

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018112904

赵文鑫, 刘瑞卿, 张建利, 等. 煤矸石热处理过程中汞的释放行为[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 842-849.

ZHAO Wenxin, LIU Ruiqing, ZHANG Jianli, et al. Release behaviors of mercury during thermal treatment of three coal gangues[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 842-849.

煤矸石热处理过程中汞的释放行为*

赵文鑫¹ 刘瑞卿^{1**} 张建利² 王钧伟³

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原, 030006; 2. 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏大学, 银川, 750021;
3. 安庆师范大学化学化工学院, 安庆, 246011)

摘要 选取山西省的3种典型煤矸石, 利用固定床反应装置研究了该3种煤矸石中汞的释放行为. 考察了温度(150—1000 ℃)、气氛(N_2 、3% O_2 、 CO_2)、氧气体积分数(3%、9%、15%、21%)对煤矸石中汞释放行为的影响. 结果表明, 温度是影响煤矸石中汞释放的主要因素, 汞的主要释放温区为200—600 ℃, 600 ℃时汞在不同热工况条件下的释放率均约为92%; 汞在释放温区内呈现两个主要的释放强度峰, 分别位于200—400 ℃, 400—600 ℃区间, 且3种煤矸石中汞均在中温区(400—600 ℃)呈现的峰于500 ℃附近达到最强释放; 微氧气氛促进了汞的释放; 二氧化碳气氛抑制了低温区(200—400 ℃)汞的释放, 促进了中温区(400—600 ℃)汞的释放; 随着氧气体积分数的增大, 汞与挥发份的释放能力依次增强.

关键词 煤矸石, 汞, 挥发份, 热处理, 气氛, 释放行为.

Release behaviors of mercury during thermal treatment of three coal gangues

ZHAO Wenxin¹ LIU Ruiqing^{1**} ZHANG Jianli² WANG Junwei³

(1. College of Environmental Science and Resources, Shanxi University, Taiyuan, 030006, China;
2. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing, 246011, China)

Abstract: Release behaviors of mercury during thermal treatment of three coal gangues sampled in Shanxi were studied at 150—1000 ℃ in a quartz tube fixed-bed reactor. Effect of temperature (150—1000 ℃), atmosphere (N_2 , 3% O_2 + N_2 , CO_2), oxygen volume fraction (3%, 9%, 15%, 21%) on the release of mercury were investigated. The result indicated that temperature was the most significant factor of Hg release in coal gangues. The temperature scope of Hg releases was 200—600 ℃ and the release ratios of Hg were about 92% under different conditions. There are two releasing peaks during the whole temperature range of Hg release at the temperature range of 200—400 ℃ and 400—600 ℃, respectively. And the maximum release of Hg in the middle temperature releasing range occurred at 500 ℃ for the three coal gangues. The results also illustrated that micro oxygen atmosphere promoted the release of Hg while the dioxide restrains the release of Hg in the low temperature range (200—400 ℃) and improved the release during the middle temperature range (400—600 ℃). The ability of Hg and volatility releasing rised as the oxygen volume fraction increasing in turn.

2018年11月29日收稿(Received: November 29, 2018).

* 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题(2018-K16)和安徽省自然科学基金(1708085MB49)资助.

Supported by Foundation of State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering (2018-K16) and Anhui Provincial Natural Science (1708085MB49).

** 通讯联系人, Tel: 13403515479, E-mail: liurq@sxu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13403515479, E-mail: liurq@sxu.edu.cn

Keywords: coal gangue, thermal treatment, mercury, volatility, atmosphere, release behavior.

煤矸石是煤炭开采、洗选加工过程中排放的一种工业固体废弃物,它的排放量约占煤炭产量的12%^[1-3].煤矸石与煤炭性质相似,除含有硫、氮等污染元素外,还含有汞、砷、铅等挥发性强、毒性大的微量有害元素^[4-7].汞(Hg)不仅挥发性强,且具有持久性、迁移性和高度的生物累积性,对动物和人类健康有极大危害^[8-10].煤矸石中汞在其堆放过程中可以渗入土壤,进而污染水质^[11-13];若其在露天堆放过程中发生自燃,汞则发生释放污染大气环境.燃烧发电是解决煤矸石堆放过程中产生环境问题的最有效途径之一,但煤矸石燃烧发电会成为汞的又一大人为污染源.为控制煤矸石发电汞的排放达到国家标准,需有效的汞污染控制技术作为支撑,这就要求必须深入认识煤矸石中汞在热处理过程中的化学行为.

