

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181311

三类煤阶煤中汞的赋存形态分布特征

苏银皎¹, 刘轩¹, 李丽锋², 李晓航¹, 姜平², 滕阳¹, 张锴¹

(¹ 华北电力大学热电生产过程污染物监测与控制北京市重点实验室, 北京 102206; ² 山西河坡发电有限责任公司, 山西 阳泉 045011)

摘要: 采用逐级化学提取方法与程序升温热解方法研究了两个煤田三类煤阶六个样品中汞的赋存形态及其热稳定性。煤中汞分为可交换态 (F1)、碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态 (F2)、硅酸盐+硅铝酸盐结合态 (F3)、硫化物结合态 (F4) 和残渣态 (F5), 其中 F2、F4 和 F5 约占煤中汞总量的 90% 以上, 且 F4 是煤中汞最主要的赋存形态, 占比达 45.2%~82.1%。煤中汞的赋存形态与煤阶密切相关, 随样品煤化程度加深 F4 的比例显著提高, 但 F2 和 F5 逐渐降低, 其原因可能是汞在煤变质过程中由碳酸盐、硫酸盐或有机物中逐渐迁移至硫化物中。煤中汞的热稳定性依赖于其赋存形态, 其中 F1 热稳定性最差, 在 150℃ 以下全部释放; F3 热稳定性最强, 析出温度在 600℃ 以上; 其余三种结合态汞的释放温度界于以上两者之间, 依次为 F1 < F5 < F2 < F4 < F3; 尽可能多地使汞转化为硫化物结合态中较为稳定的形态是煤燃烧及其相关过程液、固副产物中汞稳定化处理的有效方法之一。

关键词: 汞; 赋存形态; 煤阶; 热解; 稳定性; 浸取; 分布

中图分类号: TQ 53

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 04-1559-08

Distribution characteristics of mercury speciation in coals with three different ranks

SU Yinjiao¹, LIU Xuan¹, LI Lifeng², LI Xiaohang¹, JIANG Ping², TENG Yang¹, ZHANG Kai¹

(¹ Beijing Key Laboratory of Emission Surveillance and Control for Thermal Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; ² Shanxi Hepo Power Generation Company Limited, Yangquan 045011, Shanxi, China)

Abstract: The occurrence and thermal stability of mercury in six samples of three coal ranks in two coal fields were studied by stepwise chemical extraction method and temperature programmed pyrolysis method. The results show that mercury in coal can be divided into five fractions: exchangeable mercury (F1), carbonate+sulfate+oxide bound mercury (F2), silicate+aluminosilicate bound mercury (F3), sulfide bound mercury (F4) and residual mercury (F5). Among them, F2, F4 and F5 account for over 90%, especially F4 ranges from 45.2% to 82.1%. Mercury speciation is heavily related to coal rank in this study. The proportion of F4 is significantly increased with increasing the degree of coalification, whilst both F2 and F5 are gradually decreased, which can be inferred that mercury combined with carbonate, sulfate and organic matter transfer to the sulfide during the metamorphic process of coal. The thermal release characteristics of mercury in coal depend on its speciation. F1 has the weakest thermal stability which completely releases when the temperature is lower than 150℃, but F3 is the strongest with the release temperature above 600℃. The release temperature of the other mercury species is between F1 and F3. As a result,

收稿日期: 2018-11-12 修回日期: 2019-01-11

通信作者: 张锴(1968—),男,博士,教授,kzhang@ncepu.edu.cn

第一作者: 苏银皎(1991—),女,博士研究生,suyinjiaosu@163.com

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1610254);中央高校基本科研业务费(2017MS020, 2017MS018, 2018ZD03)

引用本文: 苏银皎, 刘轩, 李丽锋, 李晓航, 姜平, 滕阳, 张锴. 三类煤阶煤中汞的赋存形态分布特征[J]. 化工学报, 2019, 70(4): 1559–1566

Citation: SU Yinjiao, LIU Xuan, LI Lifeng, LI Xiaohang, JIANG Ping, TENG Yang, ZHANG Kai. Distribution characteristics of mercury speciation in coals with three different ranks[J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 1559–1566

the order of release temperature is $F1 < F5 < F2 < F4 < F3$. Based on the above findings, it should be an effective method to transform mercury into much more sulfide with stable state for stabilizing mercury speciation in liquid and solid by-products of coal combustion and other related processes.

