO Lei, DAI Shifeng, WANG Xibo. Altered volcanic ashes in coal-bearing strata: Advances in mineralogy and geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(3): 103–112.
- [130] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1999.
- ZHANG Junying. Enrichment Mechanism and Pollution Restraining of Potentially Hazardous Trace Elements in Coal[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 1999.
- [131] DAI S F, LI T J, JIANG Y F, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Hailiushu Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications of sediment-source region and acid hydrothermal solutions[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 137: 92–110.
- [132] DUAN P P, WANG W F, LIU X H, et al. Distribution of As, Hg and other trace elements in different size and density fractions of the Reshuihe high-sulfur coal, Yunnan Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 173: 129–141.
- [133] DAI S F, WANG P P, WARD C R, et al. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N_2 - CO_2 -mixed hydrothermal solutions[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 152: 19–46.
- [134] 杨承伟, 丁华, 白向飞, 等. 新疆高钠煤中钠元素的地球化学研究现状[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(10): 169–178.
- YANG Chengwei, DING Hua, BAI Xiangfei, et al. Geochemical research status of sodium element in high-sodium coal in Xinjiang[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(10): 169–178.
- [135] 白向飞, 丁华, 何金, 等. 新疆东部煤中水溶态元素组合模式研究[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(1): 366–379.
- BAI Xiangfei, DING Hua, HE Jin, et al. Research on the combination model of water-soluble elements in coal from eastern Xinjiang[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(1): 366–379.
- [136] 白向飞, 王越, 丁华, 等. 准东煤中钠的赋存状态[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2909–2915.
- BAI Xiangfei, WANG Yue, DING Hua, et al. Modes of occurrence of sodium in Zhundong coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2909–2915.
- [137] 陈皓侃, 刘振宇. 煤化学能源化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [138] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [139] 刘桂建, 王俊新, 杨萍玥, 等. 煤中矿物质及其燃烧后的变化分析[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(3): 215–219.
- LIU Guijian, WANG Junxin, YANG Pingyue, et al. Minerals in coal and their changes during combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(3): 215–219.
- [140] TOMECEK J, PALUGNIOK H. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion[J]. *Fuel*, 2002, 81(10): 1251–1258.
- [141] WEN C, GAO X P, YU Y, et al. Emission of inorganic PM_{10} from included mineral matter during the combustion of pulverized coals of various ranks[J]. *Fuel*, 2015, 140: 526–530.
- [142] 傅维铤. 煤燃烧理论及其宏观通用规律[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [143] CHANG L, YANG J P, ZHAO Y C, et al. Behavior and fate of As, Se, and Cd in an ultra-low emission coal-fired power plant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209: 722–730.
- [144] TANG Q, SHENG W Q, LI L Y, et al. Alteration behavior of mineral structure and hazardous elements during combustion of coal from a power plant at Huainan, Anhui, China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 768–776.
- [145] REIFENSTEIN A P, KAHRAMAN H, COIN C D A, et al. Behaviour of selected minerals in an improved ash fusion test: Quartz, potassium feldspar, sodium feldspar, kaolinite, illite, calcite, dolomite, siderite, pyrite and apatite[J]. *Fuel*, 1999, 78(12): 1449–1461.
- [146] HOWER J C, FU B, DAI S F. Geochemical partitioning from pulverized coal to fly ash and bottom ash[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118542.
- [147] WANG C B, LIU H M, ZHANG Y, et al. Review of arsenic behavior during coal combustion: Volatilization, transformation, emission and removal technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 1–28.
- [148] PAVLISH J H, SONDREAL E A, MANN M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 82(2-3): 89–165.
- [149] ZHAO S L, PUDASAINEE D, DUAN Y F, et al. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73(1): 26–64.
- [150] 徐通模. 燃烧学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [151] SRINIVASACHAR S, BONI A A. A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment[J]. *Fuel*, 1989, 68(7): 829–836.
- [152] BOOL L E, PETERSON T W, WENDT J O L. The partitioning of iron during the combustion of pulverized coal[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 100(1-2): 262–270.
- [153] 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.
- [154] FINKELMAN R B, PALMER C A, KRASNOW M R, et al. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne premium coal samples[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(6): 755–766.
- [155] WANG X S, MA T D, TANG Y G, et al. Thermal transformation

- of coal pyrite with different structural types during heat treatment in air at 573–1473 K[J]. *Fuel*, 2022, 327: 124918.
- [156] RATAFIA-BROWN J A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(1-3): 139–157.
- [157] YAN L, GUPTA R P, WALL T F. The implication of mineral coalescence behaviour on ash formation and ash deposition during pulverised coal combustion[J]. *Fuel*, 2001, 80(9): 1333–1340.
- [158] 王建培. 煤中碳酸盐在氧/燃料燃烧条件下的转化行为[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- WANG Jianpei. The transformation behavior of carbonates under oxy-coal combustion conditions[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [159] YAN L, GUPTA R P, WALL T F. A mathematical model of ash formation during pulverized coal combustion[J]. *Fuel*, 2002, 81(3): 337–344.
- [160] XUE Y M, WANG J S, GUO H Q, et al. Effects of minerals and Fe^{3+} on sulfur removal and its release behavior during coal pyrolysis under different atmospheres[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 142(6): 2319–2326.
- [161] LIU Q R, HU H Q, ZHOU Q, et al. Effect of mineral on sulfur behavior during pressurized coal pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8-10): 863–871.
- [162] KARACA S. Desulfurization of a Turkish lignite at various gas atmospheres by pyrolysis. Effect of mineral matter[J]. *Fuel*, 2003, 82(12): 1509–1516.
- [163] GRYGLEWICZ G. Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal[J]. *Fuel*, 1995, 74(3): 356–361.
- [164] JIANG F H, ZHANG S Y, HUANG X H, et al. Sodium vapor capture by coal ash during sodium-rich coal combustion[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 161: 114127.
- [165] SONG W J, SONG G L, QI X B, et al. Transformation characteristics of sodium in Zhundong coal under circulating fluidized bed gasification[J]. *Fuel*, 2016, 182: 660–667.
- [166] 王智化, 李谦, 刘敬, 等. 准东煤中碱金属的赋存形态及其在热解过程中的迁移规律[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(S1): 130–135.
- WANG Zhihua, LI Qian, LIU Jing, et al. Occurrence of alkali metals in Zhundong coal and its migration during pyrolysis process[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34(S1): 130–135.
- [167] 陶玉洁, 张彦威, 周俊虎, 等. 准东煤在燃烧过程中的矿物演变过程及 Na、Ca 释放规律[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(5): 1169–1175.
- TAO Yujie, ZHANG Yanwei, ZHOU Junhu, et al. Mineral conversion regularity and release behavior of Na, Ca during Zhundong coal's combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(5): 1169–1175.
- [168] 杨燕梅, 张扬, 张海, 等. 惰性气氛下准东煤 Na/Ca 释放特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(4): 385–390.
- YANG Yanmei, ZHANG Yang, ZHANG Hai, et al. Release characteristics of Na/Ca in Zhundong coal under inert atmosphere[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(4): 385–390.
- [169] LI G Y, WANG C A, YAN Y, et al. Release and transformation of sodium during combustion of Zhundong coals[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 89(1): 48–56.
- [170] JING X H, PU Y, LI Z Y, et al. Experimental investigation of gaseous sodium release in slag-tapping coal-fired furnaces by spontaneous emission spectroscopy[J]. *Energies*, 2022, 15(11): 4165.
- [171] SONG G L, SONG W J, QI X B, et al. Sodium transformation characteristic of high sodium coal in circulating fluidized bed at different air equivalence ratios[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 130: 1199–1207.
- [172] LI C Z, SATHE C, KERSHAW J R, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2000, 79(3-4): 427–438.
- [173] LI S S, DONG M R, LU J D, et al. Study on the alkali release from the combustion products of a single coal particle by laser ignition[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 4452–4460.
- [174] WANG C A, SUN R J, HU G T, et al. Effects of oxy-fuel condition on morphology and mineral composition of ash deposit during combustion of Zhundong high-alkali coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(3): 1216–1228.
- [175] LIN X C, YANG Y P, YANG S S, et al. Initial deposition feature during high-temperature pressurized pyrolysis of a typical Zhundong coal[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6330–6341.
- [176] 王泉海, 邱建荣, 李凡, 等. 煤粉燃烧过程中铁矿物质迁移特性的研究进展[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(6): 566–570.
- WANG Quanhai, QIU Jianrong, LI Fan, et al. Review on transformations of iron-bearing minerals and their product during pulverized coal combustion[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2002, 8(6): 566–570.
- [177] HE Y, ZHU J J, LI B, et al. *In-situ* measurement of sodium and potassium release during oxy-fuel combustion of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy: Effects of O_2 and CO_2 concentration[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 1123–1130.
- [178] WANG C A, ZHAO L, HAN T, et al. Release and transformation behaviors of sodium, calcium, and iron during oxy-fuel combustion of Zhundong coals[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1242–1254.
- [179] ZHANG T, LIU Z H, HUANG X H, et al. Computer-controlled scanning electron microscopy investigation on ash formation characteristics of a calcium-rich coal under O_2/CO_2 environments[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 319–327.
- [180] FLEIG D, ANDERSSON K, NORMANN F, et al. SO_3 formation under oxyfuel combustion conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(14): 8505–8514.
- [181] GUO S, JIANG Y F, YU Z L, et al. Correlating the sodium release with coal compositions during combustion of sodium-rich coals[J]. *Fuel*, 2017, 196: 252–260.
- [182] WANG L Y, MAO H X, WANG Z S, et al. Transformation of alkali and alkaline-earth metals during coal oxy-fuel combustion in the presence of SO_2 and H_2O [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(4): 381–387.
- [183] SIMONS G A. The role of pore structure in coal pyrolysis and gasification[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1983,

- 9(4): 269–290.
- [184] LIU X H, XIONG B, HUANG X H, et al. Development of Zhundong subbituminous coal char structure during hydrogasification under high pressure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(8): 4935–4942.
- [185] YU S H, ZHANG C, ZHANG X P, et al. Release and transformation characteristics of Na/Ca/S compounds of Zhundong coal during combustion/CO₂ gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(2): 752–765.
- [186] SATHE C, HAYASHI J I, LI C Z, et al. Release of alkali and alkaline earth metallic species during rapid pyrolysis of a Victorian brown coal at elevated pressures[J]. *Fuel*, 2003, 82(12): 1491–1497.
- [187] OLESCHKO H, SCHIMROSCZYK A, LIPPERT H, et al. Influence of coal composition on the release of Na-, K-, Cl-, and S-species during the combustion of brown coal[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2275–2282.
- [188] BLÄSING M, MÜLLER M. Mass spectrometric investigations on the release of inorganic species during gasification and combustion of German hard coals[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(7): 1374–1381.
- [189] YAN Q L, LE M C, JIE Q J, et al. Distribution characteristics of alkali emission between gas and solid phase during Zhundong coal combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(3): 314–320.
- [190] 马瑞, 魏博, 范卫东, 等. 准东煤燃烧过程中钠迁移转化机制研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(10): 27–53.
MA Rui, WEI Bo, FAN Weidong, et al. Research progress of sodium migration and transformation during combustion of Zhundong coals in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(10): 27–53.
- [191] ZHANG X Y, ZHANG H X, NA Y J. Transformation of sodium during the ashing of Zhundong coal[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 102: 305–314.
- [192] ZHANG Y K, ZHANG H X. Gasification characteristics and sodium transformation behavior of high-sodium Zhundong coal[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(6): 6435–6444.
- [193] OLESCHKO H, MÜLLER M. Influence of coal composition and operating conditions on the release of alkali species during combustion of hard coal[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3240–3248.
- [194] YANG Y M, WU Y X, ZHANG H, et al. Improved sequential extraction method for determination of alkali and alkaline earth metals in Zhundong coals[J]. *Fuel*, 2016, 181: 951–957.
- [195] ZHANG T, LI Z S, HU F, et al. Correlation of sodium releasing and mineral transformation characteristics with ash composition of typical high-alkali coals[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 224: 107035.
- [196] 杨靖宁, 张守玉, 姚云隆, 等. 高温热解过程中新疆高碱煤中钙的演变[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(10): 2555–2559.
YANG Jingning, ZHANG Shouyu, YAO Yunlong, et al. Calcium transformation during the high-temperature pyrolysis process of high-alkali coal from Xinjiang[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(10): 2555–2559.
- [197] HUI S E, LV Y, NIU Y Q, et al. Effects of leaching and additives on the formation of deposits on the heating surface during high-Na/Ca Zhundong coal combustion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 319–328.
- [198] LI F H, ZHAO C Y, GUO Q Q, et al. Exploration in ash-deposition (AD) behavior modification of low-rank coal by manure addition[J]. *Energy*, 2020, 208: 118293.
- [199] MATSUOKA K, YAMASHITA T, KURAMOTO K, et al. Transformation of alkali and alkaline earth metals in low rank coal during gasification[J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 885–893.
- [200] LIU L H, LIU Q F, ZHANG K N, et al. Thermal decomposition and oxidation of pyrite with different morphologies in the coal gangue of North China[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(5): 2023–2038.
- [201] 于遵宏, 王辅臣等. 煤炭气化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [202] 徐声荣. 煤中矿物质在热转化过程中的演化行为[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2016.
XU Shengrong. Behaviors of Minerals in Coal During The Processes of Thermal Transformation[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 2016.
- [203] 付彪. 煤加工利用过程中有害微量元素的迁移转化行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
FU Biao. The partitioning and transformation behavior of hazardous trace elements during coal utilization[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [204] ZI J B, MA D Y, WANG X B, et al. Slagging behavior and mechanism of high-sodium–chlorine coal combustion in a full-scale circulating fluidized bed boiler[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2264–2270.
- [205] QIU X L, DUAN L B, DUAN Y Q, et al. Ash deposition during pressurized oxy-fuel combustion of Zhundong coal in a lab-scale fluidized bed[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 204: 106411.
- [206] ZHENG Z M, YANG W M, WANG H, et al. Development of a mechanistic fouling model for predicting deposit formation in a woodchip-fired grate boiler[J]. *Energy*, 2021, 220: 119699.
- [207] ZHENG Z M, YANG W M, CAI Y T, et al. Dynamic simulation on ash deposition and heat transfer behavior on a staggered tube bundle under high-temperature conditions[J]. *Energy*, 2020, 190: 116390.
- [208] WANG Y M, QIU X L, ZHOU Z G, et al. Ash deposition mechanism of shoe manufacturing waste combustion in a full-scale CFB boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 221: 106948.
- [209] FAKOURIAN S, MCALLISTER Z, FRY A, et al. Modeling ash deposit growth rates for a wide range of solid fuels in a 100 kW combustor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 217: 106777.
- [210] LIU Z, LI J B, ZHU M M, et al. An experimental investigation into the effect of flue gas recirculation on ash deposition and Na migration behaviour in circulating fluidized bed during combustion of high sodium Zhundong lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 199: 106300.
- [211] LI X, LI J, WU G G, et al. Clean and efficient utilization of sodium-rich Zhundong coals in China: Behaviors of sodium species during thermal conversion processes[J]. *Fuel*, 2018, 218: 162–173.

- [212] MATJIE R H, LI Z S, WARD C R, et al. Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash[J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 857–869.
- [213] MATJIE R H, LI Z, WARD C R, et al. Determination of mineral matter and elemental composition of individual macerals in coals from Highveld mines[J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2016, 116: 169–180.
- [214] ELLIS N, MASNADI M S, ROBERTS D G, et al. Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 402–408.
- [215] KRONBAUER M A, IZQUIERDO M, DAI S F, et al. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: A synoptic view[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456: 95–103.
- [216] WEN H T, KONG L X, BAI J, et al. Transformation of minerals in direct coal liquefaction residue under gasification atmosphere at high temperatures[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(3): 257–265.
- [217] MOITSHEKI L J, MATJIE R H, BARAN A, et al. Chemical and mineralogical characterization of a South African bituminous coal and its ash, and effect on pH of ash transport water[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(3): 258–261.
- [218] MATJIE R H, VAN ALPHEN C. Mineralogical features of size and density fractions in Sasol coal gasification ash, South Africa and potential by-products[J]. *Fuel*, 2008, 87(8-9): 1439–1445.
- [219] MATJIE R H, FRENCH D, WARD C R, et al. Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(8): 1426–1433.
- [220] MATJIE R H, LI Z S, WARD C R, et al. Mineralogy of furnace deposits produced by South African coals during pulverized-fuel combustion tests[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(12): 8226–8238.
- [221] MATJIE R, WARD C, LI Z S. Mineralogical transformations in coal feedstocks during carbon conversion, based on packed-bed combustor tests: Part 2. behavior of individual particles[J]. *Coal Combustion and Gasification Products*, 2012, 4(1): 55–67.
- [222] MATJIE R, WARD C, LI Z S. Mineralogical transformations in coal feedstocks during carbon conversion based on packed-bed combustor tests: Part 1. bulk coal and ash studies[J]. *Coal Combustion and Gasification Products*, 2012, 4(1): 45–54.
- [223] SKHONDE M P, MATJIE R H, BUNT J R, et al. Sulfur behavior in the sasol-lurgi fixed-bed dry-bottom gasification process[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 229–235.
- [224] HLATSHWAYO T B, MATJIE R H, LI Z S, et al. Mineralogical characterization of sasol feed coals and corresponding gasification ash constituents[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6): 2867–2873.
- [225] MANGENA S J, BUNT J R, WAANDERS F B. Mineralogical behaviour of North Dakota lignite in an oxygen/steam blown moving bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 474–482.
- [226] NANKERVIS J C, FURLONG R B. Phase changes in mineral matter of North Dakota lignites caused by heating to 1200 °C[J]. *Fuel*, 1980, 59(6): 425–430.
- [227] 肖海平, 周俊虎, 曹欣玉, 等. CaSO_4 在不同气氛下分解特性的实验研究[J]. *动力工程*, 2004, 24(6): 889–892.
- XIAO Haiping, ZHOU Junhu, CAO Xinyu, et al. Experimental study of decomposition behavior of CaSO_4 in different atmospheres [J]. *Power Engineering*, 2004, 24(6): 889–892.
- [228] GUO H N, SHI H, WU Y X, et al. Mineral transformation during rapid heating and cooling of Zhundong coal ash[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122269.
- [229] XIAO R H, WANG Y, ZHANG Y L, et al. Effect of kaolinite additive on water-soluble sodium release and particle matter formation during Zhundong coal combustion[J]. *Fuel*, 2023, 333: 126422.
- [230] HUFFMAN G P, HUGGINS F E, DUNMYRE G R. Investigation of the high-temperature behaviour of coal ash in reducing and oxidizing atmospheres[J]. *Fuel*, 1981, 60(7): 585–597.
- [231] KATALAMBULA H, BAWAGAN A, TAKEDA S. Mineral attachment to calcium-based sorbent particles during *in situ* desulfurization in coal gasification processes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 73(2): 75–93.
- [232] CREELMAN R A, WARD C R, SCHUMACHER G, et al. Relation between coal mineral matter and deposit mineralogy in pulverized fuel furnaces[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(10): 5714–5724.
- [233] WANG Y Z, JIN J, LIU D Y, et al. Understanding ash deposition for the combustion of Zhundong coal: Focusing on different additives effects[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 7103–7111.
- [234] SONG G L, YANG S B, SONG W J, et al. Release and transformation behaviors of sodium during combustion of high alkali residual carbon[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 122: 285–296.
- [235] WEI L H, CUI B, CHEN Y, et al. Occurrence of sodium in high alkali coal and its transformation during combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(8): 897–906.
- [236] QI X B, SONG G L, YANG S B, et al. Migration and transformation of sodium and chlorine in high-sodium high-chlorine Xinjiang lignite during circulating fluidized bed combustion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(3): 673–681.
- [237] CHEN X D, KONG L X, BAI J, et al. Effect of Na_2O on mineral transformation of coal ash under high temperature gasification condition[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(3): 263–272.
- [238] LIU D H, ZHANG S Y, TU S K, et al. Transformation of sodium during Wucuiwan coal pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 42(10): 1190–1196.
- [239] LI T, ZHAO J, WEI X L. Research progress of alkali metals release characteristics during thermal utilization of high-alkali coals[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 51(1): 92–100.
- [240] CLARKE L B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: An overview[J]. *Fuel*, 1993, 72(6): 731–736.
- [241] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
- BAI Xiangfei. The distributions, modes of occurrence and volatility of trace elements in coals of China[D]. Beijing: China Coal Re-

- search Institute, 2003.
- [242] FUJII K, SUDA M, MURAMATSU T, et al. Distributions of major and trace elements in entrained slagging coal gasification process[M]//Impact of mineral impurities in solid fuel combustion. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005: 609-619.
- [243] LIU S Q, WANG Y T, YU L, et al. Thermodynamic equilibrium study of trace element transformation during underground coal gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(3): 209-215.
- [244] LIU S Q, WANG Y T, YU L, et al. Volatilization of mercury, arsenic and selenium during underground coal gasification[J]. *Fuel*, 2006, 85(10-11): 1550-1558.
- [245] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 1—The volatile elements: Hg, As, Se, Cd and Pb[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2374-2387.
- [246] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 2—The semi-volatile elements: Cu, Mo, Ni and Zn[J]. *Fuel*, 2009, 88(6): 961-969.
- [247] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi fixed-bed dry-bottom gasifier. Part 3—The non-volatile elements: Ba, Co, Cr, Mn, and V[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 537-548.
- [248] DANG J T, XIE Q, LIANG D C, et al. The fate of trace elements in Yanshan coal during fast pyrolysis[J]. *Minerals*, 2016, 6(2): 35.
- [249] 王晓帅, 唐跃刚, 桓斌斌, 等. 宁东气化厂煤气化过程中几种微量元素的富集特性[J]. *中国煤炭地质*, 2016, 28(4): 14-18.
- WANG Xiaoshuai, TANG Yuegang, HUAN Binbin, et al. Some trace elements enrichment features during coal gasification process in ningdong coal gasification plant[J]. *Coal Geology of China*, 2016, 28(4): 14-18.
- [250] TANG Y G, GUO X, XIE Q, et al. Petrological characteristics and trace element partitioning of gasification residues from slagging entrained-flow gasifiers in ningdong, China[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3052-3067.
- [251] WANG Y F, TANG Y G, LI R Q, et al. Measurements of the leachability of potentially hazardous trace elements from solid coal gasification wastes in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143463.
- [252] 东赫, 解强, 唐跃刚, 等. 气流床煤粉气化过程有害微量元素迁移转化的模拟研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(2): 400-407.
- DONG He, XIE Qiang, TANG Yuegang, et al. Simulation study of migration of hazardous trace elements in coal during gasification in entrained-flow gasifier[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2018, 47(2): 400-407.
- [253] CHU X J, LI W, LI B Q, et al. Sulfur transfers from pyrolysis and gasification of direct liquefaction residue of Shenhua coal[J]. *Fuel*, 2008, 87(2): 211-215.
- [254] 李攀钰, 杨赫, 李扬, 等. 硫对煤直接液化反应性影响及其迁移机制[J/OL]. *洁净煤技术*, 1-10[2025-01-13]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23062701>.
- LI Panyu, YANG He, LI Yang, et al. Effects of sulfur on direct coal liquefaction and sulfur migration mechanism[J/OL]. *Clean Coal Technology*, 1-10[2025-01-13]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23062701>.
- [255] SHUI H F, CAI Z Y, XU C B. Recent advances in direct coal liquefaction[J]. *Energies*, 2010, 3(2): 155-170.
- [256] WANG Z C, SHUI H F, ZHANG D X, et al. A Comparison of FeS, FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydroliquefaction[J]. *Fuel*, 2007, 86(5-6): 835-842.
- [257] SUGANO M, OHURA S I, ENDOH R, et al. Effects of hydrogen transfer by exchanged cobalt upon liquefaction of low rank coal[J]. *Fuel*, 2012, 101: 228-233.
- [258] LI S, SUN Z G, LIU Q, et al. Self-catalysed hydrogenation of heavy oil and coal mixtures[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2023, 25(2): 8-14.
- [259] LI W, BAI Z Q, BAI J, et al. Transformation and roles of inherent mineral matter in direct coal liquefaction: A mini-review[J]. *Fuel*, 2017, 197: 209-216.
- [260] 吴琼, 高宇龙, 刘柯澜. 神华煤直接液化工艺中硫元素的回收利用[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(5): 95-99, 52.
- WU Qiong, GAO Yulong, LIU Kelan. Recycle of sulfur element in Shenhua direct coal liquefaction technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(5): 95-99, 52.
- [261] 吴琼, 高宇龙, 刘柯澜. 神华煤直接液化工艺中硫元素的转化[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(6): 40-45, 51.
- WU Qiong, GAO Yulong, LIU Kelan. Conversion of sulfur of direct Shenhua coal liquefaction process[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(6): 40-45, 51.
- [262] 吴秀章. 煤炭直接液化过程的元素平衡分析[J]. *洁净煤技术*, 2011, 17(3): 33-36.
- WU Xiuzhang. Element balance analysis on direct coal liquefaction process[J]. *Clean Coal Technology*, 2011, 17(3): 33-36.
- [263] 赵鹏, 胡发亭, 毛学锋, 等. 煤直接液化循环溶剂加氢体系中元素的转化与迁移[J]. *煤炭转化*, 2020, 43(5): 69-74.
- ZHAO Peng, HU Fating, MAO Xuefeng, et al. Elemental conversion and transference during hydrogenation of recycle solvent for direct coal liquefaction[J]. *Coal Conversion*, 2020, 43(5): 69-74.
- [264] XIAOHONG X, YONG Q, WEIFENG Y. Geological occurrence response to trace elemental migration in coal liquefaction based on SPSS: take no. 11 coalbed in Antaibao mine for example[J]. *China University of Mining and Technology (China)*, 2013, 8768: 472-477.
- [265] WU Z G, RODGERS R P, MARSHALL A G. ESI FT-ICR mass spectral analysis of coal liquefaction products[J]. *Fuel*, 2005, 84(14-15): 1790-1797.
- [266] 杜强, 王喜武. 煤直接液化工艺硫氮元素分布及其影响研究[J]. *中国煤炭*, 2022, 48(8): 104-108.
- DU Qiang, WANG Xiwu. Research on the distribution of sulfur and nitrogen and its influence in direct coal liquefaction process[J]. *China Coal*, 2022, 48(8): 104-108.
- [267] 常卫科, 徐洁, 孙伟, 等. 煤液化残渣中硫的迁移和转化研究现状及展望[J]. *洁净煤技术*, 2017, 23(3): 1-6, 15.
- CHANG Weike, XU Jie, SUN Wei, et al. Research progress and prospect of sulfur migration and transformation in coal liquefaction residue[J]. *Clean Coal Technology*, 2017, 23(3): 1-6, 15.
- [268] WRIGHT J P, CLOKE M. Trace element concentrations in liquefaction extracts produced from different sized coal fractions[J]. *Fuel Processing Technology*, 1989, 23(3): 173-184.

- [269] CLOKE M, WRIGHT J P. The effect of solvent composition on product yields and trace element concentrations during coal liquefaction[J]. *Fuel*, 1990, 69(5): 547–550.
- [270] 高燕, 张凝凝. 淖毛湖煤中有害微量元素的赋存特征研究[J]. *煤质技术*, 2022, 37(1): 46–55.
GAO Yan, ZHANG Ningning. Study on occurrence characteristics of harmful trace elements for Naomaohu coal[J]. *Coal Quality Technology*, 2022, 37(1): 46–55.
- [271] RICHAUD R, LACHAS H, COLLOT A G, et al. Trace mercury concentrations in coals and coal-derived material determined by atomic absorption spectrophotometry[J]. *Fuel*, 1998, 77(5): 359–368.
- [272] 杨华玉. 煤中微量元素(汞、砷、氟和氯)在煤炭加工利用中迁移规律的研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2001.
YANG Huayu. Study of transformation behavior laws of trace elements (Hg, As, F, Cl) during coal processing[D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2001.
- [273] LI R B, CHEN Q, ZHANG H X. Detailed investigation on sodium (Na) species release and transformation mechanism during pyrolysis and char gasification of high-Na Zhundong coal[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(6): 5902–5912.
- [274] HIGMAN C, TAM S. Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1673–1708.
- [275] 夏筱红. 煤中有害元素直接液化迁移行为及其环境效应[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2009.
XIA Xiaohong. Migration and Its Environmental Effect of Deleterious Elements in Coal during Direct Liquefaction[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2009.
- [276] 盛清涛, 凌开成, 申峻, 等. 煤中矿物质对神府煤快速液化的影响[J]. *洁净煤技术*, 2008, 14(4): 25–27, 24.
SHENG Qingtao, LING Kaicheng, SHEN Jun, et al. Study the effect of mineral matter on Shenfu coal rapid liquefaction[J]. *Clean Coal Technology*, 2008, 14(4): 25–27, 24.
- [277] LI X, BAI Z Q, BAI J, et al. Insight into the effects of sodium species with different occurrence modes on the structural features of residues derived from direct liquefaction of Zhundong coal by multiple techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(11): 7142–7149.
- [278] QUYN D M, WU H W, BHATTACHARYA S P, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence[J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 151–158.
- [279] XU L F, LIU H, ZHAO D, et al. Transformation mechanism of sodium during pyrolysis of Zhundong coal[J]. *Fuel*, 2018, 233: 29–36.
- [280] MANZOORI A R, AGARWAL P K. The fate of organically bound inorganic elements and sodium chloride during fluidized bed combustion of high sodium, high sulphur low rank coals[J]. *Fuel*, 1992, 71(5): 513–522.
- [281] WEI X F, HUANG J J, LIU T F, et al. Transformation of alkali metals during pyrolysis and gasification of a lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1840–1844.
- [282] SUGAWARA K, ENDA Y, INOUE H, et al. Dynamic behavior of trace elements during pyrolysis of coals[J]. *Fuel*, 2002, 81(11–12): 1439–1443.
- [283] LI C Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2007, 86(12–13): 1664–1683.
- [284] LIU S Q, QI C, JIANG Z, et al. Mineralogy and geochemistry of ash and slag from coal gasification in China: A review[J]. *International Geology Review*, 2018, 60(5–6): 717–735.
- [285] BLÄSING M, MÜLLER M. Co-gasification of waste wood with coal: Release of condensable and non-condensable inorganic gas species[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(1): 435–441.
- [286] 刘霞, 吴昊, 郭庆华, 等. 高温气化条件下高钙镁准东煤灰熔融性及矿物质演化[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(7): 133–139.
LIU Xia, WU Hao, GUO Qinghua, et al. Fusibility and mineral transformation of Zhundong coal ash with high calcium and magnesium content under high temperature gasification conditions[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(7): 133–139.
- [287] 刘斌, 张林民, 宋旭东, 等. 残炭对高镁煤灰熔融特性影响机制研究[J]. *煤炭转化*, 2022, 45(1): 73–81.
LIU Bin, ZHANG Linmin, SONG Xudong, et al. Effects of residual carbon on ash fusion characteristics of high-magnesium coal[J]. *Coal Conversion*, 2022, 45(1): 73–81.
- [288] 郭凯强, 韩瑞, 杨伏生, 等. 镁渣对水煤浆气化细渣中炭组分灰熔融特性的影响[J]. *煤炭转化*, 2024, 47(5): 85–95.
GUO Kaiqiang, HAN Rui, YANG Fusheng, et al. Influence of magnesium slag on ash melting characteristics of medium-carbon component in coal water slurry gasification fine slag[J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(5): 85–95.
- [289] LIU S Q, MA W P, ZHANG Y X, et al. Sequential transformation behavior of iron-bearing minerals during underground coal gasification[J]. *Minerals*, 2018, 8(3): 90.
- [290] HE C, BAI J, ILYUSHECHKIN A, et al. Effect of chemical composition on the fusion behaviour of synthetic high-iron coal ash[J]. *Fuel*, 2019, 253: 1465–1472.
- [291] LUO G Q, YAO H, XU M H, et al. Identifying modes of occurrence of mercury in coal by temperature programmed pyrolysis[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 2763–2769.
- [292] 余琛. 煤中汞、氯、氟释放和形态转化规律的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
YU Chen. Research on Speciation and Emissions of Mercury, Chlorine, Fluorine During Coal Utilization [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [293] HOU J L, MA Y, LI S Y, et al. Transformation of sulfur and nitrogen during Shenmu coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2018, 231: 134–144.
- [294] DUNHAM G E, DEWALL R A, SENIOR C L. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 82(2–3): 197–213.
- [295] XU F, CHU M, HAO C L, et al. Volatilization characteristics and relationship of arsenic and sulfur during coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123223.
- [296] WANG J, TOMITA A. A chemistry on the volatility of some trace

- elements during coal combustion and pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 954–960.
- [297] LU H L, CHEN H K, LI W, et al. Transformation of arsenic in Yima coal during fluidized-bed pyrolysis[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 645–650.
- [298] SONG G C, XU W T, JI P, et al. Study on the transformation of arsenic and lead in pyrite during thermal conversion[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 8463–8470.
- [299] LIU R Q, YANG J L, LIU Z Y. Influence of thermal treatment condition on release behavior of selenium in coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(4): 241–245.
- [300] CHEN J, WU J J, ZHANG Y X, et al. The migration and volatilization of toxic elements during briquette pyrolysis procedure[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 211: 108703.
- [301] HU J J, SUN Q, HE H. Thermal effects from the release of selenium from a coal combustion during high-temperature processing: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(14): 13470–13478.
- [302] LIU R Q, ZHANG X L, WANG J W, et al. Transformation behaviors of lead during thermal treatment of Heidaigou coal[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2014, 36(12): 1366–1371.
- [303] LINAK W P, WENDT J O L. Trace metal transformation mechanisms during coal combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(1-3): 173–198.
- [304] 杨建业. 煤热解中微量元素迁移规律的再探索[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(12): 2227–2233.
- YANG Jianye. Re-exploration on the law of trace elements migration during the pyrolysis of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(12): 2227–2233.
- [305] 郭瑞霞, 李宝华, 杨建丽, 等. 煤转化过程中微量元素转化行为研究进展[J]. *化学通报* 2004, 67(12): 099.
- GUO Ruixia, LI Baohua, YANG Jianli, et al. Research Overview of Transformation of Trace Elements During Coal Utilization Processes[J]. *Chemical Bulletin*, 2004, 67(12): 099.
- [306] 李玉兰, 刘鑫, 邵素军, 等. 煤炭地下气化灰渣浸泡实验及 Zn、Cd、Pb、As 环境效应分析[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(2): 80–82.
- LI Yulan, LIU Xin, SHAO Sujun, et al. Leaching test of Zn, Cd, Pb, As in UCG residues for the environmental impact assessment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(2): 80–82.
- [307] LIU Y, LIU G J, QI C C, et al. Chemical speciation and combustion behavior of chromium (Cr) and vanadium (V) in coals[J]. *Fuel*, 2016, 184: 42–49.
- [308] 吕海亮, 陈皓侃, 李文, 等. 义马煤中几种微量污染元素的赋存形态研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(1): 31–34.
- LYU Hailiang, CHEN Haokan, LI Wen, et al. Mode of occurrence of several harmful trace elements in Yima coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(1): 31–34.
- [309] GUO R X, YANG J L, LIU D Y, et al. Transformation behavior of trace elements during coal pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 77: 137–143.
- [310] ZHOU L M, WANG X B, MA C, et al. Volatility of cadmium during pyrolysis of typical low rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(5): 648–656.
- [311] 尤宽. 中高硫炼焦煤高温热解过程中噻吩硫的迁移转化规律[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023.
- YOU Kuan. Migration and transformation of thiophene sulfur during high temperature pyrolysis of medium high sulfur coking coal[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023.
- [312] CAO X Z, ZHANG K, YAN J C, et al. Sulfur migration during copyrolysis of high sulfur coking coal with fat coal and lean coal[J]. *Fuel*, 2024, 365: 131338.
- [313] SHEN Y F, WANG M J, HU Y F, et al. Transformation and regulation of sulfur during pyrolysis of coal blend with high organic-sulfur fat coal[J]. *Fuel*, 2019, 249: 427–433.
- [314] GORNOSTAYEV S, HÄRKKI J, KERKKONEN O. Transformations of pyrite during formation of metallurgical coke[J]. *Fuel*, 2009, 88(10): 2032–2036.
- [315] GUO Z C, TANG H Q, LIU J L. Desulfurization of coke by recycling COG in coking process[J]. *Fuel*, 2005, 84(7-8): 893–901.
- [316] NOMURA S. Behavior of coal chlorine in cokemaking process[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 83(4): 423–429.
- [317] HODGES N, LADNER W R, MARTIN T G. Chlorine in coal: A review of its origin and mode of occurrence[J]. *Journal of the Institute of Energy*, 1983, 41: 158–169.
- [318] 王琪. 铁基助剂对焦炭燃烧脱硝性能影响及反应机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- WANG Qi. Study on the effects of iron-based additives on denitrication performance and reaction mechanism of coke combustion [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [319] 成伟杰. 煤沥青中金属元素在族组分及针状焦中的迁移[D]. 太原: 太原科技大学, 2023.
- CHENG Weijie. Migration of metallic elements in group components and needle coke in coal tar pitch[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [320] YU K J, TANG H J, CAI T Y, et al. Mechanism of kaolinite's influence on sodium release characteristics of high-sodium coal under oxy-steam combustion conditions[J]. *Fuel*, 2021, 290: 119812.
- [321] ZHOU J, LIU Q, ZHONG W Q, et al. Migration and transformation law of potassium in the combustion of biomass blended coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(8): 929–936.
- [322] 李扬, 张军营, 赵永椿, 等. 热解条件对煤中微量元素挥发性影响的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28(S2): 189–192.
- LI Yang, ZHANG Junying, ZHAO Yongchun, et al. Influence of pyrolysis conditions on volatility of trace elements in coals[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, 28(S2): 189–192.
- [323] 何选明, 马晶晶, 常红兵, 等. 煤焦化过程中铅的分布规律研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2008, 31(6): 648–651.
- HE Xuanming, MA Jingjing, CHANG Hongbing, et al. Distribution of lead during coal coking process[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2008, 31(6): 648–651.
- [324] GUO R X, YANG J L, LIU D Y, et al. The fate of As, Pb, Cd, Cr and Mn in a coal during pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Ap-*

- plied Pyrolysis, 2003, 70(2): 555–562.
- [325] 马晶晶, 何选明, 常红兵, 等. 煤焦化过程中汞迁移规律的研究[A]//中国工程热物理学会 2008 年燃烧学学术会议论文集[C]. 2008.
- [326] 王云鹤, 李海滨, 黄海涛, 等. 重金属在煤气化过程的分布迁移规律及控制[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 556–560.
WANG Yunhe, LI Haibin, HUANG Haitao, et al. Distribution rule and control of heavy metals during coal gasification[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(6): 556–560.
- [327] 何选明, 李耀拉, 韩军, 等. 煤中 Se、Cd 在焦化过程中迁移规律的研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(5): 528–533.
HE Xuanming, LI Yaola, HAN Jun, et al. Distribution of Se and Cd during coal coking[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(5): 528–533.
- [328] MU L, PENG L, LIU X F, et al. Emission characteristics of heavy metals and their behavior during coking processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6425–6430.
- [329] KONIECZYŃSKI J, ZAJUSZ-ZUBEK E, JABŁOŃSKA M. The release of trace elements in the process of coal coking[J]. *The Scientific World Journal*, 2012, 2012(1): 294927.
- [330] YU K J, CHEN X P, CAI T Y, et al. Release and migration characteristics of sodium and potassium in high alkali coal under oxy-fuel fluidized bed combustion condition[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116413.
- [331] WANG Y Z, JIN J, LIU D Y, et al. Understanding ash deposition for Zhundong coal combustion in 330MW utility boiler: Focusing on surface temperature effects[J]. *Fuel*, 2018, 216: 697–706.
- [332] WANG C A, ZHAO L, SUN R J, et al. Effects of silicon-aluminum additives on ash mineralogy, morphology, and transformation of sodium, calcium, and iron during oxy-fuel combustion of Zhundong high-alkali coal[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 91: 102832.
- [333] WEI B, WANG X B, TAN H Z, et al. Effect of silicon–aluminum additives on ash fusion and ash mineral conversion of Xinjiang high-sodium coal[J]. *Fuel*, 2016, 181: 1224–1229.
- [334] YANG H R, JIN J, LIU D Y, et al. The effect on ash deposition by blending high-calcium Zhundong coal with vermiculite: Focusing on minerals transformations[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2021, 16(1): e2571.
- [335] 赵永椿, 张军营, 王宗华, 等. 高钙飞灰的矿物学组成及微区特征研究[J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(8): 1427–1430.
ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, WANG Zonghua, et al. Study on mineralogy and micro-structure of high-calcium fly ash[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 29(8): 1427–1430.
- [336] 赵永椿. 煤燃烧矿物组合演化及其与重金属相互作用机制的研究[M]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [337] 赵永椿, 张军营, 张富强, 等. 燃煤高钙灰的组成及其演化机制的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(29): 12–16.
ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, ZHANG Fuqiang, et al. Evolution mechanism and chemical composition of high calcium fly ashes from coal combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(29): 12–16.
- [338] 黄小河, 张守玉, 杨靖宁, 等. 准东煤高温燃烧过程中含钙矿物质的转化规律[J]. *化工学报*, 2017, 68(10): 3906–3911.
HUANG Xiaohu, ZHANG Shouyu, YANG Jingning, et al. Calcium transformation during Zhundong coal combustion process[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(10): 3906–3911.
- [339] 陈胜, 于敦喜, 吴建群, 等. 新疆高钙煤混烧对灰中含钙矿物熔融特性影响[J]. *化工学报*, 2020, 71(9): 4260–4269.
CHEN Sheng, YU Dunxi, WU Jianqun, et al. Effects of Xinjiang high calcium coal co-firing on melting characteristics of Ca-bearing minerals in ash[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(9): 4260–4269.
- [340] CHEN B W, XIONG Z, ZHAO Y C, et al. Transformation of Mg-bearing minerals and its effect on slagging during the high-alkali coal combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2025, 267: 108166.
- [341] SRINIVASACHAR S, HELBLE J J, BONI A A. Mineral behavior during coal combustion 1. Pyrite transformations[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1990, 16(4): 281–292.
- [342] 赵永椿, 张军营, 高全, 等. 燃煤含铁矿物的迁移转化特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2006, 27(3): 511–514.
ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, GAO Quan, et al. Transformation of iron-bearing minerals during coal combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2006, 27(3): 511–514.
- [343] 赵永椿, 张军营, 李扬, 等. 燃煤黄铁矿迁移转化模拟的研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28(6): 1050–1052.
ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, LI Yang, et al. A model for pyrite partition during coal combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, 28(6): 1050–1052.
- [344] RAM L C, TRIPATHI P S M, MISHRA S P. Mössbauer spectroscopic studies on the transformations of iron-bearing minerals during combustion of coals: Correlation with fouling and slagging[J]. *Fuel Processing Technology*, 1995, 42(1): 47–60.
