

碳酸钙固硫-固体进样测汞仪快速 测定硫化铅精矿中的汞

赵秀荣¹ 张萍萍¹ 罗明贵² 乔柱¹ 刘进涛¹ 张新爱³ 王恒^{1*}

(1. 连云港海关, 江苏 连云港 222042; 2. 防城海关, 广西 防城港 538001;
3. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要 在使用固体进样测汞仪直接测定硫化铅精矿中汞时, 由于试样中硫含量通常较高(高达30%以上), 在测定过程中大量硫被氧化造成污染甚至腐蚀固体进样测汞仪的核心部件催化管, 导致催化管寿命严重缩短。为解决上述问题, 建立了碳酸钙固硫-固体进样测汞仪直接测定硫化铅精矿中汞的分析方法; 并对Ca/S比、分解温度、分解时间、齐化时间等参数进行优化。在最优条件下, Hg的含量在2~20 ng和20~500 ng线性范围内回归系数(R^2)分别为0.999 6和0.999 8, 方法检出限(LOD)为0.006 $\mu\text{g/g}$ 。对3个典型样品进行测定, 相对标准偏差 $RSD \leq 9.0\%$ ($n=7$), 加标回收率为96.0%~106%。方法简单、快捷, 准确度和精密度高, 适合硫化铅精矿中汞的快速测定。

关键词 碳酸钙; 硫化铅精矿; 固硫剂; 固体进样测汞仪; 汞

中图分类号: O657.3 TH744.1 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2022)05-0001-06

Rapid Determination of Mercury in Lead Sulfide Concentrate by Direct Mercury Analyzer with Calcium Carbonate Sulfur Fixation

ZHAO Xiurong¹, ZHANG Pingping¹, LUO Minggui², QIAO Zhu¹,
LIU Jintao¹, ZHANG Xinai³, WANG Heng^{1*}

(1. Lianyungang Customs, Lianyungang, Jiangsu 222042, China; 2. Fangcheng Customs, Fangchenggang, Guangxi 538001, China;
3. Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract Mercury in lead sulfide concentrate is commonly determined by mercury meter, but the catalytic tube of instrument might be polluted and corroded due to the oxidation of the high content of sulfur (up to more than 30%) in sample, then the life of the direct mercury analyzer-catalytic tube is reduced seriously. In order to solve the problem, a method for direct determination of mercury in lead sulfide concentrate by calcium carbonate sulfur fixation solid injection mercury analyzer was established. The parameters such as

收稿日期: 2022-04-12 **修回日期**: 2022-06-29

基金项目: 南京海关科研计划项目(2021KJ04)

作者简介: 赵秀荣, 女, 硕士研究生, 主要从事矿产品分析研究。E-mail: 422862027@qq.com

* **通信作者**: 王恒, 男, 高级工程师, 主要从事化工品与矿产品分析研究。E-mail: lyg82320050@163.com

引用格式: 赵秀荣, 张萍萍, 罗明贵, 等. 碳酸钙固硫-固体进样测汞仪快速测定硫化铅精矿中的汞[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(5): 1-6.

ZHAO Xiurong, ZHANG Pingping, LUO Minggui, et al. Rapid Determination of Mercury in Lead Sulfide Concentrate by Direct Mercury Analyzer with Calcium Carbonate Sulfur Fixation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5): 1-6.

Ca/S ratio, decomposition temperature, catalytic time and homogenization time were optimized. Under the optimal conditions, the regression coefficient (R^2) were 0.999 6 and 0.999 8 in the linear range of 2–20 ng and 20–500 ng; the detection limit (LOD) of Hg was 0.006 $\mu\text{g/g}$. The results showed that the recoveries of 3 typical samples were in the range of 96.0%–106% ($RSD \leq 9.0\%$, $n=7$). The pretreatment process of the method is simple, economical, accuracy and precision, which is suitable for the rapid determination of mercury in lead sulfide concentrate samples.

Keywords CaCO_3 ; lead sulfide concentrate; sulfur fixing agent; direct mercury analyzer with solid sampling; Hg

硫化铅精矿中的汞是有害元素,其在生态系统中具有富集作用,很容易通过皮肤、呼吸道和消化道被人体吸收;能够破坏中枢神经系统,对口腔、黏膜和牙齿等均有不良影响。长期暴露在高汞环境中可导致脑损伤和死亡,国家标准 GB/T 20424—2006 “重金属精矿产品中有害元素的限量规范”对其限量作出了规定。建立碳酸钙-固体进样测汞不但可以快速检测汞的含量,减少腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染,同时还能减少甚至避免样品中硫对其核心部件的腐蚀,是一种非常环保的检测技术。

目前汞测定的常用方法有氢化物发生-原子荧光光谱法^[1-4],电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5-7]、电感耦合等离子体质谱法^[8-11]、固体进样测汞仪法^[12-13]。相比以上方法,固体进样测汞仪法无需前处理,5~6 min 便可完成测定,避免了繁琐、费时的湿化学消解步骤,可以减少消耗、系统误差,具有准确度高、重现性好、操作简便、快捷等优点;由于采用了长、短双检测池,实现了宽范围的测定。样品从干燥、分解到分析测定均在仪器中完成,自动化程度高,省时省力,成本低;测定过程中产生的含汞废气经重铬酸钾吸收液无害化处理后排放,对环境污染低,目前广泛应用于环境、卫生、食品、冶金、地质等行业固体和液体样品中总汞及不同赋存相态汞的定量分析,适合日常实验室和野外分析。但是在检测过程中发现,硫化铅精矿一般含硫量高,不适合直接采用固体进样测汞仪检测。高温下大量的硫从样品中释放后在氧气流中被氧化,随之将与催化管中的还原剂结合,加速催化管失效,催化管失效后必须更换,否则无法将样品热分解后产生的氧化态汞还原成汞原子,催化管是测汞仪的耗材,价格昂贵,这也是直接测汞仪测定其他高硫样品的局限性,因此如何减少硫对催化管的毒害是直接测汞仪法能否测定高硫样品的核心问题。

加入固硫剂后,在高温条件下,硫化铅精矿样品

中的硫与固硫剂反应生成稳定的氧化态硫酸盐,这样将减少甚至避免催化反应时与催化管中的还原剂发生反应,从而避免了对催化管的毒害。这样不但降低了催化管的损耗,还保护了催化管,从而能够延长催化管的寿命。如果将该法应用到日常检测过程中,能够进一步降低检测费用。目前选用固硫剂有 Na_2CO_3 等^[14-16],本文选用碳酸钙作为固硫剂,与碳酸钠相比,碳酸钙更经济实惠,且在反应后样品舟容易清理,因此实验选择碳酸钙固硫,实现了固体进样测汞仪测定硫化铅精矿中汞的快速、高灵敏度测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

DMA-80 型全自动固体进样测汞仪(意大利 Milestone 公司),MS 分析天平(Mettler Toledo),Milli-Q 纯水仪(Millipore)。

无水碳酸钙(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),汞离子标准溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司,1 000 $\mu\text{g/mL}$),氧气(南京特种气体有限公司, $\geq 99.995\%$),实验室用水为一级水。

1.2 仪器工作条件

采用 DMA-80 型直接测汞仪进行方法开发,条件与参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrumental parameters

参数	设定值
干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	200
干燥时间/s	60
催化温度/ $^{\circ}\text{C}$	750
催化时间/s	120
汞齐化温度/ $^{\circ}\text{C}$	900
汞齐化时间/s	12
信号记录时间/s	30

1.3 样品处理与检测

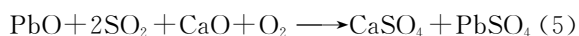
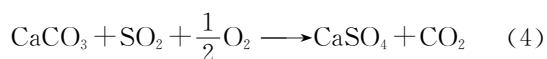
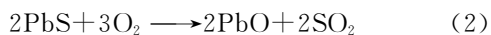
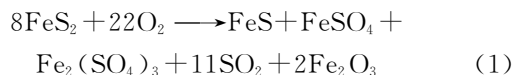
先测定空白镍舟,使其吸光度(峰高)小于 0.003。

称取 0.05~0.1 g 样品于镍舟中,加入 0.1 g(钙硫摩尔质量比为 2:1)碳酸钙,混匀,然后将样品放入固体进样测汞仪中测定。

2 结果与讨论

2.1 实验原理

硫化铅精矿样品中含有方铅矿(PbS)、黄铁矿(FeS₂)等含硫矿物,它们的稳定性较差,在高温和氧气流中反应生成硫酸盐、氧化物、SO₂等,SO₂等硫化物能够进入管路造成腐蚀,还会进入固体进样测汞仪的核心部件催化管,与催化管中的催化剂发生反应,严重降低催化管的寿命,导致检测成本大大增加。当加入固硫剂 CaCO₃ 后,CaCO₃ 在低温下可以与 SO₂ 反应直接生成 CaSO₄,在高温下(700 ℃以上)也能够分解释放出 CO₂ 和 CaO^[17],CaO 与硫化铅精矿中释放出的硫反应生成稳定性强的 CaSO₄^[18],起到了固硫的作用。反应式为:



2.2 称样量选择

采用的单光束原子吸收型测汞仪配备有金汞齐富集装置,对汞的总量有限制,一般总量不能高于 800 ng。称量质量太小,样品的测定结果不具备代表性,一旦发生样品的损失,对结果影响较大。称量质量过大不利于样品的消解,同时样品中的汞含量较高会加速固体进样测汞仪管路和核心部件的污染和腐蚀,从而提高日常检测费用。仪器推荐称样量一般为 0.02~0.15 g,考虑到铅精矿样品均匀性较好,但是汞的结果梯度较大,建议根据汞结果增减称样量,本法推荐称样量为 0.05~0.10 g。

2.3 Ca/S 比的选择

不同 Ca/S 比对硫化铅精矿固硫效率有影响,根据固硫率高低来评价固硫效果。固硫率指样品燃烧生成的硫酸盐中,硫的质量与样品中全硫质量之比(%)。

对于钙基固硫剂,Ca/S 比对固硫效率有着决定性影响。理论上,无论固硫反应按照哪种机理进行,若最终固硫产物是 CaSO₄,钙硫的摩尔比理论上是 1,对 Ca/S 比进行考察,结果见图 1。

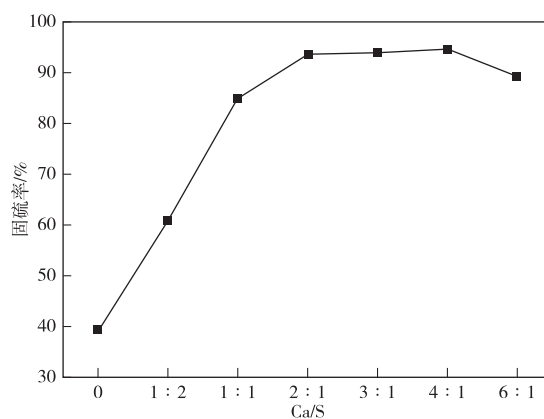


图 1 Ca/S 比对样品固硫效果的影响

Figure 1 Effect of Ca/S on fixing sulfur of samples.

实验表明,Ca/S 比为 1:2 的时候,固硫率只有 60.83%,随着 Ca/S 的加大,固硫率的变化总体呈上升趋势。这主要是随着 Ca/S 摩尔比增大,CaCO₃ 释放出的 CO₂ 含量增大,反应表面积相应增大,与 SO₂ 反应的接触面积也相应增加,因此提高了固硫率。但 Ca/S 过高容易造成固硫剂烧结,可能导致固硫率下降,因此本文选择 Ca/S 比为 2:1。

2.4 催化温度选择

矿物中的含汞化合物主要有氯化亚汞(Hg₂Cl₂)、氯化汞(HgCl₂)、硫化汞(HgS)、氧化汞(HgO)和硫酸汞(HgSO₄),不同汞的化合物释放的温度不一样,各类不同形态汞在 600 ℃都能完全释放。实验考察了仪器催化温度对样品中汞测定结果的影响。分别设置催化温度为 450、550、650、750、850 ℃,结果见图 2。

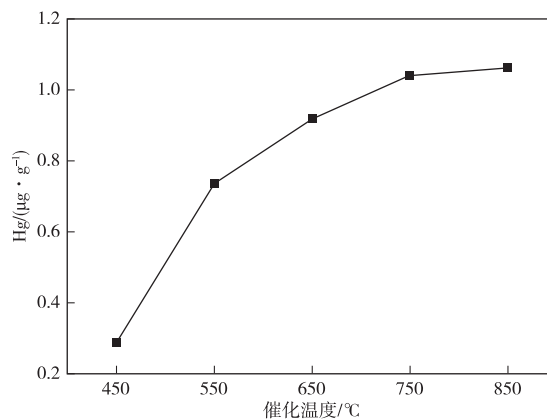


图 2 催化温度的影响

Figure 2 Effect of the decomposition temperature.

由图 2 可知,汞的测定结果随温度升高逐渐增大;当催化温度在 750 ℃时,结果稳定,结合仪器本身条件(超过 800 ℃时加热丝寿命受到较大影响),

实验选择催化温度为 750 ℃。

2.5 催化时间选择

实验考察了催化时间 5~180 s 时样品中汞测定结果的变化。设置催化温度为 750 ℃, 分别设定分解时间为 5、15、30、60、120、180 s, 其余条件按照实验方法进行, 从图 3 中可知, 当分解时间为 5~30 s 时, 结果偏低, 样品中的汞未全部从样品中释放; 当催化时间大于 60 s 时, 随着催化时间的增加, 汞的测定结果变化不大。考虑到当催化时间大于 120 s 时, 结果稳定性高, 因此, 实验选择催化时间为 120 s。

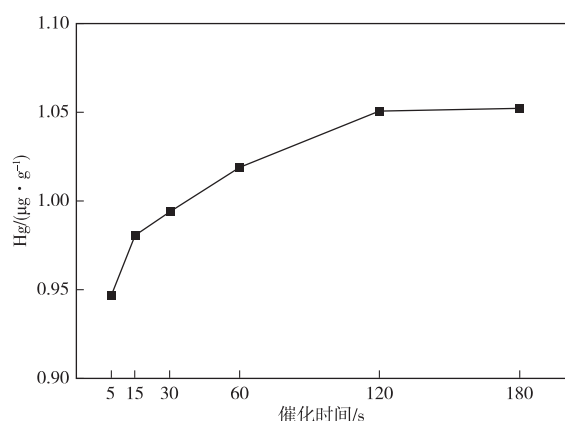


图 3 催化时间的影响

Figure 3 Effect of the decomposition time.

2.6 齐化时间选择

固体进样测汞仪采用的是金汞齐富集-冷原子吸收光谱装置, 当催化管将试样中的汞全部还原为汞原子后, 汞原子随氧气进入齐化管发生金汞齐反应, 金汞齐在加热状态迅速解析出汞原子。考察不同齐化时间对硫化铅精矿中汞测定结果的影响。分别设置齐化时间为 3、6、12、18、24 s, 其余条件按照

实验方法进行。由图 4 可知, 齐化时间为小于 6 s 时, 齐化时间太短, 导致汞无法释放出来; 当齐化时间 12~24 s, 结果稳定性高, 因此实验选择齐化时间为 12 s。

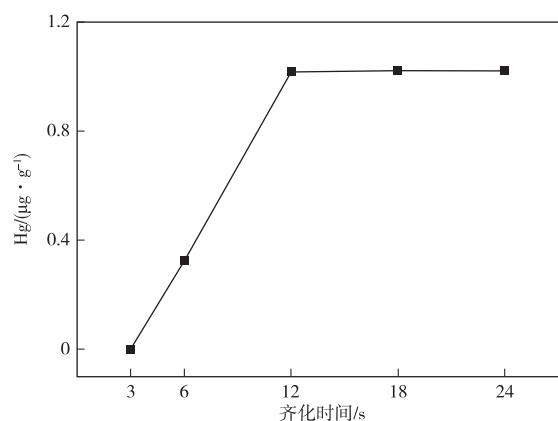


图 4 齐化时间的影响

Figure 4 Effect of the amalgamator time.