Key words: mercury; speciation; coal rank; pyrolysis; stability; leaching; distribution

引言

煤炭在可预见的未来依然是我国的基础能源,2016年煤炭占我国能源消耗总量的61.9%^[1],煤燃烧等热化学转化过程所排放的汞已引起国际社会广泛关注^[2-4]。2012年我国发布了《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011),首次对燃煤电厂汞及其化合物的排放限定为0.03 mg/m³。电厂实现超低排放后,现有烟气净化装置显著提升了零价汞氧化及二价汞和颗粒态汞的联合捕获效果^[5-8]。因此,根据煤中汞的赋存形态特性,探索富集于飞灰和脱硫石膏等燃烧副产物中汞及其化合物在后续利用过程的二次释放问题已成为重金属减排的重要研究方向之一^[9]。

汞在煤中含量极低且极易挥发,现有煤中汞赋存形态的识别方法主要包括浮选法、显微分析法、程序升温热解法和逐级化学提取法。其中浮选法只能根据密度差异对煤中矿物质粗略分离而难以有效区分与有机物结合的汞^[10-11];显微分析法因其检测限较高而极少应用于煤中汞形态检测^[12-13];程序升温热解法通过不同温度下汞化合物蒸气压的差异确定样品中汞的形态^[14-19],难以获得组成结构复杂煤中汞赋存状态的详细信息;逐级化学提取法根据不同溶剂溶解能力差异按由弱到强的顺序依次浸提样品从而判别煤中汞的赋存形态^[18,20],但并未获得其热稳定性。本研究采用程序升温热解法和逐级化学提取法探索典型煤中汞的赋存形态及其热释放特性,重点考察了汞形态分布特征与煤阶

的依赖关系,旨在了解煤中汞的赋存形态及其热稳定性,为煤燃烧及其相关过程副产物中汞的稳定化处理提供理论依据和基础数据。

1 实验部分

1.1 煤质分析

三类煤阶共六个样品均从山西省取样,其中褐煤 L1、L2 和烟煤 B1 取自宁武煤田的平朔地区和轩岗地区,烟煤 B2 和无烟煤 A1、A2 取自沁水煤田的阳泉地区。将被测煤样破碎筛分至 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下,真空干燥后装瓶备用。煤的工业分析测定依照 GB/T 212—2008 进行;煤中汞含量依据美国环保署 EPA-7473 方法采用 Lumex RA-915M 塞曼冷原子吸收汞分析仪测得。为保证煤中微量汞含量测试的可靠性,每组样品测试三次,相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内认为数据有效,取其平均值作为测试结果。样品的工业分析和汞含量结果汇总于表 1。

1.2 程序升温热解法

如图1所示,实验装置主要由程序升温热解单元(水平管式炉、温度控制器)和汞检测单元(汞分析仪、计算机)组成,尾气经活性炭吸附后排放。首先取1.0 g(± 0.001 g)样品均匀平铺于样品舟内,并通入流量为500 ml/min的 N_2 吹扫10 min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温加热至 800°C ,使用与计算机连接的Lumex RA-915M测汞仪在线连续监测升温过程煤样中汞的热释放动态特性。以气态和热解残余焦中的汞含量之和作为实验系统得到的样品汞总量,测试结果与原煤中汞含量的相对偏差

表1 样品的工业分析和汞含量

Table 1 Proximate analysis and mercury content of samples

样品	煤田	产地	工业分析/%(质量)				汞含量/ (ng/g)
			M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	
L1	宁武煤田	朔州王坪	1.18	35.67	27.72	35.43	292.6
L2		朔州安太堡	3.29	28.23	28.18	40.30	228.7
B1		原平轩岗	2.94	22.57	21.23	53.26	175.3
B2	沁水煤田	阳泉盂县	1.33	18.24	11.52	68.91	138.5
A1		阳泉上社	1.42	18.18	10.26	70.14	186.3
A2		阳泉上社	1.43	15.50	8.49	74.58	105.1

在-15.3%~14.4%之间,满足美国EPA标准对痕量元素 $\pm 30\%$ 的误差要求^[21]。

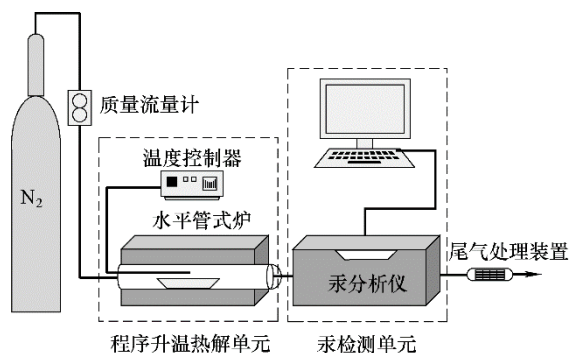


图1 程序升温热解实验台示意图

Fig.1 Schematic diagram of temperature-programmed-decomposition experimental system

