

部分进口煤炭中氟元素的含量特征及赋存形态

杨常青¹, 康菲¹, 白冰¹, 张双双¹, 徐彩春¹, 徐志彬²

(1. 河北出入境检验检疫局京唐港办事处, 河北唐山 063600; 2. 河北出入境检验检疫局曹妃甸办事处, 河北唐山 063600)

摘要:为加强对进口高氟煤炭的管理,评价进口煤炭中氟元素的环境迁入风险,采用高温燃烧水解-氟离子选择电极法对唐山港口进口的225批煤炭中的氟含量进行了测定;用稳健统计描述了其整体含量水平,并根据我国煤炭行业分级标准及富集比进行了质量评价;用相关分析对氟的赋存形态进行了分析。结果表明:唐山港口进口煤炭中的氟含量可描述为 (137 ± 24) mg/kg;按我国煤炭行业标准进行质量分级评价,唐山港口进口的68%的朝鲜煤、62%的加拿大煤属于中氟煤,氟含量算术平均值高于中国煤、世界煤,其迁入风险值得关注;进口朝鲜煤中氟含量与灰分、全硫含量呈中度正相关、与磷含量呈微弱正相关,推断氟的赋存形态主要为无机硫结合态(硫化物和硫酸盐)和黏土矿物,少部分可能存在于磷酸盐类矿物及有机硫结合态中;进口澳大利亚煤中氟含量与灰分、全硫含量相关性不显著,与磷含量呈低度正相关,推断氟的赋存形态比较复杂,可能部分以磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中;进口加拿大煤中氟含量与灰分、全硫含量相关性不显著,与磷含量的相关性系数为0.763,显著性水平为0.01,表明二者呈高度正相关,具有显著性,说明二者有很强的伴生关系,推断氟主要以磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中。

关键词:进口煤炭;氟;含量特征;赋存形态

中图分类号:TQ533

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)01-0100-06

Content characteristics and occurrence status of fluorine in some imported coals

YANG Changqing¹, KANG Fei¹, BAI Bing¹, ZHANG Shuangshuang¹, XU Caichun¹, XU Zhibin²

(1. Jingtanggang Office of Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tangshan 063600, China;

2. Caofeidian Office of Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tangshan 063600, China)

Abstract: In order to strengthen the management of imported high fluoride coals and evaluate the environment immigration risk of fluorine element in imported coals, the concentrations of fluorine element in the imported 225 batch coals of Tangshan port were determined using high temperature burning hydrolysis-ion selective electrode method. The overall content level of fluorine were described by robust statistics. The quality were evaluated by the national coal classification standard and enrichment ratio. The relevant analysis were used to study the occurrence status characteristics of fluorine. The results showed that the fluorine in coals of Jingtanggang port were (137 ± 24) mg/kg. According to Chinese coal industry standards for quality grading evaluation, 68% of Korea coal and 62% of Canada coals were medium fluorine coal. The arithmetic average of fluorine of these two coals were higher than those of Chinese coal and the world's coal. So their environment immigration risk should be noticed. Fluorine content in Korea coals was moderate positive correlation with the ash, total sulfur and it was weak positive correlation with the phosphorus. The correlation analysis of ash, sulfur, phosphorus and fluorine content in Korea coal showed that the occurrence modes of fluorine were mainly inorganic sulfur bound (sulfides and sulfates) and clay minerals form. A small part of fluorine in Korea coals might be present in phosphate minerals and organic sulfur in bound. The correlation of ash, total sulfur and fluorine in Australian coals was not significant, and the correlation phosphorus and fluorine was low. The correlation analysis of ash, sulfur, phosphorus and fluorine content in Australian coals showed that the occurrence modes of fluorine were complex, it might be phosphate

收稿日期:2016-06-30;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.019

基金项目:国家质检总局科技资助项目(2014IK270)

作者简介:杨常青(1984—),男,内蒙古呼和浩特人,工程师,硕士,从事矿产品、环境中有害物质的分析测试研究。通讯作者:徐志彬,工程师,硕士。E-mail:840332414@qq.com

引用格式:杨常青,康菲,白冰,等.部分进口煤炭中氟元素的含量特征及赋存形态[J].洁净煤技术,2017,23(1):100-105.