2.7 校准曲线与检出限

在选定的仪器工作条件下, 以汞量 (ng) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 对标准溶液进测定, 以绘制标准工作曲线; 得到汞量为 2~20 ng 时, 线性回归方程为 $y = 4.83056 \times 10^{-3}x - 1.933 \times 10^{-5}x^2$, 相关系数 R^2 为 0.999 6; 在 20~500 ng 时, 线性回归方程为 $y = -2.00604 \times 10^{-3} + 8.010482 \times 10^{-4}x$, 相关系数 R^2 为 0.999 8。在选定的实验条件下, 称取 0.1 g 碳酸钙为试剂空白进行测定, 分别测定 11 次, 以 3 倍的标准偏差计算仪器的检出限, 汞的检出限为 0.006 μg/g。

2.8 精密度实验

按照实验方法, 选取 3 个不同汞含量范围的铅精矿实际样品考察其精密度, 结果见表 2。

表 2 硫化铅精密度实验结果 ($n=7$)

Table 2 Precision test results of sulfur lead concentrate samples

样品	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)								平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
1#	1.05	1.01	1.01	1.04	1.02	1.01	1.03		1.02	1.6
2#	0.137	0.128	0.133	0.141	0.124	0.140	0.153		0.137	7.0
3#	2.56	2.42	2.37	2.52	2.39	2.55	2.59		2.49	9.0

2.9 加标回收率实验

由于目前没有铅精矿中含汞定值的市售标准样品, 无法通过标准样品的测试来检验方法的准确性。因此通过选取 3 个不同汞含量范围的铅精矿实际样品对其进行加标回收, 考察方法的准确度, 结果如表 3 所示。

表 3 硫化铅精矿样品加标回收实验

Table 3 Recovery test results of sulfur lead concentrate samples

样品	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测定总量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/ %
1#	1.02	1.00	1.98	98.0
2#	0.137	0.150	0.296	106
3#	2.49	2.50	4.89	96.0

2.10 方法比对

按实验方法对硫化铅精矿中汞样品进行测定, 并将测定结果与国家标准方法^[1]测定结果比对, 见表 4。

表 4 方法比对结果

Table 4 Comparison results of determination with different methods

样品	本法测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	AFS 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	差值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1#	1.02	1.05	0.03
2#	0.137	0.150	0.013
3#	2.49	2.30	0.19

3 结论

本文选用碳酸钙作为固硫剂, 通过碳酸钙在高温下可以与 SO_2 反应生成稳定性强的 CaSO_4 , 起到了固硫的作用, 实现了固体进样测汞仪测定硫化铅精矿中汞的低成本、快速、高灵敏度测定。当称样量为 0.05~0.10 g, Ca/S 比为 2:1, 催化温度 750 $^{\circ}\text{C}$, 催化时间 120 s, 齐化时间 12 s 时, Hg 的检出限 (LOD) 为 0.006 $\mu\text{g/g}$; 在 2~20 ng 和 20~500 ng 线性范围内回归系数 (R^2) 分别为 0.999 6 和 0.999 8, 对 3 个典型样品的加标回收率在 96.0%~106%, 相对标准偏差 $RSD \leq 9.0\%$ ($n=7$), 整个样品检测时间可以控制在 5 min 内。因此, 建立的碳酸钙固硫方法, 对直接用固体进样测汞仪检测硫化铅精矿中汞需经常更换其核心部件催化管的问题, 提供一种延长固体进样直接测汞仪的耗材使用寿命的方法, 可以实现有效降低测汞仪的检测成本, 推广测汞仪的使用范围, 对固体进样直接测汞的固硫剂及检测具有重要意义。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 铅精矿化学分析方法汞量的测定原子荧光光谱法: GB/T 8152. 11—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of lead concentrates—Determination of mercury content—Atomic fluorescence spectrometer method: GB/T 8152. 11—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
[2] 王艳艳, 时志强, 张彪. 氢化物发生-原子荧光法测定污

泥中的痕量汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 826-828.
WANG Yanyan, SHI Zhiqiang, ZHANG Biao. Determination of trace mercury in sludge samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(3): 826-828.
[3] 李霞, 王棚, 罗丽卉, 等. 湿法快速消解-原子荧光光谱法测定农产品中汞含量[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 41-45.
LI Xia, WANG Peng, LUO Lihui, et al. Determination of total mercury in agricultural products by rapid wet digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 41-45.
[4] 张洪文, 张永辉, 韩康琴, 等. 多道全自动原子荧光光谱法测定土壤中的砷和汞[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 18-21.
ZHANG Hongwen, ZHANG Yonghui, HAN Kangqin, et al. Determination of arsenic and mercury in soils by multi-channel automatic atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(1): 18-21.
[5] 张丽. 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定聚碳酸酯中重金属铅、镉、汞、铬[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 28-31.
ZHANG Li. Determination of heavy metals lead, cadmium, mercury and chromium in polycarbonate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 28-31.
[6] 钟志光, 张海峰, 陈佩玲, 等. 冷凝回流消解-双向视电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌合金中的铅、镉、铬和汞[J]. 分析试验室, 2006, 25(11): 106-109.
ZHONG Zhiguang, ZHANG Haifeng, CHEN Peiling, et al. Determination of Pb, Cd, Cr, Hg in zinc alloy from electronic and electrical equipments by DUO-ICP-AES with reflux cooler [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(11): 106-109.
[7] 邹雯雯, 管嵩, 孙博, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜精矿中银、铅、镉、汞和砷的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2021, 57(12): 1099-1103.
ZOU Wenwen, GUAN Song, SUN Bo, et al. Determination of silver, lead, cadmium, mercury and arsenic in copper concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2021, 57(12): 1099-1103.
[8] 张秀武, 李永华, 杨林生, 等. 温控湿法消解 ICP-MS 测

- 定全血中铅镉硒砷汞 5 种微量元素[J], 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1972-1974.
- ZHANG Xiuwu, LI Yonghua, YANG Linsheng, et al. Determination of five trace elements (Pb, Cd, Se, As and Hg) in human whole blood by temperature-controllable wet digestion and ICP-MS technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(7): 1972-1974.
- [9] 姚春毅, 马育松, 贾海涛, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中铅镉铬砷汞铍[J]. 冶金分析, 2014, 34(8): 22-26.
- YAO Chunyi, MA Yusong, JIA Haitao, et al. Determination of lead, cadmium, chromium, arsenic, mercury and beryllium in coals by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(8): 22-26.
- [10] 钟升辉, 严维山, 王红英, 等. 树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定液化石油气中痕量汞[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 30-34.
- ZHONG Shenghui, YAN Weishan, WANG Hongying, et al. Determination of trace mercury in liquefied petroleum gas by inductively coupled plasma mass spectrometry after enrichment with resin[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 30-34.
- [11] 陈贺海, 鲍惠君, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 234-240.
- CHEN Hehai, BAO Huijun, FU Ranran, et al. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in iron ores using inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 234-240.
- [12] 司敬沛, 刘以笏, 刘海涛. 稻米及其植株器官、环境土壤中总汞的快速测定[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 64-68.
- SI Jingpei, LIU Yihu, LIU Haitao. Rapid determination of total mercury in rice and its plant organs and environmental soil[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 64-68.
- [13] 叶玲玲, 江荆, 吴雪英, 等. 固体进样-直接测汞仪法测定银精矿汞量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 84-88.
- YE Lingling, JIANG Jing, WU Xueying, et al. Determination of mercury content in silver concentrate by solid sampling-direct mercury-measuring instrument method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 84-88.
- [14] 王恒, 赵秀荣, 黎香荣, 等. 碳酸钠固硫-直接测汞仪测定银精矿中汞[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 60-64.
- WANG Heng, ZHAO Xiurong, LI Xiangrong, et al. Determination of mercury in silver concentrate by direct mercury analyzer with sodium carbonate as sulfur-fixing agent[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 60-64.
- [15] 闫旭东, 郝志强, 刘守军, 等. 钠基固硫剂在低阶煤中的固硫机理研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(1): 237-241.
- YAN Xudong, HAO Zhiqiang, LIU Shoujun, et al. Study on sulfur fixation mechanism of sodium based sulfur fixing agent in low rank coal[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, 32(1): 114-118.
- [16] VASSILEVA C G, VASSILEVA S V. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals 1: lignites[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(12/13): 1297-1333.
- [17] 常可可, 马志斌, 杨凤玲, 等. 钙基固硫剂在煤泥燃烧中的变化及固硫效果研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 59-63.
- CHANG Keke, MA Zhibin, YANG Fengling, et al. Transformation and performance of calcium-based sulfur retention agents during coal slime combustion[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 59-63.
- [18] 张威. 添加剂对燃煤高温固硫的促进作用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- ZHANG Wei. Research on stimulative effect of additives on sulfur-retention at high temperature during coal combustion[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.