



您可能感兴趣的文章、专题：

“煤矿智能化综述及关键技术”专题

“我国煤矿瓦斯防治理论技术研究进展”专题

“煤地质与煤结构”专题

“煤矿安全+智能化”专题

“深部煤层瓦斯精准抽采”专题

“中国煤科首席科学家”专题

“矿井冲击地压灾害防治技术及工程实践”专题

2020 年度《煤炭科学技术》“领跑者 5000”论文

2021《煤炭科学技术》封面文章

煤炭行业青年科学家论坛(2021 年)

煤炭加工与环保



移动扫码阅读

王晓帅,唐跃刚,马腾达,等.燃煤过程煤中有害矿物质的迁变行为研究进展[J].煤炭科学技术,2021,49(9): 207-219. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.09.029

WANG Xiaoshuai, TANG Yuegang, MA Tengda, *et al.* Research progress on migration and transformation behavior of hazardous mineral matter in coals during coal combustion [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(9): 207-219. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.09.029

燃煤过程煤中有害矿物质的迁变行为研究进展

王晓帅,唐跃刚,马腾达,陈一凡

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:煤中的矿物质是燃煤引起环境问题的主要因素,其种类繁多,在燃煤过程中的迁移转化规律也极其复杂,理清其迁变规律,对燃煤排放控制极为重要。燃煤过程中矿物的热转化涉及蒸发、破碎、分解、融合及凝并等过程,不同矿物会发生不同的反应与转化,最终分布去向可概括为:炉渣、底灰、飞灰和燃烧废气悬浮微颗粒等。燃煤过程矿物质所表现出的性质和行为,主要与煤中矿物质的地质特征和燃煤工艺条件 2 个因素有关,其中温度和气氛是主控因素。目前对矿物质热演化行为的原生地质影响因素研究较为薄弱,具体为煤中矿物质的天然与燃煤过程的富集分异机理、煤中矿物质的地质特征与其热演化行为之间的潜在关系,地质背景与燃煤工况对矿物质热演化行为的双重影响与控制等。

关键词:煤中有害矿物质;微量元素;煤炭燃烧;富集分异;迁移与转化

中图分类号:TD712

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2021)09-0207-13

Research progress on migration and transformation behavior of hazardous mineral matter in coals during coal combustion

WANG Xiaoshuai, TANG Yuegang, MA Tengda, CHEN Yifan

(College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Minerals and potentially hazardous trace elements in coals are the main origin of negative effects, such as environmental pollution, during coal combustion. There are so many minerals and trace elements in coals, and their transformation and migration during coal combustion are extremely complex, which are closely related to their emissions. Based on the previous studies, behavior of common minerals and trace elements in coals during coal combustion was reviewed from a coal geology insight, which can provide a reference for related researches and for controlling emissions. During coal combustion, thermal transformation of minerals involves of the processes of breaking, decomposition, evaporation, agglomeration, fusion, condensation, etc. Similar with minerals, emissions of trace elements during coal combustion also show distinctive differences, mainly depending on their volatilizing and combustion conditions. Fate of mineral matter after coal combustion includes slag, bottom ash, fly ash, and suspended particles in coal-fired flue gas. Behavior of mineral matter during coal combustion is mainly influenced by the geological characteristics of mineral matter in coals and by the conditions of coal combustion process. Temperature and atmosphere are the two mostly significant factors effecting on their behavior. At present, there were some theories about the transformations of mineral matter in coals during combustion established preliminarily. Nevertheless, general regularities are rarely proposed and summarized. And studies on original geology factors affecting on the behavior of mineral matter during coal combustion are inadequate. The specific aspects are as follows. Enrichment and differentiation mechanism of mineral matter in nature and during coal combustion, potential relationship between geological characteristics of mineral matter and their thermal evolution behavior, and the dual effect mechanism of geological setting and combustion condition on the thermal behavior of mineral matter require to be studied further.

Key words: mineral matter in coals; trace elements; coal combustion; enrichment and differentiation; migration and transformation

收稿日期:2021-03-27;责任编辑:郭 鑫

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(42030807)

作者简介:王晓帅(1992—),男,河北邢台人,博士研究生。Email: wxs1005@163.com

通讯作者:唐跃刚(1958—),男,重庆人,教授,博士。Email: tyg@vip.163.com

0 引言

目前,煤炭约占全世界一次能源总消耗量的三分之一,煤炭的用途主要有燃烧和转化两大类,全球范围,其贡献了约38%的电力生产,和约70%的钢材生产^[1-3]。中国是世界范围内为数不多能源消耗以煤为主体的国家之一,2019年的耗煤量折合约28亿t标准煤,其中80%以上用于燃烧,燃煤发电量占总发电量的60%以上^[4-5]。煤炭的利用价值主要在于其中的显微组分,而运煤过程中不必要的磨损、煤炭的黏结性与腐蚀性、煤源污染都主要与煤中的矿物质有关^[6-9]。研究煤中矿物质可更好地为理解含煤地层信息提供基础,也可预测煤炭在燃烧、气化、炼焦等不同利用工艺过程中的成灰、结渣等行为提供参考依据^[7-9]。

在燃烧过程中,煤中矿物质主要暴露于800~1600℃的环境中,矿物质自身会发生反应,不同矿物质之间也会发生反应,但不同矿物质接触的机会很小,因此矿物质间的相互反应受限较大^[7-8,10]。影响煤炭燃烧过程矿物质的热转化行为因素较多,理清这些影响因素和矿物质热转化行为之间的潜在关系,对燃烧前原煤的选择与加工,燃烧过程中成灰、结渣等行为的预测,以及燃烧后煤灰的排放与控制,均具关键的现实必要性与理论重要性。基于此,系统阐述煤中常见矿物和微量元素在燃煤过程中的迁移转变规律,并指出此研究领域现存科学问题,以期从地质角度出发为研究燃煤过程矿物质演化行为提供新的研究思路,同时也为煤炭资源的清洁、高效利用提供一定参考。目前,燃煤过程矿物质行为的地质因素影响机制尚不明确,应为未来研究的重点方向。

1 煤中的矿物质

不同学者对煤中矿物质有不同的定义^[6-9,11-12],但是共同的理解是煤中的矿物质构成了煤中除水分以外(干燥基煤)的所有无机成分,包含了矿物和非矿物无机物质,存在形式主要有:①分散的、结晶较好的无机颗粒,即传统意义上的矿物;②离散的、结晶较差的、化学组成不稳定的无机颗粒,即准矿物;③非矿物无机元素,可溶于孔隙水,也可与显微组分以各种形式结合^[7-9,13-14]。简单地说,煤中的矿物和煤中的微量元素共同构成了煤中的矿物质。矿物颗粒可出现在不同煤阶的煤中,而微量元素一般在低

煤阶煤中较为富集^[14-16]。

1.1 煤中的矿物

早在20世纪初,就有学者展开了对煤中矿物的研究^[17]。根据矿物形成时期,可将煤中的矿物分为3类:①原生矿物,即成煤植物发生泥炭化作用之前本身已经存在的矿物;②同生矿物,形成于成煤作用第1个阶段(泥炭聚集和成岩作用),如溶液中析出的矿物及水、风作用携带来的矿物;③后生矿物,形成于成煤作用的第2个阶段(煤化作用阶段)。同生矿物和后生矿物共同构成次生矿物^[18-19]。

根据其成因,可将煤中矿物分为4类:陆源碎屑矿物、植物成因矿物、化学成因矿物及生物成因矿物^[20]。根据组成成分,可将煤中矿物分为7类:硅酸盐、硫化物与硒化物、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氧化物与氢氧化物以及其他^[7-9,19-22]。基于矿物在煤中的丰度,可将其分为常见矿物、不常见矿物和稀少矿物等^[9]。根据矿物与有机组成(显微组分)结合方式,可将其分为外在和内在矿物,不被有机组成包裹或很少部分被有机组成包裹的为外在矿物,包裹于有机组成之内的为内在矿物^[23]。

