中国华北地区和西北地区动力煤氟的排放量

雒昆利[①②] 徐立荣[①] 李日邦[①] 向连华[②]

(①中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; ②西安科技学院, 西安 710054. E-mail: luokl@igsnrr.ac.cn)

摘要 为了研究不同燃烧条件下我国主要动力用煤——华北地区和西北地区的石炭-二叠系煤燃烧时氟的释放量, 采集和分析了高温和中低温电厂以及民用锅炉的原煤、底灰、飞灰的含氟量, 对我国每年动力煤氟的排放量和排放率进行了初步分析和测算. 结果表明: 高温电厂燃烧 1 t 含氟量为 100 g 左右的华北和西北地区的石炭-二叠系的低氟煤, 排放到大气中的氟为 89.90 g 左右. 高温电厂燃煤中氟的排放率为 95.93%左右; 中低温电厂和民用锅炉燃煤中氟的排放率为 77.56%左右. 中国每年电厂和民用燃煤约 8 亿吨左右, 主要为华北区和西北区的石炭-二叠系的动力煤, 以含氟量为 100 g/t 左右的低位计算, 每年排放到大气中的氟为 66398.5 t 左右.

关键词 煤 氟 排放量

煤是我国最主要的能源, 全国用于直接燃烧的煤炭每年占总煤耗的 84%, 约 8 亿吨左右[1~4]. 火电厂动力用煤占总耗煤的 60%左右, 约 5 亿吨左右[1~12]. 氟是煤中存在的有害微量元素之一, 煤在燃烧过程中, 煤中的氟化物大都分解, 形成 HF 及少量的 SiF_4, CF_4 等气态形式的污染物排入大气中[13~19]. HF 的毒性要比 SO_2 高 10~100 倍, 是危害动、植物最为严重的一种污染物. 我国已把煤烟型大气氟污染列入气体监测对象, 并制定了排放标准, 锅炉燃烧氟化物排出研究及防治已得到重视并开始初步研究[14,15].

有关燃煤中氟的排放规律, 主要是中、高氟煤中氟的排放规律, 我国科学工作者做了大量的工作, 取得了许多成果[14,15], 其中对煤中氟在灰化过程中的逸散规律[20], 燃煤电厂氟污染与治理[21], 高氟煤生活燃煤氟污染[22], 煤在链条炉内燃烧过程中氟排放规律及抑制研究[23]等, 进行了许多开创性的工作. 然而, 目前缺乏对我国用途最广、占全国煤储量 84%左右的华北地区和西北地区动力煤氟的释放和污染的研究, 对主要用煤大户——火电厂高温煤粉炉燃烧条件下氟的释放的研究也较少, 缺乏不同类型的煤在不同燃烧条件下氟的释放规律的系统研究.

动力煤通常包括褐煤、无烟煤和烟煤中的非炼焦煤部分——长焰煤、不黏煤、弱黏煤、贫煤、瘦煤和贫瘦煤等[4,5]. 华北地区和西北地区的石炭-二叠系的烟煤中的非炼焦煤部分是我国的主要动力用煤[5], 大部分含氟量较低, 一般含氟量 50 ~ 200 g/t[13,16], 平均含氟量 100 g/t[13,16]左右. 西南的煤储量仅占我国煤储量的 10%左右[5], 南秦岭、大别山的石煤储量占我国煤储量的 0.5%左右[1)], 但它们大多数是高氟煤[13,16,24~26], 这些高氟煤是我国西南和陕南燃煤型氟中毒症的主要原因[13,16].

