

# 黔西南高砷煤热解过程中微量元素释放规律研究

魏晓飞<sup>1,2</sup>, 张国平<sup>1\*</sup>, 李玲<sup>1</sup>, 项萌<sup>1,2</sup>, 蔡永兵<sup>1,2</sup> (1.中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用高温箱式电阻炉对黔西南海子地区煤样进行热解, 研究了在 300~1200℃ 下慢速热解过程中, 热解温度、元素赋存状态和灰分对微量元素释放规律的影响。结果表明, 热解温度是影响煤失重和微量元素挥发的主要原因。As、Mo 在 900℃ 以上挥发较快; Pb 热解前期挥发较快, 450℃ 以上挥发缓慢; Sb 随热解温度的升高缓慢增大。微量元素的挥发性还与赋存状态关系密切, 有机态最为活泼; 硫化物态和碳酸盐态在热解后期由于矿物的分解而逐步释放; 硅酸盐态最稳定, 基本残留在灰分中。灰分越高微量元素越不易挥发。

**关键词:** 黔西南煤; 热解; 微量元素; 挥发性; 赋存状态

**中图分类号:** X502      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6923(2011)12-2005-08

**Volatility of trace elements during pyrolysis of high arsenic coal from southwestern Guizhou.** WEI Xiao-fei<sup>1, 2</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1\*</sup>, LI Ling<sup>1</sup>, XIANG Meng<sup>1,2</sup>, CAI Yong-bing<sup>1,2</sup> (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2011,31(12): 2005~2012

**Abstract:** Pyrolysis experiments were carried out in a box resistance reactor at 300~1200℃ to evaluate the volatility of trace elements in the coal from southwestern Guizhou. The impact of pyrolysis temperature, mode of element occurrence and ash content of coal on trace elements release were investigated. Coal weight loss and trace element volatility were primarily affected by pyrolysis temperature. As and Mo showed a strong release when temperature was higher than 900℃. Pb showed a high volatility at the early stage of pyrolysis (< 450℃), and then a lower volatility when temperature was over 450℃. With the increase of pyrolysis temperature, the volatility of Sb increased gradually. The volatility of trace elements showed a close correlation with the mode of element occurrence. Trace element of organic phase was most labile, while trace element of sulphide phase and carbonate phase volatilized gradually at the late stage of pyrolysis owing to the decomposition of mineral. Silicate phase was most stable, and basically remained in the ash. A high ash content of coal usually corresponded to a low volatility of trace elements.

**Key words:** coal from southwestern Guizhou; pyrolysis; trace element; volatility; mode of occurrence

煤炭是我国主要的一次能源,在其开采和利用过程中,会带来一系列环境问题:煤燃烧会排放大量的污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、重金属和 PAHs 等);同时也会释放大量的烟尘,成为大气气溶胶的主要来源,其中的亚微米级颗粒上富集 Sb、As 和 Pb 等有害元素后,可能长时间稳定存在于大气中并进行远距离传输<sup>[1-3]</sup>。国内外学者研究了煤种、挥发性、热解时间、升温速率、热解气氛和停留时间等因素对煤热解过程的影响<sup>[4-7]</sup>,而对有害微量元素在热解过程中的释放规律则研究较少,Elwira 等<sup>[8]</sup>的研究表明 Hg、Pb 和 Cd 具有较强的挥发性,而 Guo 等<sup>[9]</sup>也认为 As、Pb 和 Cd 的挥

发性比 Cr 和 Mn 强,Chen 等<sup>[10]</sup>认为 900℃ 以上煤热解基本完成,挥发强度接近于零。

黔西南地区是我国典型的低温热流体活动区及成矿作用代表区,分布有多种贵金属矿床,相关的大型矿床有晴隆锑矿和紫木函、戈塘、丫他、板其、烂泥沟等 Au-Sb-As-Hg 共生的卡林型金矿,此外还有很多分布密集甚至相互共存的小煤矿和金矿,受低温热流体作用影响,该地区煤中富

收稿日期: 2011-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40773073,40973084);中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-135)

\* 责任作者, 研究员, Guoping.zhang@tom.com

集较多有害微量元素,已有研究表明该地区煤中 Sb 含量高达 600 $\mu\text{g/g}$  以上,As 含量高达 1000 $\mu\text{g/g}$  以上,远远高于世界煤炭中 Sb、As 的平均含量(Sb 为 3.0 $\mu\text{g/g}$ ;As 为 5.0 $\mu\text{g/g}$ )<sup>[11-15]</sup>.该地区已经有燃煤导致居民患严重皮肤病、癌症等情况发生<sup>[16-19]</sup>.