澳大利亚知名矿物学家WARD^[7-8]综述了不同学者在煤及煤的低温灰(不超过200℃灰化)中发现的矿物,共计80余种,见表1。美国著名煤地质与煤地球化学家FINKELMAN等^[9]进一步综述了煤及其低温灰中的200多种矿物,论述了矿物与常量、微量元素之间的赋存关系:与硅质矿物相结合的元素多为良性的;与硫化物类和硒化物类矿物相结合的元素多为对环境和人类有害的,如As、Hg、Tl、Se、Pb等;关键金属元素,如Y、Ga、Al等,多与黏土类、磷酸盐类和碳酸盐类矿物相结合。煤中较为常见的矿物主要包括伊利石、高岭石、蒙脱石、伊-蒙混层等黏土类矿物;石英、长石等硅质矿物;碳酸盐类如菱铁矿、方解石、白云石等矿物;硫化物类如黄铁矿、白铁矿等矿物;以及石膏等硫酸盐类矿物^[7-10,20,24]。除以上煤中较为常见的矿物之外,其他矿物微量赋存于煤中或较多地赋存于某些局部地区的煤中。从煤炭利用(燃烧)的角度出发,重点关注煤中常见的有害矿物,有害性从工业有害性和环境有害性2个方面来界定。工业有害性的矿物包括:含Na、Si、Ca等碱(土)金属元素的碳酸盐(如方解石)、硫酸盐(如石膏)等易结渣矿物;环境有害性的矿物包括:含亲铜/硫元素的硫化物矿物(如黄铁矿)等环境有害矿物。

表 1 煤及煤的低温灰中的矿物^[7-8]

Table 1 Minerals and their chemical formula commonly reported in coals and their low temperature ash^[7-8]

矿物质名称	化学式	
石英	SiO ₂	
玉髓	SiO ₂	
钾长石	KAlSi ₃ O ₈	
斜长石	NaAlSi ₃ O ₈	
长石	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	
白云母	KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	
钠云母	NaAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	
钛铀矿	—	
铍白云母	(NH ₄ ,K)Al ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	
铍伊利石	—	
叶腊石	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
硅质矿物	黏土矿物	—
	高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	地开石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	珍珠石	—
	伊利石	K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄
	蒙脱石	Na _{0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	绿泥石	(MgFeAl) ₆ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
	鲕绿泥石	—
	锂绿泥石	—
	互层黏土矿物	—
方沸石	NaAlSi ₂ O ₆ H ₂ O	
片沸石	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·H ₂ O	
斜发沸石	(NaK) ₆ (SiAl) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	
电气石	Na(MgFeMn) ₃ Al ₆ B ₃ Si ₆ O ₂₇ (OH) ₄	
锆石	ZrSiO ₄	
硫化物类矿物	黄铁矿	FeS ₂
	白铁矿	FeS ₂
	磁黄铁矿	Fe _(1-x) S
	闪锌矿	ZnS
	方铅矿	PbS
	黄铜矿	CuFeS ₂
	针硫镍矿	NiS
	辉锑矿	SbS
	方硫钴矿	CoS ₂
碲硫镍钴矿	(NiCo) ₃ S ₄	
磷酸盐类矿物	磷灰石	Ca ₅ F(PO ₄) ₃
	纤磷钙铝石	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O
	磷钡铝矿	BaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O
	磷铝钙(锶)石	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O
	磷铝铈石	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅
	蓝铁矿	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O
	独居石	(Ce,La,Th,Nd)PO ₄
	磷钇矿	(Y,Er)PO ₄
磷稀土矿	(Nd,Ce,La)(PO ₄)·H ₂ O	

续表

	矿物质名称	化学式	
碳酸盐类矿物	方解石	CaCO ₃	
	霏石(又称文石)	CaCO ₃	
	白云石	CaMg(CO ₃) ₂	
	铁白云石	(Fe, Ca, Mg) CO ₃	
	菱铁矿	FeCO ₃	
	片钠铝石(碳钠铝石)	NaAlCO ₃ (OH) ₂	
	菱锶矿	SrCO ₃	
	碳酸钡矿	BaCO ₃	
	碳酸钙钡矿	BaCa(CO ₃) ₂	
硫酸盐类矿物	石膏	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
	烧石膏	CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	
	硬石膏	CaSO ₄	
	重晶石	BaSO ₄	
	针绿矾	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	
	水绿矾	FeSO ₄ · 7H ₂ O	
	四水白铁矾	FeSO ₄ · 4H ₂ O	
	水铁矾	FeSO ₄ · H ₂ O	
	黄钾铁矾	(K, Na) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	
	明矾石	(K, Na) Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	
	无水芒硝	Na ₂ SO ₄	
	钙芒硝	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	
	白钠镁矾	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	
	泻利盐	MgSO ₄ · 7H ₂ O	
	六水泻盐	MgSO ₄ · 6H ₂ O	
	叶绿矾	MgFe ₄ (SO ₄) ₆ (OH ₂) ₁₈ · H ₂ O	
	镁明矾	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O	
	毛矾石/水硫酸铝石	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 17H ₂ O	
	铝氧石/矾土石	Al ₂ SO ₄ (OH) ₄ · 7H ₂ O	
	铵明矾	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	
草酸盐类	草酸钙石	CaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	
	水草酸钙石	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	
其他矿物	锐钛矿	TiO ₂	
	金红石	TiO ₂	
	勃姆石	γ-AlOOH	
	水铝石	Al ₂ O ₃ · H ₂ O	
	三水铝石	Al(OH) ₃	
	赤铁矿	Fe ₂ O ₃	
	针铁矿	Fe(OH) ₃	
	铬铅矿	PbCrO ₄	
	铬铁矿	(Fe, Mg) Cr ₂ O ₄	
	硒铅矿	PbSe	
	白硒铁矿	FeSe ₂	
	方铅铜矿	CuSe ₂	
	铁硒铜矿	CuFeSe ₂	
		石盐	NaCl
		钾盐	KCl

1.2 煤中的微量元素

目前已发现与煤系伴生的元素约有 84 种^[25-27],煤中除常量元素之外,含量少于 1 000 $\mu\text{g/g}$ 的被称作微量元素。其中对环境或人类健康存在潜在威胁/危害的元素归为有害微量元素^[27-31],如燃煤氟中毒、燃煤砷中毒及燃煤硒中毒等。煤中有益微量元素主要是指那些具有利用价值或潜在利用价值的微量元素,如 Ge、Ga、REE+Y 等,这些元素经济可采或可作为副产品提取利用,有些元素甚至可超过煤炭本身的价值^[32-35],如我国云南临沧和内蒙乌兰图嘎的高锗煤、内蒙准格尔的高镓煤等。根据元素自身物理、化学特性,煤中微量元素大致可划分 7 类,具体见表 2^[36-37]。

表 2 煤中微量元素按物化性质分类^[36-37]

Table 2 Classifications of trace elements in coals according to their physio-chemical properties

序号	分类	微量元素
a	轻金属	Li、Rb 等
b	难熔金属	Ti、Zr 等
c	稀散金属	Ge、Ga 等
d	稀土元素	镧系元素、Y、Sc
e	贵金属和有色金属	Os、Pt、Ru 等
f	非金属	P、As、Se 等
g	放射性元素	Po、Ra、Ac、Th、U 等

国内外也有许多学者依据元素的潜在环境影响与环境敏感程度对煤中微量元素进行了划分与厘定^[38-42]。例如 FINKELMAN^[39]认为煤中 As、B、Ba、Be、Cd、Cl、Co、Cr、Cu、F、Hg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Sb、Se、Sn、Th、Tl、U、V、Zn 等 25 种微量元素对环境有潜在危害^[39]。SWAINE^[41]根据微量元素的危害性,将煤中 26 种微量元素分为 3 类,危害程度逐渐降低,Ⅰ类元素有 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Se;Ⅱ类元素有 B、Cl、F、Mn、Mo、Ni、Be、Cu、P、Th、U、V、Zn;Ⅲ类元素有 Ba、Co、I、Ra、Sb、Sn、Tl。煤中微量元素最早引起学者们的关注源于其对环境的潜在威胁,之后延伸到煤中异常富集微量元素的开发利用研究。对于燃煤过程,比较受关注的是对环境及人类健康存在潜在威胁的有毒有害微量元素的行为和去向,如 Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Th、U 等。