YANG Changqing, KANG Fei, BAI Bing, et al. Content characteristics and occurrence status of fluorine in some imported coals[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1):100-105.

bound partly and occurred in the fluorapatite and aluminum calcium phosphate rock. The correlation of ash, total sulfur and fluorine in Canada coals was not significant, and the correlation coefficient of phosphorus content was 0.763, significance level was 0.01. It indicated that fluorine and phosphorus had a strong associated relationship, and it inferred that fluorine was mainly in the phosphorus bound, occurred in the fluorapatite and aluminum calcium phosphorus rock.

Key words: imported coal; fluorine; content characteristics; occurrence status

0 引言

氟是煤中对生态环境有严重危害的微量有害元素之一,当煤燃烧时煤中的氟会转化为 HF 及少量气态的 SiF_4 、 CF_4 和 H_2SiF_6 ; 气雾或尘态的 NaF 、 NaAlF_4 + AlF_3 以及与水汽结合生成的气溶胶或氟氢酸等,不仅严重腐蚀锅炉和烟气净化设备,而且会造成生态环境的污染与破坏^[1-5]。已有研究表明,温室效应与全球气候变暖、南极上空臭氧空洞、酸雨等问题都与人为排放氟化物有关;人体长期从环境中摄入过量的氟会导致氟斑牙、齿质脆弱、易磨损,还会引起嗅觉失灵、鼻炎、支气管炎、肺气肿甚至骨骼变形和瘫痪^[1]。燃煤型氟中毒早在 20 世纪 70 年代末已经成为我国特有的一种地方病^[6]。煤炭是我国最重要的能源,约占我国目前能源消费总量的 70%,随着我国从煤炭净出口国向世界第一大煤炭进口国转变,进口煤炭中氟已经成为我国环境氟污染潜在的影响因素之一^[7]。因此,加强进口高氟煤炭的监管,是防治环境氟污染的有效途径。

过去人们比较重视煤中有害元素的含量和浓度,随着研究的深入,逐渐认识到元素的赋存形态对环境的影响有时比含量和浓度更为重要,因为赋存形态决定元素从煤中释放的难易程度和毒性^[8-9],同时掌握煤炭中有害元素的赋存形态可为煤炭开发、利用过程中选择合理的洁净化技术提供参考依据^[7]。目前,对煤炭中有害元素赋存形态的研究主要有逐级化学提取法^[10]和统计学分析法^[7,11]。在检测方法可靠、数据来源准确的前提下,采用代表值估计和相关性分析等统计学方法来研究煤炭中氟的整体特征和赋存形态是一种科学可行的手段^[12]。然而,由于受研究对象的限制,我国学者对进口煤炭中氟含量水平及赋存形态的研究报道并不多见。

本文旨在以唐山港口岸近期进口的 225 批煤炭为研究对象,以高温燃烧水解-氟离子选择电极法为检测手段,运用稳健统计描述唐山港口岸进口煤炭总氟含量的特征值,比较朝鲜、澳大利亚、加拿大进口煤炭与中国及世界煤炭中氟含量的分布范围,

并根据我国煤炭行业分级标准及富集比对其进行质量评价;同时运用相关分析,研究各国进口煤炭氟含量与全硫、灰分、磷含量的关系,从而推测唐山港口进口煤炭中氟的主要赋存形态。唐山港口作为我国北方的重要港口之一,是华北、西北及京津冀地区的重要煤炭转运通道,煤炭年进口量位居全国口岸的前列,研究结果对科学评估进口煤炭中氟对我国环境氟污染的迁入性风险、保护地区和国家的生态安全具有重要的现实意义。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集和制备

唐山港口的进口煤炭产地国主要为朝鲜、澳大利亚和加拿大。本文选取京唐港口岸近期进口的煤炭样品 225 批作为研究对象,包括 160 批朝鲜煤、44 批澳大利亚煤和 21 批加拿大煤。严格按照 GB 475—2008《商品煤样人工采取方法》划分采样单元、确定采样单元的子样数、计算总样和子样的最小质量、选择合适的采样工具进行采样,然后严格按照 GB 474—2008《煤样的制备方法》进行破碎、筛分、混合、缩分、空气干燥,最终得到 225 个具有代表性的一般分析试验煤样。

1.2 样品分析项目和检测方法

分析项目主要包括氟、磷、全硫、灰分。其中,氟含量依据 GB/T 4633—2014《煤中氟的测定方法》(高温燃烧水解-氟离子选择电极法)采用 CF-II 氟离子测定仪(鹤壁华通分析仪器有限公司)测定。磷含量依据 GB/T 216—2003《煤中磷的测定方法》、全硫依据 GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》、灰分依据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》测定。为了验证高温燃烧水解-氟离子选择电极法的可靠性,分析了标准物质 GBW1158、GBW1159、GBW1157 中的氟含量,结果见表 1。结果显示,试验结果均在标准值参考范围内。全部项目的检测过程都使用标准物质及质控图进行质量控制,确保数据的准确性。最终得到 900 个数据,数据统计分析使用 SPSS21。

表1 标准物质中氟含量的测量结果($n=7$)Table 1 The results of fluorine content in standard substance ($n=7$)

编号	氟含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		相对标准偏差/%
	标准值	平均值	
GBW1158	93±6	95	4.08
GBW1159	145±9	144	4.25
GBW1157	170±10	167	4.02

2 唐山港口岸进口煤炭中氟含量分布

2.1 代表值估计

试验结果的代表值估计属于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为前提。一般情况下,对于符合正态分布的试验结果,采用“平均值±标准偏差”的描述体系,对不符合正态分布的试验结果,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(Median)估计样本总体均值、标准化四分位距(normal interquartile range, NIQR)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^[7]。本次研究的225批进口煤炭,氟含量为66~198 mg/kg,氟含量直方图如图1所示,偏离正态分布,故采用稳健统计,结果显示唐山港口进口煤炭的中位值为137 mg/kg,标准化四分位距24 mg/kg,氟的总体含量水平可描述为 (137 ± 24) mg/kg。

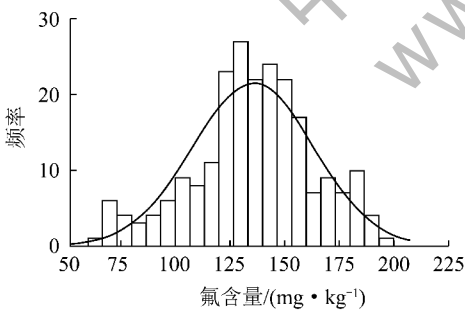


图1 唐山港口进口煤炭中氟含量直方图

Fig. 1 Histogram of total fluorine concentrations in imported coals of Tangshan port

2.2 不同国家进口煤炭氟含量比较及质量分级

表2列举了本次研究的唐山港口岸进口的朝鲜、澳大利亚、加拿大煤炭中氟含量分布情况。以上三国进口煤炭氟含量的算术平均值分别为:朝鲜142 mg/kg、澳大利亚113 mg/kg、加拿大134 mg/kg,朝鲜与加拿大进口煤中氟含量均高于我国煤炭平均值,朝鲜、澳大利亚、加拿大进口煤中的氟含量均高

于世界煤炭平均值。

表2 不同国家进口煤炭氟含量比较

Table 2 The comparison of fluorine contents in coals of different countries

不同国家的煤	样品数量/个	氟含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		数据来源
		含量	算术平均值	
朝鲜煤	160	74~198	142	本次研究
澳大利亚煤	44	66~185	113	本次研究
加拿大煤	21	69~185	134	本次研究
中国煤	—	—	130	SF等 ^[12]
世界煤	—	—	110	袁晓鹰等 ^[13]

依据我国煤炭行业标准 MT/T 966—2005《煤中氟含量分级》,煤炭可分为特低氟煤(<80 mg/kg)、低氟煤(80~130 mg/kg)、中氟煤(131~200 mg/kg)、高氟煤(>200 mg/kg)4个等级。以此为评判标准,分别对唐山港口岸进口的朝鲜、澳大利亚、加拿大煤炭进行分级,见表3。本次研究的进口煤中共11批属于特低氟煤、79批属于低氟煤、135批属于中氟煤,不含高氟煤;中氟煤占总批次的60%。朝鲜煤的68%、加拿大煤的62%属于中氟煤。

表3 唐山港口岸进口煤炭氟含量分级

Table 3 Grading of the fluorine content in imported coals of Tangshan port

国别	煤炭批量				总计
	特低氟	低氟煤	中氟煤	高氟煤	
朝鲜	1	50	109	0	160
澳大利亚	9	22	13	0	44
加拿大	1	7	13	0	21

平均值与世界煤中元素平均值之比(富集比 R)常作为衡量煤样中元素富集水平的标准, $R>4$ 表示“高”的含量水平, $R<1/4$ 表示“低”的含量水平, $1/4<R<4$ 则为“正常”的含量水平^[13]。经计算,本次研究的160批朝鲜煤、44批澳大利亚煤、21批加拿大煤中氟元素的富集比都是正常含量水平。

3 唐山港口进口煤炭中氟的赋存形态分析

3.1 氟的赋存形态及相关性分析

由于氟的离子势小于1,使其不太可能与有机质相结合^[4,14],齐庆杰等^[15]研究表明,煤中的氟属于“中等无机型”元素,无机亲和力较强,有机亲和力较弱,煤中氟以无机氟为主、有机氟为辅的方式赋

存。但是,Wang等^[10]对晚古生代6号煤的研究结果显示,该煤氟含量很高,其中90%以上的氟以有机结合态和硅酸盐(勃姆石、高岭石等)结合态存在,部分以磷酸盐(氟磷灰石、磷钙铝石)结合态存在。刘桂建等^[16-18]对鲁西南石炭-二叠系煤的研究显示,该煤中的氟多以有机态存在。刘雪峰等^[4]对贵州煤的研究显示,该煤种中的氟主要以有机硫结合态存在。所以,煤中氟的赋存状态主要有以下几种:①水溶态,以 F^- 形式溶于水中;②呈独立的矿物,如氟磷灰石 $Ca_5F(PO_4)_3$;③被矿物吸附,如存在于磷铝钙石晶格中;④类质同象存在于矿物晶格内,如 F^- 代替勃姆石(水合氧化铝)中 OH^- ;⑤有机态,如有机硫结合态^[4,10]。

煤中元素含量与灰分的相关性在一定程度上可揭示该元素的有机/无机亲和性。与灰分正相关,可推断其具有无机亲和性,赋存于黏土矿物(硅铝酸盐)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。与灰分相关不明显,说明该元素赋存形态比较复杂^[19-20]。

煤中元素与全硫含量的相关性在某种程度上可揭示该元素的亲硫性。煤中硫由无机硫和有机硫构

成,无机硫又包括硫化物硫和硫酸盐硫^[4]。如果与全硫含量正相关,可推断其为无机硫或有机硫结合态,具体是无机硫结合态还是有机硫结合态,还需要结合与灰分的相关性综合考虑。

煤中元素与全磷的相关性一定程度上可揭示该元素与磷的伴生情况。许多研究结果显示,煤中氟含量与磷酸盐含量有显著的正相关关系,逐级化学提取法研究结果也证明煤中氟有磷酸盐结合态,所以,煤中的氟可能存在于磷铝钙石晶格中,或以氟磷灰石这种独立的矿物赋存^[21-23]。

3.2 唐山港口各进口国煤炭的氟含量相关分析

3.2.1 进口朝鲜煤炭

图2描述了唐山港口进口朝鲜煤中氟含量与灰分、全硫含量、磷含量的相关性。氟含量与灰分相关系数为0.402,显著性水平小于0.01,表明二者呈中度正相关,具有显著性;氟含量与全硫含量的相关系数为0.483,显著性水平小于0.01,说明二者含量呈中度正相关,具有显著性;氟含量与磷含量的相关系数为0.146,显著性水平为0.065,说明二者呈微弱正相关。综合以上结果推断,京唐港进口的朝鲜煤中的氟元素赋存形态主要以无机硫结合态(硫化物和硫酸盐)和黏土矿物存在,少部分可能存在于磷酸盐类矿物以及有机硫结合态中。

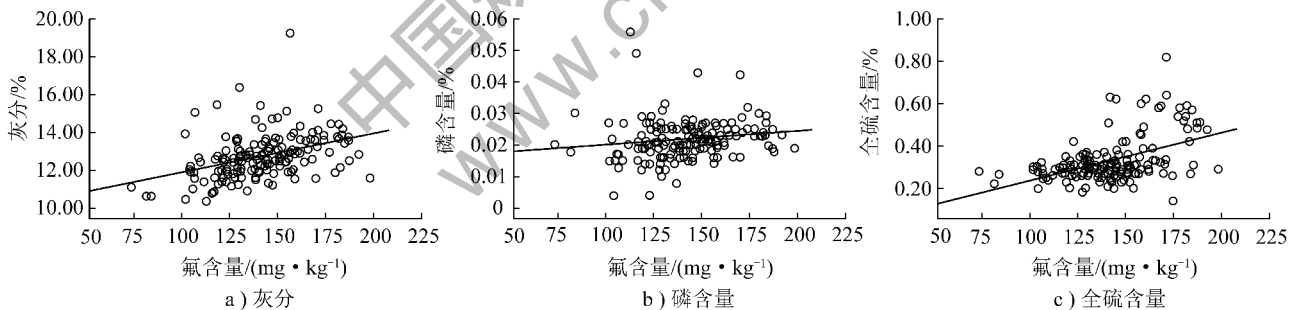


图2 进口朝鲜煤炭中氟含量与灰分、全硫和磷的相关性

Fig. 2 Correlation of fluorine content, ash, total sulfur and phosphorus in imported Korean coals

3.2.2 进口澳大利亚煤炭

图3描述了唐山港口进口澳大利亚煤中氟含量与灰分、全硫含量、磷含量的相关性。氟含量与灰分相关系数为0.256,显著性水平为0.093,表明二者呈微弱正相关;氟含量与全硫含量相关系数为0.051,显著性水平为0.743,表明二者的相关性在统计学上无意义;氟含量与磷含量的相关系数为0.338,显著性水平为0.025,表明二者呈低度正相关,具有显著性。综合以上结果推断,唐山港口进口的澳大利亚煤中氟的赋存形态比较复杂,一部分以

无机态的磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中。

3.2.3 进口加拿大煤炭

图4描述了唐山港口进口加拿大煤中氟含量与灰分、全硫含量、磷含量的相关性。氟含量与灰分的相关系数为-0.068,显著性水平为0.810,表明二者相关性在统计学上无意义;氟与硫的相关性系数为0.127,显著性水平为0.651,表明二者相关性在统计学上无意义;氟与磷的相关性系数为0.763,显著性水平为0.01,表明二者呈高度正相关,有显著

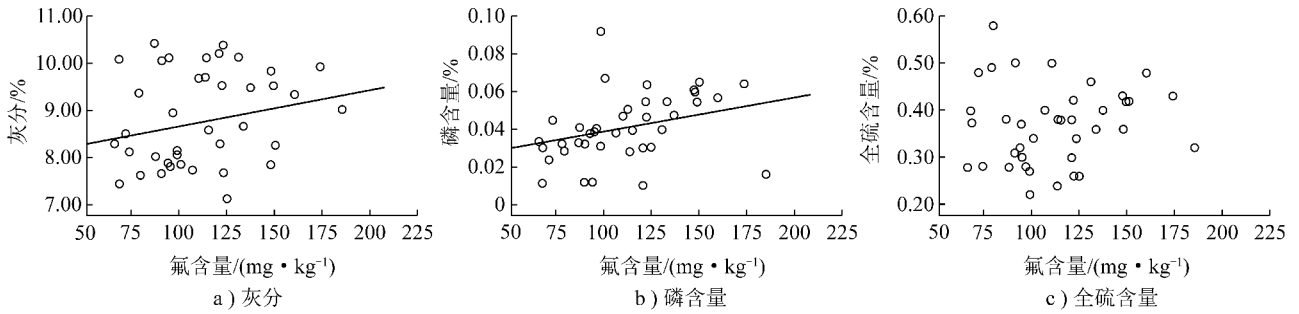


图3 进口澳大利亚煤炭中氟含量与灰分、全硫和磷的相关性

Fig. 3 Correlation of fluorine content, ash, total sulfur and phosphorus in imported Australia coals