鉴于此,本研究从热解温度、元素赋存状态以及煤中矿物质等方面对黔西南有毒煤热解过程中 Sb、As 等有害微量元素的释放规律进行了研究,探索影响煤中微量元素释放转化的因素,以期为合理利用煤炭资源提供科学依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(型号 Platform ICP,英国 Micromass 公司产),X-射线粉晶衍射仪(日本理学 D/Max-2200 型),SRJX-4-13 型高温箱式电阻炉,TG16-WS 台式高速离心机,CJJ79-1 磁力加热搅拌器,所用 HNO<sub>3</sub>、HCl 和 HF 均已经过亚沸蒸馏(型号 DST-1000,美国 Saville 公司产)纯化,水是美国 Milli-Q 系统生产的去离子水(18.2 M $\Omega$ -cm),醋酸钠、三氯甲烷为分析纯.

### 1.2 煤质工业分析和 XRD 分析

实验采用黔西南海子地区煤,根据研究区煤灰分的大小,选取高中低 3 个不同灰分的煤样进行实验.其中 M1 为高灰分煤,M5 为低灰分煤,M10 为中灰分煤.煤质工业分析按照 GB/T212-2008<sup>[20]</sup> 执行,其中水分的测定采用空气干燥法;灰分测定

采用快速灰化法.

将原煤样品用玛瑙研钵研磨至小于 200 目,采用 X-射线粉晶衍射仪对原煤的主要矿物进行分析.

### 1.3 煤灰成分分析

煤灰成份是煤质分析中的一个重要项目,涉及的成份分析有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,其中 SiO<sub>2</sub> 含量采用动物胶凝聚重量法测定,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量采用酸碱滴定法测定,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量采用重铬酸钾容量法测定,TiO<sub>2</sub> 含量采用双氧水比色法测定,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量采用磷钼蓝比色法测定,CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub> 的含量均采用原子吸收法测定.

### 1.4 热解实验

热解实验所用煤样在自然条件下风干,研磨至小于 100 目保存,待用.热解实验过程如下:将研磨好的煤样(0.3g)置于坩埚内,利用高温箱式电阻炉对煤样进行热解,升温速率 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,终温温度 300,350,400,450,500,600,700,800,900,1000,1100,1200 $^{\circ}\text{C}$ ,待温度到达预定温度后停留 20min,自然冷却,称重,再次研磨至小于 100 目保存,待用.

### 1.5 逐级化学提取实验

由于微量元素在煤中的存在形态非常复杂,不同煤中所含矿物及其分布状况也不同,所以已有研究在进行逐级化学提取实验时使用的试剂和提取方法也不尽相同.本研究在前人方法的基础上<sup>[21-22]</sup> 改进了适合本实验的提取方法,详见表 1.

表 1 煤中微量元素赋存状态逐级化学提取方法

Table 1 SCEE in coal trace element occurrence

序号	赋存状态	提取方法
I	水溶态及可交换态	1.0g 样品+10mLNaAc(1mol/L),室温下电磁搅拌 24h,(2000r/min)离心分离,取上清液待测
II	碳酸盐态	I 残渣+10mL0.5% HCl,微热电磁搅拌 1h,(2000r/min)离心分离,取上清液待测
III	有机态	II 残渣+1.47g/cm <sup>3</sup> CHCl <sub>3</sub> ,取上浮者 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥+HNO <sub>3</sub> 、HF 消解
IV	硫化物态	III 下沉者 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥+10mL HNO <sub>3</sub> (2 mol/L)微热电磁搅拌 1h,(2000r/min)离心分离,取上清液待测
V	残渣态	IV 残渣 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥+HNO <sub>3</sub> 、HF 消解

### 1.6 分析测试方法

将研磨好的煤样、各温度下的煤焦样品和逐级化学提取实验的残渣(均称取 0.01g)分别置于聚四氟乙烯闷罐内,加 1mL HNO<sub>3</sub> 和 0.5mL HF,

用不锈钢套密封,置于烘箱中于 170 $^{\circ}\text{C}$ 加热 12h,样品完全消解后赶走 HF,用 HNO<sub>3</sub> 重新溶解后定容至 50mL,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待测.

