

文章编号: 0254-5357(2014)05-0730-07

上海口岸进口煤炭总汞含量的分布特征

刘曙¹, 李晨¹, 诸秀芬², 周海明¹

(1. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135;

2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 随着我国从煤炭净出口国向世界第一大煤炭进口国转变, 进口煤炭中汞成为大气汞污染一个不可忽视的来源, 研究进口煤炭中总汞含量的分布特征, 对科学评估进口煤炭中汞的迁入性风险和保护环境安全具有重要意义。本文借鉴美国环境保护总署分析固体和液体(包括土壤、沉积物、沉淀物及废水或地下水等)中汞含量的方法(EPA 7473), 运用直接测汞仪法测定了上海口岸123批进口印度尼西亚、加拿大、俄罗斯、澳大利亚煤炭的总汞含量。进口煤炭中总汞含量的稳健统计描述表明, 上海口岸进口煤炭总汞含量中位值为0.043 mg/kg, 标准化四分位距为0.025 mg/kg。依据我国煤炭行业标准 MT/T 963—2005《煤中汞含量分级》, 上海口岸进口煤炭主要为特低汞煤和低汞煤, 其中印度尼西亚煤炭中存在高汞煤和中汞煤。进口煤炭汞含量与灰分含量、全硫含量的相关分析表明, 印度尼西亚、俄罗斯煤炭总汞含量与灰分含量不相关, 与全硫含量正相关, 推断汞的赋存形态主要为硫化物结合态; 进口加拿大煤炭总汞含量与灰分含量呈负相关, 与全硫含量呈正相关, 推断煤炭中存在一定的有机结合态汞; 进口澳大利亚煤炭总汞含量与灰分含量呈正相关, 与全硫含量呈负相关, 推断煤炭中汞的赋存形态主要为铝硅酸盐结合态。本文建立的固体进样—直接测汞仪测定煤炭中总汞含量的方法, 省去了消解样品前处理操作, 较冷原子吸收光谱法、氢化物发生—原子荧光光谱法等传统分析方法大幅缩短了检验流程, 提高了分析效率, 值得推广应用; 运用该方法可准确评价进口煤炭中汞的赋存形态特征, 针对性提出高汞煤炭的处理方法和燃煤电厂汞排放量控制的有效途径。



关键词: 进口煤炭; 汞; 分布特征; 赋存形态

中图分类号: TQ533.1; O614.243 **文献标识码:** A

汞是一种剧毒元素, 被列为全球性环境污染物, 受到公众的广泛关注^[1]。大气中汞会通过干湿沉降返回到表生生态环境中, 在水生生态系统食物链中进行富集, 严重威胁人类健康与生态安全^[2-3]。作为大气中汞最主要的人为污染来源, 煤炭中汞是人们最关注的微量元素之一。王起超等^[4]研究了中国煤炭的汞含量分布, 估算了全国燃煤的汞排放量。唐修义等^[5]、黄文辉等^[6]统计了中国1458个煤炭样品中汞的平均值, 探讨了汞在煤中的赋存形态。郑刘根等^[7]在测试分析中国7个省62个煤样

品中汞的含量基础上, 结合已有1637个中国煤样品中汞的数据, 全面探讨了中国煤中汞的环境地球化学特征。此外, 陈冰如等^[8]、任德贻等^[9]也对我国煤炭汞含量进行了广泛关注。

随着我国从煤炭净出口国向煤炭净进口国的转变, 进口煤炭成为缓解我国东南沿海地区供需矛盾的一个重要组成部分^[10], 据中国海关统计数据, 2013年我国煤炭进口量达3.3亿吨, 再次刷新中国煤炭进口量新高, 居世界第一位。作为一种入境大宗资源性商品, 进口煤炭的元素含量及品质特征逐

收稿日期: 2014-02-13; 修回日期: 2014-04-28; 接受日期: 2014-05-16

基金项目: 国家质检总局质检公益性行业科研专项(201310065); 上海出入境检验检疫局科技项目(HK015-2012)

作者简介: 刘曙, 工程师, 从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: liushu@shciq.gov.cn。

