

蜂窝煤燃烧氟污染的控制

陈成广¹ 李萍² 吴代赦^{2,3*} 王五一³ 郑宝山⁴ 肖化云² 王萍¹

(1. 绍兴文理学院元培学院生命科学系, 绍兴 312000; 2. 南昌大学环境科学与工程学院, 南昌 330031;
3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 4. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 以碳酸钙为固氟添加剂, 以炉渣及粉煤灰等低氟材料取代全部或部分粘土作为粘结剂来制作蜂窝煤, 进行了燃煤降氟的试验研究。结果表明, 添加碳酸钙能有效降低蜂窝煤燃烧时候的氟排放, 当煤: 粘土: CaCO_3 的质量比为 70: 17: 13 时, 碳酸钙的固氟效果最佳, 氟的排放率可降低 64.1%。以炉渣为粘结剂制作蜂窝煤能够显著降低燃烧时向外界排放的氟化物量, 当煤: 炉渣: CaCO_3 为 80: 8: 12 时, 蜂窝煤燃烧排氟量较小且趋于稳定。已拌有一定剂量粉煤灰粘结剂的煤中添加 15% 的粘土后碳酸钙的固氟效果明显改善, 当煤: 粘土: 粉煤灰: CaCO_3 为 70: 15: 9: 6 时固氟效果最佳, 此时蜂窝煤氟逸出率仅为 18.2%, 氟的减排率达到 77.9%, 显著优于未添加粘土时碳酸钙的固氟效果, 蜂窝煤添加碳酸钙固氟剂进行高效固氟时, 需同时适当增加粉煤灰加入量, 以稳定固氟剂的高温固氟效果。

关键词 蜂窝煤 氟 碳酸钙 炉渣 粉煤灰

中图分类号 X51 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)01-0131-06

Fluoride pollution control of honeycomb briquette combustion

Chen Chengguang¹ Li Ping² Wu Daishe^{2,3} Wang Wuyi³ Zheng Baoshan⁴ Xiao Huayun² Wang Ping¹

(1. Department of Life Sciences for Shaoxing University Yuanpei College, Shaoxing 312000;

2. College of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031;

3. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101;

4. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract Slag and fly ash were selected as composition for the preparation of honeycomb briquette, CaCO_3 was used for calcium-based sorbent, the characteristics of fluoride emission from those honeycomb briquettes combustion were obtained successfully. The experimental results indicated that fluoride pollution from honeycomb briquette combustion was effectively reduced by blending with CaCO_3 , the optimum condition for fluoride retention was coal: clay: CaCO_3 = 70: 17: 13, and then the fluoride mitigation rate was 64.1%. It was found that coal mixed with slag for honeycomb briquette combustion could reduce fluoride emission remarkably, when coal: slag: CaCO_3 = 80: 8: 12, fluoride emission rate tended to be stabile and in lowest. Compared with honeycomb briquette composed of coal, fly ash and CaCO_3 , adding with 15% clay could improve the fluoride removal efficiency of CaCO_3 farther, when coal: clay: fly ash: CaCO_3 = 70: 15: 9: 6, it reached the optimum efficiency of fluoride retention, and then fluoride emission rate of honeycomb briquette was only 18.2%, the mitigation rate was 77.9%, markedly excelled the result with no clay. So selecting CaCO_3 as calcium-based sorbent should increase the dosage of fly ash at the same time, which could consolidate the efficiency of CaCO_3 on fluoride retention.

Key words honeycomb briquette; fluorine; CaCO_3 ; slag; fly ash

燃煤型地方性氟中毒是我国特有的地氟病类型^[1,2], 据 2004 年卫生部统计资料, 全国 13 个省、自治区和直辖市的 200 个县流行该类型地氟病, 有现症氟斑牙患者 18 011 912 人, 氟骨症患者 1 517 399 人^[3], 因病致贫、因贫致病的恶性循环严重制约了病区社会经济的发展。当前国家大力倡导的改良炉灶的防治措施虽取得了一定效果, 但是地区差别很大, 改炉改灶率高者超过 90%, 而低者只有

8.21%^[4]。此外, 因排烟炉灶并非全封闭型, 加煤煮

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40601004, 40473047); “十五”国家科技攻关项目 (2004BA704B03); 中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金; 中国博士后科学基金资助项目

收稿日期: 2008-05-27; **修订日期:** 2008-07-01

作者简介: 陈成广 (1983-), 男, 硕士, 助教, 主要从事环境与健康研究工作。E-mail: chengguangchen@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: dswu@ncu.edu.cn

食须揭盖,造成间歇性污染,致使改灶后粮食含氟量仍严重超标^[5-7],而且从室内排出的含氟烟气也污染了室外环境,导致 50% 的病区室外空气氟含量超过大气卫生标准^[6,8]。因此,仅依赖炉灶改良的防治措施难以杜绝燃煤型氟中毒的肆虐,还必须同时探寻其他合理、有效的降氟方法。

近年来,我国科研工作者陆续开展了针对高氟煤燃烧污染防治的研究,已报道的燃煤固氟技术主要集中在煤中添加 CaO 等钙基固氟剂^[9-12]和包裹法降低石煤燃烧氟污染^[13-16]。但是单纯由燃煤本身造成的地方性氟中毒是不存在的,至少到目前为止尚未得到证实^[17],在全国燃烧烟煤、无烟煤的病区,居民将煤拌粘土制成型煤燃烧是一种普遍现象,拌煤粘土是主要致病氟源^[18-23],这给燃煤型地氟病的防治工作提供了新的思路:减少粘结剂的使用量、使用低氟粘结剂和添加固氟剂可以从根本上减少型煤燃烧时氟的排放,从而有效降低居民氟暴露剂量、控制疾病发生。围绕上述问题,本实验以炉渣、粉煤灰等低氟材料取代全部或部分粘土作为粘结剂制作蜂窝煤,以碳酸钙为固氟添加剂,进行了燃煤降氟的

研究,其结果对燃煤型氟中毒的防治有重要的理论指导及实际应用价值。

1 材料和方法

1.1 主要材料

粉煤和粘土均取自萍乡市燃煤型氟中毒病区,炉渣直接采集于病区居民燃烧蜂窝煤后的废渣,粉煤灰取自南昌市发电厂,碳酸钙为分析纯试剂。

1.2 样品制备

将现场采集的粉煤、粘土、炉渣及粉煤灰缩分后各取 200 g 风干、磨碎过 200 目筛,贮存于聚乙烯瓶内备测。

粉煤分别与粘土、碳酸钙、炉渣和粉煤灰等材料按不同质量配比混匀(表 1),每个蜂窝煤材料组分的总质量均控制为 1 kg,加入适量超纯水(Millipore Direct-Q 型超纯水机制取),搅拌成泥,于内径 10 cm 的模具内制作成蜂窝煤,风干。此后,逐一将干燥的蜂窝煤放入手提式煤炉中用木炭引燃,自然燃烧,燃尽后取出、冷却并称重,然后磨细至过 200 目筛,贮存于聚乙烯瓶内备测。

表 1 蜂窝煤的材料组成及质量配比设计

Table 1 Material composition and mix design of honeycomb briquettes

蜂窝煤 1 煤: 粘土: CaCO ₃	蜂窝煤 2 煤: 炉渣	蜂窝煤 3 煤: 炉渣: CaCO ₃	蜂窝煤 4 煤: 粉煤灰: CaCO ₃	蜂窝煤 5 煤: 粘土: 粉煤灰: CaCO ₃
70: 30: 0	100: 0	80: 17: 3	70: 30: 0	70: 15: 15: 0
70: 27: 3	98: 2	80: 15. 5: 4. 5	70: 27: 3	70: 15: 12: 3
70: 24: 6	94: 6	80: 14: 6	70: 25: 5	70: 15: 9: 6
70: 23: 7	86: 14	80: 11: 9	70: 23: 7	70: 15: 6: 9
70: 17: 13	80: 20	80: 9. 5: 10. 5	70: 21: 9	70: 15: 3: 12
70: 15: 15		80: 8: 12	70: 19: 11	
		80: 6. 5: 13. 5	70: 17: 13	
			70: 15: 15	

1.3 氟的测定及分析的质量控制

参照国家标准 GB/T4633-1997,采用高温燃烧水解-氟离子选择性电极法(测量精度见表 2)测定粉煤、粘土、炉渣、粉煤灰及其制成蜂窝煤燃烧后残渣中的氟含量。经测定,现场采集的粉煤、粘土、炉渣及粉煤灰含氟量分别为 190. 9、546. 6、215. 1 和 193. 1 mg/kg。分析中所用化学试剂均为分析纯,分析用水为超纯水。

1.4 氟的逸出率及减排率计算方法

为了反映燃煤型氟中毒病区居民燃烧蜂窝煤时

表 2 高温燃烧水解-氟离子选择性电极法的测量精度

Table 2 Precision of combustion-hydrolysis-fluorine ion selective electrode method

煤及土壤标准物质	测定次数	样品含氟量(mg/kg)	
		推荐值*	测定值**
GBW11122 煤标样	5	864 ± 20	845 ± 18. 8
GBW11123 煤标样	5	1496 ± 30	1493 ± 7. 2
GBW07405 土壤标样	5	603 ± 28	602 ± 3. 6
GBW07407 土壤标样	5	321 ± 29	327 ± 8. 8

* 表中该列数据为标准值 ± 不确定度;
** 表中该列数据为平均值 ± 标准偏差

释放出的氟对环境的污染程度以及添加低氟粘结剂、碳酸钙固氟剂降低氟污染的效果,本研究采用氟的逸出率和减排率作为评价指标,计算公式为:

$$\chi = (F_1 - F_2) / F_1 \times 100\% \tag{1}$$

$$\eta_F = (Q_1 - Q_2) / Q_1 \times 100\% \tag{2}$$

式中, χ 为氟逸出率(%); F_1 、 F_2 分别为蜂窝煤燃烧前、后含氟量(mg); η_F 为氟的减排率(%); Q_1 、 Q_2 分别为相同粉煤掺入量,煤与粘土混合的煤泥型蜂窝煤燃烧排氟量和使用低氟粘结剂或添加碳酸钙固氟剂后蜂窝煤燃烧排氟量(mg)。

2 实验结果与讨论

2.1 添加固氟剂碳酸钙制作蜂窝煤降低氟污染

固氟剂的选取应依据廉价易得、固氟效果好的

原则。逐户对居民家中煤球炉燃烧时炉温进行测定,蜂窝煤旺火燃烧时炉膛温度一般在 1 200 ~ 1 300 ℃ 之间。碳酸钙在 630 ~ 780 ℃ 基本完成煅烧反应,生成的氧化钙比市售的分析纯氧化钙具有较高的孔隙率和孔表面积,反应活性更大,蜂窝煤燃烧释放的 HF、SiF₄ 易穿过孔隙到达氧化钙内表面而被固定下来^[24,25]。氢氧化钙在 300 ~ 400 ℃ 就能完成脱羟基反应生产氧化钙,在 400 ~ 600 ℃ 范围内氧化钙难以起到固氟作用而主要参与其他反应从而被消耗掉,另外,氢氧化钙分解释放出的水蒸气一方面促使氟逸出,同时使得氟化钙的高温热稳定性降低,不利于固氟反应^[26]。因此,添加碳酸钙固氟剂取代部分粘土制作蜂窝煤降低燃烧时氟污染更为合适,其效果如表 3 所示。

表 3 碳酸钙固氟剂取代部分粘土制作蜂窝煤降低燃烧时氟污染的效果

Table 3 Fluoride control effect of replacing clay partially with CaCO₃ during honeycomb briquettes combustion

质量配比 (煤:粘土:CaCO ₃)	样品质量(g)		样品氟含量(mg/kg)		氟逸出率 (%)	氟的减排率 (%)
	燃烧前	燃烧后	燃烧前	燃烧后		
70:30:0	1 000	683.2	297.6	154.2	64.6	—
70:27:3	1 000	592.9	281.2	240.0	49.4	27.7
70:24:6	1 000	585.5	264.8	264.1	41.6	42.7
70:23:7	1 000	568.6	259.3	275.9	39.5	46.7
70:17:13	1 000	527.1	226.6	298.8	30.5	64.1
70:15:15	1 000	494.9	215.6	304.5	30.1	66.2

注:“—”表示本单元以该质量配比混合的煤泥型蜂窝煤为对照样,考察添加碳酸钙固氟剂的降氟效果

表 3 结果表明,氟逸出率随碳酸钙加入量的增大而减少,碳酸钙加入量对降低蜂窝煤燃烧时氟污染的效果影响显著,仅取代 3% 的粘土量,氟逸出率就降低 15.2%,减排率达到 27.7%,这除掉部分是因为粘土含量减少引起外,更主要是由于碳酸钙的固氟作用造成的。当煤:粘土:CaCO₃ 为 70:17:13 时,碳酸钙达到最佳固氟效果,氟的减排率也升至 64.1%,有效地降低了蜂窝煤燃烧时氟的污染。再继续增大碳酸钙加入量对氟逸出率的影响已很小,此时氟污染的降低应该是由于粘土含量减少致使蜂窝煤总体含氟量降低引起的,李福成^[27,28] 和周代兴等^[29,30] 研究发现,换用低氟粘土拌煤燃烧时病区居民氟中毒程度有所减轻也为此提供了佐证。蜂窝煤中加入碳酸钙既能有效地固氟,同时还相应地减少了粘结剂粘土的使用量以显著降低蜂窝煤的含氟量,从而有效地控制了燃烧时的氟排放。

2.2 炉渣在降低蜂窝煤燃烧氟污染中的应用

炉渣是煤与粘土混合的蜂窝煤在高温下燃烧后的废弃物,主要化学成分为硅和铝等氧化物,其结构特征为多孔性颗粒,具有较大的比表面积,大量弃置堆积时容易造成环境的污染。遵循变废为宝、资源再利用的原则,采用直接将病区居民燃烧蜂窝煤后的炉渣作为粘结剂来制作蜂窝煤,研究其对蜂窝煤燃烧氟排放的影响,实验结果见表 4。

表 4 结果表明,以炉渣为粘结剂的单位质量蜂窝煤燃烧时向外界排放的氟化物量显著低于以粘土为粘结剂的蜂窝煤,而且初始炉渣的加入量与蜂窝煤燃烧后排渣量的增加值相近,标准偏差为 5.6 g/kg,两者无显著差异。此外,以炉渣为粘结剂的蜂窝煤燃烧后排渣量明显比以粘土为粘结剂的蜂窝煤低,这应该缘于炉渣的多孔隙结构,有利于蜂窝煤的充分燃烧,实验中作者发现,粉煤与粘结剂的质量配比都为 80:20 的炉渣型蜂窝煤的燃烧时间比粘土型蜂窝煤的更短也为此提供了佐证。

表4 炉渣和粘土为粘结剂的蜂窝煤燃烧氟排放对比分析

Table 4 Comparison of fluoride emission from slag and clay cohesion honeycomb briquettes combustion

材料组分	质量配比	样品质量(g)		样品氟含量(mg/kg)		单位质量蜂窝煤 氟排放量(mg/kg)
		燃烧前	燃烧后	燃烧前	燃烧后	
煤与炉渣	100:0	1 000	243.3	190.9	199.8	142.3
煤与炉渣	98:2	1 000	265.4	191.4	189.5	141.1
煤与炉渣	94:6	1 000	298.6	192.4	169.2	141.9
煤与炉渣	86:14	1 000	383.4	194.3	137.8	141.5
煤与炉渣	80:20	1 000	432.8	195.7	130.0	139.4
煤与粘土	80:20	1 000	656.2	262.0	140.1	170.1

从表4中还可以发现,炉渣添加量对蜂窝煤燃烧时氟的排放影响不大,添加量在20%内,单位质量蜂窝煤氟排放量均在141 mg/kg左右,接近于纯煤型蜂窝煤燃烧时候的氟排放量(142.3 mg/kg),蜂窝煤中有效提供热能的是粉煤,煤渣添加量越少则粉煤含量就越多,意味着达到同一炊事效果时蜂窝煤耗量的减少,从而降低了居民炊事时的氟暴露剂量。赵炳成等^[31]研究室内燃煤固氟剂时发现煤中添加碳酸钙能有效降低燃烧氟污染而且不会影响煤的发热量。因此,为了更有效地控制以炉渣为粘结剂制作的蜂窝煤燃烧时氟的排放,作者在蜂窝煤内添加了碳酸钙固氟剂。

以粉煤掺入量占总质量的80%为基准来制作蜂窝煤,并分别改变炉渣与碳酸钙的质量配比。煤、炉渣与碳酸钙三者不同质量配比条件下蜂窝煤燃烧氟逸出率变化曲线如图1所示。结果表明,氟逸出率随蜂窝煤中碳酸钙添加量的增加而逐渐降低,整个变化曲线的递减规律比较明显,这可能是因为炉渣的多孔隙结构和较大的比表面积使得碳酸钙的固氟反应更加活跃^[24,11],而且炉渣中一定量的SiO₂和Al₂O₃稳定了其高温固氟效果^[11,32,33]。当煤:炉渣:CaCO₃为80:8:12时,蜂窝煤燃烧排氟量较小且趋于稳定,此时氟逸出率为40.3%,与单一添加20%粘土为粘结剂的蜂窝煤相比,氟的减排率为59.7%。我国炉渣和碳酸钙资源丰富,可以就地取材,同时炉渣中含有的少量未燃煤能为蜂窝煤的燃烧提供一部分的热量,降低了炊事煤耗。因此,在燃煤型氟中毒地区,采用炉渣为粘结剂同时配以适量的碳酸钙固氟剂来制作蜂窝煤降低燃煤氟污染具有一定的可行性。

2.3 添加粉煤灰与碳酸钙固氟剂降低蜂窝煤燃烧氟污染的研究

粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物,其主

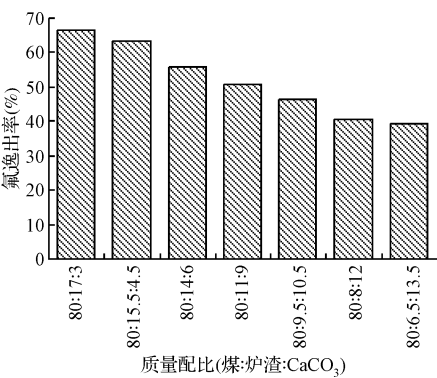


图1 煤、炉渣与CaCO₃不同配比
对蜂窝煤燃烧氟释放的影响

Fig. 1 Effect of coal-slag-CaCO₃ ratios on fluoride emission from honeycomb briquettes combustion

要成分是硅、铝、铁、钙和镁的氧化物。目前,国内外学者对粉煤灰的研究主要集中在烟气的脱硫^[34~36]和脱硝^[37]等技术,尚未见在燃煤固氟方面的报道。本研究选用的粉煤灰为南昌市发电厂的磨粉细灰,比表面积较大,而且SiO₂和Al₂O₃的含量较高,分别为59.21%和25.60%;刘建忠等^[11]研究指出,在燃煤过程中加入钙基固氟剂的同时,适量加入硅酸盐硅铝系粘土矿物作为添加剂,可形成硅铝钙复合相CaF₂-CaO、CaF₂-CaO-Al₂O₃和CaF₂-CaO-SiO₂等理想的耐高温燃烧固氟产物。因此,作者采用粉煤灰取代全部或部分粘土作为粘结剂来制作蜂窝煤,以碳酸钙为固氟添加剂,进行燃煤氟污染的控制研究。

按照粉煤掺入量占蜂窝煤总质量为70%的标准,将不同质量配比的粉煤灰与碳酸钙相互掺混,分别与粉煤混合制成蜂窝煤。煤、粉煤灰与碳酸钙三者不同质量配比制成的蜂窝煤氟逸出率如图2所示。结果表明,煤中添加粉煤灰粘结剂再配以碳酸钙固氟剂燃烧时氟的释放与粉煤灰和碳酸钙两者间

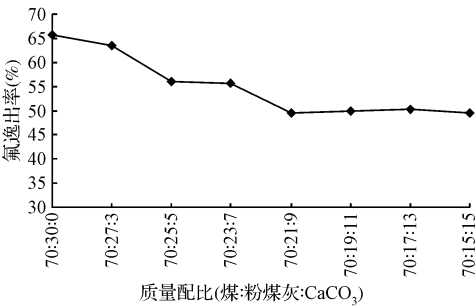


图 2 煤中添加粉煤灰与碳酸钙的氟逸出率
Fig.2 Fluoride emission rates of honeycomb
briquettes composed of coal, fly-ash and CaCO₃

的质量配比密切相关,而且氟逸出率随碳酸钙添加量的增加而减少,当煤:粉煤灰:CaCO₃为70:21:9时,蜂窝煤氟的释放即达到平衡,此时氟逸出率为49.5%,与单一添加30%粘土为粘结剂的蜂窝煤相比(表3),氟的减排率为55.2%,再继续增加碳酸钙的添加量对氟的逸出率已无影响。

将70%的粉煤与15%的粘土相互掺混,并添加不同剂量的粉煤灰与碳酸钙固氟剂制成蜂窝煤,其中粉煤灰与碳酸钙总质量占蜂窝煤的质量为15%,此种类型的蜂窝煤燃烧时氟的排放特性如表5所示。对比分析图2与表5可以发现,已拌有一定剂量粉煤灰粘结剂的粉煤中添加15%的粘土后碳酸

表 5 粉煤灰取代部分粘土并添加碳酸钙固氟剂的蜂窝煤燃烧氟排放特性

Table 5 Characteristics of fluoride emission from honeycomb briquettes composed of different materials

质量配比 (煤:粘土:CaCO ₃)	样品质量(g)		样品氟含量(mg/kg)		氟逸出率 (%)	氟的减排率* (%)
	燃烧前	燃烧后	燃烧前	燃烧后		
70:15:15:0	1 000	790.5	244.6	187.2	39.5	49.7
70:15:12:3	1 000	733.8	238.8	218.7	32.8	59.3
70:15:9:6	1 000	777.0	233.0	245.3	18.2	77.9
70:15:6:9	1 000	757.0	227.2	237.4	20.9	75.3
70:15:3:12	1 000	677.8	221.4	231.6	29.1	66.5

* 按照煤:粘土为70:30的蜂窝煤燃烧氟排放量为基准计算氟的减排率

钙固氟剂的固氟效果明显得以改善,并且当煤:粘土:粉煤灰:CaCO₃为70:15:9:6时达到最佳固氟效果,此时蜂窝煤氟逸出率仅为18.2%,氟的减排率达到77.9%,显著优于未添加粘土时碳酸钙的固氟效果(图2),说明粘土增加了碳酸钙固氟剂的粘性,与粉煤混匀搅拌时易将其均匀地粘附在粉煤颗粒表面,提高了固氟剂的利用率,而且粉煤灰中较高含量的SiO₂和Al₂O₃巩固了碳酸钙的固氟效果。然而,再继续增加碳酸钙的加入量,蜂窝煤氟逸出率则呈上升趋势,煤:粘土:粉煤灰:CaCO₃为70:15:3:12时氟逸出率为29.1%,氟的减排率降至66.5%,这应该缘于碳酸钙加热分解生成氧化钙并释放出二氧化碳,增加了燃烧产物(即煤球渣)的孔隙率,使得氟化氢也容易逸出,从而影响固氟效果。因此,蜂窝煤添加碳酸钙固氟剂进行高效固氟时,需同时适当增加粉煤灰加入量,以稳定固氟剂的高温固氟效果。

3 结 论

(1)以碳酸钙为固氟添加剂并取代部分粘土制作蜂窝煤能有效降低蜂窝煤燃烧氟污染,当煤:粘土:CaCO₃为70:17:13时,碳酸钙达到最佳固氟效果,

氟的减排率为64.1%。
(2)以炉渣为粘结剂来制作蜂窝煤能够显著降低燃烧时向外界排放的氟化物量,而且初始炉渣的加入量与蜂窝煤燃烧后排渣量的增加值相近,标准偏差为5.6 g/kg,两者无显著差异。
(3)以炉渣为粘结剂来制作的蜂窝煤,添加碳酸钙固氟剂进行燃煤固氟,当煤:炉渣:CaCO₃为80:8:12时,蜂窝煤燃烧排氟量较小且趋于稳定,此时氟的减排率为59.7%。
(4)粉煤添加30%不同质量配比的粉煤灰粘结剂与碳酸钙固氟剂制成蜂窝煤燃烧时氟逸出率随碳酸钙添加量的增加而减少,当煤:粉煤灰:CaCO₃为70:21:9时,蜂窝煤氟的释放即达到平衡。
(5)已拌有一定剂量粉煤灰粘结剂的粉煤中添加15%的粘土后碳酸钙固氟剂的固氟效果明显得以改善,当煤:粘土:粉煤灰:CaCO₃为70:15:9:6时达到最佳固氟效果,此时蜂窝煤氟逸出率仅为18.2%,氟的减排率达到77.9%,显著优于未添加粘土时碳酸钙的固氟效果。蜂窝煤添加碳酸钙固氟剂进行高效固氟时,需同时适当增加粉煤灰加入量,以稳定固氟剂的高温固氟效果。

参考文献

- [1] Zheng B. S., Ding Z. H., Huang R. G., *et al.* Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China. *Int. J. Coal Geol.*, **1999**, 40(2):119~132
- [2] 陈萍,唐修义. 中国煤中的氟. 中国煤田地质, **2002**, 14(增刊):25~28
- [3] 卫生部疾病控制司. 全国地方病防治工作表, **2004**
- [4] 全国地氟病监测组. 2003、2004 年全国燃煤污染型地方性氟中毒重点监测报告. 中国地方病学杂志, **2006**, 25(3):369~373
- [5] 戴国钧,翟城,张志瑜,等. 中国燃煤污染型地方性氟中毒预防措施效果. 中国地方病学杂志, **1998**, 17(1):48~50
- [6] 毛大钧,税明福. 煤烟型氟中毒防治问题讨论. 湖北预防医学杂志, **1999**, 10(5):29~30
- [7] 曹宗平. 不同方法烘烤玉米氟含量分析. 中国地方病学杂志, **2000**, 19(2):157
- [8] 曹守仁. 燃煤污染型氟中毒. 中国地方病学杂志, **1991**, 10(6):369~373
- [9] 齐庆杰,刘建忠,曹欣玉,等. 燃煤过程中 CaO 对氟析出的固定作用. 燃料化学学报, **2002**, 30(3):204~208
- [10] 齐庆杰,刘建忠,周俊虎,等. 燃煤过程中 CaO 及钙基固氟剂对氟析出的控制. 化工学报, **2003**, 54(2):226~231
- [11] 刘建忠,齐庆杰,盛军杰,等. 燃煤高温固氟工艺和添加剂的实验研究. 中国电机工程学报, **2004**, 24(7):227~230
- [12] 齐庆杰,于贵生,张慧,等. 煤燃烧过程中碱土金属化合物的固氟实验研究. 辽宁工程技术大学学报, **2006**, 25(6):801~803
- [13] 虞江萍,王五一,冯福建,等. 包裹法对民用高氟石煤氟硫污染的防治作用. 中国环境科学, **2004**, 24(6):662~664
- [14] 虞江萍,冯福建,王五一,等. 钙基固氟剂降低农村燃煤高氟石煤室内氟污染效果观察. 中国地方病学杂志, **2005**, 24(1):53~55
- [15] 冯福建,虞江萍,王五一,等. 包裹块石煤固氟燃料制备工艺研究. 环境污染治理技术与设备, **2005**, 6(11):10~14
- [16] 白广禄,陈代中,李跃,等. 石煤包裹固氟技术防治燃煤污染型氟中毒试验与示范研究. 中国地方病学杂志, **2007**, 26(2):214~216
- [17] 郑宝山,吴代赦,王滨滨,等. 导致燃煤型氟中毒流行的主要地球化学过程. 中国地方病学杂志, **2005**, 24(4):468~471
- [18] Wu D. S., Zheng B. S., Tang X. Y., *et al.* Fluorine in Chinese coals. *Fluoride*, **2004**, 37(2):125~132
- [19] 吴代赦,郑宝山,唐修义,等. 中国煤中的氟含量及其分布. 环境科学, **2005**, 26(1):7~11
- [20] 代世峰,任德贻,马施民,等. 黔西地方流行病-氟中毒起因新解. 地质论评, **2005**, 51(1):42~45
- [21] Wu D. S., Zheng B. S., Wang A. M., *et al.* Fluoride exposure from burning coal-clay in Guizhou Province, China. *Fluoride*, **2004**, 37(1):20~27
- [22] Dai S. F., Ren D. Y., Ma S. M. The cause of endemic fluorosis in western Guizhou Province, Southwest China. *Fuel*, **2004**, 83(14):2095~2098
- [23] 吴代赦,郑宝山,王爱民. 贵州省燃煤型氟中毒地区的氟源新认识. 中国地方病学杂志, **2004**, 23(2):135~137
- [24] 张淑新,刘建忠,齐庆杰,等. 石灰石的孔隙结构特性及对固氟反应的影响. 燃料化学学报, **2002**, 30(4):311~315
- [25] 吴卫红,谢正苗,徐建民,等. 土壤中不同粘粒矿物在高温下释放氟污染物的研究. 环境科学, **2001**, 22(2):106~109
- [26] 杨林军,张允湘,金一中,等. 烧结砖生产中氟的逸出及钙基废渣固氟特性研究. 重庆环境科学, **2002**, 24(4):59~62,68
- [27] 李福成. 高岭土拌煤烘烤玉米引起疾病的报告. 中华预防医学杂志, **1988**, 22(4):225
- [28] 李福成. 煤烘玉米铝氟联合中毒病区环境因素的调查. 广东微量元素科学, **2001**, 8(12):37~40
- [29] 周代兴. 贵州省西南部食物性氟中毒差异性及其原因调查. 见:地方病科学委员会地氟病专题组. 全国第二届地方性氟中毒学术交流会议论文摘要汇编. 吉林:实用地方病学杂志编辑部, **1985**. 22~23
- [30] 周代兴,傅强,王志良,等. 拌煤粘土含氟量与燃煤污染型氟中毒关系的调查. 中国地方病防治杂志, **1991**, 6(4):243~244
- [31] 赵炳成,任改英. 室内燃煤固氟剂及其固氟技术的研究. 卫生研究, **2003**, 32(4):319~324
- [32] Demir I., Ruch R. R., Damberger H. H. Environmentally critical elements in channel and cleaned samples of Illinois coal. *Fuel*, **1998**, 77(1):95~97
- [33] Chattopddhyay S., Mitchell A. Thermochemistry of calcium oxide and calcium hydroxide in fluoride slag. *Metallurgical Transaction B*, **1990**, 21(4):621~627
- [34] Davini Paolo. Investigation of the SO₂ adsorption properties of Ca(OH)₂-fly ash systems. *Fuel*, **1996**, 75(6):713~716
- [35] 陈明智. 利用粉煤灰脱硫技术综述. 粉煤灰, **2002**, 14(5):34~36
- [36] 周屈兰,刘尧祥,惠世恩. 高钙粉煤灰直接应用于烟气脱硫的试验研究. 动力工程, **2007**, 27(1):117~121
- [37] 王艳磊,李坚,冀宏,等. 粉煤灰改性及制作 NO_x 复合吸附剂的探讨. 煤炭学报, **2007**, 32(4):437~440