

高温气氛下煤中有害元素的迁移转化研究

程海燕^{1,2}, 于云飞^{1,2}, 王昌济^{3*}

¹ 深部煤炭安全开采与环境保护全国重点实验室 安徽淮南

² 淮南矿业(集团)有限责任公司 安徽淮南

³ 安徽理工大学 安徽淮南

【摘要】煤中含有多种有害元素, 这些元素会在燃烧或热解条件下迁移转化到水体、大气及产品当中, 不仅对设备装置造成腐蚀, 还对自然生态和人体健康造成威胁或侵害。近年来, 随着国家以及社会对环保的重视, 污染物排放标准日趋严苛。因此, 研究煤中有害元素赋存形态, 高温条件下矿物组成与有害元素的耦合作用机理, 有害元素的迁移转化和控制对煤炭行业发展有着十分重要的意义。

【关键词】煤; 有害元素; 迁移转化; 控制

【收稿日期】2025 年 2 月 15 日

【出刊日期】2025 年 3 月 31 日

【DOI】10.12208/j.sdr.20250027

Research on the migration and transformation of harmful elements in coal under high-temperature

Haiyan Cheng^{1,2}, Yunfei Yu^{1,2}, Changji Wang^{3*}

¹State Key Laboratory for Safe Mining of Deep Coal Resources and Environment Protection, Huainan, Anhui

²Huainan Mining Group Co., Ltd, Huainan, Anhui

³Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui

【Abstract】Coal contains various harmful elements, which can migrate and transform into water, atmosphere, and products under combustion or pyrolysis conditions. This not only causes corrosion to equipment and devices, but also poses a threat or infringement to natural ecology and human health. In recent years, with the increasing attention of the country and society to environmental protection, pollutant discharge standards have become increasingly stringent. Therefore, studying the occurrence forms of harmful elements in coal, the coupling mechanism between mineral composition and harmful elements under high temperature conditions, and the migration, transformation, and control of harmful elements are of great significance for the development of the coal industry.

【Keywords】Coal; Harmful elements; Migration conversion; Control

引言

近年来, 我国煤炭产能逐年递增, 2023 年达到 47.1 亿吨, 是世界煤炭产量及消费第一大国。高温气流床煤气化是一种重要的煤炭清洁利用工艺, 其通过高温(1300-1600℃)、高压(3-8MPa)条件将煤转化为合成气。在气化过程中, 随着煤向气态、液态和固态产物的转变, 会发生复杂的物理化学变化, 导致设备腐蚀、催化剂中毒、环境污染等问题。其中的微量元素也发生解析、转移及再分配, 对生产过程系统安全和生态环境均产生一定影响。尽管煤中

多元素迁移规律已取得进展, 但针对具体有害元素的迁移机理及控制策略仍存在研究空白。

从目前的研究现状看, 煤中多种元素的迁移转化规律取得了较好的进展和成果, 但对于具体有害元素的迁移转化机理和控制研究甚少。高温气氛系下, F 元素可以参与反应并形成 SiF₄、HF 及 CF₄ 等化合物, 这类化合物往往以气态形式存在, 对畜牧业以及农业都有较大的危害; Na、K 元素会对气化炉高铬耐火砖形成碱熔腐蚀。从而影响气化系统的正常运行; Cl 元素则对钢材, 尤其是一定浓度下对

作者简介: 程海燕(1972-), 男, 高级工程师, 主要从事煤矿区生态环境保护研究。

*通讯作者: 王昌济, 男, 汉族, 安徽理工大学化工与爆破学院副教授, 博士。

不锈钢腐蚀尤为严重,严重影响设备、管路安全,从而影响企业的安全、稳定和高效生产。本文通过分析总结国内外煤气化过程中有害元素的迁移转化研究进展,为煤化工生产系统安全、稳定、长周期、满负荷、优质运行提供借鉴。

1 国内外研究现状

1.1 高温气氛下有害元素的迁移转化规律研究

上世纪八十年代末,国内外对环境污染才引起重视。煤炭燃烧、热解及气化行业快速发展,煤中微量有害元素的污染问题逐渐成为舆论焦点。相关领域研究由最初的末端治理向源头控制过渡。煤中有害元素的形成机理、迁移转化过程与控制开始迈入一个新的前沿领域。最初的研究成果中,人们主要专注于煤炭燃烧气相产物的分离与富集。21世纪以来,Ca、Mg、Na、F及Cl等有害元素与矿物质作用、迁移转化机理的研究才开始卓有成效。