渐受到进口企业及口岸监管部门的重视。胡军等^[11]研究了朝鲜煤中61种元素含量及分布,并与中国煤、美国煤中元素含量进行了比较。王文光等^[12]研究了澳大利亚进口焦煤的煤质特性与结焦特性。然而,受研究对象限制,我国学者对进口煤炭总汞含量的报道并不多见。进口煤炭总汞含量虽然不高,但由于总量大,主要用于电厂发电,进口煤炭燃烧所释放的汞必然会影响到我国的大气环境及生态安全,因此,开展进口煤炭中总汞含量特征分析,对合理评估煤炭中汞对大气的迁入性风险、保护环境安全具有重要意义。

煤炭中汞的测定方法主要有冷原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[13-14],这些方法对煤炭样品前处理时间长、对待测元素易造成损失和污染。近年来,已有仪器公司基于高温氧分解-催化吸附除杂-汞齐化捕集-原子吸收测定一体化技术研制出固体进样-直接测汞仪,实现了固体中汞含量的快速测定。美国环境保护总署(EPA)已将该方法确定为固体和液体(包括土壤、沉积物、沉淀物及废水或地下水等,未包括煤炭)中汞含量测定的认可方法(EPA 7473)^[15]。本文以美国EPA 7473方法为参考,建立了煤炭中总汞含量的直接测汞仪测定方法,并应用于上海口岸进口煤炭总汞含量的检验抽查。运用稳健统计技术,评估上海口岸进口煤炭总汞含量的特征值,比较了印度尼西亚、加拿大、俄罗斯、澳大利亚进口煤炭中总汞含量的分布范围。同时运用相关分析,研究了总汞含量与全硫含量、灰分含量的关系,推测了进口煤炭中汞的主要赋存形态,为科学评估进口煤炭中汞对大气汞的迁入性风险提供了参考依据。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集

上海口岸进口煤炭产地国主要为印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚4国,除此之外,南非、新西兰、墨西哥等国也有少量批次的煤炭通过上海口岸进口。本文随机抽取2011年11月至2013年1月上海口岸进口煤炭样品123批,采集样品统计情况见表1。采用国家标准方法GB 475—2008^[16]或GB/T 19494.1—2004^[17]进行取样,根据GB 474—2008^[18]进行煤样的制备。

1.2 样品分析项目和测定方法

考察项目为汞含量、全硫、灰分。其中,汞含量采用DMA80直接测汞仪(美国Milestone公司)进行

测定,全硫含量依据GB/T 214—2007^[19]测定,灰分含量依据GB/T 212—2008^[20]测定。

本文参考美国EPA 7473方法,建立了煤炭中汞含量的直接测汞仪测定方法。具体步骤为:准确称取0.08~0.1g(精确至0.0001g)粒度小于200目的煤炭样品于样品舟中,置于分析测试位上,按表2的工作条件进行测定。

表1 采集样品统计

Table1 Statistics of the samples

进口国家	进口批次	进口国家	进口批次
印度尼西亚	51	澳大利亚	9
俄罗斯	46	南非	3
加拿大	13	新西兰	1

表2 直接测汞仪工作条件

Table2 Operating conditions of direct mercury analyzer

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
干燥温度	200℃	等待时间	60 s
干燥时间	60 s	记录时间	30 s
分解温度	650℃	汞齐化管加热时间	12 s
分解时间	90 s	氧气压力	0.4 MPa

实验所用测汞仪采用单光束双测量池。

长池:测量范围0~40 ng的Hg,标准曲线:

$$A = 0.05317m - 0.0009896m^2 (R = 0.9998)$$

短池:测量范围50~400 ng的Hg,标准曲线:

$$A = 0.003534 + 0.0008479m - 2.67 \times 10^{-7}m^2 (R = 0.9999)$$

式中,A为标准溶液的吸光度值,m为汞的含量,单位ng。

根据11次空白测试的标准偏差求得方法的检出限为0.2 μg/kg。

选用2组煤炭有证标准物质对方法的精密度和准确度进行验证,同时也用于实际样品的质量控制。通过6次平行测试,煤炭标准样品SARM19与SARM20中总汞的平均值分别为0.210 mg/kg、0.255 mg/kg,相对标准偏差分别为2.1%、1.7%。如表3的数据所示,该方法的检测结果处于证书值的含量范围。