为了研究不同燃烧条件下, 我国的主要动力用煤——华北地区和西部地区的石炭-二叠系烟煤中的非炼焦煤部分在高温煤粉炉条件下(1200 ~ 1500℃)和中、低温燃烧条件下(炉膛温度 800 ~ 1200℃)氟的释放量, 本文对我国华北和西北主要动力煤—— 石炭-二叠系煤的产地——陕西韩城、澄河和铜川矿务局的主采煤层 2#, 3#, 5#, 10#, 11#煤[13], 山西大同、阳朔、西山矿务局, 山东平阴煤矿的主采煤层 4#, 5#, 8#, 9#, 11#煤的含氟量等进行了系统分析[5]. 在此基础上, 对我国华北地区和西部地区的主要动力煤和城市民用煤的原煤、飞灰、底灰和炉渣中的氟含量进行了分析、计算, 对火电厂高温煤粉炉燃烧条件下和中、低温燃烧条件下氟的排放量进行了定量估算, 对不同燃烧条件下氟的释放量进行了分析, 并给出了定量计算方法和公式.

1 采样和分析

1.1 采样原理及样品的代表性

我国煤种的主要分类标准有两个, 一是表示煤化程度的干燥无灰基挥发分 V_{daf}%, 区分无烟煤、烟煤和褐煤[4]; 另一是表示煤的工艺性能的黏结性指标. 根据黏结性的大小不同, 分别选用黏结指数 *G*, 角质层最大厚度 Y[4].

1) 中国南方石煤资源综合考察报告. 煤炭科学院地质勘探分院地质研究所, 1982

动力煤通常包括褐煤、无烟煤和烟煤中的非炼焦煤部分, 烟煤中的非炼焦煤部分的长焰煤、不黏煤、弱黏煤、贫煤、瘦煤和贫瘦煤等占动力煤炭资源的60%左右[5].

世界上大范围的成煤时代为石炭-二叠纪. 我国石炭-二叠纪是我国储量最大、分布最广的煤类, 主要为烟煤和少量无烟煤, 是我国动力煤和民用煤的主要来源[4~7].

我国煤炭资源的分布特点是北多南少, 西多东少. 我国昆仑-秦岭以北的北方地区的煤储量占我国煤储量的 90%左右, 其中华北地区和西北地区的煤储量占全国煤储量 84%左右, 东北地区中生代的褐煤和石炭-二叠系的煤储量占全国煤储量4%左右. 南方的煤储量占全国煤储量 9%左右, 而西南地区的贵州省的煤储量占南方煤储量 80%左右, 其含氟量大部分较高[4~7].

处于同一构造单元的煤层在其成煤期的古构造、古地理和古气候以及成煤后所经历的构造和变质历程等相近, 同一时代煤的含氟量相近, 如我国华北地台的陕西澄河矿务局石炭系下部煤的含氟量与山西石炭系下部、山东石炭系下部煤的含氟量相近. 据我们初步研究, 煤的含氟量与煤种和煤的形成时代有一定关系, 变质程度深的含氟量略小于变质程度浅的, 成煤时代新的煤的含氟量略小于成煤时代老的[13], 我国北方地台区的陕西和山西石炭-二叠系的无烟煤的含氟量约 50 mg/kg 左右, 略低于其烟煤 70 mg/kg 的氟含量; 侏罗系和二叠系上部煤的含氟量约 50 mg/kg, 略低于其石炭系 80 mg/kg 的氟含量, 但其差别较小. 我国煤的含氟量的差异与煤盆地所处的大地构造位置关系最为密切. 如陕南的早古生代的石煤的变质程度高, 大都为无烟煤, 但由于处于秦岭大巴山构造带, 煤的含氟量高, 可达 400 ~ 3000 mg/kg, 我国北方华北地台石炭-二叠系无烟煤的含氟量低, 一般为 50 mg/kg 左右; 我国二叠系烟煤和贵州西部二叠系小龙潭的烟煤的含氟量差别较大, 北方的一般为 50 ~ 100 mg/kg, 贵州西部高的可达 500 mg/kg, 低的和北方的相近[4, 13].

因此, 以煤层所处的含煤盆地的大地构造位置及形成时代为单位来采集样品和研究煤的含氟量及氟的释放规律, 比以煤种为单位更有代表性.