1.3 逐级化学提取法

参考 Tessier 等^[22]和 Palmer 等^[23]分别对沉积物和煤中微量元素赋存形态的测试方法,本研究设计了如图2所示的实验流程,将煤中汞分为可交换态汞(F1)、碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2)、硅酸盐+硅铝酸盐结合态汞(F3)、硫化物结合态汞(F4)和残渣态汞(F5)。其中,以弱极性键与煤组分结合的汞称为可交换态汞(F1), MgCl_2 溶液因具有较强的离子强度可阻止溶胶作用发生,提高溶液缓冲能力,有利于煤表面弱结合态离子进入溶液;HCl可溶出煤中大部分碳酸盐、硫酸盐和氧化物,因而通过HCl溶液可浸提得到碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2);煤中黏土类矿物主要包括硅酸盐和硅铝酸盐,HF可溶解此类物质得到硅酸盐+硅铝酸盐结合

态汞(F3); HNO_3 可将煤中常见的硫化物如黄铁矿、白铁矿、闪锌矿和方铅矿等溶出得到硫化物结合态汞(F4);残渣态汞(F5)不溶于以上任何一种试剂,主要包括有机结合态汞。

每次称取样品 5.0 g (± 0.001 g),依次加入以上四种溶液,经搅拌、振荡和离心后,可分别提取得到五种结合态汞。各级提取液汞含量由 Leeman Hydra II AA 全自动汞分析仪测量。为减少实验误差,所用试剂均为优级纯或分析纯,水为去离子水,所用器皿均在 10% 硝酸溶液中浸泡过夜,经去离子水冲洗后备用。为了保证煤中痕量元素汞经多级提取实验后结果的有效性和可靠性,本研究对提取全过程进行了物料平衡,其结果(87%~109%)满足美国 EPA 标准中痕量元素 70%~130% 的误差要求^[21]。

逐级化学提取实验每一步汞浸出率(η_i)代表了煤中不同结合形态汞的分布特征,其计算公式为

$$\eta_i = \frac{C_i V_i}{\sum_{i=1}^5 C_i V_i} \times 100\% \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

以程序升温热解方法得到煤中汞随温度释放的表观特征,初步判断汞在煤中的赋存形态;再将逐级化学提取方法与之结合,进一步获取不同形态汞的释放规律及热稳定性,同时得到不同煤阶煤中汞的分布特征。

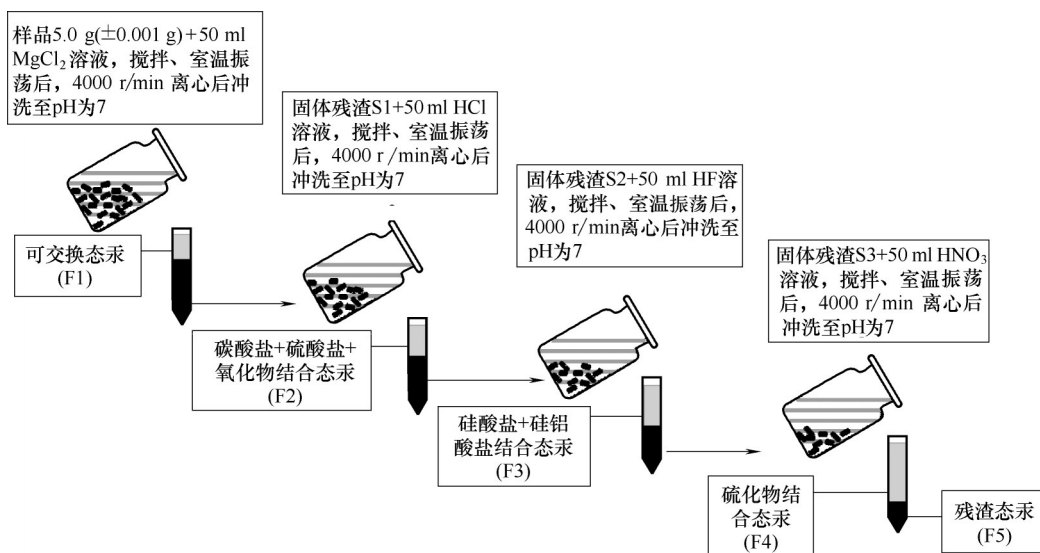


图2 逐级化学提取流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of sequential-chemical-extraction procedure