实验采用 ICP-MS 测定溶液中 As、Sb、Pb

和 Mo 的含量,同时测定消解空白和参考标准样(国家标准物质中心:土壤 GBW-07404)以对实验进行质量控制.得到的土壤样品测定误差范围分别是:As3.3%、Sb4.6%、Pb4.8%和 Mo4.2%,相对偏差均小于 5%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤样基本成分及矿物组成

表 2 是实验用煤的工业分析及微量元素分析结果,表 3 是实验煤样的 XRD 结果(非晶质不计算在内),表 4 是煤灰分组成分析结果.可以看出,实验

用煤中 As、Sb 和 Mo 的含量远高于世界煤炭中 As、Sb 和 Mo 的平均含量(As 为  $5.0\mu\text{g/g}$ ;Sb 为  $3.0\mu\text{g/g}$ ;Mo 为  $5.0\mu\text{g/g}$ )<sup>[15]</sup>.3 个煤样中 M1 灰分较高,达到 40.06%,主要矿物以石英、黄铁矿和黏土矿物为主;M5 灰分最低,仅有 13.83%,矿物成分比较复杂,以石英和黏土矿物为主,未发现有黄铁矿存在;M10 灰分含量 24.26%,矿物组成中石英所占比例较高,黏土矿物次之,含有少量锐钛矿和铁矿物.3 个煤样的灰分组成均以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主,CaO、MgO、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  次之,还有少量的  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

表 2 煤样工业分析及微量元素分析

Table 2 Proximate and trace element analysis of coal

项目	水分( $M_{\text{ad}}$ ,%)	灰分( $A_{\text{ad}}$ ,%)	挥发分( $V_{\text{ad}}$ ,%)	固定碳( $FC_{\text{ad}}$ ,%)	As( $\mu\text{g/g}$ )	Sb( $\mu\text{g/g}$ )	Pb( $\mu\text{g/g}$ )	Mo( $\mu\text{g/g}$ )
M1	3.16	40.06	8.86	47.92	465.7	82.8	16.2	331.2
M5	3.48	13.83	5.49	77.20	275.7	51.8	15.1	121.0
M10	3.86	24.26	9.81	62.07	537.7	34.6	10.5	130.7

表 3 煤样主要矿物组成(w.%)

Table 3 Mineral compositions of coal(w.%)

项目	石英	伊利石	蒙脱石	高岭石	黄铁矿	角闪石	长石	锐钛矿	三水铝石	重晶石	铁矿物
M1	54.7	3.2	3.2	17.2	16.2	1.1	1.2	3.2	n.d.	n.d.	n.d.
M5	73.1	5.3	4.6	7.0	n.d.	4.2	0.8	1.4	1.1	2.5	R
M10	82.5	2.9	2.7	5.8	n.d.	2.1	2.5	0.4	n.d.	n.d.	1.1

注:R表示稀少,n.d.表示未检出

表 4 煤样灰分分析(w.%)

Table 4 Analysis of coal ashes composition(w.%)

项目	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
M1	67.42	6.35	13.19	0.77	1.69	4.54	5.63	0.04	0.30	0.09
M5	45.49	34.55	4.01	1.19	3.25	6.16	4.30	0.05	0.81	0.18
M10	67.59	6.55	12.51	1.50	2.33	3.46	5.42	0.05	0.42	0.18

### 2.2 煤样赋存状态组成及特征

由于成煤环境不同和后期地质活动影响,煤中微量元素的赋存状态发生着复杂的变化.由图 1(a)可见,研究区煤中 As 的赋存状态以硫化物态、有机态和硅酸盐态为主.高含量的硫化物态 As 通常认为与煤中的黄铁矿有关;煤中与 As 有关的铝硅酸盐矿物主要是黏土矿物,合成高岭石的实验证明, $\text{AsO}_4^{3-}$ 可取代  $\text{SiO}_4^{4-}$ ;也有许多学者

认为煤中存在有机态 As,最近的同步辐射 X 射线吸收精细结构(XAFS)实验进一步证明了煤中确实存在有机态 As<sup>[23-30]</sup>.

关于煤中 Sb 赋存状态的资料较少,特别是缺少直接的证据<sup>[31]</sup>.图 1(b)所示逐级化学提取结果为硅酸盐态 Sb 占 60%~80%,其次为有机结合态 Sb 占 15%~30%,其他赋存状态含量较少,分布趋势为硅酸盐态>有机态>硫化物态>可交

交换态≈碳酸盐态.Pires等<sup>[32]</sup>报道锑在煤中主要存在于黏土矿物中;Finkelman<sup>[28]</sup>曾指出煤中既有有机态Sb也有无机态Sb,煤中Sb可能主要与硫化物和硫酸盐有关,褐煤中可能存在较多的有机态Sb.

煤中Pb主要以方铅矿、硒铅矿形式出现,或者与其他硫化物矿物相伴生<sup>[31]</sup>,但在实验煤样XRD结果中没有发现Pb独立矿物的出现.逐级化学提取结果显示本实验中Pb的赋存状态含量为硅酸盐态>硫化物态>有机态>>其他形态.