2 燃煤过程矿物质的迁变规律

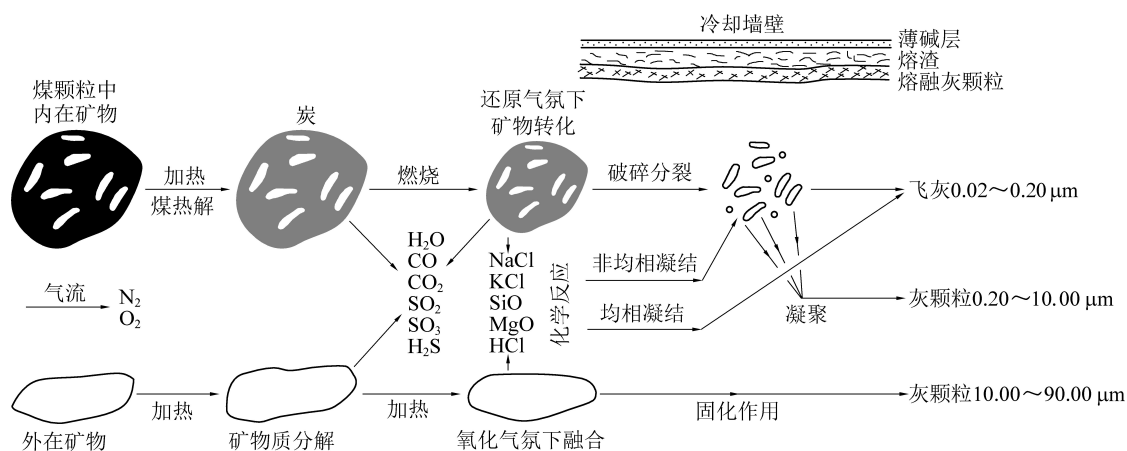
煤炭燃烧过程中矿物质的热迁变,主要涉及蒸发、破碎、分解、团聚、融合及凝并等过程,内在矿物质主要发生凝并、相邻矿物间聚合及部分矿物的分

解和破碎,外在矿物主要发生分解和破碎。此外,有少量矿物在升温过程发生蒸发、冷却后凝结^[43-44]。煤炭燃烧过程,煤中的矿物发生迁变并重新分布,共有 4 个去向:炉渣、底灰、飞灰和燃烧废气悬浮微颗粒,但其主要形成炉渣和底灰;煤中的微量元素也主要有 4 个去向:炉渣、底灰、飞灰、大气环境(附着悬浮微颗粒表面或气态)^[43,45]。还有一些高温稳定矿物在煤中没有发现,但出现燃煤产物中,如石灰石、方镁石、堇青石等,不过燃煤产物中无机部分多为无定形态^[43,45]。

2.1 煤炭燃烧过程矿物质的迁变规律

燃煤过程煤中的矿物以不同的方式发生反应,其主要的转化包括:飞灰和底灰的形成,重结晶形成炉渣,蒸发和冷凝形成燃烧炉积垢等^[7-8]。在燃烧装置中,煤炭燃烧过程煤中的矿物会暴露于常温至 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中,高温下煤中的矿物会发生氧化、熔化、碎裂或者凝并等反应,在燃烧之后的区域快速冷却,形成球形、无定形颗粒,其化学成分多以金属氧化物为主,矿物的高温产物可能与燃烧炉部件发生反应造成腐蚀^[7-8,10,46]。燃煤过程,主要涉及煤炭热解和残炭燃烧 2 个阶段,即煤颗粒受热,首先释放出挥发分,然后是残炭(char/coke)燃烧,过程中内在矿物和外在矿物的热转化机理不同。内在矿物和外在矿物在燃煤过程中的演化途径如图 1 所示,外在矿物直接受热,发生分解转化等反应,煤颗粒受热燃烧内在矿物可达到比外在矿物更高的温度,较细的内在矿物($<0.10\ \mu\text{m}$)在残炭颗粒内部转化,并随着残炭颗粒破碎而被释放出来,均相凝并和内在矿物的破碎是较细飞灰颗粒($0.02\sim0.20\ \mu\text{m}$)的主要来源,细颗粒凝并是较粗飞灰颗粒($0.20\sim10.00\ \mu\text{m}$)的来源,更大的灰颗粒($10.00\sim90.00\ \mu\text{m}$)主要来自外在矿物的热转化^[47]。

有诸多学者对煤炭热解和残炭燃烧的 2 个阶段煤中矿物质的转化进行了研究,矿物在第一阶段发生的变化对其在第二阶段的转化有很重要的影响^[48-51]。木质褐煤燃烧的早期阶段,Ca 被释放出来,导致残炭颗粒表面富氧化钙的灰液滴的形成,随后,包含 Ca 和 Fe(有机结合的或矿物形式的,如方解石、黄铁矿)的熔融高岭石发生燃烧反应^[50]。次烟煤中可燃物质燃尽 33%~50%时,只观察到 Ca/Fe 物质与石英(和铝硅酸盐)之间的反应,可燃物燃尽阶段,可观察到灰颗粒的广泛凝并,其中氧化钙,石英和铝硅酸盐是主要的凝并反应产物^[48-49]。脱挥发分阶段(煤炭热解阶段),石英和高岭石一般是稳定的,内在、外在 Fe 质矿物(如黄铁矿、菱铁矿)和外

图1 燃煤过程矿物的迁移转化^[47]Fig.1 Transformations of minerals during coal combustion^[47]

在含 Ca 矿物(如方解石、铁白云石)发生分解,并且一些中间产物与铝硅酸盐融合,外在富 Ca/Fe 矿物与内在硅铝酸盐之间也会发生反应;在残炭燃烧阶段,少量石英参与燃烧反应并形成铝硅酸盐;残炭中的类多铝红柱石相物质不发生明显变化,可能会吸收富 Fe/Ca 细颗粒,然后与 Fe-Ca 硅铝酸盐融合;大多数富 Ca/Fe 的中间产物会与硅铝酸盐反应形

成 Fe-、Ca-、和 Fe-Ca-硅铝酸盐。在煤炭燃烧的 2 个阶段,富 Ca/Fe 矿物都会与硅铝酸盐发生反应^[51]。煤炭燃烧时,在脱挥发分和残炭燃烧 2 个阶段,随着温度的不同煤中的矿物也发生不同的变化,文献[51-56]整理了在 2 个阶段其可能发生的反应,具体见表 3,主要涉及的是矿物的分解、氧化反应,产物主要为不同金属氧化物、酸性气体及水蒸气等。

表 3 矿物在煤炭脱挥发分和残炭燃烧 2 个阶段可能发生的反应^[51-56]Table 3 Possible reactions of minerals during coal devolatilization and char combustion^[51-56]

序号	可能的矿物相反应
(1)	Illite: $2(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2) \rightarrow K_2O + 3/2(2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2) + 3/2SiO_2 + 2H_2O$ (900 °C)
(2)	Kaolinite: $(Al_2Si_2O_5(OH)_4) \rightarrow met\ kaolinite\ (Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 2H_2O$ (450 °C)
(3)	Metakaonilite: $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow mullite(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + cristobalite\ (SiO_2)$ (1 000-1 400 °C)
(4)	$3/20(2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2) + 7/10(Fe_2O_3) + CaO + 11/20SiO_2 \rightarrow Ca(Al_{0.6}Fe_{1.4})SiO_6$ (950-1 100 °C)
(5)	Pyrite: $(FeS_2) \rightarrow (1/x)\ pyrrhotite\ (Fe_xS) + (1-1/2x)\ S_2$ (inert atmosphere)
(6) ^a	$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$
(7)	$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + CaO \rightarrow anorthite\ (CaAl_2Si_2O_8) + pseudomullite\ (Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ (850-1 100 °C)
(8)	Mullite: $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + CaO \rightarrow anorthite\ (CaAl_2Si_2O_8) + 2Al_2O_3$
(9)	Quartz: $(SiO_2) + Al_2O_3 + FeO \rightarrow sekaninaite\ (Fe_2Al_4Si_5O_{18})$
(10)	Illite: $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2) + wustite\ (FeO) \rightarrow almandite\ (3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2)$
(11)	Quartz: $(SiO_2) + Al_2O_3 + K_2O \rightarrow orthoclase\ (KAlSi_3O_8)$
(12)	Pyrrhotite: $(FeS_x) + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + Fe_3O_4 + SO_2$ (oxidizing atmosphere)

注:^aM 为 Ca、Mg、Fe;MCO₃ 可为方解石,也可为菱铁矿或铁白云石。

煤炭燃烧过程中,矿物先后发生蒸发、分解、破碎、熔融和凝并等变化^[57-58],矿物中的有害元素和煤中易挥发有机部分会进入燃煤产物中,随后被释放进入环境中^[40,59-60]。试验条件下,燃煤过程空气动力学直径 $\leq 1 \mu m$ (PM₁)、 $1 \sim 10 \mu m$ (PM₁₋₁₀)、 $\leq 10 \mu m$ (PM₁₀)的颗粒物及形成 PM₁₀的元素(如 Si、Fe、Mg)的排放量与煤阶相关,一般情况下,褐煤>次烟煤>无烟煤,可能是由不同煤阶煤内在矿物特性和煤炭燃烧性能的差异导致的^[61]。模拟燃烧(室

温 $\sim 1\ 200\ ^\circ C$)过程中,煤炭燃烧主要可分为 4 个变化阶段:脱挥发分(水和气)阶段($20 \sim 200\ ^\circ C$)、燃烧前的氧化学吸附阶段($150 \sim 300\ ^\circ C$)、燃烧阶段($300 \sim 600\ ^\circ C$)和燃尽阶段($>600\ ^\circ C$),X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析表明原煤中矿物的转化行为很大程度上依赖于燃烧温度,温度超过 $600\ ^\circ C$ 以后,矿物的衍射峰发生了一系列的变化;当温度达到 $1\ 200\ ^\circ C$ 时,矿物相变得相对简单,形成非晶相玻璃物质,如图 2 所示,随着燃烧温度的升高,样品的

XRD 衍射峰强度有逐渐变弱和变复杂的趋势,即形成了高温矿物(如偏高岭石、莫来石等)和无定形无机物质;Co、Cr、Ni 和 V 元素的挥发率随燃烧温度升高而持续增加,表明这些元素随温度上升逐渐从煤的有机部分和煤的矿物中释放出来^[57]。下面分别阐述煤中常见矿物在燃烧过程中的热转化行为。

与燃烧反应并形成铝硅酸盐^[51]。

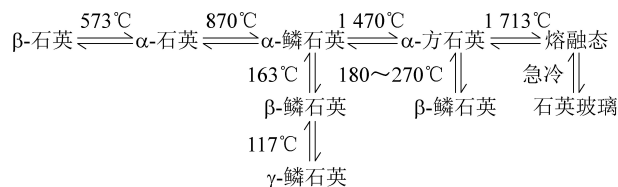
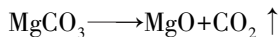
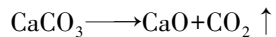


图3 石英的热转化途径^[62]

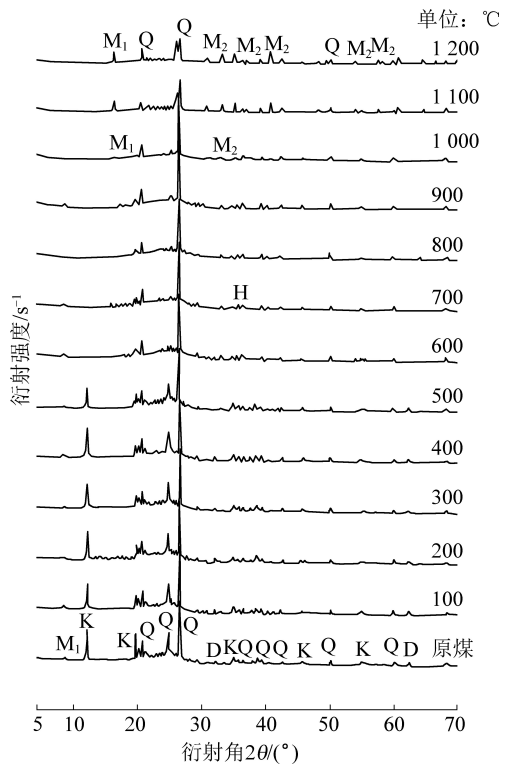
Fig.3 Thermal reactions of quartz during combustion^[62]

2) 黏土类矿物。黏土类矿物是煤中出现频次较高的一类矿物^[7-9],主要涉及高岭石、伊利石、蒙脱石及伊-蒙混层等。高岭石在 450~500 ℃ 左右会失去 -OH 单元,形成无定形态的物质-偏高岭石^[62,67],950~1 000 ℃ 时,偏高岭石转化为 γ - Al_2O_3 ,莫来石和方晶石。莫来石和其他产物在 1 600 ℃ 时,仍以固相存在,这为制作耐火材料提供了基础^[8,62,68]。另外,偏高岭石可能与煤中矿物质释放出来的其他元素(如钙、钠、钾或铁)反应形成新的铝硅酸盐,部分新的硅铝酸盐在煤炭燃烧环境温度下可能发生熔融与凝并^[22,69]。伊利石和蒙脱石,在 500 ℃ 左右失去 -OH 单元后,形成偏高岭石,在 950~1 050 ℃,一般形成尖晶石和莫来石。与高岭石不同的是,伊利石及类似伊利石黏土矿物中的钾、钠、镁和其他元素可充当助熔剂,使得矿物产物在 1 200~1 300 ℃ 时熔融形成玻璃态物质,这反过来也导致了伊利石等黏土矿物较低的灰熔融温度,进而可能在炉壁结渣^[62]。

3) 方解石和白云石。方解石和白云石的热演化行为可通过 2 个独立的反应式描述^[43]



随着温度升高,方解石先转变成霏石,900℃ 左右时形成石灰(CaO),石灰又可以与环境中的水分反应,冷却形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,白云石分解形成 CaO 和 MgO ^[70]。煤炭燃烧的过程中,环境中分解产生的 CO_2 会抑制碳酸钙和碳酸镁的分解(图 4),图 4 表明, CO_2 浓度越高,抑制作用越明显,这使得 CaCO_3 、 MgCO_3 的分解温度升高^[43]。矿物和非矿物无机质形式的钙,可以与硫元素反应形成硬石膏^[66,70];氧气缺乏条件下,钙与硫元素可能反应形成陨硫钙石^[63]。钙元素还可以与硅铝物质,如偏高岭土,形成新的矿物相。超过 1 000 ℃ 环境下,石灰与偏高岭土可形成钙铝黄长石和钙长石,这些矿物的混合物在 1 400~1 500 ℃ 发生熔融^[69];除此以外,还可反应形成透辉石和镁黄长石(炼焦过程)^[63,71]。燃烧和气化过程中,熔融的铝硅酸盐物质也可冷却结



D—地开石;H—赤铁矿;I—伊利石;K—高岭土;M₁—白云母, M₂—莫来石,Q—石英

图2 原煤和不同燃烧温度煤灰的 XRD 衍射图^[57]

Fig.2 X-ray diffraction patterns of raw coal and heated coal samples under different combustion temperature^[57]

1) 石英。由于其较高的熔融温度(1 800 ℃ 左右),在多数煤炭燃烧过程中基本不发生反应^[8,10,62-63]。相对较大的石英单矿物颗粒,高温阶段部分石英可能发生固态反应形成鳞石英和方石英,但这种反应速率极低,也就意味着只有石英长时间暴露于高温环境下才有可能发生反应^[8,10,62]。从矿物晶体的角度,石英在 870 ℃ 转化为鳞石英,1 470 ℃ 转化为方石英。石英、鳞石英以及方石英成分都是 SiO_2 ,但是具有不同的晶格形式^[43]。石英的热转化途径如图 3 所示,不同温度下(1 800 ℃ 以下)石英的晶型发生了一定的变化,但其组成成分不发生明显变化。粉煤燃烧过程中,石英从入料原煤到飞灰,也基本上不发生变化^[64];固定床燃烧过程中和粉煤燃烧厂墙壁灰渣沉积过程中,由于煤中的石英暴露于高温环境的时间较长,可能形成方石英^[65-66];模拟燃烧过程,残炭燃烧阶段,石英可能参