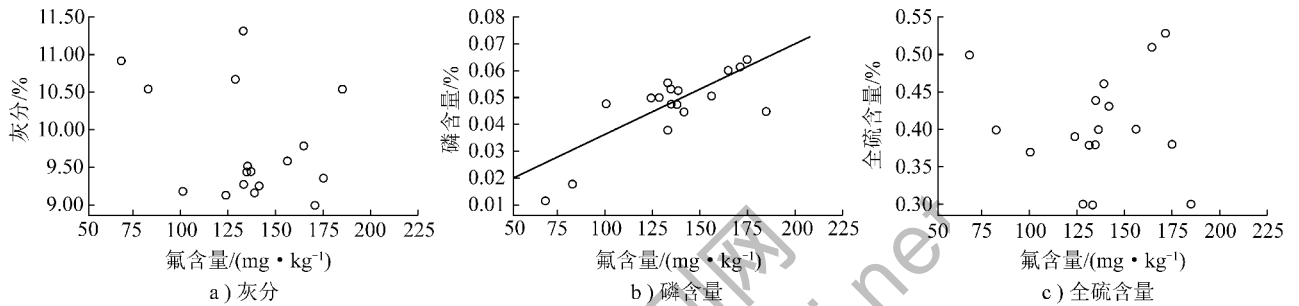


图4 进口加拿大煤炭中氟含量与灰分、全硫和磷的相关性

Fig. 4 Correlation of fluorine content, ash, total sulfur and phosphorus in imported Canada coals

的伴生关系。综合以上结果推断,唐山港口进口的加拿大煤中氟主要以磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中。

4 结 论

1) 采用高温燃烧水解-氟离子选择电极法对唐山港口进口的 225 批煤碳中的氟含量进行了测定;用稳健统计将其整体含量水平描述为 (137 ± 24) mg/kg;按我国煤炭行业标准进行质量分级,唐山港口进口的 68% 的朝鲜煤、62% 的加拿大煤属于中氟煤,氟含量算术平均值高于中国煤、世界煤,其迁入风险值得关注。

2) 进口朝鲜煤中氟含量与灰分、全硫含量、磷含量的相关系数分别为 0.402、0.483、0.146,显著性水平分别为 0.01、0.01、0.065,推断氟的赋存形态主要为无机硫结合态(硫化物和硫酸盐)和黏土矿物,少部分可能存在于磷酸盐类矿物以及有机硫结合态中;进口澳大利亚煤中氟含量与灰分、全硫含量相关性不显著,与磷含量相关系数为 0.338,显著性水平为 0.025,表明二者呈低度正相关,推断氟的赋存形态比较复杂,部分可能以磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中;进口加拿大煤中氟含量与灰分、全硫含量相关性不显著,与磷含量的相关

性系数为 0.763,显著性水平为 0.01,表明二者呈高度正相关,有显著的伴生关系,从而推断氟主要以磷酸盐结合态存在,赋存于氟磷灰石、磷铝钙石中。

参考文献 (References):

- [1] 刘雪锋. 煤中氟的迁徙演化行为及含硫大分子结构的研究 [D]. 武汉:华中理工大学,2009.
- [2] Geng W H, Nakajima T, Takanashi H. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen-flask combustion method with catalyst [J]. *Fuel*, 2007, 86 (5/6): 715-721.
- [3] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. 煤中氟分布与燃烧排放特性 [J]. *化工学报*, 2002, 53 (6): 572-577.
Qi Qingjie, Liu Jianzhong, Cao Xinyu, et al. Fluorine distribution characteristics in coal and behavior of fluorine during coal combustion [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2002, 53 (6): 572-577.
- [4] 刘雪锋, 郑楚光, 刘晶, 等. 贵州煤中氟赋存形态分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28 (8): 46-51.
Liu Xuefeng, Zheng Chuang, Liu Jing, et al. Analysis on fluorine speciation in coals from Guizhou province [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2008, 28 (8): 46-51.
- [5] 吴代赦, 郑宝山, 唐修义, 等. 中国煤中氟的含量及其分布 [J]. *环境科学*, 2005, 26 (1): 7-11.
Wu Daishe, Zheng Baoshan, Tang Xiuyi, et al. Content and Distribution of fluorine in Chinese coals [J]. *Environmental Science*, 2005, 26 (1): 7-11.