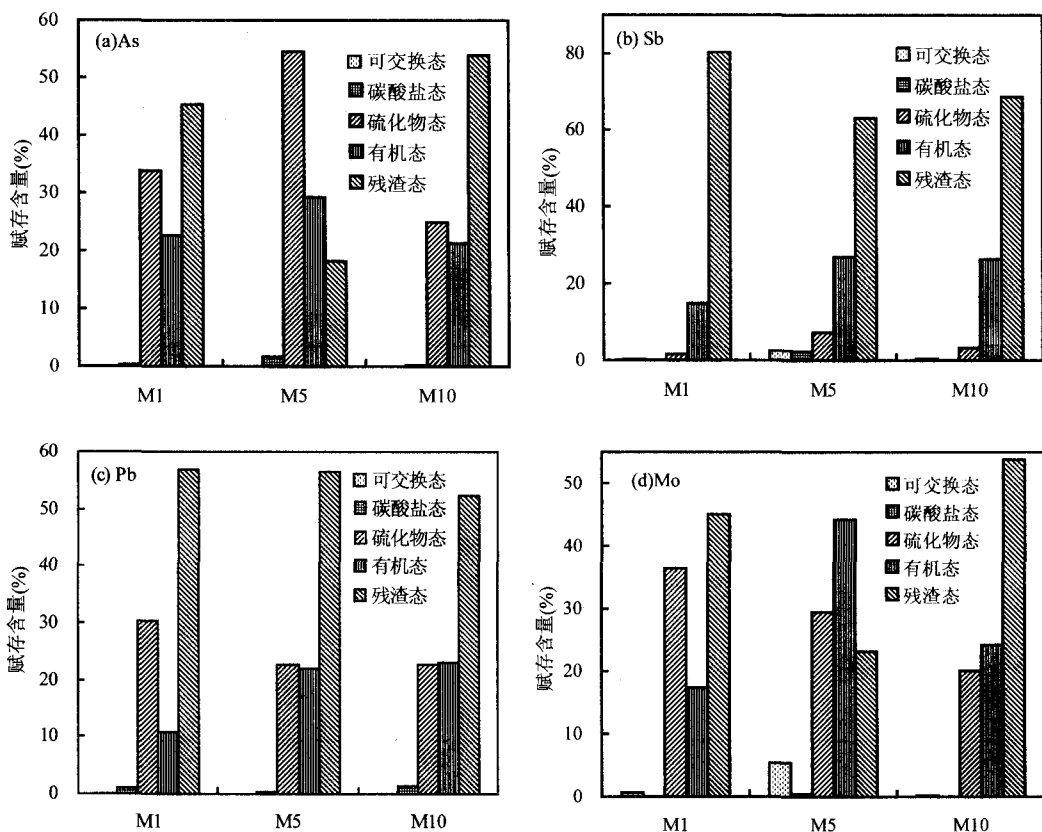


图1 不同赋存状态微量元素含量百分比

Fig.1 Trace elements distribution in different mode of occurrence

对煤中Mo的赋存状态,多数学者认为,从以无机态为主到以有机态为主的各种情况都存在<sup>[29,33-34]</sup>.本实验中Mo的赋存状态差异较大,M1中以硫化物态和硅酸盐态为主,有机态次之;M5有机态最多,硫化物态和硅酸盐态次之,另外可交换态也较另两种煤多;M10以硅酸盐态居多,硫化物态和有机态次之.ЮДОВИЧ等<sup>[33]</sup>指出当介质有H<sub>2</sub>S时,可形成硫化物态Mo,并与黄铁矿共生.张军营<sup>[35]</sup>应用SEM-EDX研究贵州普安晚二叠世煤中的热液黄铁矿脉时发现,Mo主要呈无序状态分布在乳滴状的亚微米微晶中.

### 2.3 热解温度对煤失重率的影响

由图2可见,煤的热解过程主要分三个阶段:第1阶段(<350℃),结合表2可知煤样的水分和挥发分含量越高,其失重率越大,这说明该温度范围内主要是水分挥发,轻质组分少量逸出并伴随轻微的热分解反应,总体来看这一阶段失重速率变化较小;第2阶段(350~450℃),固定碳含量越高,煤样失重率越大,说明该阶段煤失重主要是由于固定碳的损失造成的,且失重率在450℃出现最大值.多数煤的热解动力学研究表明300~600℃是煤中有机质急剧热解,挥发物大量排出的阶段,

不同煤种有机质热解的温度范围可能不同,煤化程度越高有机质热解所需温度也越高<sup>[6-7]</sup>;第3阶段(450~1200℃),这一阶段3个煤样失重速率均趋于平缓,且质量损失很少,可能是黏土矿物、碳酸盐、黄铁矿等的分解或晶型变化产生的失重。黏土矿物从220℃开始失去表面水分,从670℃开始失去结构水分,从830℃开始发生熔融。黄铁矿在490~690℃之间失去一个S原子形成雌黄铁矿。方解石在930~1030℃之间发生分解反应,生成CaO和CO<sub>2</sub>。铁白云石在780℃时发生分解,在950℃时反应基本完成<sup>[36]</sup>。