基于煤中元素的复杂多样性,煤气化过程条件的多变性,煤中元素在热反应的过程中的协同反应尚不完全清晰,因此讨论煤中元素特性以及在煤气化过程中的迁移转化规律是解决有害元素减量化、无害化的关键。

目前,针对煤中各类微量元素分析以及赋存形态研究已经较为成熟。美国《洁净空气补充法案》归纳出11种赋存于煤中的有害元素,分别为Ni、Pb、As、Co、Cr、Cd、Hg、Mn、Sb、Se、Be。除此之外,部分学者指出,F、Cl、Ba、Th、U、V、Cu、Zn、Mo、B、I、P、Ra、Sn、Ti也应归类于有害元素,这些元素的赋存形态主要是无机盐(比如硅酸盐、铝酸盐、氯化物等)以及有机质^[1,2]。

典型元素的迁移路径:卤素元素(Cl、F):Cl主要以NaCl、KCl等形式存在、高温下易挥发为HCl气体;F则与Al、Si结合形成稳定的氟硅盐酸,或在碱性条件下生成HF。研究表明,Cl的挥发率可达90%以上,而F的挥发受矿物组成影响显著;碱金属(Na、K):Na、K易与SiO₂反应生成低熔点硅酸盐,已导致结渣和腐蚀。当温度超过1000℃时,Na、K的挥发性增强,可通过水洗或添加吸附剂(如高岭土)降低其危害;重金属:(Hg、As、Pb):Hg在高温下以单质形式挥发,易被飞灰吸附;As主要富集于细颗粒飞灰中,形成As₂O₃;Pb则与黄铁矿分解产物结合,部分进入底渣。

煤中各种元素的赋存形态、物理化学特性,参与反应的操作工况等都对其迁移转化的规律和结果产生影响。其主要影响因素主要包括(1)温度与气氛:高温促进元素挥发,还原性气氛(如一氧化碳、氢气)可抑制部分元素的氧化反应;(2)矿物质:黏土矿物(高岭土、蒙脱石)对氟、氯有吸附作用,而黄铁矿可促进砷、汞的释放;(3)停留时间:延长反应的停留时间可增加元素的析出率,但过度停留可能会导致二次沉淀。

1.2 典型研究案例

Jinxi Wang等^[3]测定煤、炉渣、粗灰、细灰和粉煤灰中有害微量元素的浓度、分布特征和赋存状态。通过分步化学萃取实验研究,研究了煤燃烧过程中微量元素的迁移转化模型。结果表明,微量元素很容易富集在粉煤灰细颗粒中。燃烧产物中元素的赋存状态发生了明显变化,残留状态的浓度有所增加,例如铝硅酸盐。根据富集指数REI(相对富集指数),有害元素可分为三类:(1)固废渣和粉煤灰中均残留的元素为Cr、Mn、Ni(REI>0.85);(2)固体废物中残留元素为Be、Co、Cu、Zn、Cd、Ba、Pb、U(0.1<REI<0.85);(3)主要挥发到大气中的元素很少,只有Sb(REI<0.1)。

Yuefeng Wang等^[4]研究得出,Cl、S以及碱金属和碱土金属(AAEM)之间的相互作用是影响生物质和煤气化和燃烧过程中灰分形成、转化和沉积的关键元素,也是造成结渣、结块、腐蚀等影响气化炉和锅炉安全性能的主要问题,而Cl和S的迁移路线,主要与它们的赋存方式、反应演化、温度和气氛有关。

Jiantao Li等^[5]对变温下OS热解过程中有害元素的流动进行了系统的研究。结果表明,热解后,OS中的N/S/Cl分别分配到固体残留物中的比例为44.77-15.51 wt%, 83.29-80.22 wt%和78.59-73.41 wt%。升高热解温度有助于更多的N/S/Cl流入热解油气。含N/S/Cl的高分子化合物,包括酰胺、胺、腈、磺酸盐和氯代烷烃等,广泛分布在热解油气产品中。