晶形成钙长石、透辉石及其他含钙矿物^[65,72-74]。针对硅铝酸盐, CaO 可作为助熔剂, 有效降低其灰熔点; 对于高灰、高熔点煤, 残炭不存在的条件下, 主要是钙长石的热演化行为主导煤灰的烧结过程^[75]。

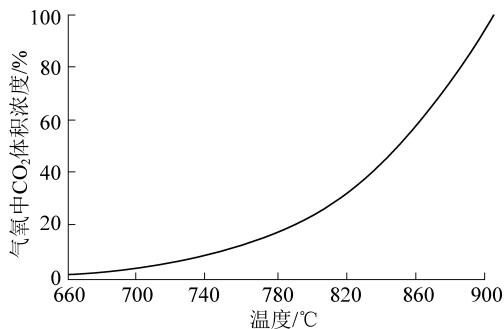


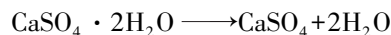
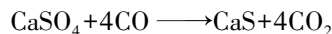
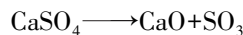
图4 CaCO_3 、 MgCO_3 分解温度与系统二氧化碳平衡浓度的关系^[43]

Fig.4 Relationship between decomposition of CaCO_3 , MgCO_3 and concentration of CO_2 ^[43]

钙元素经过煤炭燃烧过程, 其发生反应生成的产物大致可分成含钙的氧化物相、硫酸盐相、硅铝酸盐相以及 Ca-S-X 相(X 可以是 Fe, Al, Si, Mg 等)等 4 类^[76-77]。

4) 石膏和硬石膏。石膏的热分解主要可概括为 3 个阶段^[68]。第 1 阶段, 在 150 °C 左右时, 石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 失去结晶水形成硬石膏 (CaSO_4); 第 2 阶段, 在 830 °C 左右时, 硬石膏分解成氧化钙和三氧化硫; 与此同时, 第 3 阶段, 980 °C 左右时, 还原气氛下, 硬石膏与一氧化碳反应形成 CaS 和二氧化

碳。第 2 个和第 3 个阶段在时间上没有先后顺序, 发生哪些反应主要与环境气氛有关, 1130 °C 左右的时候, 基本上分解完全^[47]。石膏和硬石膏的热分解主要涉及以下 3 个化学反应^[47,68]。



5) 黄铁矿和菱铁矿。黄铁矿和菱铁矿是煤中两种主要的含铁矿物, 其中黄铁矿也是引起煤炭对环境对人类影响的主要源头之一, 如酸雨、雾霾、有害微量元素 (Sb、As、Cd、Pb、Hg 等) 排放、黑肺病等^[7-9]。高温下, 两种矿物发生不同的反应。黄铁矿受热发生放热反应, 其中的硫与氧气反应放热, 生成 SO_2 ; 菱铁矿受热分解释放出 CO_2 , 是一种吸热反应^[8]。燃烧过程, 含 Fe 矿物经历高温可形成赤铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿以及方铁矿等, 最终具体形成哪种矿物, 取决于环境气氛 (惰性、还原或氧化条件), 这些矿物, 一般不再发生反应, 最终形成飞灰中的一部分^[52,64,78-82]。另外, 时间、温度和反应机会的不同, 含铁矿物中释放出的铁, 也可能与伊利石或其他黏土矿物中的铁、镁及钙, 碳酸盐类和其他非矿物无机组分反应形成一系列其他的矿物, 如尖晶石、镁铁矿、钙铁酸盐、黑铁矿及钙铁石等^[62,83-84]。黄铁矿一般在煤中也是以内在矿物和外在矿物 2 种形式存在, 内在黄铁矿和外在黄铁矿热演化行为不同^[81-82], 如图 5 所示。

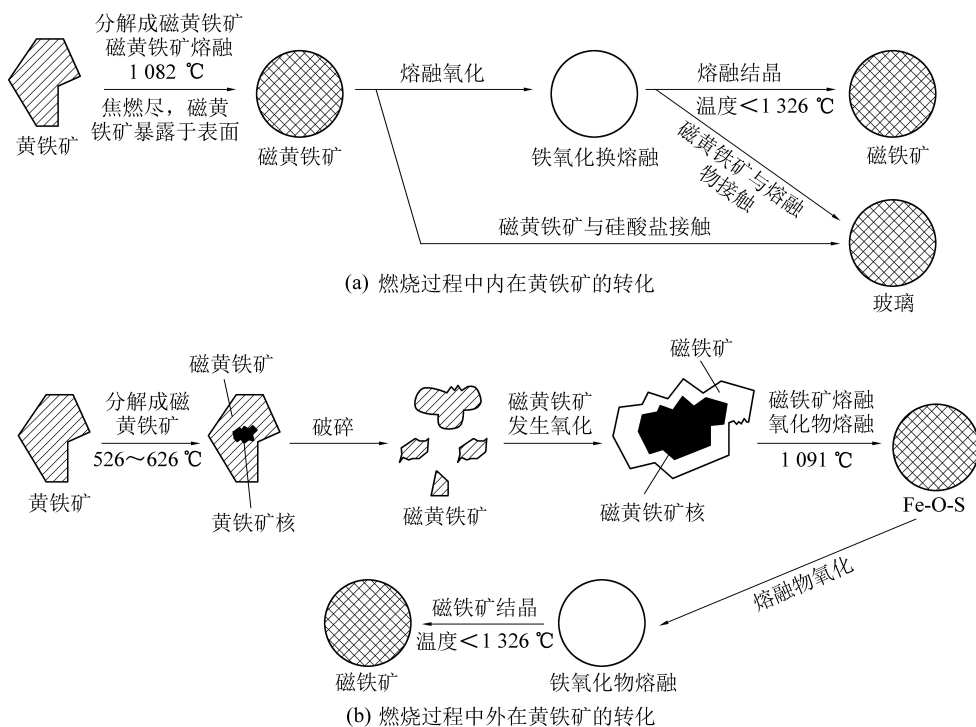


图5 燃煤过程黄铁矿的转化^[81-82]

Fig.5 Transformation of pyrite during coal combustion^[81-82]

展示了外在、内在黄铁矿在燃烧过程不同的演化路径,外在黄铁矿受热直接发生转化,与外在黄铁矿不同,内在黄铁矿在残炭破碎暴露出之前,不会发生氧化。内在矿物转化温度相对较低,会受残炭或残炭中其他物质的影响^[82]。系统温度在 330~650 ℃ 时,黄铁矿会发生分解,随着反应时间增长,所有黄铁矿逐渐形成磁黄铁矿($\text{Fe}_{0.887}\text{S}$),然后在煤炭燃烧过程的氧化气氛和高温下进一步反应生成磁铁矿(Fe_3O_4),部分含铁氧化物在高温体系中可与残炭或硅铝酸盐共熔融,形成含铁非晶相物质^[81]。前人对于煤中矿物在燃烧过程热转化的研究,主要从化学角度出发,关注点集中在矿物自身化学组成的热变化,对变化的描述多为化学反应式。但对影响燃烧过程矿物行为的矿物成因类型、富集程度、组合关系及其相互作用、赋存状态及粒度分布等关注较少;缺乏对不同煤种、不同成煤环境煤中不同富集类型矿物的热迁变行为的对比研究;缺乏单一因素及多因素分析和人为添加矿物的实验室模拟研究,以至于难以系统、全面地预测原煤灰形成、沉积以及结渣过程。

2.2 煤炭燃烧过程微量元素的迁变规律

煤炭开采以后,从运输、储存到利用等一系列过程,有害微量元素发生迁移变化,有些重新富集,构成了煤源污染物的来源之一,尤其是在煤的燃烧过程中,挥发性较强的有害微量元素极易发生挥发,如 F、Hg 等元素,部分以气态、粉尘、悬浮颗粒附着物等状态,与煤烟气一起排入大气,对长期暴露于燃煤周围环境的人们构成生理健康威胁^[85]。耗煤过程,尤其是煤炭燃烧(电厂燃煤、锅炉窑炉及民用燃煤)是生态环境中潜在危害元素(如 As、Be、Cd、Cr、Hg、Pb、Se、Sb 等)的主要人为来源,虽然煤炭本身有害微量元素含量很低,但煤炭的大量燃烧和使用,使这些元素在环境中逐渐积累,对环境和人类健康造成了不可小觑的威胁^[86-87]。由于发展中国家极少关注民用燃煤的组成而且很少甚至不采取燃烧排放措施,使得居民直接暴露于被燃煤排放物污染的环境中,进而导致一系列人类健康问题^[88],如煤烟型 As 中毒、煤烟型 F 中毒、煤烟型 Se 中毒、纳米级石英中毒等^[32,72,85,88-93]。燃煤过程有害微量元素的排放及其在环境中的大量积累,使得长期处于此环境中的人们产生多种非正常生理症状,构成燃煤型有害微量元素中毒^[85]。因此,煤中的微量元素在煤炭燃烧过程中的迁移、演化、归属等迁变规律是与人类健康息息相关。燃煤过程,煤中的微量元素主要有 4 个去向:粗粒底灰、细粒飞灰、附着在悬浮微颗粒表面

(粒径越小,比表面积越大,元素越易富集)或以气态形式进入大气^[43,45]。

英国学者 CLARKE 在 19 世纪初根据煤中微量元素在燃烧和气化过程中的挥发行为,将其分为 3 类(图 6):从下至上,第 I 类微量元素,由于基本不具挥发性,其归属是粗粒底灰,或均匀分布于粗粒底灰与细粒飞灰中;第 II 类微量元素,挥发性中等,高温挥发、低温冷凝,其归属是主要是细粒飞灰,而且颗粒粒径越小越富集,其中的部分微量元素可越过除尘系统随飞灰逸散到大气环境;第 III 类微量元素,极具挥发性,基本不在固相出现,主要以气态形式排入大气环境^[94]。

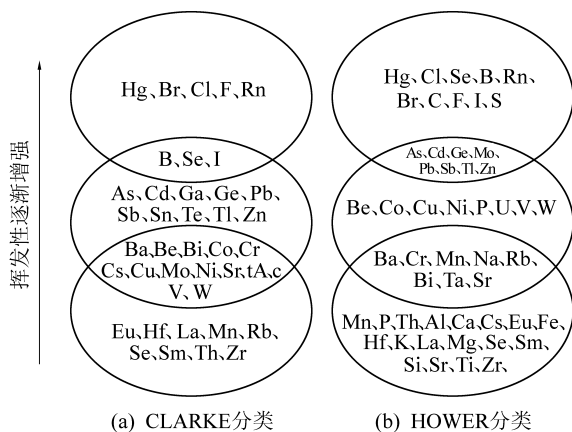


图 6 燃煤过程微量元素基于挥发性的分类^[94-95]

Fig.6 Volatile classification of trace elements in coals during coal combustion^[94-95]

美国著名的煤与有机岩石学家 HOWER 等学者在英国 CLARKE^[94]和荷兰 MEIJ^[95]两位学者研究成果的基础上阐述了燃烧过程中微量元素的迁移分布,并对煤中的 50 多种微量元素重新进行了挥发性分类^[96],如图 6 所示。从上至下,第 I 类是易挥发性元素,在燃烧过程中释放挥发,并随烟气逸出;第 II 类是半挥发性元素,该类元素首先挥发,随后冷凝附着在飞灰上随飞灰排出;第 III 类元素是不易挥发性元素,主要分布于底灰中^[96]。与飞灰相比,底灰中更倾向于富集较多的难熔元素^[96]。

有学者对比分析原煤及燃煤产物中的微量元素,并发现:Zn 主要进入到大气中,Co、Mo、Th 和除 Eu、Tm 以外的稀土元素倾向于在煤灰(飞灰或底灰)中富集,W、Lu、Tm、U、Sb、Pb、Li 在气/固燃煤产物中的分配与燃烧条件及煤种关系较为紧密^[97]。对比飞灰和底灰微量元素含量,有些富集于底灰,如 Ba;有些富集在飞灰中;有些元素富集倾向性不特别明显,如 Cu;有些元素的富集倾向性与燃烧条件及煤种相关,如 Sr、Tm、Eu、W 等^[97]。燃煤电厂除尘

系统,如静电、湿法、袋式除尘系统等,可以将颗粒结合的微量元素的排放降到较低的水平,尽管可以成功地防止微量元素排放到大气中,但这将微量元素浓缩富集在了残渣和废水中,仍可能会对环境构成潜在威胁^[94,98]。煤炭燃烧过程中,不同微量元素表现出不同的行为即不同程度的挥发性,有的元素还表现出双重分布行为,这主要与微量元素本身的物理化学性质、富集程度、赋存状态、与硫或其他挥发性元素之间发生的化学反应和燃烧工艺,包括:温度、压力、反应气氛、反应时间、灰的类型等有关;其中主控因素是燃烧温度^[10,87,97]。燃煤产品中元素的富集和分配特征主要取决于煤炭来源及类型、元素的赋存状态及挥发/冷凝特性和电厂运行条件等^[22,99-100]。

目前,对煤中微量元素在燃煤过程迁变的研究,主要集中在单元素自身挥发行为及其影响因素的研究。仍缺乏对燃煤过程煤中微量元素自身挥发与其他燃烧中间产物之间反应的系统研究,缺乏不同元素之间对环境和人类健康影响拮抗、协同效应的全面认识。

2.3 矿物质热迁变的影响因素

煤炭燃烧是高温、快速反应的过程,煤中矿物质种类繁多,转化迅速,研究其反应性是非常困难的^[101]。燃煤过程中矿物质所表现出的性质和行为主要与2个方面的因素有关:①煤炭本身及矿物质本身的性质,如煤种、煤阶、有机质活化能、矿物质种类、富集程度、赋存状态、结合方式、元素挥发性、与硫或其他挥发性元素之间发生的化学反应等^[43,45,47,61,94-96,102];②燃煤工艺条件,如燃烧系统的温度、压力、气氛、反应时间等,其中温度是很重要的外部条件^[10,57,64,87,97]。理清这些影响因素和矿物质热转化行为之间的具体关系,对入料煤选择、矿物质结渣预测及煤灰排放控制,均有很重要的实际意义。

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。一般来说,低阶煤含有矿物质的种类和数量都要多于中-高阶煤,且燃烧对原煤质量要求较低,低阶煤多用于燃烧,因此对于燃煤过程煤中矿物质热转化的研究多围绕低阶煤展开,不同煤阶煤中矿物质热迁变规律研究较少。有学者研究了不同煤阶煤在实验室模拟燃烧条件下其内在矿物质与颗粒物排放之间的关系,并得出燃煤形成的颗粒物排放量及颗粒物元素组成与煤阶相关,随煤阶升高(褐煤→次烟煤→无烟煤),燃煤颗粒物产出量及颗粒物硅、镁、铁元素含量也有升高的趋势,这主要与不同煤阶煤矿物质组成和燃烧性能

不同有关^[61]。煤阶对于矿物质热转化的其他方面的影响仍有待进一步研究。

2)矿物结合方式。矿物结合方式对燃煤过程矿物迁变的影响主要是从其与煤有机部分结合的方式考虑和研究的,即内在矿物和外在矿物。燃煤过程中,内在矿物所经受温度一般高于外在矿物,因此其演化路径不同,最终形成灰颗粒的粒径也不一样,细颗粒灰多来源于内在矿物的演化,而粗颗粒灰多来自外在矿物的迁移转化^[47]。另外内在矿物的热转化还可能受残炭或残炭中其他元素的影响^[81-82]。内、外在矿物在燃煤过程中迁变的异同已在2.1节详细阐述,在此不再重复论述。