目前对煤矸石中汞的研究主要集中于其堆放淋滤过程中的溶出行为^[14-19],仅有个别学者对煤矸石在热处理过程中汞的化学特征行为进行了研究^[20-24].如潘鲁生等^[20]研究了贵州水城、兴义、麦坪等地典型煤矸石资源化利用(发电、制砖)过程中汞的释放行为,发现煤矸石中的汞在 500 ℃的灰化产物中几乎为零;Guo 等^[21]考察了加热速率,停留时间等条件下两种煤矸石中的汞释放行为,发现加热速率对汞的主要释放温区几乎没有影响,在一定温区内停留时间的延长可以加速汞的释放;Niu 和曹艳芝等^[22-23]研究发现,煤矸石热处理过程中 Hg²⁺的释放速率远低于 Hg⁰的释放速率;翟晋栋^[24]研究发现,煤矸石热处理过程汞不同形态的汞的释放温区有所不同,且硅酸盐结合态汞的释放温区最高,在 1200 ℃以上.上述学者的研究初步给出了煤矸石中汞的一些热释放行为,对于了解煤矸石中汞的化学行为具有一定的意义.但上述结果仍不能满足煤矸石电厂汞控制技术开发所需的基础数据,尤其缺乏热处理温度、气氛对汞释放行为的影响.

为解决上述问题,本文选取山西省的 3 种典型煤矸石为研究对象,考察温度、气氛(N₂、O₂+N₂、CO₂)与氧气体积分数对汞释放行为的影响,以深入认识热过程煤矸石中汞的释放行为.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 煤矸石的选取

实验选用的 3 种典型煤矸石样品分别来自山西省平朔煤矸石发电公司(平朔(PS))、吕梁中阳煤矸石发电厂(中阳(ZY))与孝义煤矸石发电公司(孝义(XY)).为避免污染与氧化,煤矸石样品首先采集至塑封袋中,然后在实验室对其进行粉碎筛分至 0.16—0.27 mm,105 ℃下干燥 4—6h 密封保存待用.3 种煤矸石样品的工业分析与元素分析按照国标 GB/T 212—2008 与 GB/T 31391—2015 进行,结果见表 1,3 种煤矸石样品的矿物成分分析见表 2.

表 1 3 种煤矸石的工业分析、元素分析(%wt)与汞的含量分析
Table 1 Proximate, ultimate analyses and Hg content of three coal gangues

	汞含量 Hg content ^a	工业分析 Proximate analysis, ad				元素分析 Ultimate analysis, ad			
		M	A	V	C	H	N	S	O ^b
PS	635.20	0.33	72.15	15.25	12.27	1.35	0.64	1.54	5.74
ZY	540.49	0.48	78.01	11.35	10.16	1.28	0.62	2.30	3.62
XY	605.23	0.34	68.85	13.46	17.35	2.31	0.41	1.37	4.16

^a:ng·g⁻¹; ^b:差减法 by difference; ad: 空气干燥基 air dried basis.

表 2 3 种煤矸石的矿物成分分析
Table 2 Content of minerals in three coal gangues

样品 Sample	矿物成分分析 Chemical composition of minerals/(%wt)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
PS	51.14	42.58	3.54	0.39	0.31	0.61	1.22	0.21	0.00	0.00
XY	51.70	34.00	6.39	3.49	1.50	1.11	1.27	0.41	0.20	0.11
ZY	60.10	33.30	3.96	0.34	0.47	2.01	1.02	0.55	0.22	0.00

1.2 热处理实验

热处理实验装置见图 1.反应装置为固定床反应器,反应器为直径约 25 mm 的石英管,称取 2 g(精确至 0.0002 g)煤矸石样品置于石英舟中,用推棒将其推至反应器的恒温区.升温实验前先用 N₂吹扫整个反应系统 10 min,然后切换至反应气氛(N₂、O₂+N₂、CO₂)、以气体流速为 400 mL·min⁻¹、升温速率为 10 ℃·min⁻¹的状态使反应器从室温升至设定终温(150—1000 ℃),其中 O₂+N₂气氛指通过 N₂作为平衡气体配制不同氧气体积分数的微氧气氛.当热处理温度达到设定终温时,迅速将带有热处理产物的石英舟从恒温区移至冷端,在氮气流吹扫下用风扇冷却至室温.然后收集固体产物,通过测汞仪测试固体样品中 Hg 的质量分数.

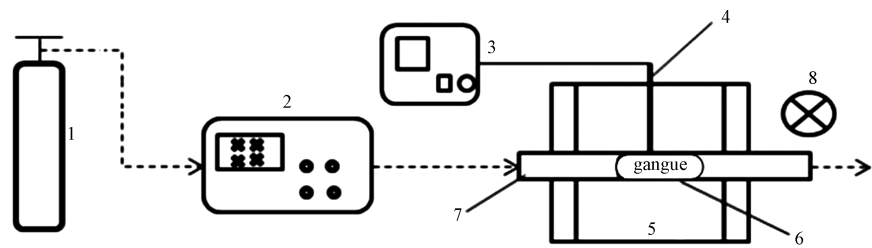


图 1 热处理实验装置示意图
(1. 气瓶, 2. 质量流量计, 3. 温控仪, 4. 热电偶, 5. 管式电热炉, 6. 石英舟, 7. 石英管, 8. 冷却装置)
Fig.1 Thermal treatment experimental device
(1. Gas cylinder, 2. Mass flowmeter, 3. Temperature Controller, 4. Thermocouple, 5. Tubular electric furnace, 6. Quartz boat, 7. Quartz tube, 8. Cooling device)

1.3 汞含量分析与数据处理

煤矸石及其热处理产物中的汞采用直接测试法,使用的汞测试仪为利曼公司的 Hydra II 全自动测汞仪.释放进入挥发相的汞通过煤矸石与其热处理产物中汞的质量分数差减得到.每组实验带有平行样品,且每次实验均重复 3 次,实验结果的不确定性低于 3%.

为评价煤矸石中汞的释放能力,引入了汞的释放率(RR_{Hg}),定义为:

$$RR_{Hg}(\%) = \frac{(C_1 - C_2 \times Y)}{C_1} \times 100(\%) \tag{1}$$

其中, C_1 为煤矸石样品中汞元素的含量; C_2 为煤矸石热处理后产物中汞元素的含量; Y 为煤矸石热处理产物的产率.

用挥发份产率(Y_v)表示煤矸石在热处理过程中损失的质量百分数,定义为:

$$Y_v(\%) = (1 - \frac{W_1}{W_0}) \times 100(\%) \tag{2}$$

其中, W_0 为煤矸石样品的质量, W_1 为煤矸石热处理后样品质量.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 温度对煤矸石中汞释放行为的影响

图 2(a)是在 N₂ 气氛下、终温停留 0 min 时,3 种煤矸石中汞的释放率随温度的变化曲线.由图 2(a) 看出,3 种煤矸石中汞的释放率随温度的升高依次在增加,且约 92% 的汞均在 600 ℃ 下发生释放,这个结果与煤中汞的释放行为相似^[25-26].平朔与中阳煤矸石中汞在 150 ℃ 附近开始发生分解逸出(约为 3%),这与煤中汞的起始释放温度基本吻合^[27-29];孝义煤矸石中汞在 200 ℃ 下没有发生明显释放,此结果与另外两种煤矸石在 200 ℃ 下的行为有所不同,可能由于 3 种煤矸石中汞赋存形态有所差异.200 ℃ 后 3 种煤矸石中汞均快速释放,但孝义煤矸石在低于 450 ℃ (此温度时,释放率约为 49%) 温区汞的释放能力弱于平朔与中阳煤矸石中汞的释放能力(释放率分别为 61%,71%);而在 450—600 ℃ 温区,孝义煤矸石中汞的释放能力快速提高,600 ℃ 后 3 种煤矸石中汞的释放能力渐弱,基本趋于稳定;1000 ℃ 时

平朔、中阳、孝义煤矸石的释放率分别达为 97%、97.6%、98%。残留在固相中未释放的微量汞可能与煤矸石中热稳定性更高的一些矿物质相结合,Guo 等^[30-31]的研究结果表明与硅铝酸盐结合的少量汞在 960 ℃后才随着矿物质的逐渐软化分解而释放,由此推测残留在 3 种煤矸石热处理产物中汞可能与硅铝酸盐相结合。

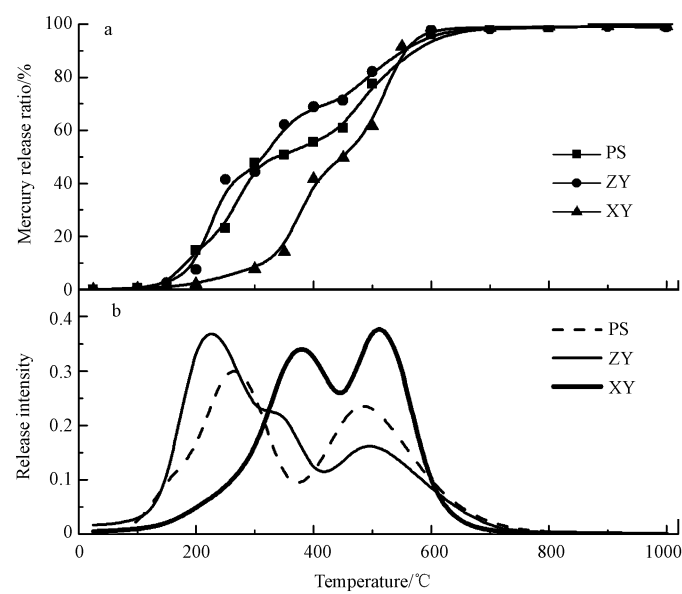


图 2 煤矸石中汞的释放率(a)与释放强度(b)随温度的变化曲线

Fig.2 The release ratio(a) and release intensity(b) of mercury in coal gangues as the function of temperature

为进一步了解热处理过程煤矸石中汞在不同温区的释放能力,将图 2(a)中汞释放率对温度进行一阶微分得到汞的释放强度随温度变化的曲线(图 2(b)).由 3 种煤矸石的工业分析、元素分析与矿物组成可知,3 种煤矸石的灰分与挥发份含量相近,但其矿物组成差异较大;而汞在煤矸石既可能与有机质结合,也可能与不同类矿物质结合,这取决于成煤过程中周围的化学环境.由图 2(b)可知,平朔、中阳、孝义煤矸石中汞的释放均呈现几个不同释放温区,且不同煤矸石中汞的释放温区各异,可以初步判明 3 种煤矸石中的汞均不是以单一形态存在,且煤矸石中不同形态汞热稳定性各异.查阅文献可以发现^[30-32],煤与煤矸石中汞的赋存形态及其热稳定性可以通过程序升温实验结合逐级化学抽提法初步界定不同形态汞的热稳定性,诸如有机质结合态汞在 200—400 ℃温区分解释放;黄铁矿结合态汞在 400—600 ℃分解释放;硅铝酸盐可能在 960 ℃附近软化,随着温度的进一步升高促使与之结合的汞发生逸出等.平朔煤矸石中汞在热处理过程中分别在 150—390 ℃和 390—600 ℃呈现两个大峰,低温区(150—390 ℃)在 260 ℃附近汞的逸出最为强烈,可能为有机质结合态与碳酸盐结合态汞释放的叠加;中温区(390—600 ℃)释放的汞可能为黄铁矿与铁锰氧化物结合态汞,且在 490 ℃附近汞的释放强度最强.中阳煤矸石中汞在热处理过程中分别在 150—290 ℃、290—370 ℃、370—600 ℃呈现 3 个温度区间.第一温区释放的汞可能是有机质结合态且在 200 ℃附近强烈释放;第二温区可能为有机质与碳酸盐结合态汞释放的叠加且在 290—330 ℃范围出现一个释放平台;而第三温区则可能为黄铁矿与铁锰氧化物结合态汞释放的叠加且在 490 ℃附近释放最强,同时较低的释放峰可能表明该形态汞在煤矸石中含量较少.孝义煤矸石中汞的释放温区分别为 200—450 ℃和 450—600 ℃,由第一峰可判断出 380 ℃附近汞的释放最强,可能为有机质与碳酸盐结合态汞,而第二峰中汞的释放在 520 ℃附近达到峰值,可能为铁锰氧化物结合态与黄铁矿结合态汞^[30,32].

2.2 气氛对煤矸石中汞释放行为的影响

为理解气氛对煤矸石中汞释放行为的影响,选平朔煤矸石研究了其中汞在不同气氛下的释放行为.图 3 是平朔煤矸石中汞在 3 种气氛下的释放行为(a)与强度(b)曲线,图 4 是平朔煤矸石在 3 种气氛下挥发份的释放产率(a)与强度(b)曲线.由图 3(a)可知,3 种气氛下煤矸石中汞的释放率与挥发份产率

均随着温度的升高而升高;汞的起始释放温度较低,150 ℃时就可看到汞的释放,而挥发份的起始释放温度较高,300 ℃后才开始观察到逸出.由图 3(a)可知,低于 400 ℃时,CO₂与 3%O₂微氧化性气氛可能参与煤矸石中有机质的分解重构反应,使离解出的汞未及时逸出,这可能由于新物质的生成阻塞了气孔也可能离解的汞参与了新物质的生成,使得汞的释放较 N₂气氛下滞后,这个结果与文献给出的气氛对煤中汞的影响行为基本一致^[33];高于 400 ℃时,N₂与 CO₂气氛下,汞的释放曲线基本一致,在 600 ℃时汞的释放率均达到 92%;与 N₂与 CO₂气氛相比,3%O₂微氧化性气氛进一步促进了汞的释放,600 ℃时汞的释放率约达到 97%,文献也表明^[23],空气气氛在 600 ℃下促进煤矸石中汞的释放,600 ℃以上对汞的促进作用可忽略.由图 4(a)可知,3 种气氛下,高于 300 ℃平朔煤矸石的挥发份逐渐增大,800 ℃后挥发份的释放又趋于稳定,可能归因于煤矸石的失重分为 3 阶段,第一阶段(300 ℃以下)为失去化学结合水以及一些吸附在表面或热稳定低的有机物,与之结合的汞发生分解释放;第二阶段为主要的热分解阶段,大分子结构的裂解反应与部分矿物质的分解与转化,则与之结合的汞也发生分解释放;第三阶段为缩聚反应与热稳定较高的矿物质软化分解阶段.同时由图可知,高于 400 ℃,微氧气氛显著促进挥发份的释放;400—500 ℃温区 CO₂微弱的抑制了挥发份的释放;高于 900 ℃,CO₂促进了平朔煤矸石中热稳定性较强成分的分解释放,这个结果与文献的研究结果一致^[34].

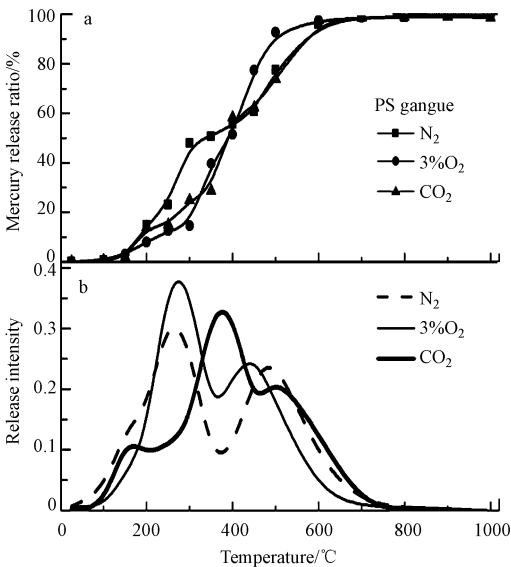


图 3 平朔煤矸石中汞在不同气氛下的
释放率(a)与释放强度(b)曲线

Fig.3 The cruves of release ratio(a) and release intensity(b)
of mercury in PS coal gangue under different atmosphere

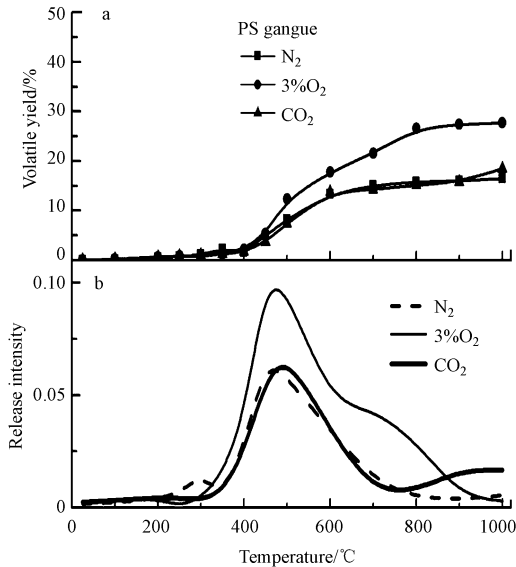


图 4 平朔煤矸石中挥发分在不同
气氛下的产率(a)与释放强度(b)曲线

Fig.4 The cruves of release ratio(a) and release intensity(b)
of volatile in PS coal gangue under different atmosphere

图 3,4(b)是 3 种气氛下平朔煤矸石中汞与挥发份的释放强度的变化曲线,由图 3(b)可知,N₂与 3%O₂微氧化性气氛下汞的释放峰形基本一致,与 N₂气氛相比,150—390 ℃温区,3%O₂微氧化性气氛使得峰形稍窄,且在 260 ℃附近汞的释放更为强烈,释放的汞可能与煤矸石中有机质与碳酸盐相结合;同时由图 4(b)可知,150—390 ℃温区挥发份释放较弱,只有在 N₂气氛下 300 ℃附近可观察到一个微弱的释放峰,由文献可知,该温区主要发生热稳定性弱的有机质分解与少量碳酸盐的分解转化^[34-36];同时该现象也表明 CO₂与 3%O₂微氧化性气氛抑制了该部分汞的释放.而在 390—600 ℃温区,与 N₂气氛相比,3%O₂促进了汞的释放,这可能由于 O₂参与了矿物质的分解促进了汞的释放;由图 4(b)可知,3%O₂显著提升了煤矸石的热反应性,使得挥发份的释放强度显著增强,且由文献可知该温区主要是黄铁矿与铁锰氧化物的分解与转化过程^[34],因此 3%O₂可能促进了上述两类矿物质结合态的汞;而 CO₂在该温区参与了煤矸石的热分解反应,促进了汞的提前释放,该结果与文献结果基本一致^[37].

2.3 氧气体积分数对煤矸石中汞释放行为的影响

由 2.2 部分可知 3% O₂ 提升了煤矸石的热分解反应性,使得 600 ℃ 下汞的释放率明显升高.而不同氧气体积分数对煤矸石中汞的热行为影响可能不一致,为理解不同氧气体积分数对汞释放行为的影响,选平朔煤矸石研究了汞的释放行为.图 5 是平朔煤矸石中汞(a)和挥发份(b)在不同氧气体积分数下的释放行为与强度曲线.由图 5(a)可知,无论氧气体积分数多大,汞的释放主要发生在 200—600 ℃.随着氧气体积分数的增大,汞的释放在同温度下依次增强,表明氧气体积分数越大,对汞释放的促进作用越显著;由图 5(b)可知,随着氧气体积分数的依次增大,挥发份产率同温度下也依次升高,这充分表明氧气体积分数越大,煤矸石的热分解反应性越强.