1.3 国内研究进展

中国科学技术大学付彪^[6]团队开展了煤中粘土矿物吸附Co、Sb、V、Pb和Cr,碳酸盐矿物吸附Co、Pb,硫化物矿物吸附Cu、Ni、As、Zn和Cd,

而部分 Cu、V、Se、Cr 与有机物相结合, 有害元素的迁移转化行为主要取决于伴生矿物的赋存特征。煤泥中粘土、碳酸盐等矿物质有利于控制燃烧过程中重金属元素的解析释放。与锅炉飞灰相比, 脱硫石膏中有害元素 Cr(43.1~53.2%)、Cu(79~87.8%)、Zn(67.8~89.6%)和 As(64.5~75.6%)的有效态占比相对较高。采用 RACs 分析得知, 锅炉飞灰中有害元素的迁移转化能力低于脱硫石膏。

刘轩^[7]采用逐级化学提取法确定了上述微量元素赋存形态的分布特征。具体考察了洗煤过程煤中 As、Se 和 Pb 迁移转化规律、热释放特性, 分析了飞灰特性对 As、Se 和 Pb 富集特性的影响规律; 针对燃煤机组, 考察了煤与污泥共燃环境中 As、Se 和 Pb 迁移转化特性及 O₂ 和 CO₂ 气氛的影响行为。研究表明: Se 基本全部迁移到气相中, As、Pb 挥发性相对较弱, 底渣中 As、Pb 含量高于 Se; 挥发至气相的 As、Se 和 Pb 主要富集于飞灰中, 均主要以硅酸盐+硅铝酸盐无机结合态存在。

王彩红等^[8]利用 FactSage 热力学软件模拟煤气化过程中有害元素的迁移转化规律。实验得出, 有害元素在原煤中的赋存形态主要是矿物质, 高温气化过程中的迁移演化形式可归纳为三种。As 元素大部分富集在粒径小于 10 μm 的细小矿物颗粒中; F 元素主要是以碱性化合物的形态吸附在层状矿物当中; Pb 则主要伴存黄铁矿中。经高温气化反应后, Se、Cd、Hg 以及 F 的相对富集系数 RE<1, 呈耗散趋势。As 元素的相对富集系数伴随气化温度升高而逐渐增大, 耗散趋势转变为富集, Pb 元素则与之相反。U 元素和 Be 元素主要富集在灰渣中, 相对富集系数>1。矿物质在气化过程中, 黄铁矿对亲硫性 Hg、As、Se、Cd 和 Pb 元素的析出有显著促进作用; 高岭石、蒙脱石、伊利石等黏土矿物的形成能促进 F 元素的挥发。当气化温度>800℃时, 钙基矿物质热解挥发直接影响 Pb、U、Be 及 As 元素的迁移。模拟计算得出, U、As、Be 元素基本砷化物、氧化物或铝化物的形式转化于气化灰渣中。

樊建江等^[9]利用 ICP-MS 分析检测了气化原料煤、炉渣及厂区土壤中 Pb、Cu、Cd 等 13 种微量元素, 并探究煤气化过程中重金属元素的迁移和转化规律。结果表明: 原煤中的重金属经高温气化后大部分富集于炉渣中, 尤其是 Co、Se、Li、Ni 及 Cr 等

5 种元素, 基本上全部转移到气化渣中; 大部分 Be、Sr 及 Cu 元素也是存在于炉渣中; Ba、Mo 和 Cd 元素一部分迁移到灰渣中, 部分进入灰水系统; As 和 Zn 元素几乎全部挥发到飞灰和大气中。

2 煤气化过程中有害元素迁移转化研究的技术难点

2.1 元素的多样化与反应复杂不确定性

煤中元素多样, 气流床反应过程复杂, 且涉及多相反应, 考察多种元素的迁移转化, 同时也得注意元素间的协同作用机制我们目前还不熟悉, 因此如何规避其他元素的干扰以及检测方法较为困难。

2.2 动态条件与检测限制

工业化实际生产中, 气化为动态反应, 动态反应为非稳态过程, 条件无规律可循难以捕获; 痕量元素检测技术的灵敏度欠缺, 导致研究多种元素的迁移转化机理有一定难度。