同时, 由于我国侏罗纪的低灰低硫煤大都出口, 且其挥发分较高, 大部分不适用于我国现行电厂的设计要求, 所以我国现行电厂大都以石炭-二叠系烟煤的非炼焦部分为主, 而其中的石炭-二叠系无烟煤又是我国的城市民用煤的主要用煤. 可以说我国当前的主要大型电厂的主要动力燃煤的来源为石炭-二叠纪烟煤中的非炼焦部分, 而民用煤大都为石炭-二叠纪的无烟煤和部分侏罗纪的煤.

因此, 以我国现行电厂主要用煤——华北和西北的石炭-二叠系烟煤的非炼焦部分、城市民用煤的主要用煤—— 石炭-二叠系无烟煤部分作为研究对象, 可以代表我国大部分动力煤的氟的排放量.

1.2 电厂的选择

对大、中型高温电厂——西安霸桥电厂、陕西蒲城电厂、太原二电厂和山东石横电厂的原煤、底灰和飞灰的含氟量进行了分析; 对中低温电厂陕西澄城王村(20 t/h, 链条炉, 炉温 900℃左右)的煤、底灰和飞灰的含氟量和西安市 4 t/h 茶水炉的无烟煤和炉渣的含氟量等进行了系统采样和测试.

1.3 样品测试方法

本文中一部分渭北煤的含氟量由西北地质矿产研究所西北有色金属地质测试中心(NWGLAB)分析, 他们用碱融-氟离子选择电极法. 本文大部分原煤、全部的底灰和飞灰样品由煤炭科学研究院西安分院、国家煤炭质量监督检验中心(西安)以及陕西省能源质量监督检验所分析, 用高温燃烧水解-氟离子选择电极法(国标 GB4633-84), 测试精度为 10^{-7}, 相对误差 10%, 煤和灰中的氟只取小数点前的数. 煤和灰的物理化学性质和工业分析由陕西澄合矿务局化验室和山西西山煤电集团公司化验室化验. 测试精度 10^{-3}, 相对误差 10%.

2 华北区和西北区石炭-二叠纪煤的物理化学性质

由高等植物演变形成的煤叫腐殖煤, 它是世界上储量大、分布广的煤类. 陆生植物群从泥盆纪才开始出现, 世界上大范围的成煤时代为石炭-二叠纪. 石炭-二叠纪是我国储量最大、分布最广的煤类, 主要为烟煤和少量无烟煤, 是我国动力煤和民用煤的主要来源.

我国原煤炭工业部各煤田地质队和各个矿务局等有关单位对华北区和西北区石炭-二叠纪煤的工业分析和元素分析都做了大量系统的工作. 我国华北

区和西北区的石炭-二叠纪的大多数的煤的灰分含量在15% ~ 30%之间, 平均为 20%左右; 含碳量在 50% ~ 80%之间, 平均为60%左右. 现选择澄合矿务局主采的石炭-二叠纪煤的工业分析和元素分析结果列于表 1 和 2.

3 燃煤排放氟的估算

煤中的氟是易汽化的元素, 在煤的燃烧中释放, 一部分残留在煤的残渣中, 一部分附着于烟气中的煤尘排放, 后者的一部分被除尘器俘获, 赋存在飞灰中, 大部分排入大气中. 假设排入煤渣和飞灰中的氟对大气的危害较小, 暂不考虑, 本文只考虑排入大气中氟的量.

燃煤的飞灰和底灰的份额以及含氟量与煤的燃烧条件、锅炉的温度等密切相关. 如高温且燃烧条件好的蒲城电厂的飞灰为浅灰白色, 主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 等, 与底灰的相近, 它们燃烧完全, 含碳量都接近于零, 飞灰的氟含量与底灰的氟含量相近, 都比较低, 飞灰的份额占整个灰分的 90%, 而底灰为 10%左右.

