

文章编号: 0253-2409(2013)02-0144-07

硝酸钙对内蒙古褐煤热解和气化特性的影响

彭康, 王亦飞, 金渭龙, 吴超琦, 王辅臣

(华东理工大学 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 在小型固定床反应装置上开展了内蒙古褐煤原煤(RC)和脱灰煤(DC)以及分别负载钙盐的煤样的热解实验,并对热解所得焦样开展了焦样与水蒸气气化反应的实验研究。结果表明,硝酸钙的添加对煤的热解和气化阶段均有影响。在热解阶段,硝酸钙的存在能显著改变主要气相产物 H_2 、 CO_2 和CO等组分的逸出规律和累积生成量;在气化阶段,作为催化剂的碱土金属,降低了焦样的气化反应活化能,更有利于气化反应的进行。

关键词: 硝酸钙; 煤热解; 煤气化; 气相产物

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

Effects of calcium nitrate on pyrolysis and gasification behavior of lignite from Inner Mongolia

PENG Kang, WANG Yi-fei, JIN Wei-long, WU Chao-qi, WANG Fu-chen

(Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The pyrolysis of original coal (a lignite from Inner Mongolia), acid washing deashed coal and calcium nitrate loaded coal was investigated in a small fixed-bed reactor, and the gasification activity with steam for different chars was compared as well. The results show that both coal pyrolysis and gasification processes are affected by addition of calcium nitrate. Calcium nitrate can obviously promote the pyrolysis reaction and change the release regularity and cumulative quantity of main gaseous products(H_2 , CO_2 and CO); while the alkaline-earth metal as a catalyst can reduce the gasification activation energy and promote the char gasification with steam.

Key words: calcium nitrate; coal pyrolysis; coal gasification; gaseous products

煤的热解是煤炭气化、燃烧的重要反应过程。其过程对产物分布和焦炭的反应活性有着重要影响。因此,了解煤的热解特性对于清洁、高效利用煤炭资源具有重要意义^[1]。已有研究表明^[2~6],煤中的矿物质和外加的催化剂均能改变煤的热解过程,影响气体产物的逸出规律,同时,催化剂还可增加煤焦气化反应活性、降低气化温度^[7~9]。钙基添加剂由于其良好的催化性能和低廉的价格受到了世界各国学者的广泛关注。Lin等^[10]研究了不同压力下CaO和Ca(OH)₂对煤热解产物的影响,结果表明,在较高压力下,Ca(OH)₂更能促进气体产物的逸出;Anthony等^[11]的研究认为,钙盐的添加能改变水蒸气变换反应的平衡,影响煤焦水蒸气气化反应的气体产物组成;熊杰等^[12]在加压热天平(PTGA)上考察了神府煤的热解过程及焦样的二氧化碳气化活性,结果表明,碱金属对煤的热解反应具有催化作用,同时降低了焦样的气化反应活化能。本实验在前人研究的基础上通过溶液负载法对内蒙古褐煤添加钙盐催化剂,在固定床实验装置上考察了煤中矿

物质和催化剂硝酸钙对内蒙古褐煤热解过程气相产物生成规律的影响,并对热解所得煤焦的水蒸气气化活性进行了研究,具有一定的系统性,从而为内蒙古褐煤的高效利用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验样品

本研究选取内蒙古褐煤为原煤样,粒径为96~154 μm(100~160目)。原煤样的工业分析和元素分析见表1,灰成分分析见表2。

1.2 样品制备

1.2.1 热解煤样

将内蒙古原煤、HF溶液(50%)、HCl溶液(38%)和去离子水按1 g:5 mL:5 mL:5 mL的比例混合,在不断搅拌的情况下浸泡24 h,用去离子水洗至中性,在80℃下烘干,制得内蒙古脱灰煤。催化剂的添加量按碱土金属钙原子与原煤质量比为5%和10%。采用浸渍法添加催化剂。添加过程为,按液/煤(体积)比30:1的去离子水溶解催化

收稿日期: 2012-07-13; 修回日期: 2012-09-29。

基金项目: 上海市优秀学科带头人资助计划(08XD1401306)。

联系作者: 王亦飞(1970-), 女, 教授。Tel: 021-64252522, E-mail: wangyf@ecust.edu.cn。

剂,将原煤和脱灰煤分别放入硝酸钙溶液中,连续搅拌3 h,静置1 h,在80℃下烘干,制得热解用煤样。

表1 内蒙古褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of applied lignite from Inner Mongolia

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$			
	M	A	V	FC	C	H	N	S
RC	7.24	22.6	28.71	41.46	40.29	1.89	0.89	0.87
DC	5.93	2.18	36.13	55.76	65.43	2.29	1.10	0.99

表2 内蒙古褐煤的灰分分析

Table 2 Chemical composition of ash in applied lignite from Inner Mongolia

Content $w/\%$							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
46.18	19.83	12.28	11.10	4.37	2.51	1.18	0.77

1.2.2 气化焦样

将煤样置于管式炉反应器内,通入氮气,以20℃/min的升温速率升至900℃,恒温30 min后停止加热,N₂吹扫冷却至常温,取出焦样。

原煤和脱灰煤分别定义为RC和DC,负载5%钙盐的原煤和脱灰煤分别定义为0.05CaRC和0.05CaDC,RC和0.05CaRC热解得到的焦分别记为RCJ和0.05CaRCJ。

1.3 煤样的热解实验

实验装置示意图见图1。

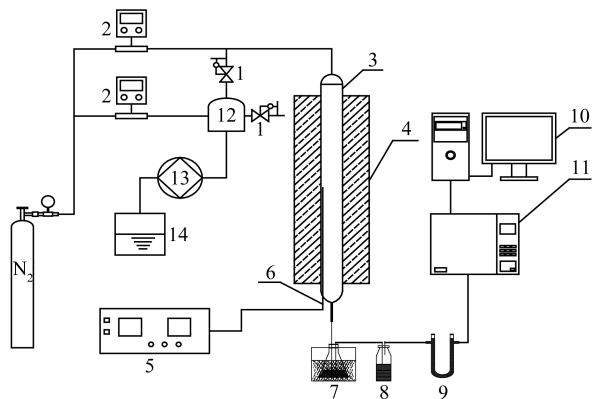


图1 固定床实验装置示意图

Figure 1 Schematic illustration of fixed bed experiment apparatus

- 1: valve; 2: mass flowmeter; 3: quartz glass tube;
4: electric heating furnace; 5: temperature control device;
6: thermocouple; 7: gas condenser;
8: liquid-vapor separator; 9: water extractor; 10: computer;
11: gas chromatographic analyzer; 12: steam generator;
13: constant flow pump; 14: flume

称取~5 g的原料样品置于石英管反应器内,通入N₂,排出反应器内空气,N₂流量控制为0.3 L/min,以20℃/min的升温速率升至900℃,恒

温30 min后停止加热,N₂吹扫冷却至常温。实验过程中从300℃时开始取样,取样温度间隔为50℃。

气体生成速率按式(1)计算。

$$r_i = \frac{1\,000\,q_0\varphi_i}{22.4\varphi_{N_2}m_0w} \quad (1)$$

式中, φ_i 和 φ_{N_2} 分别表示取样温度下气相色谱检测的产物*i*(CO、CO₂和H₂)和N₂在出口气体中所占的体积分数(%); q_0 表示载气N₂流量(L/min); m_0 为热解煤样的质量(g); w 为煤样元素分析中C元素或H元素的含量(%);气体的累积生成量由气体生成速率 r_i 对时间积分所得。

1.4 焦样水蒸气气化实验

对煤焦水蒸气气化反应进行实验研究。称取~1 g焦样置于反应器内,室温下通入N₂吹扫反应器5 min,开启实验装置控温系统和水蒸气发生器升温系统,升温速率为20℃/min。待反应区温度升至目标值时切换管路阀门,使与蒸汽发生装置相连的N₂将水蒸气输送至反应器内部,气化剂与煤焦在反应器内发生气固反应,出口气体经冷却、除焦油和干燥后,采用Agilent-7890A气相色谱仪分析气体组成,取样时间间隔为5 min。气化温度分别选取700、800和900℃,N₂流量0.3 L/min,水蒸气流量0.4 L/min。

实验过程中碳转化率和反应速率计算公式见式(2)和式(3)。

$$x_c = \frac{\sum_{t=0}^t (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2})q_t \times 12 \times T_0}{22.4 \times \varphi_{N_2} \times m \times w_0 \times T_t} \quad (2)$$

$$r = \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

式中, φ_{CO} 和 φ_{CO_2} 分别为取样时出口气体中CO

和 CO_2 的体积分数 (%) ; q_i 为取样时间间隔内进入反应器的氮气累积流量 (L) , φ_{N_2} 为取样时氮气在出口气体中的体积分数 (%) ; m 为实验用焦的质量 (g) ; w_0 为煤焦元素分析中 C 元素的含量 (%) ; T_0 为标况下温度 (K) ; T_i 为出口气体温度 (K) 。

2 结果与讨论

2.1 硝酸钙对 RC 和 DC 热解气体产物的影响

图 2 和图 3 分别为不同状态内蒙古褐煤 (RC、DC、0.05CaRC 和 0.05CaDC) 热解过程中 CO_2 和 CO 随温度的变化。由图 2 和图 3 可见, RC 热解过程中, CO_2 从 300 °C 左右开始逸出, 至 900 °C 左右释放趋于完全, 在 500 ~ 700 °C 生成速率较大, 但出峰不明显; CO 释放速率随温度升高逐渐增大, 峰值温度在 800 °C 左右。与 RC 相比, DC 的 CO_2 释放速率在 550 °C 出现较小的峰值, CO 释放速率对应的峰值温度前移, 但峰高减小。

