

煤中重金属赋存对其释放行为影响的研究进展

周玲妹¹, 王晓兵¹, 郭豪¹, 何浩¹, 初茉¹, 宋昭¹, 张冠军²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国大唐集团科学技术研究院 火力发电技术研究所, 北京 100040)

摘要:为解决煤中重金属释放对环境污染和人类健康的危害,分析了煤中重金属的赋存形式及迁移行为对煤炭分选、燃烧、气化和热解过程的影响。研究表明,与矿物质赋存的重金属在分选过程中随灰分降低可大幅脱除,而以有机相赋存的重金属不易被脱除;煤高温转化过程中,有机结合态重金属比矿物结合态重金属更易挥发,后者挥发性受与之赋存的矿物种类影响。重金属在煤中赋存形式的研究手段主要有直接和间接 2 种方法,各有优缺点,可组合使用多种方法。研究重金属的赋存和迁移行为有助于从源头控制煤中重金属对环境造成的污染,热解过程有助于揭示有机态重金属元素的赋存状态。

关键词: 重金属元素; 释放行为; 赋存形式; 煤转化

中图分类号: TQ533

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2018)06-0008-06

Research progress on influence of heavy metal occurrence mode on release behavior during coal conversion

ZHOU Lingmei¹, WANG Xiaobing¹, GUO Hao¹, CHU Mo¹, SONG Zhao¹, ZHANG Guanjun²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Thermal Power Department, China Datang Corporation Science and Technology Research Institute, Beijing 100040, China)

Abstract: In order to solve the harm of heavy metal release behavior in coal to environmental pollution and human health, the effects of the occurrence mode on migration behavior of heavy metal during coal separation, combustion, gasification, and pyrolysis processes was analyzed. The results show that the heavy metal in mineral phase can be removed greatly with the decrease of ash content in separation process, while the heavy metal in organic phase can't be removed easily. In the high temperature conversion process of coal, the organic-bound heavy metal are more volatile than mineral-bound heavy metal, and the volatility of latter is affected by mineral types. The occurrence mode of heavy metal in coal are direct and indirect which can be combined with many methods. It is believed that the study of the occurrence mode and migration behavior of heavy metal helps to control the pollution caused by heavy metal during coal conversion process from the source, and the occurrence mode of organic heavy metal elements can be better revealed by pyrolysis process.

Key words: heavy metal elements; release behavior; occurrence mode; coal conversion

0 引言

煤炭加工利用过程中,重金属元素的排放会对大气、水以及土壤等生态环境造成污染,危害人类健康^[1]。为积极应对由此带来的环境问题,美国清洁

空气修正法案已于 20 世纪 90 年代列出了对环境和人类健康具有重大危害的微量元素,包括汞、砷、铅、镉等重金属元素^[2];欧盟、日本等亦对燃煤电厂重金属元素的排放制定了指标^[3];我国国务院印发了关于“十三五”生态环境保护规划的通知(国发

收稿日期: 2018-05-04; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18050401

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600304); 北京市科技项目(Z161100002616038); 国家自然科学基金-青年科学基金资助项目(51604280); 高等学校学科创新引智计划(中国矿业大学(北京)111 计划)资助项目

作者简介: 周玲妹(1986—),女,安徽宿州人,讲师,博士,主要从事煤的高效转化及有害元素释放行为研究。E-mail: lingmeizhou@hotmail.com

引用格式: 周玲妹,王晓兵,郭豪,等. 煤中重金属赋存对其释放行为影响的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(6): 8-13.

ZHOU Lingmei, WANG Xiaobing, GUO Hao, et al. Research progress on influence of heavy metal occurrence mode on release behavior during coal conversion[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 8-13.



移动阅读

[2016]65号),明确要求加大重金属污染防治力度。

国内外学者对于煤炭高温转化(燃烧、热解、气化)过程中重金属元素的释放及转移行为进行了研究^[4-11],发现煤炭高温转化过程中重金属元素的释放除了受外界加工条件,如温度、气氛、停留时间等影响外,还受元素自身挥发性的影响(如汞及其化合物由于沸点较低,与其他元素相比在燃烧中挥发性较好),其中重金属元素在煤中的赋存方式对其在高温转化过程中的迁移释放有重要影响^[12]。研究表明通常有机结合态的重金属元素在燃烧过程中比矿物结合态的元素更易挥发^[13],而以矿物结合态存在的元素,其挥发性受与之赋存的矿物种类的影响较大。一般与黄铁矿相关的元素总是表现出高的挥发性^[14],而黏土矿物中结合的微量元素在温度升高时通常释放缓慢^[15]。因此,重金属元素在煤中的赋存形式决定了其在煤炭高温转化过程(如燃烧、热解、气化)中的挥发性强弱,研究煤中重金属元素的赋存形式对于阐明重金属元素的迁移释放机理具有重要的作用。