2.1 汞的热解释放特性

采用程序升温热解方法考察了三类煤阶六个煤样中汞在室温到 800℃ 区间的动态释放特性。由图 3 可以发现在 150℃ 以下样品会有微弱的汞释放, 表明该温度区间释放的汞主要以物理吸附态或弱离子结合形式存在于煤中^[24]; 随着温度升高, 汞的释放强度逐步增大, 在 150~450℃ 可以发现较强的重叠释放峰, 该温度区间释放的汞主要与煤中钙/镁类碳酸盐或有机物结合^[25], 其中褐煤 L1 的释放强度明显高于其他煤样; 温度进一步升高后, 所有样品在 450~600℃ 均出现最强释放峰, 主要与黄铁矿结合态汞释放有关^[26], 而郭少青等^[27]认为该温度区间也有部分有机物结合态汞; 600℃ 以后释放峰明显减弱, 说明汞的释放基本结束, 煤中也有少量汞与热稳定性强的硅酸盐类矿物相结合。图 3 中重叠的汞释放峰说明相同温度区间内至少有两种与之对应的结合态汞。

2.2 汞的浸出形态特征

本研究同时采用逐级化学提取方法考察了样品中汞的赋存形态。图 4 显示了五种结合态汞在宁武煤田和沁水煤田煤样中的分布特征, 表明煤中微量元素汞的赋存形态不但与样品产地有关, 并且受煤变质程度影响。被测样品中可交换态汞(F1)含量极低, 均在 5% 以下, 硅酸盐+硅铝酸盐结合态汞(F3)仅占煤中汞总量 0.7%~10.3%, 其存在主要受煤中黏土矿物影响。煤中绝大部分汞主要以三种结合态存在: 碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态(F2)、硫化物结合态(F4)以及残渣态(F5)。

平朔矿区位于山西宁武煤田北端, 主要含煤地层为上石炭纪太原组、下二叠纪山西组, 矿区内地质构造简单, 断裂小, 成煤环境相似; 阳泉矿区位于沁水煤田东北边缘, 主要含煤地层为石炭纪太原组和二叠纪山西组。产自同一地区的煤所处地理环境相似, 在成煤过程中, 汞随矿物质组成发生迁移转化, 五种结合态汞在两个矿区不同煤化程度煤样中的分布特征表明, 同一煤田煤样中汞的赋存形态受煤化程度影响。

其中, 对于碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2), 在宁武褐煤 L1、L2 中占比 28.2% 和 30.0%, 而在宁武烟煤 B1 中所占比例有所下降(17.2%); 在沁水烟煤 B2 中占比 18.1%, 而在沁水无烟煤 A2 中仅有 1.3%。在两个煤田样品中, F2 在煤化程度较低的煤样所占比例均较高煤阶样品大, 这可能是成煤初

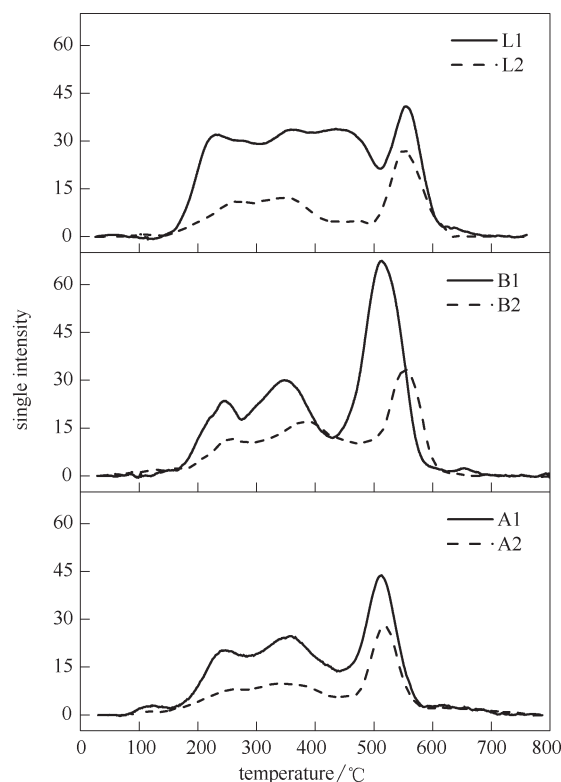


图 3 三类煤阶煤中汞的热释放曲线

Fig.3 Thermogram of Hg in coals with three different ranks

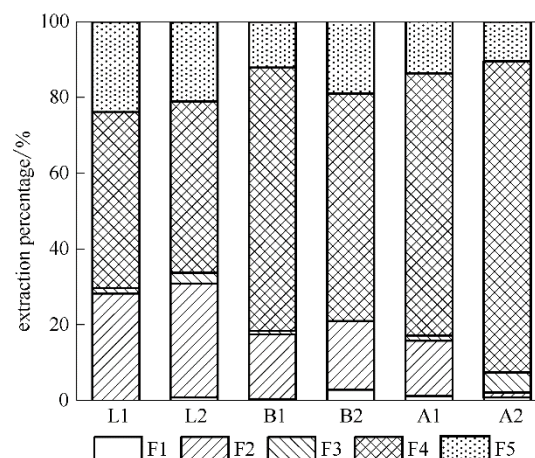


图 4 五种结合态汞在三类煤阶煤中的分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of five Hg species in coals with three different ranks