2.3 源头与过程控制瓶颈

元素大部分以游离态或化合态存在于原料中, 进入气化反应, 大都溶于水或释放到灰渣和烟气中, 如何通过煤质预处理、添加剂或工艺优化实现高效控制需要更进一步。如何从源头以及过程加以控制更是关键。

3 迁移机理与控制策略

3.1 迁移机理模型

基与现有研究, 本文以提出水煤浆气化过程中有害元素迁移路径为例:

(1) 热解阶段: 有机质分解释放部分挥发性元素(如汞、氯), 矿物分解产生游离态金属离子。

(2) 气化阶段: 金属离子与 H₂O、CO₂ 反应生成氢氧化物或碳酸盐, 部分与 Cl 结合形成金属氯化物。

(3) 冷凝阶段: 高温气相产物冷却时, 金属氯化物(如 NaCl) 易在管道内壁沉积, 形成结垢。

3.2 控制策略

(1) 源头控制: 通过洗选降低原煤中有害元素含量, 如采用重介质旋流器脱除黄铁矿中的 As。

(2) 过程调控: 添加抑制剂(如 CaO) 固定 Cl、F; 优化操作参数(如提高氧煤比) 促进元素化为稳定形态。

(3) 末端治理: 采用高效除尘, 脱硫脱硝装置协同除有害元素、如利用活性炭吸附 Hg。

4 分析总结与展望

4.1 分析总结

结合前人的研究, 本文认为水煤浆气化过程中元素的迁移机理可简述为如下几点:

(1) 在热解和气化过程中, 原料中大部分重金属会在水煤浆气化反应过程中释放到水循环当中, 如系统内循环水、气化灰水等。

(2) 在高温气化过程中, 部分挥发性元素会与水释放的氢元素结合生成氢化物释放到系统气相中。碳洗塔洗涤后的合成气, 高压、中压、低压闪蒸气分离后的酸性气体以及真空闪蒸器脱除气体等。

(3) 煤中有害元素的析出与矿物组成以及所含有机物类型, 热解温度, 氧化或还原性气氛等密切相关。未热解析出的游离态元素会富集在灰渣当中, 或在设备管道内壁形成化合物结垢。

4.2 展望

煤中有害元素的迁移转化行为本质上是多相态反应与多物理场耦合作用的复杂动态过程。后续在研究领域应该多注重以下几个方面: (1) 多尺度模拟技术建立微观反应与宏观工程的耦合模型; (2) 新型材料开发, 研制耐高温, 高选择性的吸附剂和催化剂; (3) 智能化监测系统, 开发在线检测技术, 实时追踪有害元素的迁移路径, 实现精准调控。

参考文献

- [1] 曹庆一, 杨柳, 钱雅慧等. 我国煤中有害元素研究进展[J]. 中国矿业. 2022, 31(10): 9-22.
- [2] 万宗启. 微量元素在两淮矿区煤中赋存特征及应用研究[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- [3] Jinxi Wang, Zhen Yang, Shenjun Qin, Balaji Panchal, Yuzhuang Sun, Hongya Niu, Distribution characteristics

and migration patterns of hazardous trace elements in coal combustion products of power plants, *Fuel*, 2019, 258, 116062

- [4] Yuefeng Wang, Yuhong Qin, Stanislav V. Vassilev, Chong He, Christina G. Vassileva, Yuexing Wei, Migration behavior of chlorine and sulfur during gasification and combustion of biomass and coal, *Biomass and Bioenergy*, 2024, 182, 107080.
- [5] Jiantao Li, Fawei Lin, Li Xiang, Fa Zheng, Lei Che, Wangyang Tian, Xiang Guo, Beibei Yan, Yingjin Song, Guanyi Chen, Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409, 124986.
- [6] 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]. 中国科学技术大学, 2019.
- [7] 刘轩. 煤中砷、硒和铅的赋存形态及其在超低排放机组中迁移转化特性[D]. 华北电力大学(北京), 2022.
- [8] 王彩红, 刘淑琴, 姜哲, 等. 加压气化过程煤中矿物转化对典型有害元素迁移行为的影响[J]. 煤炭学报, 2022, 47(10): 3782-3790.
- [9] 樊建江, 杨慧芳, 李平, 等. 粉煤气化过程中微量元素的迁移与富集特性[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(5): 1001-1006.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS