

温度及气氛对褐煤热转化过程中锗元素迁移的影响

张志昊,徐冬,刘汉强,郭桦

(国电新能源技术研究院 发电系统功能材料北京市重点实验室,北京 102200)

摘要:为了解褐煤热转化过程中锗元素的迁移规律和机理,采用固定床反应器,在1 173、1 273和1 373 K条件下,分别测量了热解(100% N₂)和燃烧(3% O₂+97% N₂)2种不同气氛下褐煤内锗元素的气态释放比例。结果表明,在2种气氛条件下,锗元素的气态释放比例均随着热转化温度的升高而增加,在1 373 K的条件下分别达到了91.0%和95.6%。在3种温度情况下,燃烧过程中锗元素的气态释放比例均低于相同温度条件下的热解过程。分析表明,主要是由于焦炭内的部分含锗有机物被氧化为二氧化锗,而二氧化锗在氧化性气氛中难以气化所导致的。基于上述规律,首次提出了含锗飞灰(锗精矿)的形成机理:褐煤中的锗元素完全以含锗有机物的形式存在,这些含锗有机物会在高温条件下首先热分解为短碳链的含锗气态小分子(X-Ge),随后这些气态小分子在飞灰细颗粒表面发生异相沉积,并最终被氧化为二氧化锗。

关键词:褐煤;锗;燃烧;热解;气态释放

中图分类号:TQ536.3

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)03-0069-05

Influence of temperature and atmosphere on transformation of Ge during lignite thermal transition

ZHANG Zhihao, XU Dong, LIU Hanqiang, GUO Hua

(Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Guodian New Energy Technology Research Institute, Beijing 102200, China)

Abstract: To investigate the transformation mechanism of Ge, a fixed bed reactor was used to measure the volatilization of Ge during lignite thermal transition at the heating temperature of 1 173 K, 1 273 K and 1 373 K respectively. Two types of atmospheres were considered: 100% N₂ to simulate pyrolysis and 3% O₂ in N₂ balance to simulate combustion. The results showed that the volatilization of Ge increased with the increase of temperature in both oxidizing and inert atmospheres, and it reached 91.0% and 95.6% at 1 373 K respectively. However, the oxidizing atmosphere suppressed the volatilization of Ge at 1 173, 1 273, and 1 373 K, which was mainly caused by the oxidation of organic compounds of germanium in lignite, and followed by formation of germanium dioxide. Based on the experimental results, the enrichment mechanism of Ge in fly ash during lignite combustion was proposed for the first time. Ge mainly existed in organic form in lignite. During combustion process, it first decomposed into Ge-bearing small gaseous molecules (X-Ge). Then these gaseous molecules condensed on the surface of fly ash particles, and they were oxidized into germanium dioxide in the final stage.

Key words: lignite; germanium (Ge); combustion; pyrolysis; volatilization

0 引 言

锗材料是光纤通信、光伏电池、红外成像等设备内不可或缺的关键功能材料,属于各国重要的战略储备资源^[1]。在地壳内,锗元素不能单独成矿,一

般与煤矿和铅锌矿伴生^[2-3]。近十余年来,我国是世界上最大的锗材料生产国和出口国,生产原料主要来自于内蒙古锡林郭勒和云南临沧的褐煤煤矿^[4-5]。因此,有效开发和利用褐煤中的锗资源,对我国锗材料制造、应用产业具有重要意义。褐煤中

收稿日期:2015-11-13;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.015

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(2014DFA41100)

作者简介:张志昊(1986—),男,新疆博乐人,工程师,博士,从事煤炭清洁利用研究工作。E-mail:zhangzhihao@cgdc.com.cn

引用格式:张志昊,徐冬,刘汉强,等.温度及气氛对褐煤热转化过程中锗元素迁移的影响[J].洁净煤技术,2016,22(3):69-73,89.

ZHANG Zhihao, XU Dong, LIU Hanqiang, et al. Influence of temperature and atmosphere on transformation of Ge during lignite thermal transition [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 69-73, 89.

锆的提取主要分为锆的富集和提炼2个技术步骤^[1]。锆的富集一般采用高温热处理工艺^[4,6-7],即利用高温环境使褐煤中的锆气态释放,并以二氧化锆的形式^[4,8-9]富集在飞灰中,这些含锆飞灰捕集后可称为“锆精矿”。锆的提炼一般采用盐酸氯化、精馏、提纯、还原的工艺路线,从锆精矿中提炼锆金属^[1,8,10]。以上2个技术步骤中,优化高温热处理工艺,提高锆元素气态释放比例,是提高锆精矿中锆元素品位、降低后续提炼成本、提升综合利润的技术核心^[11-13]。优化高温热处理工艺主要涉及热处理温度和热处理气氛2个技术参数。部分研究发现临沧褐煤热解过程中,锆元素在1 073 K开始大量挥发,1 273 K保温2 h挥发比例大于80%^[6]。然而,对于褐煤在更高温度的热解过程中,以及氧化性气氛燃烧过程中锆元素的气态释放规律仍不清楚。且迄今

未见关于内蒙古锡林郭勒褐煤热解和燃烧条件下锆元素气态释放行为的研究。鉴于此,笔者对比分析了1 173~1 373 K热解和燃烧2种不同气氛条件下锡林郭勒褐煤中锆元素气态释放行为,研究热转化温度和气氛对褐煤中锆元素迁移的影响规律,并提出褐煤热转化过程中锆元素的迁移机理,以期对提锆工业过程中含锆褐煤的燃烧参数优化提供技术指导和参考。

1 试验

1.1 试验原料

褐煤来自内蒙古锡林郭勒乌兰图嘎煤矿,经磨制、筛分后,煤粉颗粒直径小于125 μm 。将煤粉放置在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干箱中干燥至恒重后密封保存。含锆褐煤的工业分析、元素分析见表1。

表1 褐煤工业分析、元素分析及锆含量

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and Ge content of lignite

工业分析/%				元素分析/%					
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(\text{C}_{\text{daf}})$	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}})$	$w(\text{Ge}_{\text{ad}})$
13.34	7.62	30.99	48.05	72.39	3.83	0.78	3.02	19.96	0.018 6

1.2 试验系统及方法

为研究热转化温度及气氛对褐煤中锆元素迁移的影响,设计了一套固定床反应器试验系统,如图1所示。

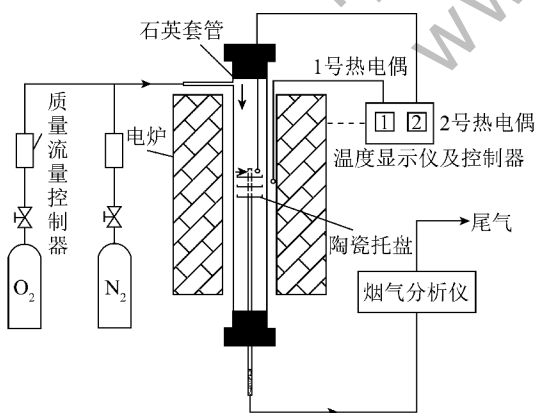


图1 固定床反应器试验系统

Fig. 1 Sketch of the fixed-bed reactor

固定床反应器由两部分组成,一部分是外部的石英套管,另一部分是内部可移动的环形陶瓷托盘反应器。陶瓷托盘反应器共分3层,煤粉颗粒放置于其中。反应气流从外部石英管的上部通入,经过

托盘上方后,从托盘中心支撑管四周的小孔流出。利用烟气分析仪测量尾气中 O_2 、 CO 和 CO_2 的浓度。反应器通过管式电阻炉来控制温度。

反应气氛使用3%的 O_2 和97%的 N_2 来模拟燃烧气氛,使用100%的 N_2 模拟热解气氛。燃烧条件下将 O_2 体积分数设置为3%是为了避免煤粉燃烧超温,减少与相同温度条件下热解过程中煤粉层的温度差异。每种气氛条件均选择1 173、1 273和1 373 K三种不同的试验温度。1 273 K温度条件下的试验均重复4次,1 173 K和1 373 K温度条件下的试验均重复2次。通过1 273 K温度条件下的4次重复试验计算试验系统的重复性测量精度。

每次试验前,将约2 g煤粉均匀堆积在3个托盘内,每个托盘内煤粉层的堆积厚度低于0.5 mm。将电阻炉升温至预定温度后,通入预定条件的反应气体。待系统稳定半小时后,将托盘反应器整体放入石英玻璃套管内,开始褐煤热转化试验。当反应尾气中不含有 CO 或 CO_2 ($<10 \times 10^{-6}$)后,停止电炉加热,等待炉体冷却后,取出托盘反应器。根据这一要求,褐煤燃烧反应时间为2 h,褐煤热解反应时间为3 h。

褐煤中锆元素的释放比例通过热转化反应后托盘内固态残渣中锆元素总含量与原始褐煤中锆元素总含量的差值计算得到。固态残渣中锆元素的浓度通过微波消解配合电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术测量得到^[4]。

此外,为了分析褐煤热转化过程中锆元素的迁移机理,在燃用内蒙古锡林浩特乌兰图嘎煤矿褐煤的工业锅炉(漩涡炉)现场采集了相应布袋除尘系统捕集的飞灰样品,并对飞灰样品进行能谱扫描电镜分析(SEM-EDX)。同时对二氧化锆纯净物(国药集团化学试剂有限公司5N高纯试剂)进行热重分析试验(TGA),研究其在1373 K以下惰性气氛(100% N₂)和氧化性气氛(空气)条件下的质量变化。

2 结果分析与讨论

2.1 褐煤热转化过程中锆元素的气态释放

1273 K温度下褐煤热解和燃烧4次重复试验中锆元素的气态释放比例及相对标准差见表2。由表2可知,1273 K条件下热解和燃烧4次相同工况重复试验中,锆元素气态释放比例的相对标准偏差分别为1.96%和1.76%,取其中较大值表征本试验系统的测量精度。

表2 1273 K褐煤热解和燃烧过程中锆元素气态释放比例
Table 2 The volatilization of Ge during lignite pyrolysis and combustion at 1273 K

项目	试验编号	锆元素释放比例/%	相对标准差/%
热解	1-1号	74.4	1.96
	1-2号	79.2	
	1-3号	76.5	
	1-4号	77.3	
燃烧	2-1号	54.1	1.76
	2-2号	50.2	
	2-3号	51.6	
	2-4号	53.2	

1173、1273和1373 K,褐煤燃烧和热解气氛条件下锆元素的气态释放比例如图2所示。

由图2可知,在燃烧和热解气氛条件下,锆元素的气态释放比例均随着温度的升高而增加;1373 K时,燃烧和热解气氛条件下锆元素的平均气态释放比例分别达到了91.0%和95.6%。相同热转化温度下,热解气氛条件的锆元素气态释放比例均高于其在燃烧气氛下的释放比例,1173、1273和

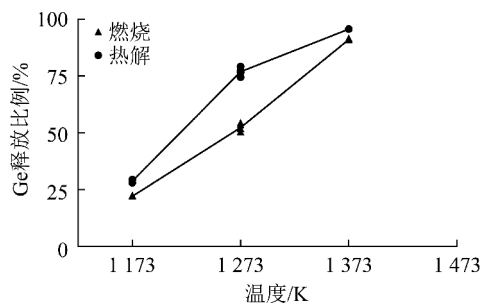


图2 1173、1273和1373 K褐煤热解和燃烧过程中锆元素气态释放比例

Fig. 2 The volatilization of Ge during lignite pyrolysis and combustion at 1073, 1173 and 1273 K

1373 K时,热解条件下锆元素的平均气态释放比例分别是燃烧条件下的1.30、1.47和1.05倍。

2.2 温度与气氛对锆元素气态释放的影响

热转化温度升高时,锆元素的气态释放比例逐步升高。说明褐煤热转化过程中,锆元素气态释放的来源物质具有混合物的特性,不具有单一的熔点。已有研究表明,褐煤中锆元素主要与有机质以某种化学结合的方式成为腐植酸锆络合物及含锆有机化合物^[2,5]。由于含锆有机物种类复杂,存在不同的结合键能,即不同的热分解临界温度。因此,无论是惰性还是氧化性气氛,热转化温度逐步升高时,含锆有机物均可通过热分解途径逐步提高热转化过程中的气态释放比例。

由图2可知,相同温度下,褐煤燃烧过程中锆元素的气态释放比例低于热解过程。由于二者仅热转化气氛不同,因此热转化气氛是造成锆元素气态释放差异的主要原因。

在氧化性气氛中,褐煤中的含锆有机物以及含锆有机物热分解气态释放后形成的气态含锆物质都可能在高温环境中与氧气发生氧化反应。通过分析褐煤燃烧后形成的飞灰,可以确认含锆物质被氧化后的终态赋存信息。燃用内蒙古锡林浩特乌兰图嘎褐煤的工业锅炉(漩涡炉)的飞灰样品扫描电镜(SEM)分析如图3所示。能谱分析(EDX)见表3。

由图3和表3可知,部分褐煤燃烧飞灰颗粒表面富集了较高浓度的锆元素。通过分析颗粒表面锆元素富集区域内各元素的浓度比例,可以发现最可能与锆元素结合的元素主要为氧元素和硫元素。同时,由于锆的硫化物在高温条件下易分解氧化,因此飞灰颗粒中锆元素应主要以氧化物的形式存在。此外,Dai等^[4]对含锆浓度较高(大于3%)的临沧褐

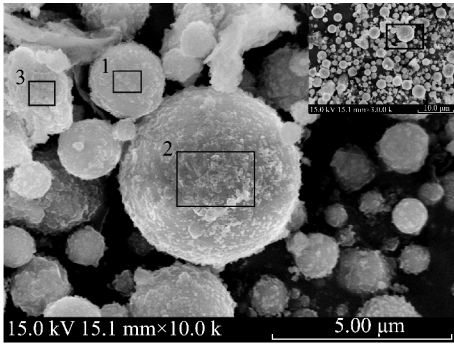


图3 乌兰图嘎褐煤燃烧飞灰的SEM图片

Fig. 3 SEM micrograph of the fly ash of Wulantuga lignite

表3 基于EDX分析的乌兰图嘎褐煤燃烧飞灰的元素摩尔分数

Table 3 EDX area analysis of the fly ash of Wulantuga lignite

区域	摩尔分数/%										
	O	Si	Ca	Fe	Al	Mg	As	Ge	S	Na	K
1号	63.6	13.0	6.7	5.6	5.5	2.0	1.0	0.9	0.7	0.7	0.2
2号	51.9	4.0	18.3	7.8	6.2	4.1	3.1	0	4.6	0	0
3号	46.9	1.7	0.8	47.8	1.3	0.7	0	0	0.7	0	0.1

注:数据为去碳后计算所得。

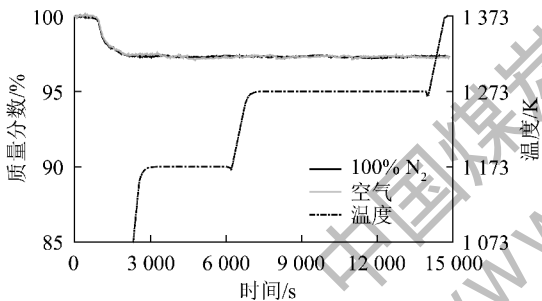


图4 二氧化锗纯净物的热重分析结果

Fig. 4 The TGA analysis of pure GeO_2

样品质量变化曲线保持一致。考虑到在 1 173 K 前,样品的失重主要发生在 373 ~ 573 K 温度阶段内,这对应的可能是样品中水分和杂质的气化或分解。由于二氧化锗样品的主体部分(约 97%)在 1 173 ~ 1373 K 升温过程中质量稳定,表明在惰性和空气气氛条件下,温度处于 1 373 K 以下时,二氧化锗纯净物气态蒸发或分解的速率可忽略不计。这与一些针对二氧化锗晶体的热力学理论分析结论保持一致^[14]。