3)温度。温度是决定化学反应的主导因素之一,也是燃煤过程煤中矿物质热迁变的决定性影响因素之一^[43,47,57,94]。随燃烧温度升高,矿物会发生不同的反应,如黏土类、碳酸盐类、硫酸盐类等矿物的分解均与燃烧系统温度有关,详见2.1节的阐述;元素的挥发性也会发生变化,如Ca元素在600℃以下基本不发生挥发,600~900℃,挥发程度逐渐升高,到1000℃以后,Ca基本挥发完全^[43]。对于不同温度下,矿物转化规律的研究,可为灰结渣控制提供理论依据;不同燃烧工况下,元素挥发行为与温度之间具体关系的确定,可为燃煤工艺优化、有毒有害元素的排放控制、潜在有用元素的富集回收提供一定的参考。

4)系统气氛。系统气氛对煤中矿物质燃烧热迁变的影响主要从2个方面考虑:①影响化学反应平衡;②与矿物质之间可能发生的反应^[43]。对系统气氛敏感的是含铁类矿物,最终形成的产物取决于系统气氛^[52,81-82],燃煤过程一般为氧气或空气气氛,含铁矿物最后一般演化成 Fe_2O_3 。另外,系统气氛中 CO_2 的浓度,对碳酸盐类矿物的分解也有一定的影响^[43]。燃煤过程矿物质热迁变还有很多其他影响因素,搞清楚其迁变规律及影响因素,建立燃煤过程矿物质热迁变机制,可为煤的清洁燃烧利用提供坚实的理论基础。

3 结语与展望

学术界长期重视矿物质的成因研究,也有学者对煤中矿物质热转化进行了研究,并建立了一些煤中常见矿物热演化规律的基本理论。煤炭高效、清洁利用是未来煤炭行业的主要发展趋势,煤炭燃烧过程矿物质热演化规律的精细化、系统化、动态化研究以及将演化规律研究成果反过来再应用于指导优化煤炭燃烧工艺是燃烧过程煤中有害矿物质研究的

主要发展趋势,基于本文的阐述,目前针对该领域的研究仍存在以下科学问题:

1)煤中矿物质在燃煤过程中的反应性及行为与成煤地质背景,包括成煤环境、矿物质成因来源、矿物质赋存分布等之间的潜在关系缺乏科学描述。例如,煤中不同赋存类型的黄铁矿,在燃煤过程具有怎样的演化转变路径与其赋存类型间的潜在关系;不同成因(自生、外来)、不同赋存状态、与煤有机部分(即显微组分)不同结合方式的石英,在燃煤过程中是否会发生固态反应形成磷石英/方石英、纳米级石英等相关方面的理论仍是不清晰的。

2)燃煤过程有害矿物质的迁移转化规律及排放特性,始终是煤中矿物质研究热点之一,但多数学者是通过对比分析原煤和燃烧产物的矿物学和地球化学特征,或通过实验模拟,只从工艺学和化学角度得出矿物质演化规律,忽略了矿物质成因等地质特征。结合地质背景,煤中矿物质富集分异以及燃烧过程煤炭升温过程矿物质的动态演化规律缺乏系统研究。

3)系统地由单一及多个工艺整体周期分析研究不完善,多工艺、多介质条件下有害矿物质的赋存富集与迁移转化分布规律探讨不深入,缺乏地质条件和工艺条件对矿物质燃烧迁移转化的协同影响机制的研究。

参考文献 (References):

- [1] International Energy agency. Coal 2018: analysis and forecasts to 2023 [R]. IEA Publications & Data, 2018.
- [2] 卓建坤,陈超,姚强. 洁净煤技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2016.
- [3] World Coal Association. Coal & electricity [EB/OL]. <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>.
- [4] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2019 年国民经济和社会发展统计公报 [R]. 北京:国家统计局, 2020.
- [5] 中国电力网. 电力统计基本数据 [EB/OL]. (2018-06-15). <http://www.chinapower.com.cn/bigdatayear/20180615/113546.html>.
- [6] GUPTA R P, WALL T F, BAXTER L. Impact of mineral impurities in solid fuel combustion [M]. New York: Springer US, 1999.
- [7] WARD C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1/4): 135-168.
- [8] 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.
- [9] FINKELMAN R B, DAI Shifeng, FRENCH D. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: a review [J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 212(1): 103251.

- [10] SUÁREZ-RUIZ I, CRELLING J. Applied coal petrology [M]. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [11] GARY M, MCAFEE R, WOLF C L. Glossary of geology [M]. Washington, DC: American Geological Institute, 1972.
- [12] HARVEY R D, RUCH R R. Mineral matter in Illinois and other U.S. coals [J]. ACS Symposium, 1986, 301: 10-40.
- [13] WARD C R, 陈家良. 煤中矿物质评述 [J]. 国外煤田地质, 1989(6): 7-20.
WARD C R, CHEN Jialiang. Review of mineral matter in coal [J]. Coal Geology in Abroad, 1989(6): 7-20.
- [14] LI Zhongsheng, 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.
- [15] KISS L T, KING T N. The expression of results of coal analysis: the case for brown coals [J]. Fuel, 1977, 56(3): 340-341.
- [16] GIVEN P H, SPACKMAN W. Reporting of analyses of low-rank coals on the dry, mineral-matter-free basis [J]. Fuel, 1978, 57(5): 319-319.
- [17] PARR S W, WHEELER W F. Unit coal and the composition of coal ash [J]. Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers, 1909, 29(5): 25.
- [18] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [19] STACH E, Murchison D G. Stach's Textbook of coal petrology [M]. Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1982.
- [20] 韩德馨. 中国煤岩学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996.
- [21] LESSING R. The study of mineral matter in coal [J]. Fuel, 1922, 81(S1): 6-10.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] TAYLOR G, TEICHMÜLLER M, DAVIS A. Organic petrology [M]. Borntraeger, 1998.
- [25] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素 [M]. 北京: 商务印书馆, 2004.
- [26] 陈骏, 王鹤年. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [27] 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.
- [28] 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(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]. Coal Mine Environmental Protection, 1998(2): 20-23.
- [29] 冯新斌, 洪冰, 倪建宇, 等. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生条件下的化学活性 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(4): 433-437.
FENG Xinbin, HONG Bing, NI Jianyu, et al. Chemical mobility of potentially toxic trace elements in coal at surface conditions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(4): 433-437.

- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] DAI Shifeng, REN Deyi, CHOU Chenlin, *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.
- [33] SEREDIN V V, DAI Shifeng. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94(5): 67-93.
- [34] DAI Shifeng, WANG Peipei, 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.
- [35] DAI Shifeng, FINKELMAN R B. Coal as a promising source of critical elements; progress and future prospects[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 186(1): 155-164.
- [36] 王运良,任德貽. 煤中微量元素研究的进展[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(4): 16-20.
WANG Yunquan, REN Deyi. Research advance of trace elements in coal[J]. Coal Geology & Exploration, 1994, 22(4): 16-20.
- [37] 王学松,秦勇. 我国煤中微量元素赋存状态的研究进展[J]. 能源环境保护, 2003, 17(4): 3-5.
WANG Xuesong, QIN Yong. Study on mode of occurrence of trace elements in coal in China[J]. Energy Environmental Protection, 2003, 17(4): 3-5.
- [38] DALE L. Trace elements in Australian export thermal coals[J]. Australia Coal Journal, 1993, 39: 17-21.
- [39] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal[A]. in book: Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [40] SWAINE D J, GOODARZI F. Environmental aspects of trace elements in coal[M]. Energy & Environment, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [41] SWAINE D J. Why trace elements are important[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65/66(1): 21-33.
- [42] 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.
- [43] 李文,白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [44] LIU Yinghui, GUPTA R, SHARMA A, *et al.* Mineral matter-organic matter association characterization by QEM-SCAN and applications in coal utilization utilization[J]. Fuel, 2005, 84(10): 1259-1267.
- [45] 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.
- [46] KUTCHKO B G, KIM A G. Fly ash characterization by SEM-EDS[J]. Fuel, 2006, 85(17): 2537-2544.
- [47] TOMECEK J, PALUGNIOK H. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion[J]. Fuel, 2002, 81(10): 1251-1258.
- [48] HURLEY J P, SCHOBERT H H. Ash formation during pulverized subbituminous coal combustion. 1. Characterization of coals, and inorganic transformations during early stages of burnout[J]. Energy & Fuels, 1993, 6(1): 47-58.
- [49] HURLEY J P, SCHOBERT H H. Ash formation during pulverized subbituminous coal combustion. 2. Inorganic transformations during middle and late stages of burnout[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(4): 542-553.
- [50] ZYGARLICHE C J, STEADMAN E N, BENSON S A. Studies of transformations of inorganic constituents in a Texas lignite during combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1990, 16(4): 195-204.
- [51] WEN Chang, GAO Xiangpeng, XU Minghou. A CCSEM study on the transformation of included and excluded minerals during coal devolatilization and char combustion[J]. Fuel, 2016, 172: 96-104.
- [52] SRINIVASACHAR S, HELBLE J J, BONI A A, *et al.* Mineral behavior during coal combustion 1. Pyrite transformations[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1990, 16(4): 281-292.
- [53] SRINIVASACHAR S, HELBLE J J, BONI A A, *et al.* Mineral behavior during coal combustion 2. Illite transformations[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1990, 16(4): 293-302.
- [54] QUEROL X, FERNANDEZTuriel J L, LOPEZ Soler A. The behavior of mineral matter during combustion of Spanish subbituminous and brown coals[J]. Mineralogical Magazine, 1994, 58(1): 119-133.
- [55] 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 & Combustion Science, 1996, 22(1): 29-120.
- [56] WANG Haigang, QIU Penghua, ZHU Yun, *et al.* Effect of residence time on coal ash behavior at high temperatures in reducing atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(12): 5594-5604.
- [57] TANG Quan, SHENG Wanqi, LI Liyuan, *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.
- [58] OLIVEIRA M L S, BOIT K D, PACHECO F, *et al.* Multifaceted processes controlling the distribution of hazardous compounds in the spontaneous combustion of coal and the effect of these compounds on human health[J]. Environmental Research, 2018,