燃煤的飞灰和底灰的份额以及含氟量在煤燃烧条件不好或炉膛温度较低的情况下, 其份额相差不大, 一般飞灰的份额占整个灰分的 60%左右, 底灰占40%左右, 但飞灰中氟的含量与底灰的氟含量相差很大, 飞灰高, 底灰较低. 陕西澄县王村电厂燃烧的煤与蒲城电厂的煤相同, 同为澄河和蒲白矿务局的 5#贫煤和贫瘦煤, 含氟量为85 mg/kg左右. 但炉膛温度高且燃烧条件好的蒲城电厂飞灰的含碳量接近于零, 含氟量为 16 mg/kg 左右(表 3).

煤的燃烧条件愈好, 煤灰中的碳含量愈少, 其飞灰和底灰中的含氟量愈低, 且差别不大, 但飞灰和底灰中的份额差别大. 若煤的燃烧条件不好, 煤灰中的碳含量就愈多, 其飞灰和底灰中的含氟量差别愈大, 飞灰中的含氟量高于底灰的含氟量, 但飞灰和底灰中的份额差别不大. 这是我们根据现场工作的飞灰和底灰的排放量统计的.

3.1 大中型高温燃煤电厂氟的释放量

有关煤中微量元素的排放量问题, 过去我们往往乘以一定的系数, 或直接用原煤的某微量元素含量减去每吨灰分中的某微量元素的含量, 认为其剩余量为排入大气中的含量.

煤中的灰分实际上是煤完全燃烧时的剩渣, 如煤的灰分为 20%, 表明煤在完全燃烧后, 1 t 煤只剩 0.2 t 灰渣, 那么, 1 t 灰渣(飞灰 + 底灰)的含氟量应代表 5 t 煤燃烧后剩渣的含氟量. 因此, 要计算每吨煤排入大气中的氟量, 应为每吨煤未燃时的含氟量, 即原煤的含氟量, 减去其灰渣中自然固住的氟量, 即 1 t 煤燃烧时所产生的灰渣中的含氟量. 但由于我们

表 1 澄合矿务局主采煤 10#工业分析和元素分析结果 a)

分析项目	Mad /%	Ad/%	Vd/%	St, d /%	Qgr, d /MJ · kg^{-1}	碳 Cad /%	氢 Had /%	氮 Nad /%	氧 Oad /%
指标	2.25	21.55	34.06	2.04	26.75	62.04	4.29	1.02	6.01

a) Mad: 空气干基水分; Ad: 干基灰分; Vd: 干基挥发分; St,d: 干基全硫; Qgr,d: 干基高位发热量; Cad, Had, Nad, Oad 分别为空气干基碳氢氮氧含量

表 2 澄合矿务局主采煤 5#工业分析和元素分析结果 a)

分析项目	Mad /%	Ad/%	Vd/%	St, d /%	Qgr, v /MJ · kg^{-1}	碳 Cad /%	氢 Had /%	氮 Nad /%	氧 Oad /%
指标	0.32~1.56 0.71	10.60~30.31 19.79	16.69~25.54 19.04	1.74~7.46 3.44	33.92~36.60 35.27	79.10	4.20	0.68	3.05

a) Qgr, v: 恒容高位发热量

表 3 高温电厂燃烧 1 t 煤排放到大气中的氟/g · t^{-1}

采样地点	样数	灰分/%	煤中氟			飞灰中的氟			底灰中氟			排入大气中的氟/g	氟的排放率/%
			最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值		
霸桥电厂	12	20.01	51.01	70.03	98.60	14.26	19.89	22.19	8.30	11.12	15.63	66.23	94.57
蒲城电厂	9	22.23	48.13	85.21	134.30	11.53	15.90	19.32	8.21	12.01	16.21	81.76	95.95
石横电厂	6	23.12	50.09	98.91	129.60	11.10	14.85	18.01	12.10	18.13	22.09	95.40	96.45
太原电厂	8	20.16	50.10	120.10	149.20	11.01	19.10	24.78	18.03	20.98	25.32	116.21	96.76
平均值												89.90	95.93