此外,文献[15-16]热力学计算和试验结果表明,如果在高温惰性气氛条件下将二氧化锗与焦炭相混合,二氧化锗会被焦炭还原为气态的一氧化锗。然而,在氧化性的高温环境中,一氧化锗会被迅速氧化为二氧化锗,导致焦炭还原作用失效。

煤燃烧飞灰进行了 XRD 分析,发现飞灰中存在二氧化锗晶体结构。综合以上分析可以推测,乌兰图嘎褐煤燃烧产生的飞灰中锗元素的主要赋存形式很可能也是二氧化锗。

高温条件下,二氧化锗一般为六边形结构晶体,熔点为 1 388 K。二氧化锗纯净物逐步升温至 1 373 K 的热重分析结果如图 4 所示。

由图 4 可知,在升温至 1 173 K 前,样品产生了约 3% 的失重;随后,在温度逐步升至 1 373 K 的过程中,样品质量稳定;在惰性和氧化性气氛条件下,

因此,在燃烧环境中,二氧化锗难以被焦炭还原为气态一氧化锗。

综上所述,在燃烧环境中,褐煤中的含锗有机物以及含锗有机物热分解气态释放后形成的气态含锗物质一旦被氧化为二氧化锗,二氧化锗就将以固相形式稳定存在。褐煤中含锗有机物被氧化为二氧化锗的同时,也失去了通过热分解而气态释放的机会。这可能是导致褐煤燃烧过程中锗元素气态释放比例低于相同温度条件下的热解过程的主要原因。

2.3 褐煤热转化过程中锗元素的迁移机理

根据褐煤热转化过程中锗元素的气态释放行为,结合相关研究,本文提出了褐煤燃烧过程中锗元素的迁移机理,如图 5 所示。由于褐煤热解过程中锗元素的迁移机理与褐煤燃烧过程中脱挥发分阶段锗元素的迁移机理相同,因此不再单独列出。

由图 5 可知,煤中锗元素完全以含锗有机物形式存在。在褐煤燃烧的脱挥发分阶段,褐煤内热稳定性较低的含锗有机物首先发生热分解,形成短碳链的气态含锗小分子($X\text{-Ge}(g)$),导致部分含锗物质先行气态释放。在焦炭异相反应和成灰阶段,焦炭内剩余的含锗有机物存在 2 种转化途径。一是随焦炭一起,被氧气直接氧化为固态二氧化锗,随后黏附在大颗粒表面,并随大颗粒一起形成底渣;另一种途径是在焦炭颗粒内部的还原性气氛中先热分解为

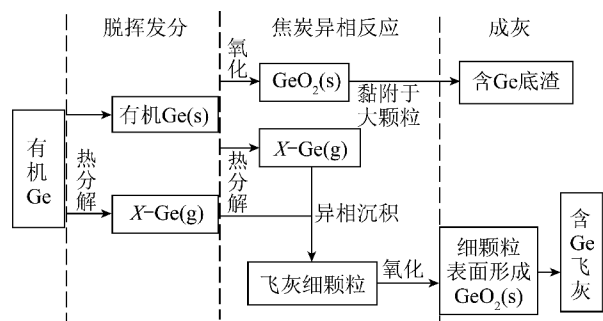


图5 褐煤燃烧过程中锗元素迁移机理

Fig. 5 The transformation of Ge during lignite combustion

气态含锗小分子($X\text{-Ge}$),然后再通过异相沉积的途径富集在细颗粒表面,最后在颗粒表面被氧化为二氧化锗。

通过上述机理研究可知,由于尚不明确褐煤中含锗有机物热分解后形成的含锗物质的化学形式,本文将其描述为短碳链的气态含锗小分子($X\text{-Ge}$)。这主要是基于褐煤内含锗有机物主要是以腐植酸锗络合物等形式存在、富含 Ge-C 化学键^[5],而 GeO_2 无法以气相形式存在的事实而推测得到。需要注意的是,无论是脱挥发分还是焦炭异相反应阶段, $X\text{-Ge}$ 均必须在惰性或还原性气氛中产生。