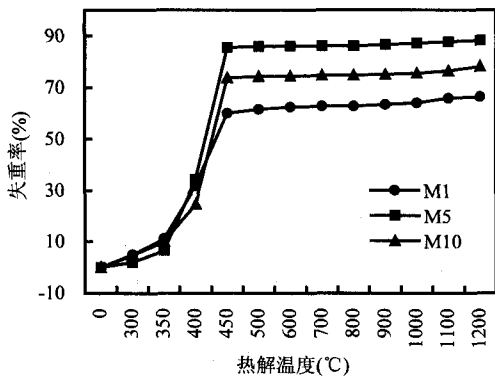


图2 煤失重率与热解温度关系

Fig.2 The dependence of coal weight loss on pyrolysis temperature

煤样最终失重率大小与灰分的高低关系密切,实验表明灰分越高最终失重率越小。3个煤样灰分大小依次为M1>M10>M5,1200℃时的失重率大小依次为M1<M10<M5。

## 2.4 煤中微量元素的挥发性

### 2.4.1 热解温度及赋存状态对煤中微量元素挥发性的影响

热解温度是影响煤中微量元素释放的重要因素,不同温度下煤热解的程度不同导致煤中微量元素迁移、释放的不同,一般认为微量元素的释放随热解温度的升高而升高,随终温停留时间的延长而升高。同时煤中微量元素的挥发性还与赋存状态有关。与硫化物和有机物结合的元素容易挥发,因为亲硫元素在高温还原性条件下容易分解,存在于有机物中的元素在燃烧时

更容易挥发。离子交换态、铁锰氧化物结合态元素一般是热不稳定的,热解过程中容易变迁,硅酸盐态则最稳定<sup>[37-38]</sup>。

为了便于比较不同有害微量元素挥发性的 大小,引入挥发率  $Vr(\%)$ :  $Vr=(1-B_n \times \eta / C_m) \times 100\%$ , 式中  $B_n$  为元素在高温焦中的残余量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $C_m$  为元素在原煤中的含量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $\eta$  为焦收率, %。图3是不同热解温度下煤焦中微量元素的挥发率变化趋势。

As 主要在高温阶段释放,特别是900℃以后释放剧烈,到1200℃终温时As的挥发率达到了90%左右,As在高温阶段释放较快可能与硫化物态结合的As释放有关,三个煤样中硫化物态As为As总量的25%~55%。由于黄铁矿在高温下分解,伴生在其中的含砷矿物质也随之分解释放,使As的挥发率显著升高<sup>[39]</sup>。

Sb 整体表现为随温度升高均匀释放,M5前期释放较快的原因可能与M5固定碳含量高和矿物质含量较低有关,固定碳含量高的煤在热解时微量元素随着有机质的热解而分离出来,便于挥发到空气中;而矿物质含量低则会增大煤焦颗粒内孔隙,减小微量元素扩散阻力,从而使挥发率升高,就M5而言Sb、As和Pb在有机质热解阶段都表现出较高的挥发率。

Pb 在热解前期(有机质热解阶段)有个快速释放的过程,20%~40%的Pb在这一阶段释放,450℃以后表现为均匀释放,这可能说明赋存在有机态中的Pb比As、Sb和Mo更为活泼,在有机质热解阶段更容易释放出来。

Mo 元素及其化合物稳定的物理化学性质使得Mo在低温条件下很难被释放出来,多数学者把Mo归为难挥发元素,但是本实验中Mo在高温阶段(800~1200℃)表现出较高的挥发性,原因可能是实验煤中Mo的赋存状态复杂,有机态和硫化物态含量均很高,高温条件下比较容易释放,而普通煤中Mo可能只与硅酸盐结合很难挥发;实验煤中Mo含量异常高(121~331 $\mu\text{g/g}$ ),到达终温时煤焦中Mo含量有10~30 $\mu\text{g/g}$ ,仍高于世界煤中Mo的平均含量(5.0 $\mu\text{g/g}$ )。

### 2.4.2 煤中矿物质对元素挥发性的影响

煤中

微量元素的释放与矿物质有密切关系,煤燃烧后的灰分几乎全部源于煤中的矿物质,它是煤中矿物质氧化、分解并失去结晶水后的产物.一部分与无机物结合的微量元素在煤燃烧时,不挥发而保留在灰分中.由图 4 可以看出,在热解前期随着有

机质大量热解煤的质量损失很快,但 Sb、As 和 Mo 的释放却很少;在热解后期矿物质分解阶段 Sb、As 和 Mo 大量释放.原因可能是高温阶段黏土矿物、碳酸盐、黄铁矿等发生分解,尤其是黄铁矿的分解可能是造成 Sb 和 As 释放的主要原因.

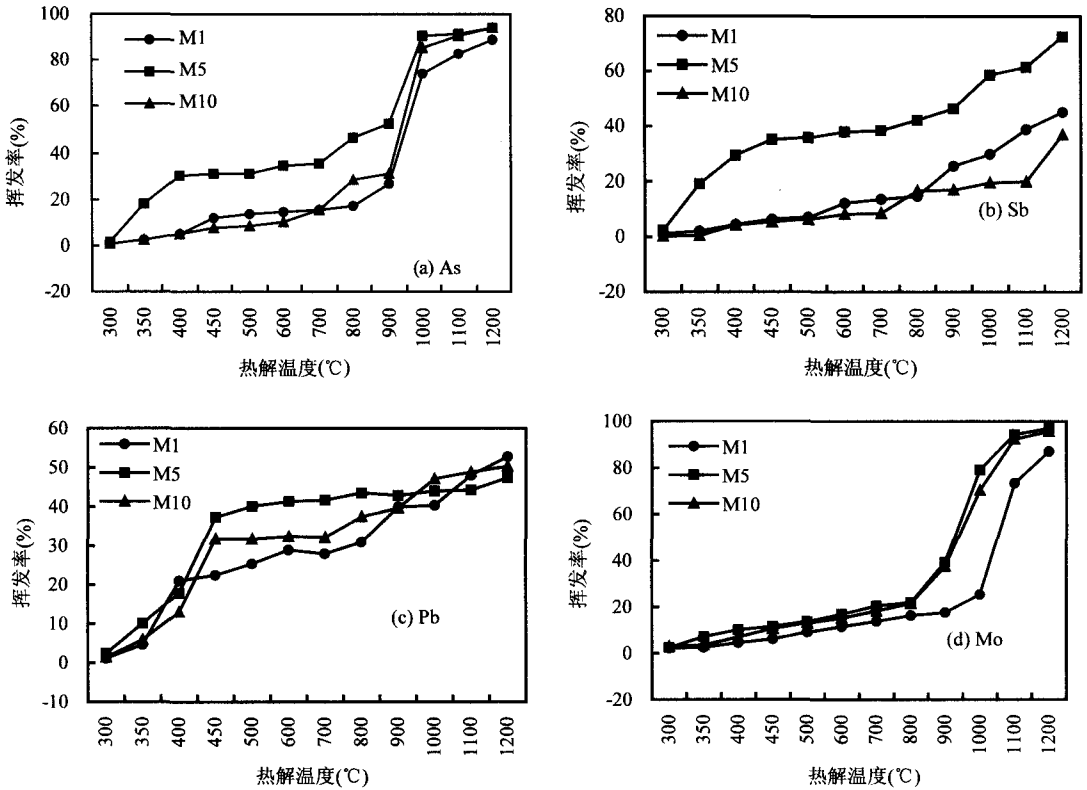


图3 不同温度下煤焦中微量元素挥发率变化趋势

Fig.3 Trace element volatility of coal-char at different temperature

另外,熔融硅酸盐与烟气中微量元素的化合物发生反应,从而吸附气化元素,使微量元素的挥发率降低.由图 3 和图 4 可以看出,在微量元素的挥发过程中,M5 都表现出较高的挥发性,以 Sb 的挥发最有代表性 M5 高出 M1 和 M10 近 30%,这可能跟 M5 中矿物质含量较低有关;M1 和 M10 中铝硅酸盐类矿物质在一定程度上抑制了元素的挥发.同时煤中钙基矿物质对微量元素在热解过程中的挥发也有抑制作用,利用添加高岭土可以降低燃煤时有害元素的挥发<sup>[40]</sup>.Fan 等<sup>[41]</sup>认为矿物质对不同的痕量元素提供了可能的化学吸

附为,例如 CaO 化学吸附 As 而生成砷酸钙,从而减少 As 的释放.

### 3 结论

3.1 煤的热解过程分为 3 个阶段:第 1 阶段 (<350°C),主要是水分挥发,轻质组分少量逸出并伴随轻微的热分解反应,失重速率变化较小;第 2 阶段(350~450°C),有机质急剧热解,挥发物大量排出,失重速率出现最大值;第 3 阶段(450~1200°C),矿物质热解,失重速率趋于平缓.

3.2 热解温度和赋存状态是影响煤中微量元素

挥发的主要原因,有害微量元素的释放率随热解温度的升高而增大,不同赋存状态的元素释放速率不同.As 和 Mo 主要在高温阶段释放;Sb 总体释放缓慢;Pb 在有机质热解阶段释放较快,450℃ 以后缓慢释放.黄铁矿的分解可能是造成 Sb 和 As 释放的主要原因.

中对微量元素的挥发起抑制作用,高灰分在一定程度上可以降低微量元素的释放.

#### 参考文献:

- [1] 王浙芬,孙学信,李 敏.煤燃烧中微量元素的转换机理及富集规律研究 [J]. 煤炭转化, 1999,22(1):58-62.
- [2] Marcal P, Haidi F, Elba C T. Geochemical distribution of trace elements in coal:Modelling and Environmental Aspects [J]. Fuel, 1997,76:1425-1437.
- [3] Liu G. Experiment of coal leaching and study of the separation of trace elements [J]. Acta Geological Sinica, 2000,74(2):386-390.
- [4] Thompson D, Argent B B. The mobilization of sodium and potassium during coal combustion and gasification [J]. Fuel, 1999,78:1679-1689.
- [5] Sugawara K, Enda Y, Hiroaki I, et al. Dynamic behavior of trace elements during pyrolysis of coals [J]. Fuel, 2002,81:1439-1443.
- [6] 朱学栋,朱子彬,朱学余,等.煤化程度和升温速率对热分解影响的研究 [J]. 煤炭转化, 1999,22(2):43-47.
- [7] 张 妮,曾凡桂,降文萍.中国典型动力煤种热解动力学分析 [J]. 太原理工大学学报, 2005,36(5):549-552.
- [8] Elwira Z Z, Jan K. Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process [J]. Fuel, 2003,82:1281-1290.
- [9] Guo R, Yang J, Liu D, et al. Transformation behavior of trace elements during coal pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2002,77:137-143.
- [10] Chen Y, Liu G, Wang L, et al. Occurrence and fate of some trace elements during pyrolysis of Yima coal, China [J]. Energy Fuels, 2008,22 (6):3877-3882.
- [11] Zheng B, Ding Z, Huang R, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern china [J]. International Journal of Coal Geology, 1999,40:119-132.
- [12] 黎光明,张军营,任德怡.黔西南断陷区煤中潜在毒害微量元素赋存状态分析 [J]. 中国煤田地质, 2004,16(6):9-11.
- [13] 张霖琳,吕俊岗,吴国平,等.云南省曲靖燃煤区人群多环芳烃的日暴露特征研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(10):1413-1418.
- [14] 谢 宏,聂爱国.黔西南高砷煤的元素地球化学特征 [J]. 贵州地质, 2006,23(2):109-113.
- [15] Valkovic V. Trace element in coal [M]. Boca Raton:CRC Press, 1983:1-281.
- [16] Ding Z, Zheng B, Long J, et al. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in outhwestern Guizhou Province, China [J]. Applied Geochemistry, 2001,16:1353-1360.
- [17] 魏羽佳,凌淑清,周建可,等.燃用高砷煤引起慢性砷中毒的调查 [J]. 贵阳医学院学报, 1999,22(1):23-25.
- [18] 张爱华,黄晓欣,蒋宪瑶,等.贵州省燃煤型砷中毒研究进展 [J]. 中国公共卫生, 2000,16(8):735-736.