所分析的灰渣的含氟量均为每吨灰渣的含氟量, 所以不能直接用原煤的含氟量减去灰渣的含氟量. 如煤的灰分(E)为 20%时, 1 t 灰渣的含氟量(BC)代表 5 t 原煤燃烧时所产生的灰渣自然固住的氟量(BC). 所以每吨灰分为 20%的原煤的氟的释放量(D)应为原煤的含氟量(A) – 灰渣的含氟量(BC) × 灰分的百分数(E), $D = A - \mathrm{BC} \times E$.

霸桥电厂和蒲城电厂分别距西安市区 10 和 150 km 左右, 石横电厂距济南市 120 km 左右, 太原二电厂距太原市 10 km 左右, 它们和我国大多数大型电厂一样, 为煤粉炉, 锅炉的炉膛温度可达 1200 ~ 1500℃. 燃煤的主要来源为华北和西北地区的石炭-二叠系烟煤的非炼焦部分, 这些烟煤是典型的稳定地台型的煤, 含氟量低, 其中以石炭-二叠系的 2#, 3#, 5#, 8#, 9#, 10#和 11#煤为主, 含氟量为 50 ~ 200 g/t 左右, 平均含氟量为 100 g/t 左右. 各电厂年燃煤 150 ~ 800 万吨不等. 对上述电厂的原煤、飞灰、底灰中的氟含量等进行了分析, 其中, 蒲城大型电厂飞灰、底灰中含碳量分别是 0 和 0.04%, 霸桥电厂煤粉炉的含碳量分别是 0 和 0.04%.

大型高温电厂锅炉的炉膛温度高, 煤一般燃烧得很彻底, 其炉渣和飞灰的排放量与煤中的灰分密切相关, 其底灰和飞灰的排放量总和约等于煤的灰分.

对于大型电厂燃烧条件好, 炉膛温度高的条件, 设每吨燃煤排入大气中的氟量(D), 等于每吨原煤的含氟量(A) – (底灰 × 10%(B) + 飞灰 × 90%(C))含氟量 × 煤中灰分百分比(E). $D = A - (B + C) \times E$.

氟的排放率(V) = 每吨燃煤排入大气中的氟量(D)/每吨原煤的含氟量(A) × 100%.

3.2 中低温燃煤电厂及民用取暖锅炉

陕西澄城王村电厂和澄合矿务局取暖锅炉(链条炉, 20 t/h 左右)燃烧的煤与蒲城电厂的煤相同, 同为澄河矿务局和蒲白矿务局的 5#贫煤和贫瘦煤, 含氟量为 85 mg/kg 左右.

中、低温的电厂和民用取暖锅炉炉膛燃烧温度一般为 800 ~ 1200℃, 煤燃烧得不完全, 约有 5% ~ 20%的煤仍然留在炉渣和飞灰里. 分析结果显示, 中低温电厂飞灰、底灰的含碳量分别是 5.20%和 2.84%. 所以, 对于中低温电厂和民用锅炉来说, 若 1 吨灰分为 20%的煤在燃烧后, 产生的炉渣和飞灰的总和要大于煤的灰分含量, 炉渣和飞灰的总量应为煤灰分加残留在炉渣和飞灰中的煤重, 即煤重 × 煤中灰分百分数 + 未燃烧的煤.

中、低温电厂和中小型民用取暖锅炉每吨燃煤排入大气中的氟(D), 等于每吨原煤的含氟量(A) – (底灰 × 40%(B) + 飞灰 × 60%(C))含氟量 × 煤中灰分百分数(E) – 原煤的含氟量(A) × 残留在炉渣和飞灰中煤的百分数(L):

$$D = A - (B + C) \times E - A \times L,$$

这里中低温电厂和大中型(20 t/h 左右)民用取暖锅炉 L 为 7%.

