

# 煤转化过程中微量元素转化行为研究进展

郭瑞霞 李宝华<sup>a</sup> 杨建丽<sup>b</sup> 刘振宇<sup>b</sup>

(深圳市环保局 深圳 518001 <sup>a</sup> 清华大学深圳研究生院 深圳 518055)

(<sup>b</sup> 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

**摘 要** 对煤热转化过程中微量有害元素释放的国内外研究现状进行了综述,总结了煤中微量元素在不同热加工过程中的迁移转化规律、释放形态及其在热加工产物中的存在形态,阐明了微量元素释放的影响因素,简单介绍了微量元素的释放控制方法和技术,并探讨了微量元素今后研究的若干方向。

**关键词** 煤 微量元素 热加工过程 转化行为

## Research Overview of Transformation of Trace Elements During Coal Utilization Processes

Guo Ruixia, Li Baohua<sup>a</sup>, Yang Jianli<sup>b</sup>, Liu Zhenyu<sup>b</sup>

(Shenzhen Environmental Protection Bureau, Shenzhen 518001; <sup>a</sup> Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055;

<sup>b</sup> State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** Transformation of trace elements during coal utilization processes is reviewed from several important aspects. Release of trace elements in different heat treatments of coal, forms of trace elements in volatile phase and solid phase are introduced. Effect factors of trace elements transformation are illustrated. Finally, the control technology of some trace elements release is briefly introduced. Potentially promising research topics on trace elements release are discussed.

**Key words** Coal, Trace elements, Heat treatment, Transformation

煤中含有多种有害元素或潜在有害元素<sup>[1]</sup>,它们在煤的储存堆放、运输、燃烧及加工利用过程中,可通过各种形式进入大气、土壤和水域等环境中,从而造成污染。随着人们环保意识的加强以及对煤炭高效洁净利用的迫切要求,近年来国内外学者加强了对煤及其热加工过程中微量有害元素释放和转化的研究。微量有害元素的转化行为与其在煤中的分布、存在形态、煤中矿物质元素的含量、热过程条件及加热装置等均有关。本文对煤热转化过程中微量有害元素的迁移规律、释放形态、产物中的存在形态及其释放的影响因素进行了综述。

### 1 洗选加工过程

煤洗选的目的就是降低煤中矿物质的含量和灰含量,这样就带来一个额外的成效,即能在脱灰的同时使与硫化物或其它矿物相结合的微量元素含量降低。因而,微量元素的减少与灰含量的降低之间存在相关关系。研究表明,当灰含量从原煤的 25% ~ 30% 下降到洗精煤的 6% ~ 10%

---

郭瑞霞 女, 28 岁, 博士, 从事大气污染研究。E-mail: rxguo207@yahoo.com.cn

2004-02-25 收稿, 2004-06-18 接受

时, As、Cr、Mn、Ni 和 Pb 的含量减少 54% ~ 75% ; Cd、Co 和 Be 的含量减少 41% ~ 52% ; Hg、Sb 和 Se 降低的较少, 为 14% ~ 34%<sup>[2]</sup>。采用重介质旋流器和浮选法等先进选煤技术后, As、Cd、Pb、Ni 和 Sb 的下降幅度比常规选煤更大。但选煤后的尾煤中微量有害元素含量相对增高, 特别是当尾煤中富集有黄铁矿时, 它是一个潜在的酸性溶液的来源, 将会浸出有害的微量元素, 使水质遭到污染。

## 2 燃烧过程

煤在燃烧中经历高温阶段, 其中的微量元素经过复杂的物理化学作用过程, 分别向炉渣/底灰、飞灰和烟气中转化, 进行重新分配。其中不挥发的微量元素与大多数常量元素一样主要存在于炉渣或底灰中; 可挥发的微量元素在燃烧气化后部分可再向固态形式转化并在飞灰中聚集, 部分散发到大气环境中; 而最具挥发性的那些微量元素大多穿过烟尘除尘装置和脱硫系统进入到大环境中, 造成污染。

微量元素按其转化行为大体上可分为三类: 第一类, 微量元素最具强挥发性, 甚至在飞灰中也不具富集现象, 全部或大部分呈气态形式排放到大气中; 第二类, 元素的挥发性较弱, 在飞灰中明显富集而在底灰中明显降低, 并且随飞灰粒度的减小富集更加明显; 第三类, 元素几乎不具挥发性, 燃烧后在飞灰和底灰中呈均一分布, 没有明显的富集和稀释现象。

由于微量元素自身化学性质的差别, 它们在燃烧系统内的释放形式也不完全相同。据文献报道<sup>[3-5]</sup>, As 以元素 As<sub>2</sub>、As<sub>4</sub>、砷氧化物(AsO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的形式释放; Cd 以元素 Cd 和 CdCl<sub>2</sub> 的形式释放; Pb 以元素 Pb 和 PbCl<sub>2</sub> 的形式释放, Hg 以元素 Hg、HgO 及 CH<sub>3</sub>Hg 的形式释放; B 以 HBO(g) 的形式释放; Se 以 Se、SeO<sub>2</sub> 的形式释放; 而 Cr 则以氧化物(CrO<sub>2</sub>)和氢氧化物(CrO(OH), CrO<sub>2</sub>(OH), CrO(OH)<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)的形式释放。

除了向气相中的挥发, 微量元素在燃烧后也会以各种凝固态的形式存在<sup>[6-10]</sup>, 如 Zn、Pb 和 Cd 以硫化物和进入晶格态为主; Cr 和 Mn 分别以凝固态的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnC<sub>2</sub> 的形式存在。

影响和控制燃烧过程中微量元素分配行为的参数有<sup>[2,11,12]</sup>: (1)微量元素的性质及其分布赋存形态; (2)燃烧动力用煤的性质, 煤中的灰分含量、煤灰的组成及其性质、煤中有机碳总量和硅酸盐矿物含量、煤中特定元素的含量(如 Ca、Cl、F、Na、S 等); (3)燃烧工况条件的影响: 燃烧温度、燃烧气氛、加热速率; (4)燃烧装置的影响: 燃烧炉的设计与大小; (5)飞灰表面的物理与化学吸附作用, 微量元素与飞灰、挥发分之间发生的均一和不均一的化学反应。

### 2.1 微量元素性质的影响

元素的亲属性及其在煤中的存在形态可以影响其在燃烧过程中的转化行为<sup>[3,6,7,13-17]</sup>, 如与有机物亲和能力较弱的元素在燃烧时更易于挥发; 亲硫元素主要与煤中硫化物结合, 高温分解产生还原条件, 进而使硫和金属发生分离, 因此燃烧时很易挥发, 在微米级飞灰颗粒中有较大的富集趋势, 高温还原性气氛将增加这种富集程度; 亲石元素燃烧时常被熔化, 而后又聚集成为炉渣和飞灰的组成部分, 它们一般具有高的沸点, 所以不易挥发。但对于挥发性较强的元素 Hg 和 Se, 其存在形式对它们在燃烧过程中释放的影响不大<sup>[4]</sup>。

据 Valkovic<sup>[5]</sup>对煤燃烧过程中微量有害元素释放的研究, 氧化物、硫酸盐、碳酸盐和磷酸盐中元素的挥发相对顺序为:

As Hg>Cd>Pb Bi Ti>Ag Zn>Cu Ga>Sn>Li Na K Cs

而对硫化物元素的挥发顺序则为：

As Hg>Sn Ge Cd>Sb Pb Bi>Zn Ti>Cu>Fe Co Ni Mn Ag

## 2.2 燃烧动力用煤性质的影响

Yan 等<sup>[18]</sup>通过对煤燃烧过程中微量元素的挥发性和化学行为的研究表明,煤中灰分以及一些特定元素(如 Cl、F、H、O 和 S)含量的高低会直接影响煤中微量元素的挥发性。Querol 等<sup>[17]</sup>也报道了煤中的 Cl、F、Na 等元素能诱导 As、Se 和 Cd 在燃烧过程中的挥发。Daniehka 等<sup>[19]</sup>的研究表明,煤中的 Cl 含量越高,微量元素 As、Cd、Mo、Pb 和 Zn 在细灰粒上的富集将会成倍增加,而对元素 Ba、Cu、Mn 和 Ni 在细灰粒上富集的促进作用不显著,对 Co 和 Cr 没有影响。Argent 等<sup>[20]</sup>通过热力学计算表明,S 和 Cl 含量的高低对褐煤气化过程中难挥发性的 Mn 没有明显的影响,半挥发性 As 的释放在低 S 含量的煤中大大加强。Meij<sup>[21,22]</sup>实验发现,燃煤过程中砷的挥发性和煤中钙的含量明显相关:当煤中钙的含量<0.1%时,砷的挥发率很高;但当煤中钙的含量较高时,砷的挥发率明显降低,他们认为这是由于  $\text{As}_2\text{O}_3$  与  $\text{CaO}$  化合生成  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  的缘故。

## 2.3 燃烧装置的影响

决定微量元素在煤燃烧过程中迁移的内因是该元素本身及其载体的化学性质,外因则是燃烧的锅炉类型、工况条件。煤中大部分与无机矿物质结合的微量元素将转移成飞灰和底灰的主要或次要组成部分,影响飞灰和底灰分离的因素主要是燃烧炉的类型,不同的炉型将会影响最高的燃烧温度、微量元素的释放速率和在燃烧带中的停留时间,进而影响灰分的产生及粒度分布。锅炉类型和燃烧工况条件可以决定煤是否被充分燃烧,炉内的温度是否使微量元素的载体充分分解或熔融,这不仅影响底灰和飞灰的产率,也影响煤中微量元素的迁移<sup>[23]</sup>。据文献[13,14],产生的灰粒大小在各种炉型之间差别很大,如开放固定床燃炉常产生较多粗粒飞灰(只有 30%的灰粒<10 $\mu\text{m}$ ),而旋风炉会产生更细小的灰粒(约 60%~70%的灰粒<10 $\mu\text{m}$ )。

## 2.4 煤燃烧过程中微量元素的释放机理

由于微量元素在大气中以粒子形式存在,因此研究细微粒子的形成机理有助于了解微量元素的释放机理。现有的飞灰形成机理有:(1)无机反应的飞灰碎裂机理;(2)气化~凝结机理;(3)快速有机反应中的灰对流机理;(4)焦碳结构性破碎机理;(5)飞灰从燃烧的碳粒表面脱落的机理;(6)碳粒内部灰融合机理<sup>[12]</sup>。

## 3 气化过程

目前对气化过程中微量有害元素释放行为的研究报道较少,研究的微量元素种类也不及燃烧过程中丰富。据已有文献,气化过程中元素的挥发性一般也分为三类:第一类元素的挥发性较强,大部分以气态的形式释放,如 Se、Hg、As、B、Pb、Ti 等;第二类元素的挥发性较弱,属于半挥发性元素,如 Co、Be、Sb、Cd、Zn、Sn、Mo 等;第三类元素的挥发性最弱,大部分以凝固态的形式存在,如 Cr、Ni、Ba、Mn、V 元素等<sup>[8,24,25]</sup>。

热力学计算结果表明,气化过程中 As 主要以  $\text{AsO}$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{As}_4$ 、 $\text{As}_2$  的形式存在于气相,Hg 以元素 Hg、 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  的形式存在于气相,Cd 和 Pb 以元素 Cd、Pb 或其氯化物  $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$

的形式存在于气相。但是 Cr 和 Mn 在气化过程中的挥发性较弱,一般以凝固态的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnC}_2$  的形式存在<sup>[8,20]</sup>。

## 4 热解过程

国内外对煤热解过程中微量有害元素行为的研究刚刚起步,研究较为分散。目前涉及到的元素有 As、Hg、Pb、Cd、Cr、Se、Ni、Mn、Be、Na、K、Cu、S 和 Zn 等;研究内容包括微量有害元素的挥发性、煤热解产物中的分配及存在形态、热解条件的影响等。

### 4.1 热解过程中微量有害元素的挥发性

王云鹤等研究了煤中 5 种重金属元素在 600、700 和 800 °C 热解过程中的分布迁移规律,其中 Hg 元素表现了最强的挥发性;As、Cd 次之;Pb、Cr 最弱<sup>[26]</sup>。但 Zajusz-Zubek 等对煤在马弗炉里分别于 400、600、850 和 1000 °C 进行热解的研究表明,Cd、Hg 和 Pb 表现了最强的挥发性;Se 次之;Ni、Mn、As 和 Be 最弱<sup>[27]</sup>。笔者也发现在固定床反应器、常压氮气气氛热解过程中 As、Pb 和 Cd 表现了比 Cr 和 Mn 较强的挥发性<sup>[28-30]</sup>,其中 As 的释放主要发生在 300~700 °C, Cd 主要发生在 500 °C 以上, Pb 主要发生在 800 °C 以上。

与微量元素在燃烧过程中的挥发性相比,不管是热解还是燃烧过程,Hg 的挥发性总是较强的;Cr、Mn、Ni、Be 等元素的挥发性总是较弱的,说明它们受热过程的影响较小;但是对于在燃烧过程中半挥发性的元素 As、Pb 和 Cd,在 1000 °C 热解过程中 Cd 和 Pb 却表现了较高的挥发性,As 随热解反应器的不同表现了不同的挥发性。Wang 等的研究也表明,Pb 在热解过程中表现了比在燃烧过程中较强的挥发性,但 As 却表现了比在燃烧过程中较弱的挥发性<sup>[31,32]</sup>。由此可见,一些半挥发性的元素在热解和燃烧过程中表现了不同的行为。

### 4.2 微量有害元素在热解产物中的分布及形态

王云鹤等<sup>[26]</sup>研究表明,As、Cr、Cd、Pb 等元素热解后主要分布于固态热解产物和气态热解产物中,分布在液态热解产物中的量很少。

热力学计算结果表明,热解过程中,Hg 以元素 Hg 的形式进入气相;Se 以  $\text{H}_2\text{Se}$  的形式进入气相;As 以元素 As 和  $\text{AsH}_3$  的形式进入气相;Cd 和 Pb 分别以元素 Cd、Pb 或其氯化物的形式进入气相<sup>[32,33]</sup>。对于 Cd 和 Pb,其氯化物一般在 700 °C 以前进入气相<sup>[21]</sup>;其氧化物在 700 °C 以上与 C 反应还原生成金属蒸气而挥发;其硫化物在 900 °C 以上与 C 和 CaO 反应还原生成金属蒸气而挥发<sup>[32]</sup>。对于 As,其氧化物和硫化物在热解温度 700 °C 左右易分解生成元素 As 而挥发,但是砷酸铁、砷酸钙、砷化铁的热稳定性较高,热解过程中一般以凝固态的形式存在<sup>[32]</sup>。笔者通过实验进一步研究发现,离子交换态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态的元素一般是热不稳定的,热解过程中容易变迁。碳酸盐结合态的 Cd 是热不稳定的;煤和半焦中离子交换态元素即水溶态的硫酸盐、氯化物、硝酸盐和醋酸盐几乎不存在;氮气气氛热解半焦中的元素主要以硅铝酸盐和难熔盐含硫化合物的形式存在<sup>[34]</sup>。

### 4.3 热解条件对微量元素挥发性的影响

Korobetskii 等发现水蒸气气氛热解比惰性气氛热解减少了半焦中 Cu、Cr、S 和 Zn 的含量<sup>[35]</sup>。笔者通过研究表明:微量元素的释放一般随热解温度的升高而升高、随终温停留时间的延长而增大、随氮气反应压力的升高而减小。在氮气、氢气和水蒸气三种气氛中热解时 As、Pb、Cd、

Mn 在氢气气氛下的释放量最大, Cr 在水蒸汽气氛下的释放量最大。As、Pb 和 Cd 在慢速加热流动气氛热解体系中的释放量最大; 在密闭快速短停留时间热解体系内的释放量最少<sup>[34]</sup>。

## 5 已知微量元素的释放控制

目前对微量元素释放控制的方法主要有: (1) 燃前选煤技术脱除有害元素。因煤中大多数微量元素具有明显的矿物亲和性, 所以就有可能利用物理方法即选煤技术脱除这些有害元素。同时煤经过洗选加工后灰分明显降低, 燃烧效率提高, 在一定程度上也降低了富含有害微量元素飞灰的排放量。值得注意的是, 采用将多种分离工艺串联在一起的细粒煤分选技术, 可获得更好脱除效果, 如采用泡沫浮选工艺对通常与形成灰分的煤中矿物质(如粘土)相关的微量元素有较好的脱除效果。其产物再经高效重力分选工艺处理, 会使黄铁矿硫和相关微量元素(如汞和砷)的脱除率明显提高<sup>[36]</sup>。(2) 各种除尘装置的使用, 如旋风除尘器、电除尘器, 但由于电除尘器的除尘效率受多种因素影响, 现逐步推广使用对细颗粒物  $PM_{2.5}$ (粒径为  $2.5\mu m$  的细颗粒物)有较高捕集效率的布袋除尘器、湿式电除尘器和带有层流凝聚器的电除尘器, 其中前两者技术是成熟的。带有层流凝聚器的电除尘器主要用来捕集细颗粒物  $PM_{2.5}$ 、可见烟雾及某些有毒物质, 目前在大型火电机组上应用已获得初步成功, 但有待进一步完善。(3) 吸附剂吸附法, Young 等分析了燃前和燃后添加剂对 As、Pb、Hg、Ni 和 Se 排放的抑制作用。燃前添加剂采用沸石、高岭石和石灰, 燃后吸附剂用活性炭和  $SO_3$ , 结果发现高岭石对微量元素的排放没有抑制作用, 沸石对 Pb、Hg 和 Se 没有抑制作用, 石灰和活性炭对抑制微量元素的排放效果较为理想,  $SO_3$  对于微量元素的控制作用不大<sup>[37]</sup>。垃圾焚烧炉为控制重金属 Hg 的排放很早就采用了活性炭吸附技术, 选择合适的碳/汞比例, 可以获得 90% 以上的除汞效率。(4) 除了上述方法, 有研究者还利用金(或其它贵金属)网吸附烟气中的汞, 然后从这些贵金属中析出汞, 再生后的汞可以用于工业<sup>[38]</sup>。另外, 脉冲电晕等离子体这种新型技术也可以用于燃煤烟气中汞排放的控制<sup>[39]</sup>。

## 6 今后研究的若干方向

笔者认为: 今后以下几个方面的研究尚待加强: (1) 煤中微量有害元素在实际气化和热解系统内的释放、转化规律和形态之间的变迁; (2) 煤中各种矿物质及矿物质元素对热解过程中微量元素释放影响的内在因素; (3) 微量有害元素在热解 - 气化、气化 - 燃烧、热解 - 燃烧过程中的变迁; (4) 煤热转化过程中微量有害元素释放的有效可控方法研究。

## 参考文献

- [1] D J Swaine. Trace Elements in Coal. London: Butterworths, 1990: 2~4.
- [2] 陈 鹏. 中国煤炭性质、分类和利用. 北京: 化学工业出版社, 2001: 96~105.
- [3] 翟建平, 徐应成, 涂 俊 等. 电力环境保护, 1997, 13(1): 38~42.
- [4] C L Senior, L E Bool , J R Morency et al. The Proceedings of 15th Pittsburgh Coal Conferences, 1998(CD-ROM).
- [5] V Valkovic. Vol. & , CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1983.
- [6] 王运泉. 中国矿业大学北京研究生部博士学位论文, 1994.
- [7] X Querol, J L Fernández-turiel, A López-Soler. Fuel, 1995, 74(3): 331~343.
- [8] M Díaz-Somoano, M R Martínez-Tarazona. Fuel, 2003, 82: 137~145.
- [9] 王起超, 邵庆春, 康淑莲 等. 燃料化学学报, 1996, 24(2): 137~142.
- [10] 朱莉娜. 电力环境保护, 2002, 17(4): 27~31.
- [11] W P Linak, O L Wendt-Jost. Fuel Process Technol., 1994, 39: 173~198.

- [12] 姚多喜, 支霞臣, 郑宝山. 2002, 25(3): 373~378.
- [13] 黄文辉, 杨 起. 地质科技情报, 1999, 18(1):71~74.
- [14] J A Ratafia-Brown. Fuel Process Technol., 1994, 39: 139~157.
- [15] 陆晓华, 欧阳中华, 曾汉才 等. 环境化学, 1995, 14(6): 489~493.
- [16] 陆晓华, A Ali, 曾汉才 等. 环境化学, 1996, 15(4): 337~342.
- [17] X Querol, J R Lopez-Soler et al. Fuel, 1996, 75(7): 821~838.
- [18] R Yan, D Gauthie, G Flamant. Fuel, 2001, 80: 2217~2218.
- [19] L L Sloss, R M Davidson. The 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Australia, 2001 (CD-ROM).
- [20] B B Argent, D Thompson. Fuel, 2002, 81: 75~89.
- [21] K C Galbreath, D L Toman, C J Zygarlicke et al. Energy & Fuels, 2000, 14: 1265~1279.
- [22] R Meij, J Van der Kooij, Van der Sluys. Kema Csi Tech Rep., 2000, 28(3): 198~200.
- [23] 黄文辉, 唐修义. 中国煤田地质, 2002, 14: 75~87.
- [24] J J Helble, W Mojtahedi, J Lyyrinen et al. Fuel, 1996, 75(8): 931~939.
- [25] D Thompson, B B Argent. Fuel, 2002, 81: 555~570.
- [26] 王云鹤, 李海滨, 黄海涛 等. 煤炭转化, 2002, 25(3): 37~42.
- [27] E Zajusz-Zubek, J Konieczynski. Fuel, 2003, 82 (10): 1281~1290.
- [28] R Guo, J Yang, D Liu et al. Fuel Process Technol., 2002, 77-78: 137~142.
- [29] R Guo, J Yang, D Liu et al. J Anal Appl Pyrolysis, 2003, 70: 555~562.
- [30] R Guo, J Yang, B Li et al. ACS Div Environ Chem., 2003, 43(2): 331~336.
- [31] J Wang, A Takaya, A Tomita. ACS Div Fuel Chem Prepr., 2003, 48 (1): 351~352.
- [32] J Wang, A Tomita. Energy & Fuels, 2003, 17: 954~960.
- [33] L N Lebedeva, L A Kost, V V Bykovsky et al. Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Coal Science.
- [34] 郭瑞霞. 中科院山西煤炭化学研究所博士学位论文, 2003.
- [35] I A Korobetskii, I L Sladkova, M S Ismagilov. Proceedings of 15<sup>th</sup> Pittsburgh Coal Conferences, 1998(CD-ROM).
- [36] 单晓梅, 朱书全, 李中和 等. 选煤技术, 2003, (3): 3~6.
- [37] B C Young, J H Pavlish, T R Gerlach et al. Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition, 1996, 18~20.
- [38] D Aeschliman, G Norton. Environ Sci. Technol., 1999, 33: 2278~2283.
- [39] C Ramsay, R George. Power Engineering, 1995, 11: 51~57.