

羧酸钠对五彩湾煤热解及煤焦热反应性的影响

杨昌敏,洪迪昆,郭欣

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,湖北武汉 430074)

摘要:针对准东煤中高含量有机钠对煤热解燃烧会产生不利影响的问题,通过向酸洗脱除碱金属后的五彩湾煤定向加载羧酸钠的方法,对比分析加钠煤和再次脱钠二次酸洗煤的热重曲线、气体产物及不同温度热解焦在低温下的热反应性,研究羧酸钠对五彩湾煤热解和焦反应活性的影响。结果表明:羧酸钠会显著促进五彩湾煤热解挥发分的释放及煤羧基官能团的热分解,在600℃以下抑制CO的生成,600℃以上时则相反,同时高温下会抑制脂肪侧链的分解及煤的缩聚反应;羧酸钠对煤焦的热反应性具有催化作用,主要由两条路径实现:在煤焦表面形成“C-O-Na”基团或钠团簇进行催化。

关键词:准东煤;碱金属;羧酸钠;热解;焦反应性

中图分类号:TK16 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2021.05.015

[引用本文格式]杨昌敏,洪迪昆,郭欣.羧酸钠对五彩湾煤热解及煤焦热反应性的影响[J].热能动力工程,2021,36(5):96-102. YANG Chang-min, HONG Di-kun, GUO Xin. Effect of sodium carboxylate on pyrolysis and coal char reactivity of wucaiwan coal[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2021, 36(5): 96-102.

Effect of Sodium Carboxylate on Pyrolysis and Coal Char Reactivity of Wucaiwan Coal

YANG Chang-min, HONG Di-kun, GUO Xin

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074)

Abstract: The high content of organic sodium in Zhundong coal has certain disadvantageous effects on coal pyrolysis and combustion. In this paper, the effect of sodium carboxylate on coal pyrolysis and char reactivity was studied by loading sodium carboxylate in Wucaiwan coal whose alkali metal species were removed and making a comparative analysis between NFC (Na-Form Coal) and HFC-2 (H-Form-Coal, prepared from the acid-washing of NFC). In this study, the TGA lines, gas products and char reactivity at low temperature were compared. The results show that sodium carboxylate significantly promotes the release of volatiles during pyrolysis and the thermal decomposition of coal carboxyl functional groups, and inhibits the formation of CO below 600℃, while it works the opposite when the temperature is higher than 600℃, and it also inhibits the decomposition of aliphatic side chains and poly-condensation reaction at high temperature. Sodium carboxylate catalyzes the thermal reactivity of coal char, mainly by forming “C-O-Na” group or sodium cluster on the surface of coal char.

Key words: Zhundong coal, alkali metal, sodium carboxylate, pyrolysis, char reactivity

引 言

准东煤具有高水分、低灰熔点、低燃点、较高燃尽率和中等热值等特点^[1],然而其碱金属含量普遍较高,尤其是钠元素(其中以 Na₂O 的总含量在 2% 以上),在利用过程中会降低煤的灰熔点,容易出现锅炉结渣、换热面的沾污和积灰积垢等现象^[2];另一方面钠也会对低阶煤的热解和气化有一定催化作用。准东煤中钠主要以四种形式存在:水可溶钠、有机钠、酸可溶钠和不溶钠等^[3],其中有机钠包含羧酸钠和以配位形式存在于氧或含氮官能团上的钠。准东煤中有机钠主要以羧酸盐形式存在,而羧酸钠对煤的热解及燃烧均有显著影响^[4]。

关于钠对准东煤利用的影响已有许多研究:SATHE 等人^[5]采用离子交换浸渍法对 Loy Yang 褐煤定向加载了 Na⁺、Ca²⁺和 H⁺,以研究压力和升温速率对煤热解的影响,SATHE 认为定向加载钠的过程中会不可避免地导致煤的腐殖质的流逝,使煤结构发生变化,同时煤样品中钠的存在极大地阻碍了热解过程中较大芳环物质的释放;刘辉等人^[6]借鉴 Li 的方法,在碱性环境下再次酸洗定向加载的含钠煤,得到二次酸洗煤做空白样,将其和含钠煤进行对比研究,以排除煤结构变化的影响,结果表明在 700 ℃羧酸钠对焦油的生成抑制情况最明显;Li^[7]认为在热解过程中碱金属和碱土金属可能参与了钠和煤碳基质之间的化学键形成和断裂的过程,然而在燃烧利用过程中,出现 700 ℃热解焦比 500 ℃热解焦反应活性大的现象,其原因尚不清楚。

学者对煤热解燃烧利用过程中有机钠的影响做了大量调查,但关于羧酸钠在热解过程中对典型气体产物的影响以及燃烧过程中对煤焦催化作用的机理尚未进行深入探究。故本文选用准东煤田的五彩湾煤为原料,对酸洗加载羧酸钠的煤样和再次脱除钠的二次酸洗煤样,进行热重曲线、产物气体种类和含量以及不同温度热解焦的热反应性对比分析,以期进一步解释羧酸钠对五彩湾煤热解和煤焦反应活性的影响机理。

1 实验材料和方法

1.1 实验样品制备

选用五彩湾矿区原煤,分别按照 GB-T212、GB

-T476 对其进行工业分析和元素分析,结果如表 1 所示,原煤灰成分分析结果如表 2 所示。

表 1 五彩湾原煤的工业分析和元素分析
Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of the raw coal

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	F _{Cad}	C _{ar}	H _{ar}	N _{ar}	S _{ar}	O _{ar}
13.32	5.19	32.57	63.92	70.11	3.47	0.83	0.44	25.15

表 2 五彩湾煤的灰成分分析/%
Tab. 2 Ash composition analysis of the raw coal/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	其他
16.32	9.76	5.66	32.86	6.08	0.80	13.82	14.70

将五彩湾原煤研磨至 100 ~ 200 目,在烘箱中 105 ℃干燥 6 h 后备用,命名为 RC(Raw Coal)。取 8 g RC,加入 150 mL 氢氟酸(质量分数 30%),70 ℃恒温水浴 3 h,之后将混合液放在 5 000 r/min 的离心机里离心 5 min,取下层固液混合物,再加入 200 mL 盐酸(6 mol/L),70 ℃恒温水浴 3 h,按同样方法离心处理。最后取下层固液混合物,反复抽滤、洗涤,直至滤液呈中性。将洗涤后的样品在 105 ℃下烘箱干燥 12 h,得到酸洗脱灰煤,命名为 HFC(H-Form-Coal)。取 2 g HFC 放入 60 mL 醋酸钠溶液(0.5 mol/L),在 36 ℃下磁力搅拌 10 h。期间滴加 1 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L)维持碱性环境,有利于促进钠离子的充分交换^[7]。将交换完成的样品用去离子水洗涤抽滤后在 105 ℃烘箱干燥 17 h,得到加载羧酸钠的煤样,命名为 NFC(Na-Form-Coal)。由于进行 Na 的离子交换实验会导致一些腐殖质物质的流失,同时其结构相比 HFC 会发生重大变化^[8-9]。为排除结构变化影响,将 NFC 再次用盐酸酸洗(方法同上)、抽滤干燥后得到二次酸洗煤,命名为 HFC-2。后续实验均用 NFC 与 HFC-2 进行对比研究。

分别称取 0.1 g(±0.001 0 g)NFC 和 HFC-2 样品,置于标准四氟乙烯消解罐中进行微波消解。为防止样品产生气体在高温高压下爆炸,先对样品进行预消解处理:在罐中分别加入 9 mL 质量分数 66% HNO₃溶液和 3 mL 质量分数 40% HF 溶液,放在 100 ℃的电热板上敞口预消解 2 h,之后补充 6

mL 的 HNO_3 溶液和 2 mL 的 HF 溶液,放入 MARS6 微波消解仪进行预消解。升温程序为室温 10 min 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,停留 5 min 后 6 min 升至 210 $^{\circ}\text{C}$,在 210 $^{\circ}\text{C}$ 停留 50 min 得到消解溶液。消解液赶酸定容后用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行 Na^+ 的含量测定,注意制作空白样消除实验误差。表 3 显示了 NFC 和 HFC-2 中的 Na^+ 含量,可以看出,HFC-2 与 NFC 对比, Na^+ 含量可忽略不计,说明酸洗能有效脱除碱金属,同时羧酸钠与 HFC 中的羧基进行了充分的离子交换,定向加载羧酸钠成功。

表 3 不同样品的钠离子含量

Tab.3 Na^+ content of different samples

样品	Na^+ 质量分数/ 10^{-6}
NFC	2 231.573
HFC-2	6.598

1.2 实验装置及方法

热重实验和不同温度热解煤焦反应活性测试实验采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449F3 双炉体同步热分析仪,制焦采用固定床反应器系统热解制焦,气体使用德国 VarioPlus 气体分析仪进行在线收集测量。

1.2.1 热重实验

取 NFC 和 HFC-2 各 15 mg 置于氧化铝坩埚,热解气体为高纯氮气(流量 100 mL/min),保护气体为高纯氩气(流量 10 mL/min),由室温以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率程序升温至 900 $^{\circ}\text{C}$,保温 15 min,保证样品充分热解。

1.2.2 热解气体分析实验

采用固定床反应系统和气体分析仪相结合的方法,取 NFC 和 HFC-2 各 100 mg 放入石英反应器,通入高纯氮气作热解气体(流量 100 mL/min),程序升温由室温升至 900 $^{\circ}\text{C}$,保温 15 min。升温速率分别为 5,10 和 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,分析典型气体 H_2 , CO_2 , CO 和 CH_4 的产量变化。

1.2.3 煤焦反应活性实验

各取 100 mg NFC 和 HFC-2 通过固定床反应系统程序升温热解,制成终温分别为 450,600,750 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 的热解焦,氮气流量为 100 mL/min,升温速率均为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温 10 min。取热解焦各

15 mg,在热分析仪中进行煤焦反应活性实验:通入流量 30 mL/min 的 N_2 ,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 105 $^{\circ}\text{C}$,保留 15 min。接着以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 105 $^{\circ}\text{C}$ 升至 450 $^{\circ}\text{C}$,停留 5 min,然后将气氮从氮气切换至空气(20% O_2 + 80% N_2),流量设为 100 mL/min,停留 90 min,记录热重曲线。

2 实验结果与分析

2.1 热重特性分析

图 1 结合 TG 曲线和 DTG 曲线可以将五彩湾煤的热解过程分为四个阶段。第一阶段(100 $^{\circ}\text{C}$ 左右)对应 DTG 曲线的第一个失重峰,此时煤中残留的水分析出,吸附在煤结构上的气体也释放出来;第二阶段(150 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$)对应五彩湾煤的初始热解阶段,此时 TG 曲线出现轻微下降,整体失重过程较为缓慢。该阶段主要发生煤的软化熔融过程,一些热敏感的官能团(主要是羧基官能团)和小分子物质开始脱离,氢键断裂,非共价键分子发生相变;第三阶段(350 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$)为五彩湾煤的主要热解阶段,此时 TG 曲线快速下降,DTG 曲线出现第二个失重峰(450 $^{\circ}\text{C}$ 左右),大部分化学键在此时发生断裂,如一些较弱的大分子结构中的桥键、脂肪结构侧链和一部分含氧官能团等。其中脂肪结构侧链断裂后分解成小分子片段,形成煤焦油或挥发性气体;含氧官能团生成 H_2O 、 CO_2 和 CH_4 等气体,芳香烃浓度上升^[10]。最大失重速率发生在 430 ~ 470 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。第四阶段(700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$)为五彩湾煤的热解完成阶段,此时 TG 曲线逐渐趋于平缓,主要发生芳香核的缩聚规则排列,生成 H_2 和 CO 等气体^[11]。

对比 HFC-2 和 NFC 的 TG 曲线观察到,随着热解温度升高,HFC-2 和 NFC 的挥发分产率(初始干燥基质量与热解焦质量差值所占干燥基质量之比)均增加。在低温下,初始热解过程中产生的一些焦油自由基碎片会重新反应形成焦炭,在主要热解过程中这些焦炭又会发生裂解,使得总挥发分产率升高。去除水分蒸发后在热解反应完成时 HFC-2 和 NFC 的挥发分产率分别为 37.23% 和 40.57%,说明羧酸钠能够促进主要热解过程中挥发分的释放,这与 Xiao^[12] 等人的实验结果一致。在 DTG 曲线中 30 min(630 $^{\circ}\text{C}$ 左右热解温度)处观察到

HFC-2 有一个明显的失重,主要是煤中的强键如 C-C键和 C-O 键的解离所致^[12]。

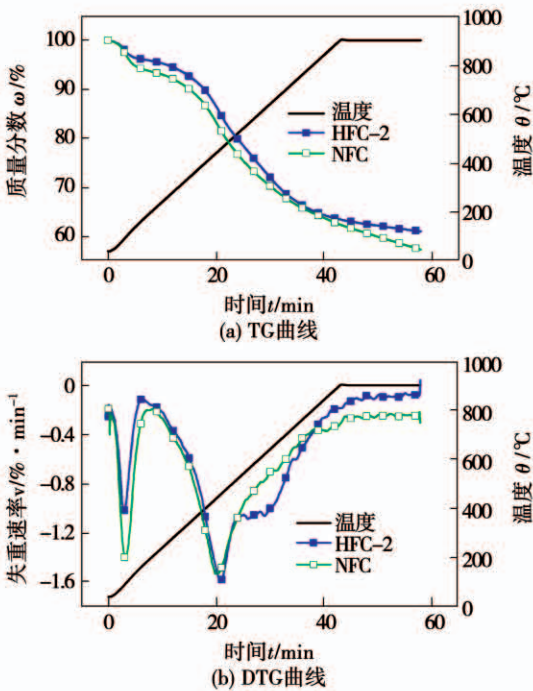


图1 NFC 和 HFC-2 的热重曲线和微分热重曲线
Fig.1 TG and DTG curves of NFC and HFC-2

2.2 羧酸钠及升温速率对典型热解气体的影响

图2 为升温速率分别为 5,10 和 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 NFC 和 HFC-2 热解时的典型气体析出情况。从图2 中可以看出,无论是 NFC 还是 HFC-2,除含量少量变化情况不明显的 CH_4 外, CO_2 ,CO 和 H_2 的总含量均随升温速率的增加而增加,但不同升温速率下各气体的初始释放温度几乎没有变化。说明升温速率不是影响煤热解挥发分初始释放条件的主要因素。随着升温速率增大,各气体释放含量的峰值点均向右移动,这是由于煤的导热性能差出现了热滞后现象,造成反应产物的析出需要更多时间。

以升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的情况为例,随着温度的升高, CO_2 含量先增加后减小,在 300 $^\circ\text{C}$ 左右开始出现,600 $^\circ\text{C}$ 左右达到最大值。 CO_2 的产生是由于煤大分子结构支链上的羧基基团热分解,所以在初始热解阶段最先出现 CO_2 ,而高温下其含量变少,说明 CO_2 可能参与了煤的二次热解反应。 CO 在 350 $^\circ\text{C}$ 左右开始出现,整个热解过程中它的含量随温度的升高不断增加。 CO 的产生归因于含氧杂环、酚羰基

(酮类化合物)和醚键等含氧官能团的反应。 CH_4 在 450 $^\circ\text{C}$ 左右开始出现,但其含量远不如 CO_2 和 CO ,这是因为 CH_4 的生成主要与甲基含量有关^[13],而五彩湾煤的含氧官能团比较丰富,甲基基团较少。 H_2 在 600 $^\circ\text{C}$ 左右才开始出现,其含量随温度升高增加,在热解终温处有一个下降过程, H_2 主要来自于氢化芳香结构的脱氢,C,CO 和水的反应,脂肪链烷烃环化,环烷烃芳构化和煤在高温下的缩聚反应等^[14]。

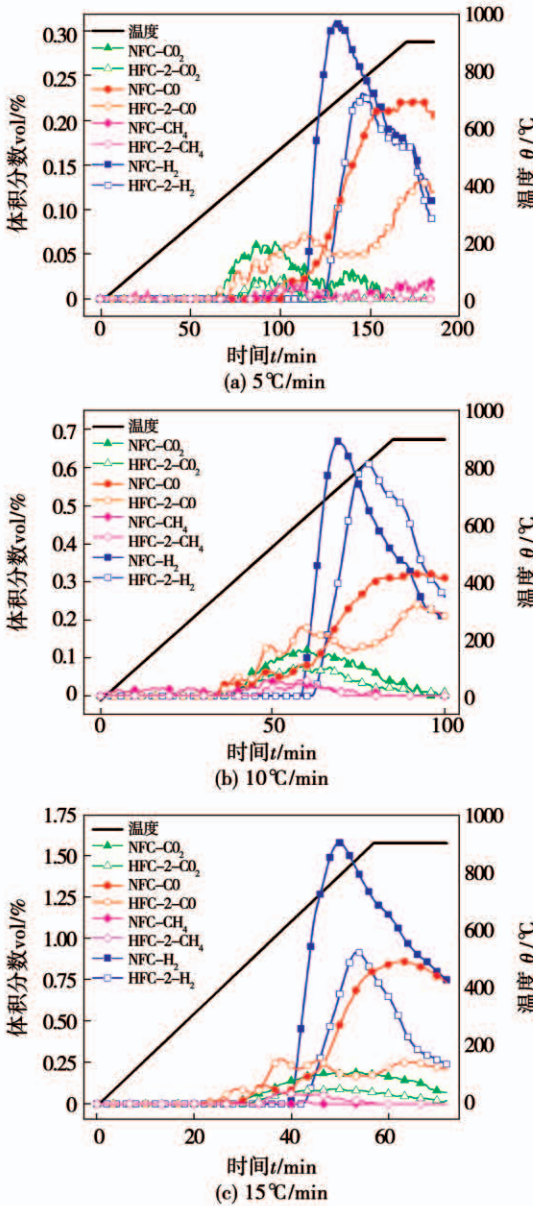


图2 NFC 和 HFC-2 的典型气体挥发分产量
Fig.2 Typical gas yield of NFC and HFC-2

随热解反应进行 NFC 的 CO_2 释放量均比 HFC-2 多,说明羧酸钠的存在对羧基官能团的热分

解有促进作用,降低了羧基基团反应活化能。对于 CO 而言, 600 ℃ 以下 NFC 的 CO 释放量较 HFC-2 的含量少,而大于 600 ℃ 时 NFC 释放的 CO 含量比 HFC-2 多,说明羧酸钠在低温情况下能抑制 CO 的生成。这是因为“COONa”能够提高如含氧杂环、酚羰基(酮类化合物)和醚键等含氧官能团分解的活化能^[15],从而减少 CO 的含量。而高温下“COONa”发生变化,生成了其他具有催化含氧官能团分解的物质,促进了 CO 的释放^[16-17]。五彩湾煤的甲基基团较少^[18],CH₄含量在 NFC 和 HFC-2 的热解过程中变化趋势不明显。刘辉等人^[6]认为高温下羧酸钠的释放会抑制脂肪侧链的分解。H₂ 的产生主要发生在煤的二次热解阶段,在此阶段下 NFC 的 H₂ 含量均比 HFC-2 多,说明羧酸钠能够显著促进煤在高温下的缩聚,催化煤的二次反应过程。综合四种典型气体产物的产量,在较高温度下羧酸钠对其释放均起到催化作用,进一步阐明了羧酸钠能够促进五彩湾煤主要热解过程中挥发分释放的原因。

2.3 不同温度热解焦在低温下的热反应性

图 3 为不同温度下 NFC 和 HFC-2 热解焦在程序升温下与空气反应的 TG/DTG 曲线图。不同温度的焦样在反应完成时 DTG 值几乎为零, TG 曲线趋于平缓,说明焦样在 450 ℃ 下已基本反应完全。在干燥除水阶段 NFC 和 HFC-2 的 TG 失重情况差别不大,当气氛由氮气切换为空气时,结合 DTG 可知, NFC 的失重速率远大于 HFC-2 的失重速率,且 750 及 900 ℃ 的热解焦的对比差异更加明显,说明与羧基键合形成的“COONa”能够降低煤焦的气化活化能,促进煤焦的反应^[19]。与文献[20]的研究结论一致:热解处理后煤焦中的钠,特别是含氧的钠种类物质可以增加焦炭的比表面积以及活性位点的数量,故能显著提高焦炭的反应活性。观察到不同温度热解焦随着气化反应进行, NFC 的 DTG 失重速率较 HFC-2 变小,且反应完成时的 TG 失重量也比 HFC-2 少,说明在反应性测量期间,钠的催化活性随着炭转化率的增加而降低,可能原因是高转化率下炭的烧结导致钠催化剂失活^[21]。

观察图 4(a)、图 4(b)可知, 450 和 600 ℃ 下的 HFC-2 焦气化活性比 750 和 900 ℃ 的焦气化活性

好,原因可能是较低温度热解煤焦的孔结构比较高温度的热解煤焦更丰富^[20], HFC-2 中含有催化特性的物质能在焦炭表面形成更多的活性位点,催化了煤焦的气化反应。具体催化物质有待进一步研究。

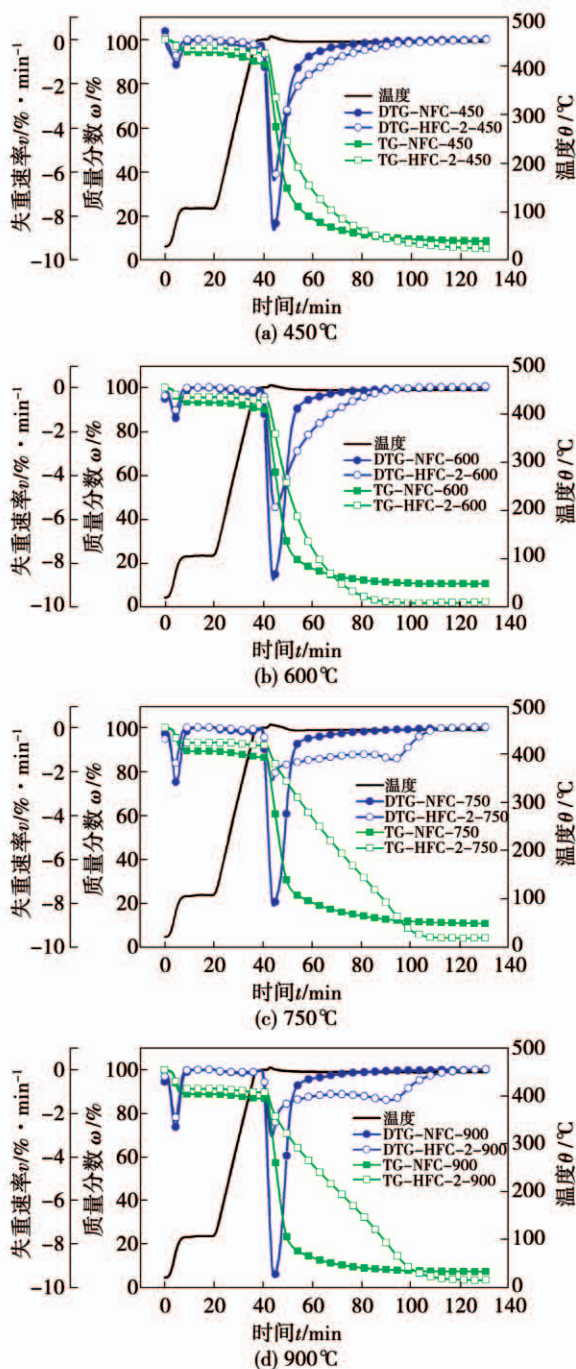


图 3 不同温度 NFC 和 HFC-2 热解焦的反应活性 TG/DTG 曲线

Fig.3 TG/DTG for char reactivity of NFC/HFC-2 at different pyrolysis temperatures