一般小型茶水炉的温度更低, 主要产生炉渣, 残留在炉渣中的煤更多, 据分析, 民用取暖锅炉底灰中的含碳量为 9.89%. 因此, 对小型燃煤锅炉, 炉膛温度在 700 ~ 850℃左右, 取 L 为 15%, 主要以炉渣的含氟量来计算.

从表 3 和 4 可以看出, 高温电厂燃烧 1 t 含氟 100 g 左右的烟煤, 排放到大气中的氟为 89.90 g 左右, 其排放率为 95.93%左右. 中低温电厂和燃煤锅炉燃烧 1 t 含氟 100 g 左右的烟煤, 排放到大气中的氟为 77.63 g 左右, 其排放率为 77.56%左右. 煤燃烧条件好的大中型高温电厂燃煤的氟排放率大于中低温电厂和民用燃煤锅炉氟的排放率, 这是由于煤燃烧条

表 4 中、低温电厂和民用取暖锅炉燃烧 1 t 煤排放到大气中的氟/g · t^{-1}

采样地点	样数	灰分/%	未燃煤/%	煤中氟			飞灰中的氟			底灰中氟			排入大气中的氟/g	氟的排放率/%
				最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值		
陕西澄城	6	22.12	7	46.14	104.90	151.01	54.21	71.26	83.05	14.89	21.03	25.03	86.24	82.21
陕西王村	6	22.05	7	51.23	86.18	104.36	71.32	77.83	80.13	12.11	17.98	21.61	68.27	79.22
城市茶炉	8	20.13	15	58.12	114.79	130.03				46.03	56.35	72.06	86.23	75.12
城市茶炉	7	20.56	15	64.98	94.68	121.21				38.26	52.01	75.05	69.78	73.70
平均值													77.63	77.56

件和锅炉的炉膛温度不同造成的. 无论低氟煤还是高氟煤,煤燃烧条件好的大中型高温电厂锅炉的底灰和飞灰中残留的氟的量变化不大(表 3), 都比较低, 说明电厂锅炉的温度愈高, 煤燃烧得愈彻底, 煤中氟的释放愈彻底.

4 结论

煤燃烧的温度愈高, 煤中氟的释放率愈高. 含氟量愈高, 释放量愈大. 我国每年电厂和民用燃煤约 8 亿吨左右, 火电厂用煤占全国煤炭消耗总量的 60%左右, 约5亿吨, 中低温电厂占30%左右[2~6]. 按含氟量 100 g/t 左右的低氟煤计算, 电厂每年燃煤排放到大气中的氟为 89.90 g/t × 3.5 × 10^8 t+ 77.63 g/t × 1.5 × 10^8 t, 约 43109.5 t 左右; 民用燃煤约 3 亿吨左右, 其排放到大气中的氟为 77.63 g/t × 3 × 10^8 t, 约 23289 t 左右. 全国每年排入大气中的氟约66398.5 t左右, 是一个不可忽视的量.

虽然占我国煤储量 84%的华北和西北煤的含氟量远远低于我国陕南和湖北地区的高氟石煤和西南地区的二叠系小龙潭的高氟煤的含氟量, 但它们储量大, 产量高, 是我国动力煤的主要来源, 用量大, 所以其燃烧释放的有害元素对环境的危害性不可忽视.

致谢 衷心感谢陕西澄合矿务局魏炳仁、王碧玉, 陕西韩城矿务局燎原煤矿高柏林, 象山煤矿地质科和马沟渠煤矿地质科的全体地质工作者, 西安霸桥热电厂动力科的赵佑相, 山西煤电集团公司科技中心和山西太原二电厂煤质科的全体工作人员, 山东济南石横电厂的有关技术人员和西安科技学院地质系 91~95 级的部分同学在采样、分析等工作中给予的大力支持和帮助. 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: G1999022212-02)、煤炭工业部跨世纪学科带头人基金(批准号: 2300213)和中国科学院地理科学与资源研究所知识创新工程专项基金(批准号: SJ10G-A01-03)资助项目.