1 重金属赋存形式对其迁移行为的影响

1.1 煤炭分选过程

燃前处理以减少原料煤中重金属元素含量,是控制重金属排放的重要技术,主要以煤炭分选为主要技术手段。目前,国外煤炭分选过程中有害元素脱除研究相对较少,Luttrell等^[16]利用煤炭分选技术控制微量元素排放,并对其进行评估;Vassilev等^[17]研究了Pemik地区次烟煤、选煤厂原煤和各分选产品中的常量元素和微量元素;Kolker等^[18]研究了无烟煤的地球化学特征和煤中微量元素在分选过程中的迁移规律。国内对重金属元素在煤炭分选中的研究主要集中在重介质分选过程(如浮沉试验)。王文峰等^[19-21]系统探讨了分选工艺、煤中有害元素赋存形态、元素载体矿物嵌布方式与元素分选分配规律、脱出效率之间的关系。丛龙斐^[22]研究了煤中汞在分选过程中的迁移与脱除规律。宋党育等^[23]研究了我国西北部和贵州某选煤厂原煤、精煤、尾煤和煤泥中微量元素的分选迁移规律。研究表明,煤炭分选过程中重金属元素的迁移脱除行为主要由重金属在煤中的赋存形式决定,与矿物质赋存的元素在分选过程中随灰分降低即可大幅脱除;而以有机相赋存的重金属元素或被有机质包裹的元素不易被脱除,其含量随有机组分的富集而增高。由于煤中大

多数有害微量元素与矿物分布关系密切,研究重金属元素在煤中赋存形式对于脱除煤中重金属元素有现实的指导意义。

1.2 燃烧过程

国内外对于煤燃烧过程中重金属元素的挥发转移行为进行广泛研究,并得到以下规律:

1)煤燃烧中重金属元素的释放除受元素自身挥发性的影响外(如Hg由于沸点较低,与其他元素相比在燃烧中挥发性较好),还与重金属元素在煤中的赋存方式有关^[12]。煤中的重金属元素可分为有机结合态(有机结合、离子结合或水溶性的元素)和矿物结合态(包括原生矿物和次生矿物)^[24-25]。通常有机结合态的重金属元素在燃烧过程中比矿物结合态的元素更易挥发^[13],而以矿物结合态存在的元素,其挥发性受与之赋存的矿物种类影响较大,如煤中无机汞主要以硫化物(如FeS₂、HgS等)存在。Duan等^[14]发现,与黄铁矿相关的元素表现出高挥发性,而Sekine等^[15]认为温度升高时黏土矿物中结合的微量元素(残渣形式)通常释放缓慢。

2)有害微量元素的挥发特性还受燃烧温度、混合状况、氧化/还原气氛、其他气体(如HCl、SO₂)等影响^[10]。一般情况下,气态氯的存在可使重金属元素(如Pb和Cd)生成更易挥发的氯化物^[8,13],而SO₂的存在使重金属元素形成不易挥发的硫酸盐^[11]。

1.3 气化过程

煤气化是现代煤化工的龙头产业,但与燃烧过程相比,对煤气化过程中重金属元素迁移的研究并不充分。其中,很多学者均描述了气化过程中不同元素的挥发性强弱。王泉海^[26]、Bunt等^[27-31]研究了Sasol-Lurgi气化炉中有害微量元素的挥发特性,发现重金属元素Hg的挥发性最强,挥发性强弱依次为Hg>Se>Cd>Pb>As,且通过FactSage热力学模拟了相应的可能挥发性产物。Liu等^[32]研究了地下煤气化过程中重金属的迁移行为,发现元素的迁移行为受其所在煤种影响较大,反应活性越强的煤种,其元素的挥发率越高,元素的挥发性强弱为Hg>Se>As。另外,Liu等^[33]还研究了压力对重金属元素在气化过程中挥发性的影响,发现铅的挥发性随压力增大而增大,但压力抑制了其他元素的挥发。然而,针对矿物质赋存对挥发性影响的报道并不多,东赫等^[34]对气流床气化过程中有害元素的迁移进行模拟研究,发现其元素的迁移行为不仅受气