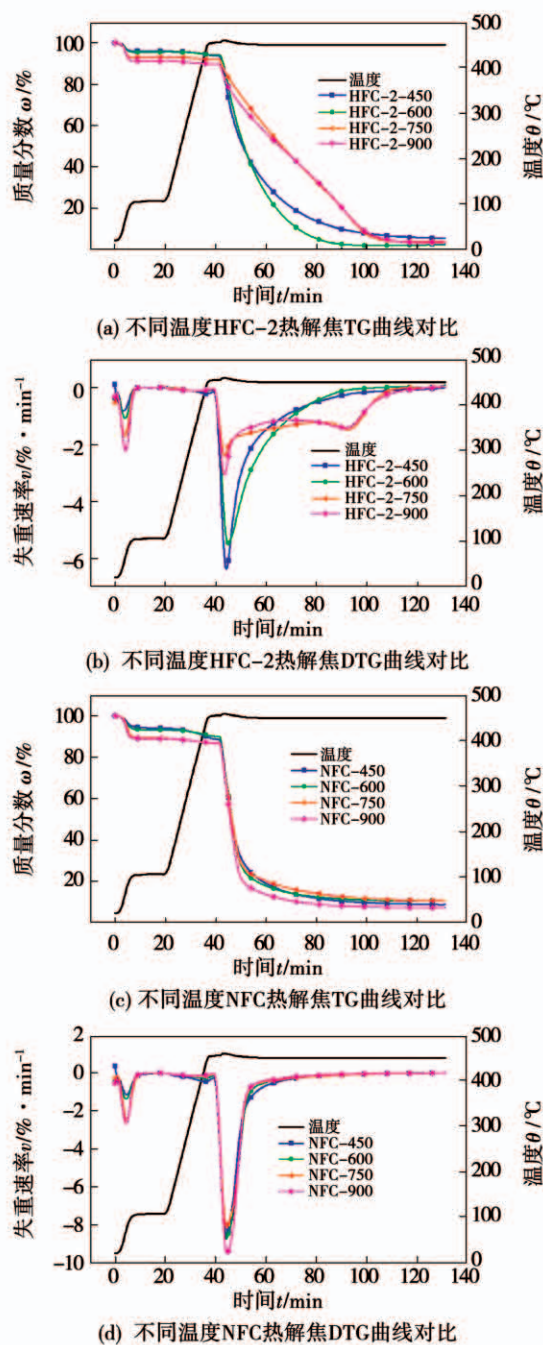


图4 不同温度 HFC-2 和 NFC 热解焦的反应活性 TG/DTG 曲线对比

Fig. 4 TG/DTG comparison of char reactivity curves of HFC-2 and NFC at different pyrolysis temperatures

由图4(c)、图4(d)可以看出,不同温度的 NFC 热解焦并未体现出煤焦反应活性的显著差异,但结合 DTG 曲线可知 900 °C 的焦样在与空气反应时失重速率最大,即反应活性最好。这与刘辉等人^[6]在 500、700 和 900 °C 3 种温度热解焦下对比时,700 °C 的煤焦反应活性最好的结论不同。这是因为 Na 在

不同温度下处于和氧结合态或 Na 团簇形态时的催化作用不同:羧酸钠的催化方式主要有两种,一种是低温下热解的焦氧含量较高,很大一部分钠与炭基质中的氧结合,形成了具有催化作用的“C-O-Na”含氧基团,促进了焦炭的气化^[19];另一种是与炭基质直接结合的 Na,由于其结合键能较小,在高温热解后从内部炭基质迁移到炭孔表面形成活性催化剂,同样能促进煤焦的反应活性。而低温条件下形成的“C-O-Na”基团,Na 和 O 的结合非常牢固,不利于内部 Na 迁移到焦炭的孔表面形成钠团簇来催化煤焦反应,故减小了钠的整体催化作用,这也是低温 NFC 热解焦不如高温 NFC 热解焦反应活性大的原因。随着热解温度的升高导致“C-O-Na”基团和 Na 团簇催化表现出一定的拮抗作用:在高温热解时由于氧含量变少,“C-O-Na”基团的形成受到阻碍,使之前炭基质上被“限制”催化作用的钠释放到炭孔表面,形成钠团簇催化煤焦活性,故 900 °C 下的 NFC 热解焦整体反应活性表现最好。

3 结论

(1) 羧酸钠会显著促进五彩湾煤热解挥发分的释放。羧酸钠能降低羧基集团反应活化能,对五彩湾煤羧基官能团的热分解有促进作用;在 600 °C 以下能抑制 CO 的生成,高于 600 °C 时刚好相反;高温下羧酸钠的释放会抑制脂肪侧链的分解和煤的缩聚反应,催化煤的二次反应过程。

(2) 羧酸钠对煤焦的热反应性具有催化作用,催化路径主要有两条:在煤焦表面形成“C-O-Na”基团或钠团簇进行催化。两种催化方式随热解温度的升高表现出一定的拮抗作用。

参考文献:

- [1] 陈凡敏,王嘉瑞,赵冰,等. 煤中矿物质对灰熔融和燃烧特性的影响[J]. 燃料化学学报,2015,43(1):27-33.
- CHEN Fan-min, WANG Jia-rui, ZHAO Bing, et al. Effect of mineral form in coal on combustion characteristics and fusibility of coal ash[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(1): 27-33.
- [2] VARGAS S, FRANDSEN F, DAM-JOHANSEN K, et al. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other sil-

- icates[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, 27 (3): 237 - 429.
- [3] LIU H, XU L F, ZHU S J, et al. Effects of water-soluble sodium on combustion characteristics of Zhundong rapidly pyrolyzed coal char [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 42(10): 1259 - 1265.
- [4] 刘大海, 张守玉, 涂圣康, 等. 五彩湾煤中钠在热解过程中的形态变迁[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10): 1190 - 1196.
- LIU Da-hai, ZHANG Shou-yu, TU Sheng-kang, et al. Transformation of sodium during Wucuiwan coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(10): 1190 - 1196.
- [5] SATHE C, PANG Y, LI C Z, et al. Effects of heating rate and ion-exchangeable cations on the pyrolysis yields from a Victorian brown coal[J]. Energy & Fuels, 1999, 13 (3): 748 - 755.
- [6] 刘 辉, 赵 登, 姜雷霄, 等. 羧酸钠对准东煤热解过程的影响[J]. 化工学报, 2016, 67(11): 4795 - 4801.
- LIU Hui, ZHAO Deng, JIANG Lei-xiao, et al. Effect of sodium carboxylate on pyrolysis of Zhundong coal[J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4795 - 4801.
- [7] LI C Z, SATHE C, KERSSHAW J, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2000, 79 (3): 427 - 438.
- [8] SATHE C, PANG Y, LI C Z, et al. Effects of heating rate and ion-exchangeable cations on the pyrolysis yields from a Victorian brown coal[J]. Energy & fuels, 1999, 13(3): 748 - 755.
- [9] LI C Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1664 - 1683.
- [10] HINDIYARTI L, FRANDSEN F, LIVBJERG H, et al. An exploratory study of alkali sulfate aerosol formation during biomass combustion[J]. Fuel, 2008, 87(8/9): 1591 - 1600.
- [11] HISA K, LU Y, SALMENOJA K. Sulfation of potassium chloride at combustion conditions[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1184 - 1190.
- [12] LI X, LIU P, GAO M, et al. Influences of sodium species with different occurrence modes on the thermal behaviors and gas evolution during pyrolysis of a sodium-rich Zhundong subbituminous coal [J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91 (5): 695 - 703.
- [13] LIU J, JIANG X, SHEN J, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 1. Mechanisms of methane formation [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 87(5): 1027 - 1038.
- [14] 谢克昌. 煤的结构和反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- XIE Ke-chang. Coal Structure and Its Reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [15] ZHU X D, ZHU Z B, HAN C J, et al. Fundamental study of coal pyrolysis (III): Functional group and pyrolysis products [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26(1): 15 - 17.
- [16] TYLER R J. Flash pyrolysis of coals: devolatilization of a Victorian brown coal in a small fluidized bed reactor [J]. Fuel, 1979, 58 (9): 680 - 686.
- [17] OTAKE Y, WALKER P L Jr. Pyrolysis of demineralized and metal cation loaded lignites [J]. Fuel, 1993, 72(2): 139 - 149.
- [18] 洪迪昆. 准东煤热解及富氧燃烧的反应分子动力学研究 [D]. 武汉: 华中科技大学能源与动力工程学院, 2018.
- HONG Di-kun. Study on the pyrolysis and oxy-fuel combustion of zhundong coal using reactive molecular dynamics simulations [D]. Wuhan: School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [19] QUYN D M, WU H, HAYASHI J I, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal (IV): Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity [J]. Fuel, 2003, 82(5): 587 - 593.
- [20] SHUAI Guo, JIANG Yun-feng, LIU Tao, et al. Investigations on interactions between sodium species and coal char by thermogravimetric analysis [J]. Fuel, 2018, 214.
- [21] WU H, HAYASHI J I, CHIBA T, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal Part V. Combined effects of Na concentration and char structure on char reactivity [J]. Fuel, 2004, 83(1): 23 - 30.

(金圣迪 编辑)