参 考 文 献

1 成玉琪. 论我国洁净煤技术的推广应用. 中国煤炭, 1998, 24(4): 14 ~ 19
2 乌荣康. 中国煤炭生产的发展与趋势. 中国煤炭, 1996, 22(12): 11 ~ 14
3 范维唐, 潘惠正. 发展我国的洁净煤技术. 中国煤炭, 1995(1): 16 ~ 22
4 张自绍. 煤化学. 北京: 煤炭工业出版社, 1984: 1 ~ 16
5 戴和武, 李瑞, 李连仲, 等. 我国动力煤利用的若干问题. 中国煤炭, 1997, 23(9): 12 ~ 15
6 叶大武. 发展动力煤洗选与加工的政策建议. 选煤技术, 2001(5): 1 ~ 6
7 曹勇. 中国西部地区特殊煤种及其综合开发与利用. 煤炭学报, 2001, 26(4): 337 ~ 340
8 陕西统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2001. 180
9 山东统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2001. 89
10 贵州统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2001. 97
11 内蒙古统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2001. 233
12 山西统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2000. 147
13 雒昆利, 李日邦, 王丽珍, 等. 中国煤中氟的分布规律与来源. 环境科学, 2001(增刊): 26 ~ 31
14 刘建忠, 姚强, 曹欣玉, 等. 煤中氟化物的测量及其分布规律初探. 煤田地质与勘探, 1999, 27(2): 9 ~ 12
15 齐庆杰, 刘建忠, 周俊虎, 等. 煤中微量元素氟测定方法的研究进展. 煤炭转化, 2000,(2): 7~11
16 鲁百合. 我国煤层中氟和氯的赋存特征. 煤田地质与勘探, 1996, 24(1): 9 ~ 11
17 Jeng J H, Hsieh C C, Lan W H, et al. Cytotoxicity of sodium fluoride on human oral mucosal fibroblasts and its mechanisms. Cell Biology and Toxicology, 1998, 14(6): 383~389
18 Notcutt G, Davies F. Environmental accumulation of airborne fluorides in Romania. Environmental Geochemistry and Health, 2001, 23(1): 43~51
19 Piekos R, Paslawska S. Fluoride uptake characteristics of fly ash. Fluoride, 1999, 32(1): 14~19
20 郭英廷, 侯慧敏, 李娟, 等. 煤中砷、氟、汞、铅、镉在灰化过程中的逸散规律. 中国煤田地质, 1994, 6(4): 54 ~ 56
21 唐文伟, 顾国维, 曾新平. 燃煤电厂氟的迁移转化与治理对策. 环境保护, 1999, (2): 13 ~ 15
22 安冬, 何光, 王泉弟, 等. 室内敞灶燃煤所致二氧化硫、砷、氟污染及其危害. 环境与健康杂志, 1995, 12(4): 167 ~ 169
23 刘建忠, 吴晓蓉, 姚强, 等. 煤在链条炉内燃烧过程中氟排放规律及抑制研究. 工程热物理学报, 1999, 20(5): 642 ~ 646
24 雒昆利, 陈德岭, 葛岭梅. 陕西省古生代黑色岩系及煤系共伴生矿产. 西安: 西北大学出版社, 1994. 1 ~ 66
25 雒昆利, 张自绍. 陕西紫阳氟中毒症根源初析. 煤矿环境保护, 1996(4): 23 ~ 28
26 陈宝群, 李俊岭, 王亚平, 等. 秦巴山地石煤产区燃煤型氟中毒流行现状调查分析. 中国地方病学杂志, 1997, 16(5): 270 ~ 273

(2002-02-26 收稿, 2002-04-07 收修改稿)