- 160:562-567.
- [59] SWAINE D J. Traceelement in coal [M]. Sydney Butterworths, 1990.
- [60] WEN Chang, GAO Xiangpeng, YU Yun, *et al.* Emission of inorganic PM₁₀ from included mineral matter during the combustion of pulverized coals of various ranks [J]. *Fuel*, 2015, 140:526-530.
- [61] REIFENSTEIN A P, KAHRAMAN H, COIN C D A, *et al.* Behavior 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.
- [62] GRIGORE M, SAKUROVS R, FRENCH D, *et al.* Mineral matter in coals and their reactions during coking [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(4): 301-308.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] MATJIE R H, LI Z, 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.
- [66] MOORE D M, REYNOLDS R C J. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals [J]. *Clay Minerals*, 1999, 34(1): 210-211.
- [67] O' GORMAN J V, JR P L W. Thermal behavior of mineral fractions separated from selected American coals [J]. *Fuel*, 1973, 52(1): 71-79.
- [68] FRENCH D, DALE L, MATULIS C, *et al.* Characterization of mineral transformations in pulverized fuel combustion by dynamic high-temperature X-ray diffraction analyzer [C]// Proceedings of 18th Pittsburgh International Coal Conference, Newcastle, Australia: 2001.
- [69] FILIPPIDIS A, GEORGAKOPOULOS A, KASSOLI-FOURNARAKI A. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 30(4): 303-314.
- [70] SAKUROVS R, FRENCH D, GRIGORE M. Quantification of mineral matter in commercial cokes and their parent coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 72(2): 81-88.
- [71] 孔令学, 白进, 李文, 等. 氧化钙含量对灰渣流体性质影响的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(6): 407-412.
- KONG Lingxue, BAI Jin, LI Wen, *et al.* Effect of lime addition on slag fluidity of coal ash [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(6): 407-412.
- [72] MATJIE R H, LI Z, WARD C R, *et al.* Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 857-869.
- [73] 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.
- [74] 徐荣声. 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.
- [75] 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.
- [76] ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, TIAN Chong, *et al.* Mineralogy and chemical composition of high-calcium fly ashes and density fractions from a coal-fired power plant in China [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(2): 834-843.
- [77] FONT O, MORENO N, QUEROL X, *et al.* X-ray powder diffraction-based method for the determination of the glass content and mineralogy of coal (co)-combustion fly ashes [J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2971-2976.
- [78] VALENTIM B, SHREYA N, PAUL B, *et al.* Characteristics of ferrospheres in fly ashes derived from Bokaro and Jharia (Jharkand, India) coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 153: 52-74.
- [79] GOTOR F J, MACÍAS M, ORTEGA A, *et al.* Comparative study of the kinetics of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2000, 27(7): 495-503.
- [80] SRINIVASACHAR S, BONI A A. A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment [J]. *Fuel*, 1989, 68(7): 829-836.
- [81] BOOL L E, PETERSON T W, WENDT J O L. The partitioning of iron during the combustion of pulverized coal [J]. *Combustion & Flame*, 1995, 100(1/2): 262-270.
- [82] 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.
- [83] LONGWELL J P. Mineral impurities in coal combustion: behavior, problems, and remedial measures [M]. American Scientist, 1987.
- [84] 刘桂建, 郑刘根, 高连芬. 煤中某些有害微量元素与人体健康 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2004(5): 78-80.
- LIU Guijian, ZHENG Liugen, GAO Lianfen. Some hazardous trace elements in coal and human health [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2004(5): 78-80.
- [85] 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.
- [86] 冯新斌, 洪业汤. 煤中微量元素的环境地球化学 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1997, 16(4): 27-30.
- FENG Xinbin, HONG Yetang. Environmental geochemistry of trace elements in coal [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1997, 16(4): 27-30.
- [87] FINKELMAN R B, OREM W, CASTRANOVA V, *et al.* Health impacts of coal and coal use: possible solutions [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50(1): 425-443.

- [88] 代世峰,李薇薇,唐跃刚,等. 贵州地方病氟中毒的氟源、致病途径与预防措施[J]. 地质论评,2006,52(5):650-655.
DAI Shifeng, LI Weiwei, TANG Yuegang, *et al.* The source, pathway, and preventive measures of endemic fluorosis in Guizhou [J]. Geological Review, 2006, 52(5):650-655.
- [89] DAI Shifeng, REN Deyi, MA Shimin. The cause of endemic fluorosis in western Guizhou Province, Southwest China [J]. Fuel, 2004, 83(14/15):2095-2098.
- [90] DAI Shifeng, LI Weiwei, TANG Yuegang, *et al.* The sources, pathway, and preventive measures for fluorosis in Zhiyin County, Guizhou, China [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(5):1017-1024.
- [91] DING Zhenhua, ZHENG Baoshan, LONG Jiangping, *et al.* Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11/12):1353-1360.
- [92] LIU Jie, ZHENG Baoshan, APOSHIAN H V, *et al.* Chronic arsenic poisoning from burning high-arsenic-containing coal in Guizhou, China [J]. Environmental Health Perspectives, 2002, 7(3):119-122.
- [93] CLARKE L B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification; an overview [J]. Fuel, 1993, 72(6):731-736.
- [94] MEIJ R. Trace element behavior in coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1-3):199-217.
- [95] HOWER J C, HENKE K R, DAISHIFENG, *et al.* Generation and nature of coal fly ash and bottom ash [J]. Coal Combustion Products, 2017:21-65.
- [96] 王 华. 陕北侏罗纪煤中微量元素赋存形态及迁移规律研究 [D]. 西安:西安科技大学, 2017.
- [97] CHANG Lin, YANG Jianping, ZHAO Yongchun, *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.
- [98] LOPEZ-ANTON M A, DÍAZ-SOMOANO M, OCHOA-GONZALEZ R, *et al.* Distribution of trace elements from a coal burned in two different Spanish power stations [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(21):12208-12216.
- [99] SINGH S, RAM L C, SARKAR A K. The mineralogical characteristics of the ashes derived from the combustion of lignite, coal washery rejects, and mustard stalk [J]. Energy Sources, 2013, 35(21):2072-2085.
- [100] 陈皓侃, 刘振宇. 煤化学//袁权主编. 能源化学进展 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005:1-35.
- [101] 傅维镡. 煤燃烧理论及其宏观通用规律 [M]. 北京:清华大学出版社, 2003.
- [102] 徐通摸, 惠世恩. 燃烧学 [M]. 北京:机械工业出版社, 2011.