气态含锗小分子通过异相沉积的方式富集在细颗粒表面,这主要是基于挥发性元素在细颗粒中的富集机理而提出的。Smith等^[17]分析了电厂飞灰中包括锗元素在内的多种元素(Cr 、 Ga 、 Ge 、 Mo 、 As 、 Pb)质量浓度与飞灰颗粒粒径的关系,结果表明,在 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 粒径内,上述各元素质量浓度会随着颗粒粒径的减小而显著增加;在小于 $1\ \mu\text{m}$ 粒径内,上述各元素的质量浓度则基本保持不变,与粒径关系不大。Smith^[18]提出了上述各元素的富集机理,对于粒径大于 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒,上述各元素蒸发后,通过在飞灰颗粒表面异相冷凝沉积而富集;对于粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的飞灰颗粒,这些细小的飞灰颗粒主要通过较大颗粒的破碎、熔融、聚并而产生,而各气态元素则主要在破碎形成的熔融小颗粒表面完成异相冷凝沉积,随后与小颗粒一起发生聚并。后续试验研究则进一步支持了上述结论^[19-20]。

依照本文所提出的褐煤燃烧过程中锗元素的迁移机理,可以提出多种提高锗元素气态释放比例,提升锗精矿品位的有效手段。方法之一是提升褐煤燃烧温度,如提升至 $1\ 373\ \text{K}$ 以上,就可以在氧气浓度 3% 以下时实现 90% 以上锗元素的气态释放。同时,也可在较低温度条件下对褐煤采用惰性气氛的

热解处理工艺。

3 结 论

1) $1\ 173\sim 1\ 373\ \text{K}$ 温度范围内,含锗褐煤热解和燃烧过程中,锗元素的气态释放比例均随着热转化温度的升高而增加。当温度升高至 $1\ 373\ \text{K}$ 时,燃烧和热解气氛条件下锗元素的平均气态释放比例分别达到了 91.0% 和 95.6% 。

2) $1\ 173\sim 1\ 373\ \text{K}$ 温度范围内,含锗褐煤燃烧过程中锗元素的释放比例要低于相同温度条件下的热解过程。分析表明,这主要是由于褐煤中部分含锗有机物被氧化为二氧化锗,而二氧化锗在氧化性气氛条件下热稳定性良好导致的。

参考文献(References):

- [1] Claeys C, Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices [M]. Oxford: Elsevier, 2007.
- [2] 黄文辉, 赵继尧. 中国煤中的锗和镓[J]. 中国煤田地质, 2002, 14(S1): 65-70.
Huang Wenhui, Zhao Jiyao. Germanium and Gallium in coal of China [J]. Coal Geology of China, 2002, 14(S1): 65-70.
- [3] 王吉坤, 何嵩平. 现代锗冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [4] Dai S, Seregin V V, Ward C R, et al. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 121(1): 79-97.
- [5] Holl R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium: a review [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [6] 张家敏, 雷霆, 张玉林, 等. 从含锗褐煤中干馏提锗和制取焦炭的试验研究 [J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 371-376.
Zhang Jiamin, Lei Ting, Zhang Yulin, et al. Distilling of Germanium and preparation of coke from lignite containing Germanium [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(3): 371-376.
- [7] 徐冬, 陈毅伟, 郭桦, 等. 煤中锗的资源分布及煤伴锗提取工艺的研究进展 [J]. 煤化工, 2013, 41(4): 53-57.
Xu Dong, Chen Yiwei, Guo Hua, et al. Resource distribution of Germanium in coal and study progress on the Germanium recovery from coal [J]. Coal Chemical Industry, 2013, 41(4): 53-57.
- [8] Arroyo F, Font O, Chimenos J M, et al. IGCC fly ash valorisation: optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 124(8): 222-227.
- [9] Font O, Querol X, López-Soler A, et al. Ge extraction from gasification fly ash [J]. Fuel, 2005, 84(11): 1384-1392.
- [10] Arroyo F, Fernández-Pereira C. Hydrometallurgical recovery of germanium from coal gasification fly ash: solvent extraction method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(9): 3186-3191.