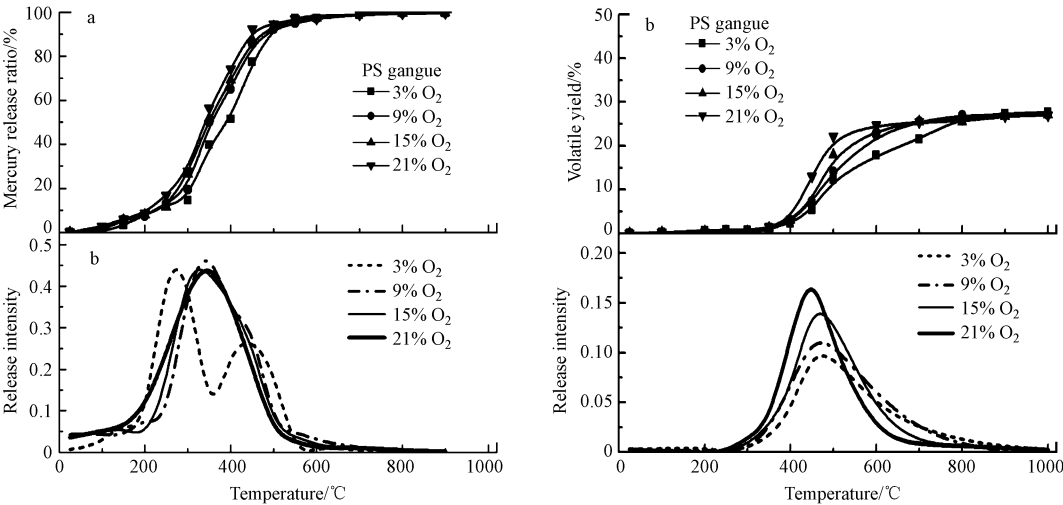


图 5 平朔煤矸石中汞(a)和挥发分(b)在不同氧气体积分数下的释放率与释放强度曲线
Fig.5 The cruves of release ratio(a) and release intensity(b) of mercury and volatile
in PS coal gangue under oxygen of different volume fraction

由图 5(a)可知,3%O₂状态下,汞的释放呈现两个高低不同的峰;而 9%、15%、21%O₂状态下,汞的释放却呈现一个肩较宽的峰.这可能由于微氧状态下,3%O₂参与了煤矸石的热分解反应,但煤矸石自身的热分解依然为主要热反应,但随着氧气体积分数的增大,煤矸石自身的热分解反应逐渐减弱,当到达着火点后煤矸石则发生了燃烧反应,因此 3%O₂微氧气氛下 200—350 ℃ 温区汞的释放强度明显大于其它含氧气氛的结果;随着氧气体积分数增大,煤矸石的氧化分解反应逐渐增强,则汞的释放强度表现为一个较宽的释放叠加峰.图 5(b)表明了随着氧气体积分数的增大,挥发份起始逸出温度依次在降低,且其逸出强度依次增大,说明随着氧气体积分数的依次增大,平朔煤矸石的热反应性增强.由于煤矸石的热反应性增强,使得低温区分解的汞未来得及逸出,就发生了中温区汞的释放,导致随着氧气体积分数的增大,汞的释放强度曲线较为集中.

3 结论(Conclusion)

- (1) 温度是影响煤矸石中汞释放的主要因素,汞的主要释放温区为 200—600 ℃,600 ℃ 时,平朔、中阳、孝义 3 种煤矸石中汞的释放率均达到 92%;研究的平朔、中阳与孝义煤矸石中汞在整个释放温区呈现了两个释放强度峰,分别位于低温区(200—400 ℃)和中温区(400—600 ℃).不同种类煤矸石中汞的赋存形态与含量均不一致.
- (2) 与氮气气氛相比,微氧气氛同温度下促进了 3 种煤矸石中汞的释放;二氧化碳抑制了低温区(200—400 ℃)汞的释放,促进中温区(400—600 ℃)汞的释放,促使释放峰在低温区后移,中温区前移,释放强度峰较为集中.
- (3) 氧气体积分数的增大提升了煤矸石的热反应性,汞与挥发份同温下的释放率依次增大.

参考文献 (References)

- [1] 王斌,张冬健,谷林,等. 煤矸石综合利用的研究概述[J]. 煤炭加工与综合利用, 2013, 31(3): 77-80.
WANG B, ZHANG D J, GU L, et al. Research on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Coal Process & Comprehensive Utilization, 2013, 31(3): 77-80(in Chinese).
- [2] 韦宝玺,孙晓玲.我国煤矸石综合利用现状及对策研究[J]. 中国国土资源经济, 2016, 31(4): 51-53.
WEI X B, SUN X L. Status of comprehensive utilization and countermeasures of coal gangue in China[J]. China's Land and Resources Economy, 2016, 31(4): 51-53(in Chinese).
- [3] 彭富昌,王青松.我国煤矸石的综合利用研究进展[J]. 能源环境保护, 2016, 30(1): 17-20.
PENG F C, WANG Q S. Research process on domestic comprehensive utilization of coal gangue[J]. Energy Environmental Protection, 2016, 30(1): 17-20(in Chinese).
- [4] 赵振雷. 山西省煤矸石生态处置模式研究[J]. 低碳世界, 2017, 7(10): 89-90.
ZHAO Z L. Study on ecological disposal model of coal gangue in Shanxi Province[J]. Low Carbon World, 2017, 7(10): 89-90(in Chinese).
- [5] 曹金钟,田晓贺,李玉麟. 我国煤矸石的综合利用技术现状[J]. 现代矿业, 2016, 567(7): 284-286.
CAO J Z, TIAN X H, LI Y L. Status of comprehensive utilization technology of coal gangue in China[J]. Modern Mining, 2016, 567(7): 284-286(in Chinese).
- [6] 孙春宝,张金山,董红娟,等.煤矸石及其国内外综合利用[J]. 煤炭技术, 2016, 35(3): 286-288.
SUN C B, ZHANG J S, DONG H J, et al. Coal gangue and its comprehensive utilization at home and abroad coal[J]. Technology, 2016, 35(3): 286-288(in Chinese).
- [7] 薛方明,徐波,刘清侠. 煤矸石综合利用技术路线[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016, 34(1): 76-78.
XUE M F, XU B, LIU Q X. Coal gangue comprehensive utilization technology route[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2016, 34(1): 76-78(in Chinese).
- [8] 尚慧洁. 我国汞污染及防治现状综述[J]. 广州化工, 2018, 46(6): 25-26.
SHANG H J. Study on current situation of mercury pollution and prevention in China[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(6): 25-26(in Chinese).
- [9] TRINE J L, MARIT E J, CHRISTINA VLL, et al. Whole blood mercury and the risk of cardiovascular disease among the greenlandic population[J]. Environmental Research, 2018, 164: 310-315.
- [10] 陈嘉龙. 汞污染的危害与防范技术[J]. 中国高新区, 2017, 17(23): 177.
CHEN J L. Hazard and prevention technology of mercury pollution[J]. Science & Technology Industry Parks, 2017, 17(23): 177(in Chinese).
- [11] 崔树军,李钢,廉有轩. 煤矸石自燃模拟试验研究[J]. 选煤技术, 2010, 38(3): 24-26.
CUI S J, LI G, LIAN Y X. Experimental study on spontaneous combustion of coal gangue[J]. Coal Preparation Technology, 2010, 38(3): 24-26(in Chinese).
- [12] 曾婧. 抚顺煤田煤矸石中有害元素环境地球化学研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.
ZENG Q. Research on the environmental geochemistry of hazardous element in coal gangue of Fushun Coalfield [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010(in Chinese).
- [13] 张明亮,岳兴玲,杨淑英. 煤矸石重金属释放活性及其污染土壤的生态风险评价[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4): 249-252.
ZHANG M L, YUE X L, YANG S Y. Characteristics of heavy metals release from coal waste and potential ecological risk assessment of contaminated soil around coal waste piles[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(4): 249-252(in Chinese).
- [14] 高海燕,周建,柴波. 合山市东矿区煤矸石淋滤液特征及其环境影响分析[J]. 安全与环境工程, 2014, 21(2): 90-93.
GAO H Y, ZHOU J, CHAI B. Characteristics and environmental impacts of the leachate of coal gangue from east mine in Heshan City [J]. Safety and Environmental Engineering, 2014, 21(2): 90-93(in Chinese).
- [15] 徐心远,庞少鹏.河南煤矿区矸石中重金属溶出实验研究[J]. 科技风, 2015, 18(8): 4-7.
XU X Y, PANG S P. Experimental study on dissolution of heavy metals in vermiculite from coal mining areas in Henan Province[J]. Technology Wind, 2015, 18(8): 4-7(in Chinese).
- [16] 阿不都艾尼·阿不里,塔西甫拉提·特依拜,侯艳军,等.煤矸石堆场周围土壤重金属污染特征分析与评价[J]. 中国矿业, 2015, 24(12): 60-65.
ABDUGHENI A, TASHPOLAT T, HOU Y J. Analysis of pollution characteristics in surrounding soils and risk assessment of heavy metals of gangue piling site[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(12): 60-65(in Chinese).
- [17] 刘伟. 煤矸石中重金属动态淋滤溶出特征研究[J]. 能源环境保护, 2013, 27(1): 27-30.
LIU W. Dynamic leaching characteristics of heavy metals in coal gangue[J]. Energy Environmental Protection, 2013, 27(1): 27-30(in Chinese).
- [18] 孙亚乔,段磊,王晓娟. 煤矸石酸性水释放对土壤重金属化学行为的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(1): 300-305.

- SUN Y Q, DUAN L, WANG X J. Acid water of coal gangue piles on chemical behavior of heavy metals in soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30(1): 300-305(in Chinese).
- [19] 马骅,任明强,赵宾.露天煤矸石堆放对下游农田土壤重金属的污染分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016, 34(3): 74-76.
MA H, REN M Q, ZHAO B. Pollution analysis of heavy metals in downstream farmland by open-pit coal gangue stacking [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2016, 34(3): 74-76(in Chinese).
- [20] 潘鲁生,朱立军,何天荣,等.贵州典型煤矿区煤矸石灰化释汞研究[J]. 贵州化工, 2010, 35(1): 38-41.
PAN L S, ZHU L J, HE T R, et al. Study on mercury release from coal gangue in typical coal mining areas of Guizhou [J]. Guizhou Chemical Industry, 2010, 35(1): 38-41(in Chinese).
- [21] GUO S Q, NIU X R, ZHAI J D. Mercury release during thermal treatment of two Chinese coal gangues [J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24: 23578-23583.
- [22] NIU X R, GUO S Q, GAO L B, et al. Mercury release during thermal treatment of two coal gangues and two coal slimes under N_2 and in air [J]. Energy and Fuels, 2017, 31: 8648-8654.
- [23] 曹艳芝,牛祥瑞,翟晋栋,等.煤矸石中汞、砷的研究进展[J]. 当代化工, 2017, 46(5): 933-936.
CAO Y Z, NIU X R, ZHAI J D, et al. Research progress of mercury and arsenic in coal gangue [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(5): 933-936(in Chinese).
- [24] 翟晋栋. 煤矸石中汞的赋存形态及迁移行为[D]. 太原:太原科技大学, 2016.
ZHAI J D. Research on modes of occurrence of mercury in coal gangues and their thermal transformation behaviors [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2016(in Chinese).
- [25] 吕婧. 煤中汞释放特性和赋存形态研究[D]. 北京:华北电力大学, 2017.
LV J. Research on mercury release behavior and speciation identification of coals [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017(in Chinese).
- [26] 张成,曹娜,邱建荣,等.煤燃烧前温和热解汞和硫的释放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(20): 35-40.
ZHANG C, CAO N, QIU J R, et al. Study on mercury and sulfur releasing characteristics during mild thermal upgrading before coal combustion [J]. Proceeding of the CSEE, 2009, 29(20): 35-40(in Chinese).
- [27] 程宏飞,梁明,梁汉东,等.不同煤化程度煤热解过程中汞释放规律[J]. 煤田地质与勘探, 2017, 45(3): 32-36.
CHENG H F, LIANG M, LIANG H D, et al. Release of mercury in the pyrolysis of coal with different ranks [J]. Coal Geology & Exploration, 2017, 45(3): 32-36(in Chinese).
- [28] 罗光前. 燃煤汞形态识别及其脱除的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2009.
LUO G Q. Study on mercury speciation recognition and removal in coal combustion [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009(in Chinese).
- [29] 李增强,陈欣娟,王宝旗,等.高温热解-原子荧光法测定煤中汞[J]. 中国化工贸易, 2017, 9(6): 134-136
LI Z Q, CHEN X J, WANG B Q, et al. Determination of mercury in coal by high temperature pyrolysis-atomic fluorescence spectrometry [J]. China Chemical Trade, 2017, 9(6): 134-136(in Chinese).
- [30] GAO L B, WANG Y P, HUANG Q W, et al. Modes of occurrence and thermal stability of mercury in different samples from Guandi coal preparation plant [J]. Fuel, 2017, 200: 22-30.
- [31] GUO S Q, ZHANG L C, NIU X R, et al. Mercury release characteristics during pyrolysis of eight bituminous coals [J]. Fuel, 2018, 222: 250-257.
- [32] ZHAI J D, GUO S Q, WEI X X, et al. Characterization of the modes of occurrence of mercury and their thermal stability in coal Gangues [J]. Energy and Fuels, 2015, 29: 8239-8245.
- [33] 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 Jingcheng Coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(1): 115-118(in Chinese).
- [34] 李淑强. 不同气氛下煤矸石热解特性及热解动力学机理 [D]. 重庆:重庆大学, 2008.
LI S Q. The Characteristics and kinetic mechanisms of coal residue pyrolysis in the different atmosphere [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008(in Chinese).
- [35] WANG J P, YU D X, ZENG X P, et al. Effect of carbon dioxide on the high temperature transformation of siderite under low oxygen conditions [J]. Fuel, 2015, 148: 73-78(in Chinese).
- [36] 王建培,于敦喜,樊斌,等.氧/燃料燃烧条件下方解石的转化行为[J]. 工程热物理学报, 2014, 35(6): 1240-1243.
WANG J P, YU D X, FAN B, et al. The transformation behavior of calcite during oxy-fuel combustion [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(6): 1240-1243(in Chinese).
- [37] 郭少青,杨建丽,刘振宇.热解气氛对晋城煤中汞析出的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(4): 397-400.
GUO S Q, YANG J L, LIU Z Y. Influence of atmosphere on mercury release during Jincheng coal pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(4): 397-400(in Chinese).