2 上海口岸进口煤炭总汞含量分布

2.1 代表值估计

实验结果的代表值估计属基本统计学参数描述,通常使用的参数法描述是以数据符合正态分布

表3 煤炭有证标准物质中总汞的分析结果

Table 3 Analytical results of total mercury concentrations in certified reference materials

标准物质 编号	总汞含量(mg/kg)	
	测定值(n=6)	标准值
SARM19	0.210 ± 0.005	0.21 ± 0.02
SARM20	0.255 ± 0.005	0.25(95%置信区间为0.18~0.27)

注:总汞含量的数据为“平均值 ± 标准偏差”。

为前提,一般情况下,对于符合正态分布的实验结果,采用“平均值 ± 标准偏差”(Means ± SD)的描述体系,对不符合正态分布的实验结果,多采用稳健统计描述,较常见的如稳健统计技术,使用中位值估计样本总体均值、标准化四分位距度量样本数据的分散度。一定程度上,稳健统计描述能较好地克服异常值对结果的影响。

在稳健统计技术中,中位值指一组按大小排列数值的中间值,一组数据中,中位值的作用可等同于正态分布中的平均值。标准化四分位距等同于正态分布中的标准偏差,其值大小等于四分位距乘以因子0.7413,它是用稳健统计技术处理,以表示数据分散程度的一个统计量。

本次调研的123批进口煤炭,采用(平均值 ± 标准偏差)的描述体系结果为(0.069 ± 0.100) mg/kg,采用稳健统计描述结果为(0.043 ± 0.025) mg/kg。从图1直方图可以看出,样本存在一定双峰分布,且存在极大值,偏离正态分布,使用稳健统计技术能更好地减小极大值对描述参数的影响,更好地描述上海口岸进口煤炭的整体水平。

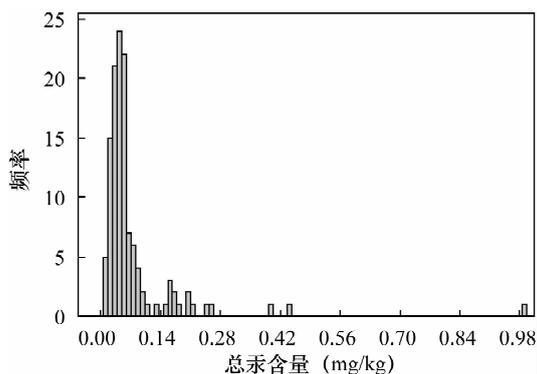


图1 上海口岸进口煤炭总汞含量直方图

Fig.1 Histogram of total mercury concentrations in imported coals of Shanghai Port

2.2 不同国家进口煤炭总汞含量比较

表4列举了本次调研上海口岸进口印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚煤炭的总汞含量分布(为与文献数据匹配,仍采用算术平均值进行比较)。如表4所示,以上4国进口煤炭总汞含量的算术平均值分别为0.10 mg/kg、0.040 mg/kg、0.037 mg/kg、0.056 mg/kg,与Belkin等^[21]、Mukherjee等^[22]、Goodarzi等^[23]、Dale等^[24]报道的文献结果比较接近,低于美国煤^[25]和中国煤^[9]平均含量水平。

表4 不同国家进口煤炭的总汞含量比较

Table 4 Comparisons of total mercury concentrations in different national coals

进口国	样品数量 (个)	总汞含量(mg/kg)		数据来源
		含量范围	算术平均值	
印度尼西亚	51	0.011~0.922	0.10	本次研究
俄罗斯	46	0.017~0.098	0.040	本次研究
加拿大	13	0.019~0.074	0.037	本次研究
澳大利亚	9	0.014~0.164	0.056	本次研究
印度尼西亚	8	0.022~0.19	0.10	Belkin等 ^[21]
俄罗斯	-	0.02~0.9	-	Mukherjee等 ^[22]
加拿大	286	0.02~1.3	-	Goodarzi等 ^[23]
澳大利亚	-	0.01~0.14	0.06	Dale等 ^[24]
美国	7649	0~10	0.17	Finkelman等 ^[25]
中国	1413	0.003~10.5	0.195	任德贻等 ^[9]
世界	-	0.02~1.0	0.10	Swaine等 ^[26]

依据我国煤炭行业标准MT/T 963—2005,煤炭可分为特低汞煤(<0.150 mg/kg)、低汞煤(0.150~0.250 mg/kg)、中汞煤(0.251~0.400 mg/kg)、高汞煤(>0.400 mg/kg)四个等级。以此为评判标准,分别对上海口岸进口印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚煤炭进行分级,如表5所示,本次检验46批俄罗斯、13批加拿大煤炭全部属于特低汞煤,澳大利亚煤炭中存在1批低汞煤,其余皆为特低汞煤,印度尼西亚煤炭中检出2批高汞煤、1批中汞煤。

表5 上海口岸进口煤炭汞含量分级

Table 5 Classification for mercury concentrations in imported coals of Shanghai Port

进口煤炭汞含量 分级	煤炭进口国			
	印度尼西亚	俄罗斯	加拿大	澳大利亚
评定的总批次	51	46	13	9
特低汞煤(<0.150 mg/kg)	41	46	13	8
低汞煤(0.150~0.250 mg/kg)	7	0	0	1
中汞煤(0.251~0.400 mg/kg)	1	0	0	0
高汞煤(>0.400 mg/kg)	2	0	0	0

3 上海口岸进口煤炭总汞含量的相关分析

3.1 总汞含量与灰分和全硫含量的相关性

煤中元素与灰分的相关性一定程度上可揭示该元素的有机/无机亲和性,是一种间接分析方法,可用来判定元素的赋存状态,进而为元素来源提供参考信息^[27]。微量元素与灰分正相关,可推断其具有无机亲和性,赋存于黏土矿物或硫化矿物中,与煤炭造岩运动有一定关系,归属于外来元素。与灰分负相关,可推断其具有有机亲和性,赋存形态为有机态,属于煤炭自生。与灰分不相关,说明该元素赋存形态比较复杂,需通过更进一步的方法进行证明^[28]。

煤中元素与全硫的相关性一定程度上可揭示该元素的亲硫性,进而判断其赋存形态。研究表明,黄铁矿是煤中最普遍的汞的载体,黄铁矿中的汞大部分以固溶物形式存在,尤其是对于后生成因的黄铁矿更是如此。汞与全硫含量的相关关系被认为是汞的这种赋存形态间接的有力证据,尤其在高汞煤中^[29-30]。汞含量与全硫含量正相关,可推断其主要为硫化物态,或者其主要与硫化矿物伴生。

相关系数 r 与显著性水平 p 是描述两组变量相关关系的参数。一般来说,相关系数是反映变量之间

相关关系密切程度的统计指标, $|r| \geq 0.8$,称为高度相关; $0.5 \leq |r| < 0.8$,称为中度相关; $0.3 \leq |r| < 0.5$ 称为低度相关; $|r| < 0.3$,称为微弱相关。显著性水平表明总体参数落在某一区间内,可能犯错误的概率,一般要求显著性水平小于0.05。图2描述了进口印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚煤炭中汞含量与灰分含量的相关性。图3描述了进口印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚煤炭中汞含量与全硫含量的相关性。结果显示,进口印度尼西亚、俄罗斯、加拿大、澳大利亚煤炭中汞含量与灰分含量的相关系数(r)分别为0.169、0.009、-0.478、0.629,显著性水平(p)分别为0.236、0.955、0.098、0.069。

3.2 进口国煤炭的总汞含量相关分析个论

3.2.1 进口印度尼西亚煤炭

进口印度尼西亚煤炭汞含量与灰分含量相关系数为0.169,显著性水平为0.236,表明汞含量与灰分含量微弱相关,且不具有显著性,汞与灰分相关关系极弱。汞可能既包括有机态,又包括无机态。所有样本中,汞含量与全硫含量的相关系数为0.197,相关关系不明显。然而,进一步研究发现,汞含量在0~0.080 mg/kg 范围内与全硫含量正的中度相关,且具有显著性(相关系数0.635,显著性小于0.01),

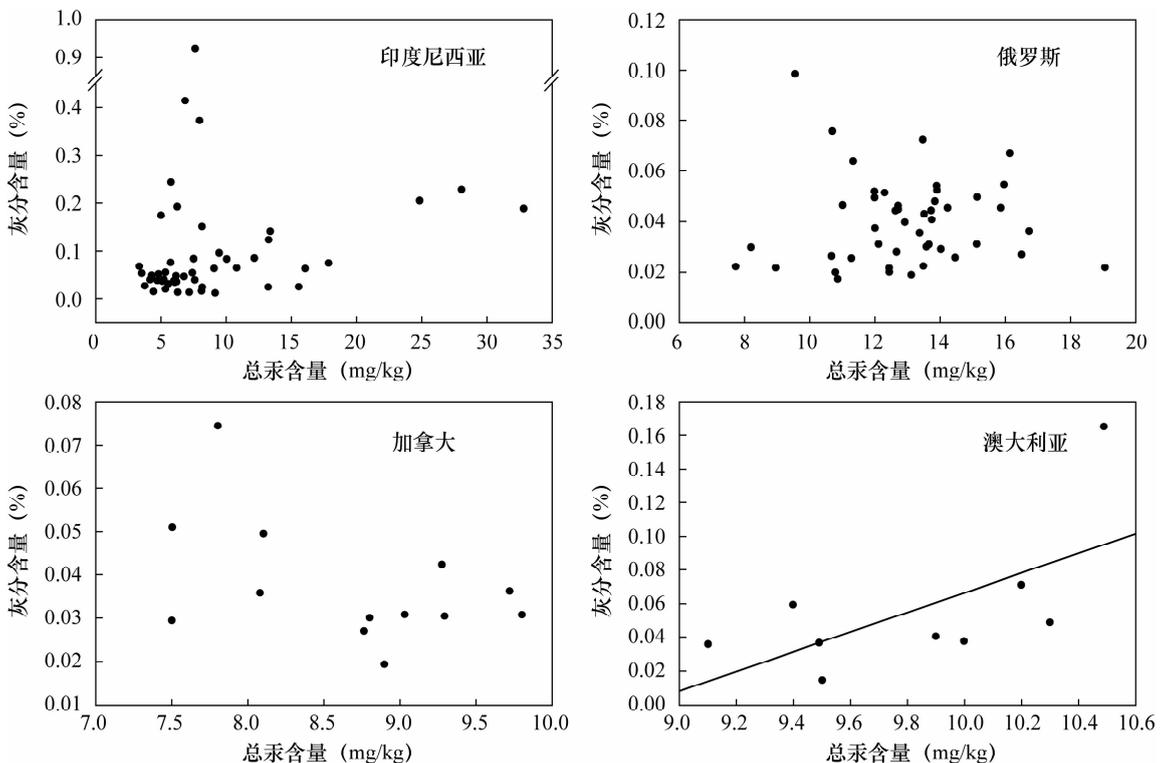


图2 进口煤炭中总汞含量与灰分含量的相关性

Fig. 2 Relationship between total mercury concentration and ash concentration in imported coals

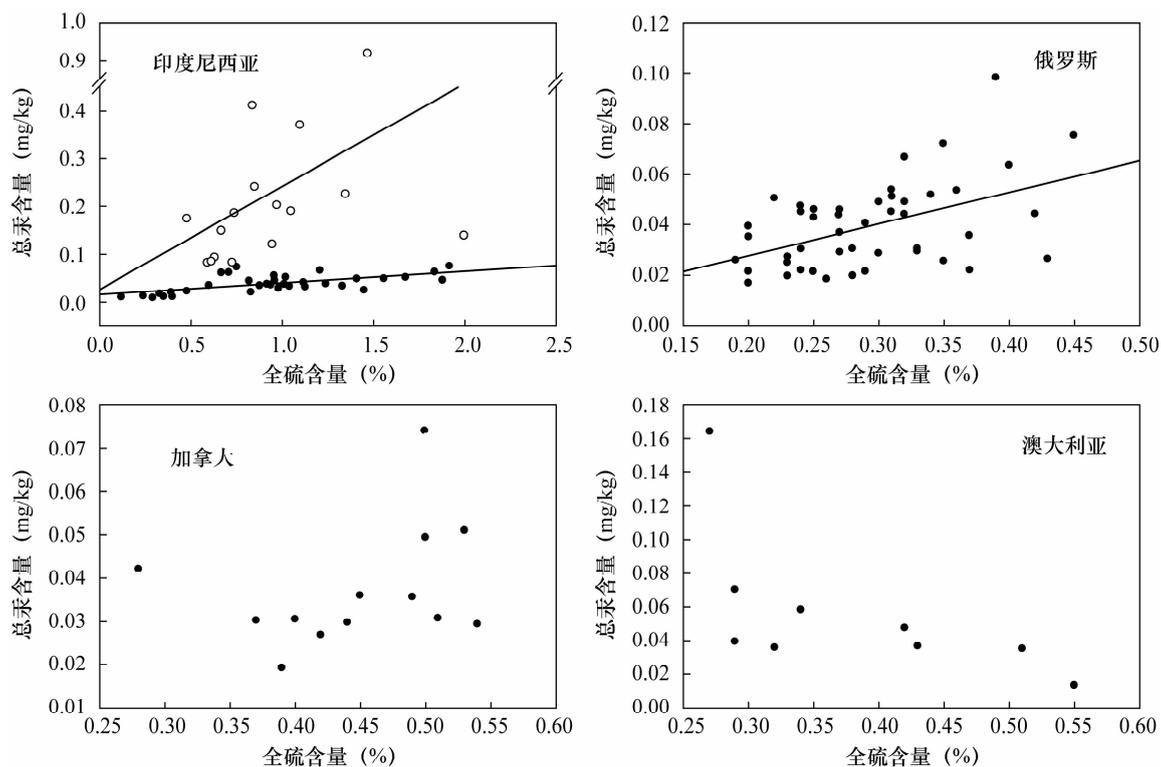


图3 进口煤炭中总汞含量与全硫含量的相关性

Fig. 3 Relationship between total mercury concentration and total sulfur concentration in imported coals

在 0.080 ~ 0.922 mg/kg 范围内与全硫含量正的低度相关(相关系数 0.404, 显著性为 0.121)。以上结果推断, 进口印度尼西亚煤炭中的汞的赋存形态主要为硫化物结合态, 同时包含有机硫化物和硫化物矿物^[31], 在不同浓度范围内, 汞在有机硫化物和硫化物矿物两者的赋存比例存在一定差异。

3.2.2 进口俄罗斯煤炭

进口俄罗斯煤炭汞含量与灰分含量相关系数为 0.009, 显著性水平为 0.995, 表明汞含量与灰分含量基本不相关。汞可能既包括有机态, 又包括无机态。汞含量与全硫含量相关系数为 0.498, 属于正的低度相关, 显著性水平小于 0.01。说明俄罗斯煤炭中汞的赋存形态与印度尼西亚煤炭比较类似, 推断煤炭中汞同时存在于有机硫化物和硫化物矿物中。

3.2.3 进口加拿大煤炭

进口加拿大煤炭汞含量与灰分含量相关系数为 -0.478, 显著性水平为 0.098, 呈负的低度相关。汞含量与全硫含量相关系数为 0.318, 显著性为 0.290, 呈正的低度相关。推断汞在加拿大煤炭中的赋存形态比较复杂, 可以认为存在一定的有机态汞。

3.2.4 进口澳大利亚煤炭

进口澳大利亚煤炭汞含量与灰分含量相关系数为 0.629, 显著性水平为 0.069, 呈正相关。汞含量与全硫含量相关系数为 -0.612, 显著性水平为 0.080, 呈负相关, 推断汞在煤炭中的赋存形态主要为铝硅酸盐(黏土矿物)结合态^[32]。

综上所述, 进口各国煤炭中汞的赋存形态存在差异, 进口印度尼西亚、俄罗斯煤炭中汞主要为硫化物结合态, 进口加拿大煤炭中存在一定的有机结合态汞, 进口澳大利亚煤炭中汞主要为铝硅酸盐结合态。研究煤炭中汞的赋存形态, 可为煤炭的综合治理提供一定的参考依据, 针对部分高汞煤炭, 可经燃烧前脱汞后重新投入使用。另一方面, 进口煤炭主要用作燃烧发电, 因此加强对燃煤电厂汞排放量的控制, 也是预防大气汞污染的一个重要举措。

4 结语

本文建立了煤炭中总汞含量的测定方法, 由于固体进样 - 直接测汞仪能实现煤炭中汞的高温氧分解 - 催化吸附除杂 - 汞齐化捕集 - 原子吸收测定一体化测定, 与传统冷原子吸收光谱、氢化物发生 - 原

子荧光光谱测试技术相比,省去了消解样品前处理操作,故能大幅缩短检验流程,提高工作效率,因此,该方法是测定煤炭中总汞含量的一种快速、高效的分析方法。

应用该方法对上海口岸进口煤炭(印度尼西亚、加拿大、俄罗斯、澳大利亚)进行检验抽查,研究各进口国煤炭总汞含量的分布特征。上海口岸进口煤炭总汞含量中位值为 0.043 mg/kg,标准化四分位距为 0.025 mg/kg,进口煤炭主要为特低汞煤和低汞煤,印度尼西亚煤炭中存在高汞煤和中汞煤。随着我国从煤炭净出口国向世界第一大煤炭进口国转变,显然,进口煤炭中汞已经成为大气汞污染潜在的影响因素之一,加强入境中、高汞煤炭的监管,限制其直接利用,是防治大气汞污染的有效途径。

汞在煤中的赋存形态影响其最终排放,对于燃烧前脱除具有指导意义。针对上海口岸,印度尼西亚、俄罗斯煤炭中汞的赋存形态主要为硫化物结合态;进口加拿大煤炭中存在一定的有机结合态汞;进口澳大利亚煤炭中汞的赋存形态主要为铝硅酸盐结合态。掌握这些典型进口国煤炭中汞的赋存形态特征,必然可为选择合理的煤炭除汞技术提供参考依据。

5 参考文献

- [1] 方凤满,陈文娟. 中国煤中汞的环境行为及效应研究[J]. 能源环境保护,2009,23(1):20-23.
- [2] Gilmour C, Henry E A, Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in fresh-water sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 5(11):2281-2287.
- [3] Ullrich M S, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31(3):241-293.
- [4] 王起超,沈文国,麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学,1999,19(4):318-321.
- [5] 唐修义,黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京:商务印书馆,2004.
- [6] 黄文辉,杨宜春. 中国煤中的汞[J]. 中国煤田地质,2002,14(增刊):37-40.
- [7] 郑刘根,刘桂建,齐翠翠,陈怡伟,张莹. 中国煤中汞的环境地球化学研究[J]. 中国科学技术大学学报,2007,37(8):953-963.
- [8] 陈冰如,钱琴芳,杨亦男,杨绍晋. 我国107个煤矿样中微量元素浓度分析[J]. 科学通报,1985,30(1):27-29.
- [9] 任德贻,赵峰华,代世峰. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2006:268-279.
- [10] 刘曙,李晨,闵红,金樱华,周海明,孙明星,蒋海宁. 进口煤炭中砷、汞检验监管的必要性研究[J]. 检验检疫学刊,2011,21(3):53-56.
- [11] 胡军,郑宝山,王滨滨,王明仕,李社红,吴代赦,朴贤郁. 朝鲜煤中元素含量及分布[J]. 煤炭学报,2005,30(6):764-768.
- [12] 王文光,付裕,孙海英,王殿苏,杜平,王刚. 澳大利亚进口焦煤煤质特性与结焦特性研究[J]. 煤质技术,2008(5):13-15.
- [13] 刘晶,郑楚光,徐杰英. 微波消解-冷原子荧光法测定煤中痕量汞[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(9):1133-1135.
- [14] 赵雪莲,郭兴明,李童颜,李玉平,张旸. 现代仪器分析方法在煤中汞测定中的应用[J]. 现代化工,2010,30(8):87-92.
- [15] US EPA 7473, Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry[S].
- [16] GB 475—2008,商品煤样人工采取方法[S].
- [17] GB/T 19494.1—2004,煤炭机械化采样;第1部分:采样方法[S].
- [18] GB 474—2008,煤样的制备方法[S].
- [19] GB/T 214—2007,煤中全硫的测定方法[S].
- [20] GB/T 212—2008,煤的工业分析方法[S].
- [21] Belkin H E, Tewalt S J, Hower J C, Stucker J D, O'Keefe J M K. Geochemistry and petrology of selected coal samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 77:260-268.
- [22] Mukherjee A B, Zevenhoven R, Bhattacharya P, Sajwan K S, Kikuchi R. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 52:571-591.
- [23] Goodarzi F, Gentzis T. Volatile elements and radionuclides in Highvale and Whitewood mines, Alberta, Canada [J]. *Coal Science and Technology*, 1995, 24:1625-1628.
- [24] Dale L S, Chapman J F, Lavrencic S A. Trace element partitioning in stack emissions from coal-fired power stations [J]. *Coal Science and Technology*, 1995, 24:1975-1977.
- [25] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal[M]// Engel M H, Macko S A (eds). *Organic Geochemistry*. New York: Plenum Press, 1993:593-607.
- [26] Swaine D J, Goodarzi F. Environmental Aspects of Trace Elements in Coal[M]. Netherlands: Kluwer Academic