期环境温度和压力较低, 汞在低温热液成因的方解石以及石膏、绿矾等硫酸盐中的富集导致。

对于残渣态汞(F5), 在宁武褐煤 L1、L2 中占比 23.8% 和 21.1%, 而宁武烟煤 B1 中仅为 12.1%; 沁水无烟煤 A2 中占比 10.5%, 较沁水烟煤 B2 中 19.0% 有所下降。赵峰华^[28]在分析煤中汞的赋存形态时也发现有机质结合态汞存在于煤化程度低的烟煤中, 而无烟煤中并不含有此类结合态汞。褐煤煤化程度

低,其有机质含量高于烟煤,由此推测汞在低阶煤中更易与有机质或非硫矿物结合,且随煤化程度的加深,F5所占比例下降。

对于硫化物结合态汞(F4),在宁武烟煤B1中占比69.7%,相较于宁武褐煤L1、L2明显增多;在沁水烟煤B2和无烟煤A1、A2中所占比例均大于60.1%,是这三个煤样中汞最主要的赋存形态,Zheng等^[20]对淮北煤田低硫煤中汞赋存形态的研究结果也表明汞在煤中主要以硫化物结合态为主,且F4在两种无烟煤中所占份额明显大于烟煤B2。

煤中的硫酸盐主要来自石膏和绿矾,在煤的沉积成岩过程中,硫酸盐还原菌等厌氧细菌可使硫酸盐形成硫化物,有机质在此过程中也可以分解产生黄铁矿和菱铁矿等矿物,在成煤第二阶段,紧密共生的菱铁矿结核可转变为黄铁矿,在煤化过程中,这些矿物质的形成转化为汞的迁移提供了路径。综上所述,在宁武煤田和沁水煤田中,汞元素均随煤化程度的加深由碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态、残渣态逐渐迁移至硫化物中。

2.3 不同形态汞的热释放特性

尽管程序升温热解技术可以初步判断煤中汞的结合形态,但难以区分热释放重叠峰中汞的具体形态,故采取逐级化学提取技术先将煤中不同形态汞依次浸出,再通过程序升温热解获取各级固体残余物S1、S2、S3和F5的动态释放曲线。结合2.1节煤中汞的释放特性,图5给出了三类煤阶六个煤样中各结合态汞的释放特性。

不同煤样中汞的析出温度、强度不尽相同,煤中汞的热释放特性依赖于其在煤中的赋存形态。汞释放峰的温度范围可反映其在煤中的赋存形态,而释放峰的强度大小则可反映该形态的汞在煤中所占的比例。煤热解过程中可交换态汞(F1)最不稳定,其释放峰在100~150℃之间,早于其他所有形态最先从煤中释放,与图3中150℃之前的微弱释放峰相吻合,并且在图5(a)、(b)褐煤中的含量小于图5(c)~(f)烟煤和无烟煤,甚至在图5(a)中低于仪器的检测限,与图4中F1在煤中的分布特征一致,进一步验证此温度区间释放的汞主要为可交换态;碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2)在图5所有样品中均有检出,其热释放温度为150~200℃和300~360℃,郭少青等^[27]的研究也认为碳酸盐结合态汞在低温区(<300℃)释放,吴辉^[29]对不同煤种的热释实验也表明碳酸盐结合态汞在400℃以下均有释放,

以上两个汞释放温度段均包含于150℃~450℃重叠峰中(图3),说明在此温度区间内还存在其他结合态汞释放;硅酸盐+硅铝酸盐结合态汞(F3)在除图5(d)烟煤B2的所有样品中均有微弱释放现象,温度超过600℃后,由于硅酸盐类熔点较高、化学性质稳定,导致汞与硅酸盐类矿物呈强结合态;硫化物结合态汞(F4)在360~600℃均有释放,并在不同温度出现释放峰,Claudia等^[30]研究发现黄铁矿中汞析出温度为450℃,闪锌矿中汞析出温度为600℃,由此可表明煤中与硫化物结合的汞至少存在于两种不同矿物中,因此可以推断除黄铁矿外,汞也在辰砂、方铅矿、闪锌矿等硫化物或硒化物中富集^[31],对比宁武褐煤L2和烟煤B1中F4的释放峰,汞初始释放温度由图5(b)中的380℃提前至图5(c)烟煤的280℃,在沁水烟煤B2和无烟煤A1、A2中同样出现以上现象,汞释放温度由图5(d)中的285℃提前至图5(e)、(f)无烟煤的200℃,其原因可能是随着煤阶升高,汞元素逐渐进入某些热稳定性较弱的硫化物中从而导致硫化物结合态汞的释放温度随煤化程度的加深而提前;残渣态汞(F5)在200~300℃之间释放,与煤中有机质分解同步,同时其释放峰表现为单峰形式,特征温度明显。

综上所述,煤中五种结合态汞的热释放温度由低到高依次为 $F1 < F5 < F2 < F4 < F3$,在对煤燃烧及其相关过程液、固副产物中汞的控制过程中,使汞形成热稳定性强的结合态是预防汞二次释放的有效途径。虽然硅酸盐结合态(F3)稳定性最强,但汞转化为此形态所需条件苛刻,通常难以实现;硫化物结合态汞(F4)的热稳定性仅次于硅酸盐结合态,且通过2.2节可知硫化物结合态汞是自然界煤中汞最主要的结合形态,煤中的汞经过一系列热化学反应后重新形成其原始稳定状态是减害化的一种思路,由于硫化物结合态汞热稳定性随种类不同也有强弱之分,所以使汞尽可能多地转化为硫化物结合态中较为稳定的形态是液、固副产物稳定化处理汞的可行方法之一。

3 结 论

煤中不同结合态的汞在程序升温热解过程中随温度升高依次释放,且存在温度重叠现象,而逐级化学提取法可将煤中不同形态汞依次浸出,弥补了程序升温热解法无法识别汞形态的局限性,本文

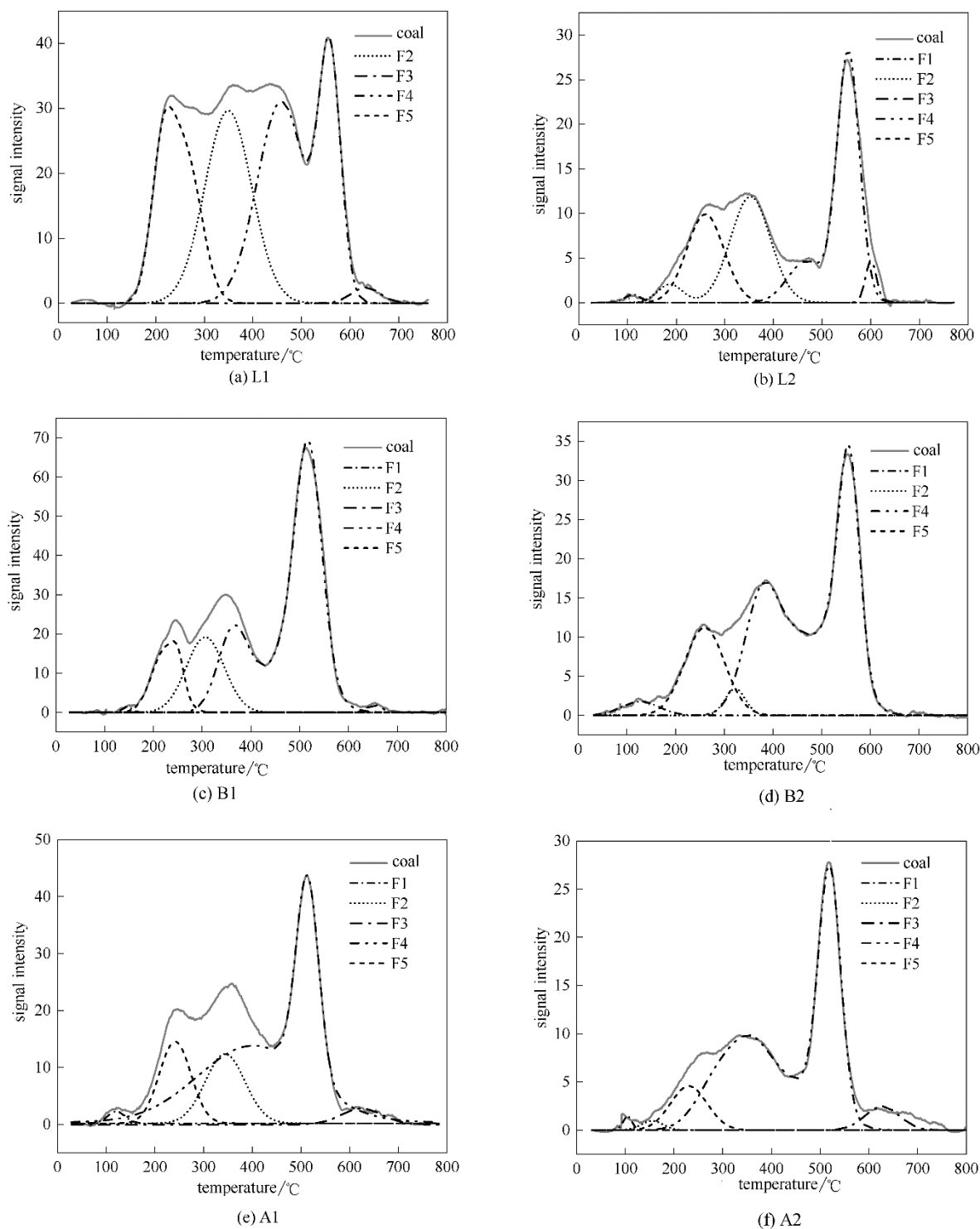


图5 五种结合态汞的热释放谱图

Fig.5 Thermogram for five Hg species

将两种方法相结合不仅可将多种结合态汞分离得到其分布特征,同时可以获得每种形态的热释放特性。通过对宁武煤田和沁水煤田三类煤阶六种煤样中汞赋存形态、分布特征及其热释放特性的研究,得到如下主要结论。

(1)汞在煤中主要以碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态(F2)、硫化物结合态(F4)和残渣态(F5)存在,约占煤中汞总量的90%以上,可交换态(F1)和硅酸盐+硅铝酸盐结合态汞(F3)在所有被测煤样中含量极少,二者之和在10%以下。

(2)本研究选取的宁武煤田和沁水煤田的六个煤样中汞的赋存形态不仅与其产地相关,且受其煤化程度影响。对于分别取自两个煤田不同煤阶的煤样,碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2)和残渣态汞(F5)所占比例均随着样品煤化程度的加深而降低,而硫化物结合态汞(F4)占比则随着样品煤化程度加深而增大,其原因可能是在煤的变质过程中与碳酸盐+硫酸盐+氧化物及有机质结合的汞随着煤的沉积成岩等过程迁移至硫化物中。

(3)煤中汞的热释放特性依赖于其赋存形态,其中可交换态(F1)稳定性最差,在150℃以下全部释放;硅酸盐+硅铝酸盐结合态(F3)稳定性最强,析出温度在600℃以上;其余三种结合态汞的释放温度界于以上两者之间,依次为 $F1 < F5 < F2 < F4 < F3$ 。

(4)尽可能多地使汞转化为硫化物结合态中较为稳定的形态是煤燃烧及其相关过程液、固副产物中汞稳定化处理的一个方向。

符 号 说 明

C_i ——分别代表每一步提取液中汞浓度($i=1,2,3,4,5$), ng/ml

V_i ——分别代表每一步提取液的体积($i=1,2,3,4,5$), ml

η_i ——分别代表可交换态汞(F1)、碳酸盐+硫酸盐+氧化物结合态汞(F2)、硅酸盐+硅铝酸盐结合态汞(F3)、硫化物结合态汞(F4)和残渣态汞(F5)在样品总汞中所占比例($i=1,2,3,4,5$), %

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2017.
- [2] 刘慧敏, 王春波, 张月, 等. 温度和赋存形态对燃煤过程中砷迁移和释放的影响[J]. 化工学报, 2015, **66**(11): 4643–4651.
Liu H M, Wang C B, Zhang Y, et al. Effect of temperature and occurrence form of arsenic on its migration and volatilization during coal combustion[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(11): 4643–4651.
- [3] 周劲松, 齐攀, 侯文慧, 等. 纳米氧化锌在模拟煤气下吸附单质汞的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(11): 1371–1377.
Zhou J S, Qi P, Hou W H, et al. Elemental mercury removal from syngas by nano-ZnO sorbent[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(11): 1371–1377.
- [4] 郭瑞霞, 杨建丽, 刘东艳, 等. 热处理条件对大同煤中微量有害元素变迁规律的影响[J]. 化工学报, 2003, **54**(11): 1603–1607.
Guo R X, Yang J L, Liu D Y, et al. Influence of thermal of treatment conditions on transformation of trace elements in Datong coal[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, **54**(11): 1603–1607.
- [5] 魏绍青, 滕阳, 李晓航, 等. 300 MW 等级燃煤机组煤粉炉与循环流化床锅炉汞排放特性比较[J]. 燃料化学学报, 2017, **45**(8): 1009–1016.
Wei S Q, Teng Y, Li X H, et al. Comparison of mercury emission from around 300 MW coal-fired power generation units between pulverized boiler and circulating fluidized-bed boiler[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, **45**(8): 1009–1016.
- [6] Zhao H T, Yang G, Gao X, et al. Hg⁰-temperature-programmed surface reaction and its application on the investigation of metal oxides for Hg⁰ capture[J]. Fuel, 2016, **181**: 1089–1094.
- [7] Zhu Y C, Han X J, Huang Z G, et al. Superior activity of CeO₂ modified V₂O₅/AC catalyst for mercury removal at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **337**: 741–749.
- [8] 李洋, 陈敏东, 薛志钢, 等. 燃煤电厂协同脱汞研究进展及强化措施[J]. 化工进展, 2014, **33**(8): 2187–2191.
Li Y, Chen M D, Xue Z G, et al. Research on synergistic mercury removal of coal-fired power plants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, **33**(8): 2187–2191.
- [9] Cheng C M, Cao Y, Zhang K, et al. Co-effects of sulfur dioxide load and oxidation air on mercury re-emission in forced-oxidation limestone flue gas desulfurization wet scrubber[J]. Fuel, 2013, **106**: 505–511.
- [10] Gerald H L, Jaisen N K, Roe H Y. An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions[J]. Fuel Processing Technology, 2000, **60**(3): 407–422.
- [11] Lopez A A M, Diaz S M, Garcia A B, et al. Evaluation of mercury associations in two coals of different rank using physical separation procedures[J]. Fuel, 2006, **85**(10): 1389–1395.
- [12] Diehl S F, Goldhaber M B, Hatch J R. Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, Black Warrior Basin, Northwestern Alabama[J]. Journal of Coal Geology, 2004, **59**(3): 193–208.
- [13] Michael E B, Ronald H A, James D C, et al. Geologic setting and characterization of coals and the modes of occurrence of selected elements from the Franklin coal zone, Puget Group, John Henry No. 1 mine, King County, Washington, USA[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, **63**(3/4): 247–275.
- [14] 罗小雨, 苏胜, 向军, 等. 汞在 MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂表面的赋存形态分析[J]. 化工学报, 2015, **66**(6): 2082–2088.
Luo X Y, Su S, Xiang J, et al. Speciation of mercury formed on MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst surface[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(6): 2082–2088.
- [15] Rumayor M, Gállego J R, Rodríguez V E, et al. An assessment of the environmental fate of mercury species in highly polluted brownfields by means of thermal desorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **325**: 1–7.
- [16] Feng X B, Lu J Y, Gregoire D C, et al. Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, **380**(4): 683–689.
- [17] Harald B, Stefano C, Stefano C. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine[J]. Environment Science Technology, 2000, **34**(6): 2330–2336.

- [18] Strezov V, Evans T J, Ziolkowski A, et al. Mode of occurrence and thermal stability of mercury in coal[J]. *Energy and Fuels*, 2010, **24** (1): 53–57.
- [19] Uruski L, Gorecki J, Macherzynski M, et al. The ability of Polish coals to release mercury in the process of thermal treatment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, **140**: 12–20.
- [20] Zheng L G, Liu G J, Qi C C, et al. The use of sequential extraction to determine the distribution and modes of occurrence of mercury in Permian Huaibei coal, Anhui Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, **73**(2): 139–155.
- [21] Method 29 — Determination of Metals Emissions from Stationary Sources[S]. United States: United States Environmental Protection Agency, 2009.
- [22] Tessier P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844–851.
- [23] Palmer C A, Mroczkowski S J, Finkelman R B, et al. The use of sequential leaching to quantify the modes of occurrence of elements in coal[C]// Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, PA, United States, 1998.
- [24] Panyametheekul S. An operationally defined method to determine the speciation of mercury[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, **26**(1): 51–57.
- [25] Lopez A A M, Yuan Y, Perry R, et al. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption[J]. *Fuel*, 2010, **89**(3): 629–634.
- [26] 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.
- [27] 郭少青, 杨建丽, 刘振宇. 晋城煤中汞的热稳定性与赋存形态的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(1): 115–118.
Guo S Q, Yang J L, Liu Z Y. Thermal stability and occurrence of forms of mercury in Jincheng coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, **37**(1): 115–118.
- [28] 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.
Zhao F H. 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, 1997.
- [29] 吴辉. 燃煤汞释放及转化的实验与机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
Wu H. Experimental and mechanism study on mercury emission and transformation during coal combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2011.
- [30] Cláudia C W, Rolf D W, Wilson D F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, **89**: 399–416.
- [31] Finkelman R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, **39**(1/2/3): 21–34.