(下转第89页)

- 用实践[J]. 动力工程学报, 2011, 31(3):170-175.
- Su Jianmin. Application practices of energy saving combustion technologies for circulating fluidized bed boiler based on flow pattern reconstruction[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2011, 31(3):170-175.
- [7] 刘学冰. 双流态洁净燃烧锅炉及双流态洁净燃烧工艺: 201410415265, 2014. 11[P].
- [8] 吴碧君. 燃烧过程中 NO_x 的生成机理[J]. 电力环境保护, 2003, 19(4):9-12.
- Wu Bijun. The composing mechanism of NO_x in combustion[J]. Electric Power Environmental Protection, 2003, 19(4):9-12.
- [9] 姜鹏志. 循环流化床锅炉低 NO_x 排放特性及利用 SNCR 脱氮技术[C]//全国电力行业 CFB 机组技术交流服务协作网第八届年会论文集. 北京:中国电力企业联合会, 2009:34-40.
- [10] 尚 校, 高士秋, 汪 印, 等. 不同煤燃烧方式降低 NO_x 排放比较及解耦燃烧应用[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(6):672-679.
- Shang Xiao, Gao Shiqiu, Wang Yin, *et al.* Comparison of NO_x reduction among different coal combustion methods and the application of decoupling combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(6):672-679.
- [11] 谢建军, 杨学民, 丁同利, 等. 煤炭解耦燃烧过程 N 迁移与转化 VI: 循环流化床煤炭解耦燃烧 NO_x 排放[C]//中国工程热物理学会燃烧学学术会议论文集. 杭州:中国工程热物理学会, 2011.
- [12] 汤秋林, 李 英. 影响煤挥发分测定结果的主要因素分析[J]. 煤质技术, 2010(5):45-46, 51.
- Tang Qiulin, Li Ying. Analysis on main factors of influencing the determination of coal volatile[J]. Coal Quality Technology, 2010(5):45-46, 51.
- [13] 石金明, 向 军, 赵清森. 原煤与煤焦热解气化过程氮转化特性研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(12):2129-2132.
- Shi Jinming, Xiang Jun, Zhao Qingsen, *et al.* Study on conversion characteristics of nitrogen during pyrolysis and gasification with raw-coal and char[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(12):2129-2132.
- [14] 范红宇. 不同气氛下高温固硫产物硫酸钙和硫化钙相互转化机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2004.

(上接第 73 页)

- [11] 锡林郭勒通力锆业有限责任公司. 低品质低品位含锆粉状褐煤在链条炉中挥发富集提取锆精矿的方法: 103361496[P]. 2013-12-23.
- [12] 锡林郭勒通力锆业有限责任公司. 一种从褐煤中提取锆的方法: 101186975[P]. 2008-05-28.
- [13] 云南冶金集团总公司技术中心. 从褐煤干馏提取含锆物质并制半焦的方法: 1814701[P]. 2006-08-09.
- [14] Levêque G, Abanades S. Investigation of thermal and carbothermal reduction of volatile oxides (ZnO , SnO_2 , GeO_2 , and MgO) via solar-driven vacuum thermogravimetry for thermochemical production of solar fuels[J]. Thermochim Acta, 2015, 605:86-94.
- [15] Halmann M, Frei A, Steinfeld A. Vacuum carbothermic reduction of Al_2O_3 , BeO , $\text{MgO}-\text{CaO}$, TiO_2 , ZrO_2 , $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$, SiO_2 , $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, and GeO_2 to the metals: a thermodynamic study[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 2011, 32(4):247-266.
- [16] Ito S, Kodaira K, Matsushita T. Vapor growth of hexagonal GeO_2 needle crystals[J]. Mater Res Bull, 1978, 13(2):97-100.
- [17] Smith R D, Campbell J A, Nielson K K. Concentration dependence upon particle size of volatilized elements in fly ash[J]. Environmental Science & Technology, 1979, 13(5):553-558.
- [18] Smith R D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1980, 6(1):53-119.
- [19] Swaine D J. Trace elements in coal and their dispersal during combustion[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1/2/3):121-137.
- [20] 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.