- [6] 陈萍,唐修义. 中国煤中的氟[J]. 中国煤田地质,2002,14(7):25-28.
Chen Ping,Tang Xiuyi. Fluorine in coal of China[J]. Coal Geology of China,2002,14(7):25-28.
- [7] 刘曙,李晨,诸秀芬,等. 上海口岸进口煤炭总汞含量的分布特征[J]. 岩矿测试,2014,33(5):730-736.
Liu Shu,Li Chen,Zhu Xiufen, et al. Distribution characteristics of total mercury in imported coals at Shanghai port [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(5):730-736.
- [8] Finkelman R B,Belkin H E,Zheng B S. Health impacts of domestic coal use in China[J]. Proceedings National Academy of Science,1999,96(7):3427-3431.
- [9] 刘桂建,彭子成,王桂梁,等. 煤中微量元素研究进展[J]. 地球科学进展,2002,17(1):53-62.
Liu Guijian,Peng Zicheng,Wang Guiliang, et al. Study on trace elements in coal[J]. Advance in Earth Sciences,2002,17(1):53-62.
- [10] Wang Xiaobo,Dai Shifeng,Sun Yingying, et al. Modes of occurrence of fluorine in the Late Paleozoic No.6 coal from the Haerwusu Surface mine, Inner Mongolia, China [J]. Fuel, 2011, 90(1):248-254.
- [11] 刘曙,沈劫,周海明,等. 电感耦合等离子体质谱原子荧光光谱法研究上海口岸进口印度尼西亚煤炭微量元素的赋存形态特征[J]. 岩矿测试,2015,34(4):436-441.
Liu Shu,Shen Jie,Zhou Haiming, et al. Study on occurrence status characteristics of trace elements in imported indonesia coals of Shanghai port using inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(4):436-441.
- [12] Dai Shifeng,Li Dan,Zhou Chenlin, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface mine, Jungar coalfield, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology,2008,74:185-202.
- [13] 袁晓鹰,张永春,姜涛. 进口煤炭中有害微量元素的风险类别[J]. 煤炭科技,2013(1):95-96.
Yuan Xiaoying,Zhang Yongchun,Jiang Tao. Risk classification of harmful microelement in imported coal [J]. Coal Science and Technology,2013(1):95-96.
- [14] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London:Butterworths, 1990:278.
- [15] 齐庆杰,于贵生,李芳玮,等. 煤中氟的无机/有机亲和性与洗选特性[J]. 辽宁工程技术大学学报,2006,2(4):481-484.
Qi Qingjie,Yu Guisheng,Li Fangwei, et al. Inorganic/organic affinity and washing floatation characteristic of fluorine in coal[J]. Journal of Liaoning Technical University,2006,2(4):481-484.
- [16] 刘桂建,杨萍月. 济宁煤田煤中微量元素的地球化学研究[J]. 地质地球化学,1999,24(4):77-89.
Liu Guijian,Yang Pingyue. Geochemistry of trace elements in Jining coalfield[J]. Geology-Geochemistry,1999,24(4):77-89.
- [17] 刘桂建,杨萍月. 唐口区煤中微量元素的分布特征[J]. 煤田地质与勘探,1999,27(2):13-15.
Liu Guijian,Yang Pingyue. The distribution characteristics of trace elements in the coal of Tangkou district [J]. Coal geology and Exploration,1999,27(2):13-15.
- [18] 刘桂建,杨萍月,彭子成,等. 兖州矿区煤中某些微量元素的赋存状态研究[J]. 地球化学,2002,31(1):85-89.
Liu Guijian,Yang Pingyue,Peng Zicheng, et al. Occurrence of trace elements in coal of Yanzhou mining district [J]. Geochimica,2002,31(1):85-89.
- [19] Dai Shifeng, Ren Deyi, Tang Yuegang, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou province, China [J]. International Journal of Coal Geology,2005,61(1):119-137.
- [20] 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.
- [21] 刘建忠,盛军杰,齐庆杰,等. 煤燃烧干法除氟技术的研究[J]. 热力发电,2004,33(8):32-34.
Liu Jianzhong,Sheng Junjie,Qi Qingjie, et al. Study on dry method for fluorine-eliminating technology during combustion of coal [J]. Thermal Power Generation,2004,33(8):32-34.
- [22] Harrison C D, Akers D J, Raleigh C E, et al. Hazardous air pollutant precursors (HAPs): Advanced Coal Based Power and Environmental Systems '97 Conference [C]. Pittsburgh: [s. n.], 1997.
- [23] Martinez Tarazona M R, Suarea Fernandez G P, Gardin J M. Fluorine in Asturian coals [J]. Fuel,1994,73(7):1209-1213.