化温度和气氛的影响,也与元素在煤中赋存状态有关。黄亚继等^[35]研究发现,气化温度不是元素挥发的唯一决定性因素,微量元素在煤中的赋存形式对元素的挥发率也有重要影响。

1.4 热解过程

热解过程是煤高温转化过程(如燃烧和气化)的初始反应阶段,重金属元素在此阶段的迁移行为对煤炭高温转化过程中的释放有重要影响。研究表明^[7,13],除了汞元素,通常有机结合态重金属元素在煤高温转化过程中比矿物结合态的元素更易挥发,低温(<500℃)即可释放;而以矿物结合态存在的元素,其挥发性受与之赋存的矿物种类影响较大。除汞元素外,大多数无机态重金属的沸点均较高(>800℃),只有与热解过程中生成的 H_2 、 HCl 、 SO_2 等气体反应才可在低于800℃时逸出^[9-11]。Luo等^[40]利用程序升温热解方法研究了煤中汞的赋存方式,发现对于试验无烟煤,元素汞在热解过程中的主要释放温度区间为150℃, $HgCl_2$ 的主要释放温度区间为150~250℃,以硅酸盐赋存的汞的主要释放温度区间为250~400℃,而以硫铁矿赋存的汞的主要释放温度区间为400℃以上,可见汞在不同煤中的赋存方式决定了其释放行为。相对于初始温度较高的燃烧和气化过程,传统的程序升温热解以室温为起始温度且升温速率较慢(5~20 K/min)。以不同赋存形式存在的重金属元素,由于其热力学性质的差异,在慢速热解过程中的释放温度区间不同。因此,研究重金属在热解过程中的释放行为可在一定程度上揭示赋存形式对其在高温转化过程的影响。

2 重金属赋存形式研究方法及优缺点

重金属在煤中的赋存形式对于其在加工转化过程中的迁移释放行为有重要影响,因此有必要对其赋存形式进行系统研究。地质及煤炭加工领域的学者在研究重金属元素在煤中的赋存形式方面取得了重要进展^[36-40]。实施的技术手段一般包括2种。

2.1 直接研究方法

直接研究方法是在不破坏煤主体结构的基础上,利用微量重金属元素的结构特性,采用先进的技术手段对其赋存状态进行揭示,主要包括光谱分析法和显微分析法。

1) 光谱分析法。在元素的形态分析方面,X射线吸收精细结构分析(XAFS)是现阶段最有效且非

破坏性的直接检测方法。XAFS是利用X射线的照射,使内层电子被激发而得到吸收光谱,由此可得到目标元素的相关信息。理论上可分析5 μg/g以上所有元素的结合形态,其准确性高于现阶段其他仪器^[41]。但XAFS需以同步加速器作为X射线能源,且同步射线的XAFS实验室可提供的能量范围限制很大,同时测定成本高,无法实现普及^[18]。

2) 显微分析法。主要用于测定微量元素在煤中宏观的结合形态以及伴生环境。此方法通过选定煤的有机或无机组分的某一区域,对其中的微量元素直接进行检测。现阶段,扫描电子显微镜(SEM)可提供检测物质的表面结构和形态等信息,结合能谱分析(EDX)则可用于测定微量元素的具体结合形态,但微量元素含量需大于1 000 μg/g。电子微探针技术(EMPA)的精度虽然有所提高,但对于含量在2 000 μg/g以下的元素测量准确度仍很低。现阶段检测限度较低的有同步辐射X射线荧光探针,其检测限为5~500 μg/g,但这种方法对分析的微区要求大,空间分辨率低,普及受到了同步辐射光源的限制^[42-44]。

2.2 间接研究方法

间接研究方法是通过煤样进行物理或化学处理,由元素处理过程中发生的富集或转化现象进行推测,从而间接确定其赋存方式的研究手段。微量元素结合形态的直接检测仪器一般运行成本较高,价格昂贵,对操作条件及测试样品要求较高,有很大的局限性;而间接检测方法简便,可操作性强,一般实验室均可完成。结合形态的间接分析方法包括以下几种:

1) 重选法^[45-50]。利用重选(主要是浮沉试验法)方法将原煤分为不同密度级(主要出现在地球化学领域报道中),测定不同密度级煤中重金属含量及矿物质种类,利用统计学方法考察元素与矿物质的相关性系数,从而定性得到重金属元素与矿物质之间的赋存关系。

2) 逐级化学提取法^[51-54]。利用逐级化学提取方法(主要在煤炭加工领域),利用不同矿物质在不同溶液中溶解性的不同,将原煤中某些矿物质含有的重金属元素溶于指定溶液中,如使用盐酸、硝酸、氢氟酸、双氧水等试剂得到赋存于碳酸盐结合态、硅酸盐结合态、硫化物结合态、有机结合态和残渣态中的重金属元素,通过对溶液中重金属元素含量的测定,定量确定重金属元素与指定的某类矿物质之间

的赋存关系。

通过对这2种传统测定手段的分析,发现目前研究重金属元素赋存过程中,忽略了以下几点:重选法主要考察以无机态形式(与矿物质赋存)存在的重金属元素,且元素与矿物质的赋存关系主要是利用统计学方法得到,需进行更深入的理论性探索;对于逐级化学提取法,对于选择性逐级化学提取过程中使用的有机溶液、提取时间、提取过程没有统一的规范,导致测定结果的可置信度较差。另外,逐级化学提取过程中,每一步试验误差都会累积到下一步操作中,导致后位的有机态和残留态的元素含量虚高;2种测定方法都不能有效给出以有机态存在的重金属元素的赋存形式,及其对应的释放温度区间;一般研究只采用其中一种测定手段考察重金属元素在煤中的赋存形式,其结果不足以全面反映重金属在煤中的真实存在形式。

综上所述,各种研究方法均有优缺点,在具体的研究中,应针对相应的研究目标,采用组合方法,使其尽可能全面反映重金属元素在煤中的赋存形式。另外,对热解过程中重金属释放研究进行总结,发现由于热力学性质的差异,以不同赋存形式存在的重金属元素,慢速热解过程中会在不同温度区间释放出来。因此,研究重金属在热解过程中的释放行为可在一定程度上解释重金属的赋存形式,而重金属赋存形式对其在高温转化过程中的影响有待进一步研究。

3 结语与展望

1)煤中重金属的排放会对大气、水及土壤等生态环境造成污染,需加大其污染防治力度。煤中重金属的赋存方式对其在煤炭分选、燃烧、气化及热解过程中迁移释放行为具有决定性影响,需深入研究。

2)煤炭分选过程中,与矿物质赋存的元素随灰分降低可大幅脱除,而以有机相赋存的重金属元素或被有机质包裹的元素不易被脱除;煤炭高温转化过程中(燃烧、气化、热解),通常有机结合态比矿物结合态重金属元素更易挥发,后者挥发性受与之赋存的矿物种类影响。因此研究重金属的赋存形式可有效指导和调控重金属的脱除与排放。

3)重金属元素在煤中赋存形式的研究手段主要包括直接研究方法(光谱分析法及显微分析法)和间接研究方法(重选法及逐级化学提取法),2种方法各有优缺点。在具体研究过程中应针对研究目

标组合使用,可更全面反映重金属元素在煤中的赋存形式。

4)研究重金属在热解过程中的释放行为可在一定程度上揭示重金属赋存形式及其在高温转化过程中的行为,特别是对于难以测定的有机态重金属元素。

参考文献(References):

- [1] YILGIN M, DURANAY N D, PEHLİVAN D. Co-pyrolysis of lignite and sugar beet pulp[J]. Energy Conversion & Management, 2010, 51(5): 1060-1064.
- [2] FERMOSO J, ARIAS B, PLAZA M G, et al. High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(7/8): 926-932.
- [3] CASERO P. Puertollano IGCC power plant, operational experience and current developments[C]//International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies. Freiberg: [s. n.], 2007.
- [4] 张军营, 郑楚光, 刘晶, 等. 燃煤易挥发微量重金属元素行为的试验研究[J]. 工程热物理论, 2003, 24(6): 1043-1046.
ZHANG Junying, ZHENG Chuguang, LIU Jing, et al. Experimental study on volatility of trace metals in coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(6): 1043-1046.
- [5] 赵永椿. 煤燃烧矿物组合演化及其与重金属相互作用机制的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [6] 秦攀. 煤燃烧重金属生成规律的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [7] ZHANG J, HAN C L, XU Y Q. The release of the hazardous elements from coal in the initial stage of combustion process[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 84(1/2/3): 121-133.
- [8] SMITH R D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2016, 6(1): 53-119.
- [9] QUEROL X, FERNÁNDEZ-TURIEL J, LÓPEZ-SOLER A. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station[J]. Fuel, 1995, 74(3): 331-343.
- [10] FRANDSEN F, DAM-JOHANSEN K, RASMUSSEN P. Trace elements from combustion and gasification of coal: An equilibrium approach[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1994, 20(2): 115-138.
- [11] MILLER B, AND D R D, KANDIYOTI R. The Influence of Injected HCl and SO₂ on the behavior of trace elements during wood-bark combustion[J]. Energy Fuels, 2003, 17(5): 1382-1391.
- [12] WU H, GLARBORG P, FRANDSEN F J, et al. Trace elements in co-combustion of solid recovered fuel and coal[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 105(1): 212-221.
- [13] LINAK W P, WENDT J O L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1993, 19(2): 145-185.
- [14] DUAN P, WANG W, LIU X, et al. Distribution of As, Hg and oth-