- Publishers, 1995;24–50.
- [27] Dai S F, Ren D Y, Tang Y G, Yue M, Hao L M. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61: 119–137.
- [28] Vassilev S V, Kitano K, Vassileva C G. Relations between ash yield and chemical and mineral composition of coals[J]. *Fuel*, 1997, 76(1): 3–8.
- [29] Feng X, Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China[J]. *Fuel*, 1999, 78 (10): 1181–1188.
- [30] Liu G J, Zheng L G, Zhang Y, Qi C C, Chen Y W, Peng Z C. Distribution and mode of occurrence of As, Hg, and Se and sulfur in coal seam 3 of the Shanxi Formation, Yanzhou Coalfield, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71: 371–385.
- [31] Zheng L G, Liu G J, Qi C C, Zhang Y, Wong M H. 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: 139–155.
- [32] Riley K W, French D H, Farrell O P, Wood R A, Huggins F E. Modes of occurrence of trace and minor elements in some Australian coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 214–224.

Distribution Characteristics of Total Mercury in Imported Coals at Shanghai Port

LIU Shu¹, LI Chen¹, ZHU Xiu-fen², ZHOU Hai-ming¹

- (1. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China;
2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: As China swings from being a net coal exporter into the world's largest coal importer, mercury in imported coals has become an increasingly significant source of atmospheric mercury pollution. The research of distribution characteristics of total mercury in imported coals could be a significant initiative for scientific assessment of the immigration risk of mercury in coal imports and protecting environment security. Based on the American Environmental Protection Agency method 7473, which is suitable for soil samples, sediments, sludge, wastewater and groundwater, total mercury concentrations in 123 imported coal samples at Shanghai Port were determined using a direct mercury analyzer. The robust statistical description of total mercury content in imported coals shows that the median of mercury concentrations in 123 imported coals is 0.043 mg/kg and the Norm IQR is 0.025 mg/kg. On the basis of Chinese coal industry standard MT/T 963—2005, the imported coals at Shanghai Port are mainly special low mercury coal and low mercury coal. It is worthy of attention that medium mercury coal and high mercury coal were found in Indonesian coals. The occurrence modes of mercury in coal affect its final emissions, which has a guiding significance on mercury removal technology. The correlation analysis of ash, sulfur and mercury content shows that the occurrence modes of mercury are mainly sulfide form in Indonesian coals and Russian coals based on the relationship between total mercury and sulfur content instead of ash content. According to the positive relationship between total mercury and sulfur content and the negative relationship between total mercury and ash content, the mercury was contained in organic matter in Canadian coals. According to the negative relationship between total mercury and sulfur content and the positive relationship between total mercury and ash content, the mercury was contained in aluminum silicate form in Australian coals. Compared to cold atomic absorption spectrometry, hydride generation atomic fluorescence spectrometry and other traditional analysis methods, the direct mercury analyzer method for determination of mercury in coal established in this paper shorten the inspection process, improve work efficiency, and is worthy of popularization and application. The research of distribution characteristics of total mercury in imported coals could provide reference for scientific assessment of the immigration risk of mercury in imported coals and comprehensive utilization of imported coals.

Key words: imported coal; mercury; distribution characteristics; occurrence mode