- [345] ZHANG Z X, WU X J, ZHOU T, et al. The effect of iron-bearing mineral melting behavior on ash deposition during coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 2853–2861.
- [346] HU S H, NI Y G, YIN Q, et al. Research on element migration and ash deposition characteristics of high-alkali coal in horizontal liquid slagging cyclone furnace[J]. *Fuel*, 2022, 308: 121962.
- [347] LIU K P, WEI B, ZHANG Y X, et al. Fe occurrence form and slagging mechanism on water-wall during high iron Zhundong coal combustion process[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123268.
- [348] SENIOR C, GRANITE E, LINAK W, et al. Chemistry of trace inorganic elements in coal combustion systems: A century of discovery[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 15141–15168.
- [349] NATUSCH D F, WALLACE J R, EVANS C A JR. Toxic Trace Elements: Preferential Concentration in Respirable Particles[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 202–204.
- [350] EDWARDS J R, SRIVASTAVA R K, KILGROE J D. A study of gas-phase mercury speciation using detailed chemical kinetics[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2001, 51(6): 869–877.
- [351] GHAREBAGHI M, HUGHES K J, PORTER R T J, et al. Mercury speciation in air-coal and oxy-coal combustion: A modelling approach[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1779–1786.

- [352] SHEN F H, LIU J, DONG Y C, et al. Mercury removal by biomass-derived porous carbon: Experimental and theoretical insights into the effect of H_2S [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 409–415.
- [353] SAHA A, ABRAM D N, KUHL K P, et al. An X-ray photoelectron spectroscopy study of surface changes on brominated and sulfur-treated activated carbon sorbents during mercury capture: Performance of pellet versus fiber sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13695–13701.
- [354] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES M, IZQUIERDO M T, RUFAS A, et al. The fate of mercury in fluidized beds under oxy-fuel combustion conditions[J]. *Fuel*, 2016, 167: 75–81.
- [355] XU W T, SONG Q, SONG G C, et al. The vapor pressure of Se and SeO_2 measurement using thermogravimetric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 683: 178480.
- [356] YUAN B, HU H Y, HUANG Y D, et al. Condensation and adsorption characteristics of gaseous selenium on coal-fired fly ash at low temperatures[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132127.
- [357] SEAMES W S, WENDT J O L. Regimes of association of arsenic and selenium during pulverized coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2839–2846.
- [358] LI Y Z, TONG H L, ZHUO Y Q, et al. Simultaneous removal of SO_2 and trace SeO_2 from flue gas: effect of SO_2 on selenium capture and kinetics study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7919–7924.
- [359] HUANG Y D, HU H Y, GONG H Y, et al. Mechanism study of selenium retention by iron minerals during coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4189–4197.
- [360] SENIOR C, VAN OTTEN B, WENDT J O L, et al. Modeling the behavior of selenium in pulverized-coal combustion systems[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(11): 2095–2105.
- [361] HUANG Y D, HU H Y, ZOU C, et al. Partitioning and transformation behavior of selenium during coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(3): 3509–3518.
- [362] WANG J W, ZHANG Y S, WANG T, et al. Effect of modified fly ash injection on As, Se, and Pb emissions in coal-fired power plant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122561.
- [363] BARTOŇOVÁ L, KLIKA Z. Effect of CaO on retention of S, Cl, Br, As, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn, W and Pb in bottom ashes from fluidized-bed coal combustion power station[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(7): 1429–1436.
- [364] SONG G C, XU W T, YANG X Y, et al. Coupling effects of mineral components on arsenic transformation during coal combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129040.
- [365] JI P, SONG G C, XU W T, et al. Transformation characteristics of arsenic and lead during coal combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 9280–9288.
- [366] SONG B, SONG M, CHEN D D, et al. Retention of arsenic in coal combustion flue gas at high temperature in the presence of CaO[J]. *Fuel*, 2020, 259: 116249.
- [367] SONG B, YUAN K P, WEI Y X, et al. In-furnace control of arsenic vapor emissions using Fe_2O_3 microspheres with good sintering resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8613–8621.
- [368] HUANG Q X, CAI X, ALHADJ MALLAH M M, et al. Effect of $\text{HCl}/\text{SO}_2/\text{NH}_3/\text{O}_2$ and mineral sorbents on the partitioning behaviour of heavy metals during the thermal treatment of solid wastes[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(23): 3043–3049.
- [369] JIAO F C, CHENG Y, ZHANG L, et al. Effects of HCl, SO_2 and H_2O in flue gas on the condensation behavior of Pb and Cd vapors in the cooling section of municipal solid waste incineration[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 2787–2793.
- [370] SHAH P, STREZOV V, NELSON P F. Speciation of chromium in Australian coals and combustion products[J]. *Fuel*, 2012, 102: 1–8.
- [371] JIAO F C, CHEN J, ZHANG L, et al. Ash partitioning during the oxy-fuel combustion of lignite and its dependence on the recirculation of flue gas impurities (H_2O , HCl and SO_2)[J]. *Fuel*, 2011, 90(6): 2207–2216.
- [372] YANG Z, WANG C X, LI Y M, et al. Assessing the chromium mobility in ashes through $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ system: The role of composition[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127112.
- [373] FU B, LIU G J, SUN M, et al. Emission and transformation behavior of minerals and hazardous trace elements (HTEs) during coal combustion in a circulating fluidized bed boiler[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1950–1960.
- [374] STAM A F, MEIJ R, WINKEL H T, et al. Chromium Speciation in Coal and Biomass Co-Combustion Products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(6): 2450–2456.
- [375] TANG Q, DU C Q, LIU J Q, et al. The retention and speciation transformation mechanisms of chromium during bituminous coal combustion: Effects of inorganic minerals and combustion temperature[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 232: 107273.
- [376] CHEN J, JIAO F C, ZHANG L, et al. Elucidating the mechanism of Cr(VI) formation upon the interaction with metal oxides during coal oxy-fuel combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 260–268.
- [377] LI X Y, DONG H, CHEN J, et al. Transformation of Organically Bound Chromium during Oxy-coal Combustion: The Influence of Steam and Mineral[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1992–1998.
- [378] DAVISON R L, NATUSCH D F S, WALLACE J R, et al. Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 1974, 8(13): 1107–1113.
- [379] WEI Y, LIU G J, FU B, et al. The transformation and enrichment of Cd in fine particulate matter during coal combustion: The key roles of Ti-bearing components[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120285.