- er trace elements in different size and density fractions of the Reshuihe high-sulfur coal, Yunnan Province, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 173: 129-141.
- [15] SEKINE Y, SAKAJIRI K, KIKUCHI E, et al. Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing [J]. Powder Technology, 2008, 180(1): 210-215.
- [16] LUTTRELL G H, KOHMUENCH J N, YOON R H. An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65/66: 407-422.
- [17] VASSILEV S V, ESKENAZY G M, VASSILEVA C G. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 72(2): 103-129.
- [18] KOLKER A, SENIOR C, ALPHEN C V, et al. Mercury and trace element distribution in density separates of a South African high-veld (#4) coal: Implications for mercury reduction and preparation of export coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 170: 7-13.
- [19] WANG Wenfeng, QIN Yong, JIANG Bo, et al. Modes of occurrence and cleaning potential of trace elements in coals from the Northern Ordos Basin and Shanxi Province, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(4): 960-969.
- [20] 王文峰, 秦勇, 宋党育, 等. 安太堡矿区 11 号煤层的元素地球化学及其洗选洁净潜势研究 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(10): 963-972.
- [21] WANG Wenfeng, QIN Yong, SANG Shuxun, et al. Partitioning of minerals and elements during preparation of Taixi coal, China [J]. Fuel, 2006, 85(1): 57-67.
- [22] 丛龙斐. 煤中汞在分选过程中的迁移与脱除规律研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [23] 宋党育, 张晓逵, 张军营, 等. 煤中有害微量元素的分选迁移特性 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1170-1176.
- SONG Dangu, ZHANG Xiaokui, ZHANG Junying, et al. Migration characteristics of hazardous trace elements in coal in the process of flotation [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(7): 1170-1176.
- [24] DAVIDSON R M, CLARKE L B. Trace elements in coal [J]. Fuel & Energy Abstracts, 1996, 37(3): 230-230.
- [25] RAJABZADEH M A, GHORBANI Z, KESHAVARZI B. Chemistry, mineralogy and distribution of selected trace-elements in the Parvadeh coals, Tabas, Iran [J]. Fuel, 2016, 174: 216-224.
- [26] 王泉海. 煤燃烧过程中汞排放及其控制的实验及机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [27] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol - Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 1: The volatile elements Hg, As, Se, Cd and Pb [J]. Fuel, 2008, 87(12): 2374-2387.
- [28] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol - Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 2: The semi-volatile elements Cu, Mo, Ni and Zn [J]. Fuel, 2009, 88(6): 961-969.
- [29] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi fixed-bed dry-bottom gasifier. Part 3: The non-volatile elements Ba, Co, Cr, Mn, and V [J]. Fuel, 2010, 89(3): 537-548.
- [30] BUNT J R, WAANDERS F B. Volatile trace element behaviour in the Sasol, fixed-bed dry-bottom (FBDB)™ gasifier treating coals of different rank [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(8): 1646-1655.
- [31] BUNT J R, WAANDERS F B, SCHOBERT H. Behaviour of selected major elements during fixed-bed gasification of South African bituminous coal [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012, 93(1): 85-94.
- [32] LIU S, WANG Y, YU L, et al. Volatilization of mercury, arsenic and selenium during underground coal gasification [J]. Fuel, 2006, 85(10/11): 1550-1558.
- [33] LIU S, WANG C, LIU M, et al. Distribution and fate of trace elements during fixed-bed pressurized gasification of lignite [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(11): 9061-9070.
- [34] 东赫, 解强, 唐跃刚, 等. 气流床煤粉气化过程有害微量元素迁移转化的模拟研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(2): 400-407.
- DONG He, XIE Qiang, TANG Yuegang, et al. Simulation study of migration of hazardous trace elements in coal during gasification in entrained-flow gasifier [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(2): 400-407.
- [35] 黄亚继, 金保升, 仲兆平, 等. 煤气化过程中痕量元素迁移规律与气化温度的关系 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(4): 10-15.
- HUANG Yaji, JIN Baosheng, ZHONG Zhaoping, et al. The relationship between occurrence of trace elements and gasification temperature [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(4): 10-15.
- [36] LIU J, YANG Z, YAN X, et al. Modes of occurrence of highly-elevated trace elements in superhigh-organic-sulfur coals [J]. Fuel, 2015, 156(4): 190-197.
- [37] ZHENG Q, SHI S, LIU Q, et al. Modes of occurrences of major and trace elements in coals from Yangquan mining district, North China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 175: 36-47.
- [38] WANG W, QIN Y, WEI C, et al. Partitioning of elements and macerals during preparation of Antaibao coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 68(3/4): 223-232.
- [39] WANG W F, QIN Y, WANG J Y, et al. Partitioning of hazardous trace elements during coal preparation [J]. Procedia Earth & Planetary Science, 2009, 1(1): 838-844.
- [40] LUO G, YAO H, XU M, 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.
- [41] KOLKER A, HUGGINS F E, PALMER C A, et al. Mode of occurrence of arsenic in four US coals [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(2): 167-178.
- [42] GONG B, PIGRAM P J, LAMB R N, et al. Surface characterisation of mineral matter in an Australian bituminous coal (Whybrow seam, NSW) using X-ray photoelectron spectroscopy and laser

- ionisation mass analysis [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 50(1):69-86.
- [43] VASSILEV S V, ESKENAZY G M, VASSILEVA C G. Contents, modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations [J]. Fuel, 2000, 79(8):923-938.
- [44] SHOJI T, HUGGINS F E, HUFFMAN G P, et al. XAFS spectroscopy analysis of selected elements in fine particulate matter derived from coal combustion [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(2):325-329.
- [45] 王文峰, 秦勇, 宋党育. 煤中有害元素的分选洁净潜势[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4):295-299.
WANG Wenfeng, QIN Yong, SONG Dangu. Cleaning potential of hazardous elements during coal washing [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(4):295-299.
- [46] 谢宏, 聂爱国. 贵州西部地区煤中砷的赋存状态及其分选特性[J]. 煤炭学报, 2010, 35(1):117-121.
XIE Hong, NIE Aiguo. The modes of occurrence and washing floatation characteristic of arsenic in coal from Western Guizhou [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(1):117-121.
- [47] 么秋香, 杜美利, 刘静, 等. 黄陇煤中微量有害元素的赋存与分选洁净潜势[J]. 西安科技大学学报, 2012, 32(2):214-220.
ME Qiuxiang, DU Meili, LIU Jing, et al. Modes of occurrence and cleaning potential of hazardous trace elements in Huan-glong coal [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2012, 32(2):214-220.
- [48] 王琳. 煤炭分选脱除煤中有害微量元素的实验研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(3):13-17.
WANG Lin. The Study on removal of trace elements in coal by coal preparation [J]. Clean Coal Technology, 2007, 13(3):13-17.
- [49] 秦勇, 王文峰, 宋党育, 等. 煤中有害元素分选迁移的地球化学行为及其环境效应[C]//中国矿物岩石地球化学学会第十届学术年会论文集. 武汉:[s. n.], 2005.
- [50] 宋党育, 秦勇, 张军营, 等. 西部煤中有害痕量元素的分选脱除特性[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(2):255-259.
SONG Dangu, QIN Yong, ZHANG Junying, et al. Washability characteristics of hazardous trace elements in coals from western region of China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(2):255-259.
- [51] 冯立品. 煤中汞的赋存状态和选煤过程中的迁移规律研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2009.
- [52] XIONG Y, XIAO T, LIU Y, et al. Occurrence and mobility of toxic elements in coals from endemic fluorosis areas in the Three Gorges Region, SW China. [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2017, 144:1-10.
- [53] RILEY K W, FRENCH D H, FARRELL O P, et al. Modes of occurrence of trace and minor elements in some Australian coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94(8):214-224.
- [54] ZHOU C C, ZHANG N N, PENG C B, et al. Arsenic in Coal: Modes of occurrence, distribution in different fractions, and partitioning behavior during coal separation: A case study [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4):3233-3240.