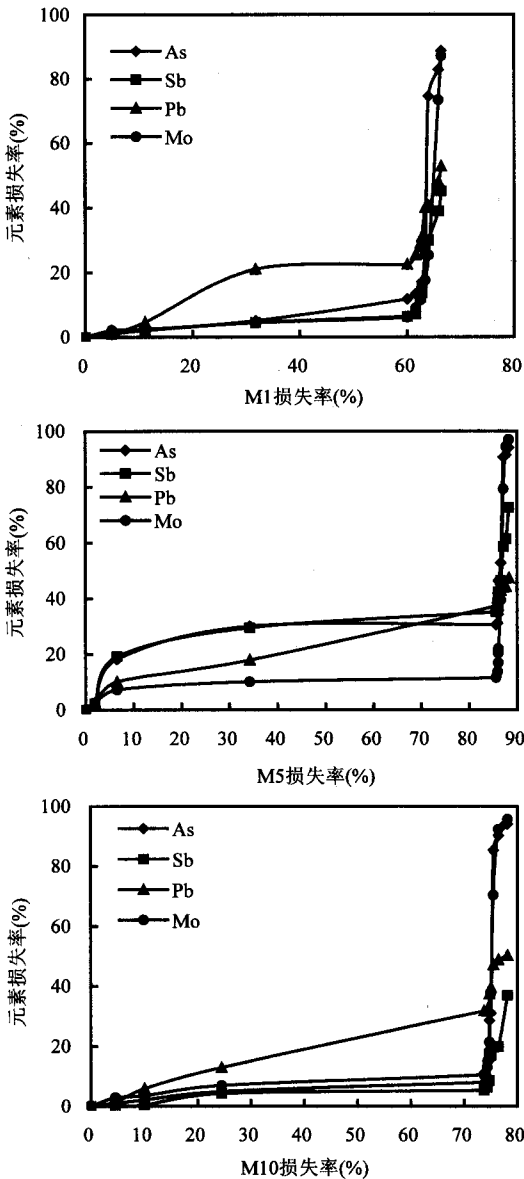


图4 元素挥发率与煤质量损失率的对应关系

Fig.4 The correlation of element volatility and coal weight loss

### 3.3 煤中钙基矿物质和熔融硅酸盐在热解过程

- [19] 周代兴,刘定南,朱绍廉,等.高砷煤污染引起慢性砷中毒的调查[J]. 中华预防医学杂志, 1993,27(3):147-150.
- [20] GB/T212-2008 煤质工业分析 [S].
- [21] 张军营,任德贻,赵峰华,等.煤中微量元素赋存状态研究方法[J]. 煤炭转化, 1998,21(4):12-17.
- [22] 代世峰,任德贻,孙玉壮,等.鄂尔多斯盆地晚古生代煤中铀和钍的含量与逐级化学提取 [J]. 煤炭学报, 2004,29(增刊):56-60.
- [23] Mackowsky M-Th. Minerals and trace elements occurring in coal [M]. Berlin Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1982:153-171.
- [24] Minkin J A, Finkelman E B, Thompson C L, et al. Microcharacterisation of arsenic and selenium bearing pyrite in Upper Freeport coal, Indiana Country, Pennsylvania [J]. Scanning Electron Microscopy, 1984,4:1515-1524.
- [25] 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, 1993.
- [26] 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, 1997.
- [27] Bouska V, Pesek J, Sykorova I. Probable models of occurrence of chemical elements in coal [J]. Acta Montana, 2000,10(117): 53-90.
- [28] Finkelman R B. Modes of occurrence of trace elements in coal [J]. US Geol. Surv. Open-File Rep., 1981b:81-99.
- [29] Клер В Р, Волкова Г А, Гурвич Е М и др. Металлогения и Геохимия Угленосных и Сланцесодержащих Толш СССР [M]. Москва: Наука, 1987:1-239.
- [30] 肖达先.煤中砷及其赋存状态研究 [C]//煤炭科学研究总院西安分院文集,第 3 集.西安:陕西科学出版社, 1989:36-48.
- [31] 任德贻,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, 2006:1-335.
- [32] Pires M, Fiedler H, Telxeira E C. Geochemistry distribution of trace elements in coal: modeling and environmental aspects [J]. Fuel, 1997,76:1425-1437.
- [33] Юдович Я Э, Кетрис М П, Мерц А В. Элементы Примеси в Ископаемых Углях [M]. Ленинград: Наука, 1985:1-239.
- [34] Swaine D J. Trace element in coal [M]. London Boston Singapore Sydney Toronto Wellington: Butterworths, 1990:1-278.
- [35] 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, 1999.
- [36] 于敦喜,徐明厚,姚 洪,等.煤燃烧中无机矿物颗粒物的转化规律 [J]. 工程热物理学报, 2008,29(3):507-510.
- [37] 许绿丝,程俊峰,曾汉才.煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究 [J]. 热能动力工程, 2004,19(5):478-482.
- [38] 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.
- [39] 吕海亮,陈皓侃,李 文,等.矿物质对义马煤中 As 在热解过程中挥发性的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2004,33(3):318-321.
- [40] 姚多喜,支霞臣,郑宝山,等.煤添加高岭土燃烧控制有害微量元素排放 [J]. 中国环境科学, 2003,23(6):622-626.
- [41] Fan L S, Jiang P. Dispersion and ultra-fast reaction of calcium based sorbent powers for SO<sub>2</sub> and toxics removal in coal combustion [J]. Chemical Engineering Science, 1999,54:55-85.

**作者简介:** 魏晓飞(1984-),男,河北石家庄人,中国科学院地球化学研究所博士研究生,主要研究方向为微量元素环境地球化学.发表论文 1 篇.

## 《中国环境科学》荣获第六届中国科协期刊优秀学术论文奖

《中国环境科学》2007 年第 5 期发表的程书波等人的文章“上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析”荣获 2008 年中国科协颁发的“第六届中国科协期刊优秀学术论文二等奖”;2007 年第 1 期发表的邵立明等人的文章“生物反应器填埋场初期的重金属释放行为”及 2007 年第 2 期发表的罗孝溪等人的文章“三峡水库支流回水河段氮磷负荷与干流的逆向影响”荣获“第六届中国科协期刊优秀学术论文三等奖”。