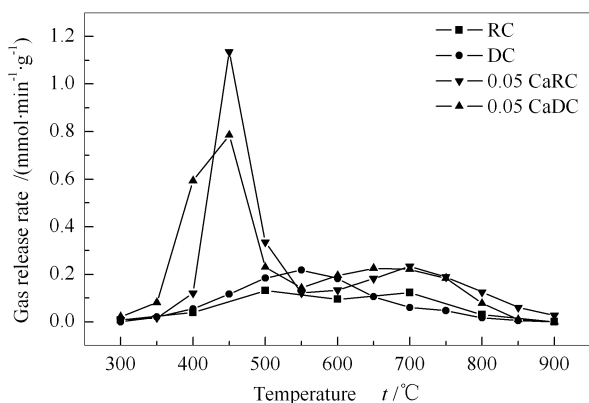


图 2 不同煤样 CO_2 释放速率随温度的变化

Figure 2 CO_2 release rate of different coal samples with temperature

由图 2 和图 3 还可知, 0.05CaDC 和 0.05CaRC 的 CO_2 释放速率峰值温度均前移至 450 °C 左右, 且峰高明显增大, 大约为同温度下 DC 和 RC 释放速率的五倍; CO 释放速率存在相同的规律, 即在 450 °C 左右都出现明显的峰值。煤在 300 ~ 600 °C 的热解以解聚和分解反应为主^[13], 该阶段析出的 CO_2 来自煤中羧基官能团的分解, CO 来源应该为醚氧、醌氧和氧杂环等。由此可认为, 添加的钙盐在 400 ~ 550 °C 能有效促进煤结构单元桥键、侧链和官能团的分解, 以显著促进 CO_2 和 CO 的气体生成。550 °C 时, 0.05CaRC 和 0.05CaDC 的 CO_2 释放速率有一个低谷, 原因是 CaO 吸收了部分 CO_2 。600 °C 之后, CO_2 释放速率并没有明显的波动性, 大小也只是略高于未添加催化剂的煤样。这是由于 500 °C 之

前已有大量 CO_2 逸出, 此时添加剂的催化作用主要体现在改变了煤的结构方面。在 500 ~ 800 °C, 添加剂对于 CO 释放速率的影响没有明显的规律性, 但是在 800 ~ 850 °C 时, RC 和 0.05CaRC 均出现 CO 释放速率峰值, 其原因可能是该温度下钙盐与煤中某些矿物质发生了化学反应^[14], 共同影响 CO 释放速率; 或是煤中固有的碱金属、碱土金属矿物质受热过程中分解成一些碱性氧化物, 和 CaO 一起与羧基、酚羟基官能团相互作用, 在煤的表面形成新的活性基点, 从而提高了煤的裂解活性。

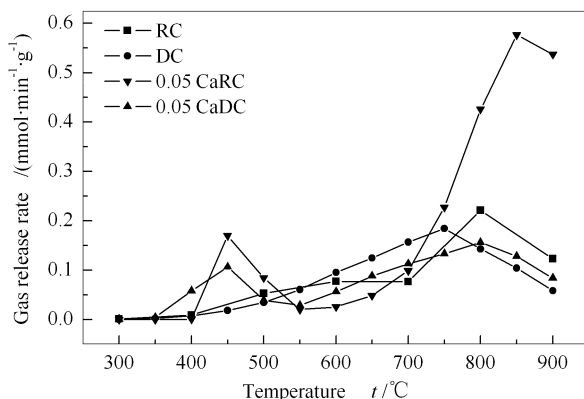


图 3 不同煤样 CO 释放速率随温度的变化

Figure 3 CO release rate of different coal samples with temperature

虽然 DC 和 RC 热解过程中 CO_2 、CO 逸出规律不同, 但累积释放量相差不大, 见图 4。

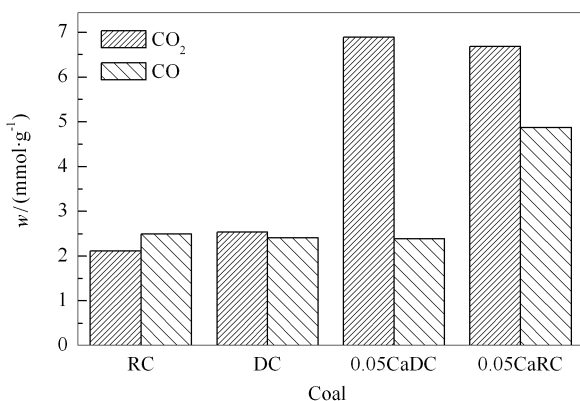


图 4 不同煤样 CO_2 和 CO 累积释放量

Figure 4 CO and CO_2 cumulative quantities of different coal samples

由图 4 可知, 添加硝酸钙之后, 0.05CaDC 和 0.05CaRC 的 CO_2 累积释放量均显著增加。0.05CaDC 和 DC 的 CO 累积释放量几乎相同, 而 0.05CaRC 由于钙盐和煤中的某些矿物质发生了化学反应, 进一步促进了 CO 的生成, 这一点在 CO 释放速

率上也有所体现,所以其 CO 累积释放量比 RC 明显增多。

图5为不同状态内蒙古褐煤 H_2 释放速率随温度的变化。由图5可知,低于 500°C 时, H_2 的释放速率很小,煤中的矿物质和添加的钙盐对 H_2 生成的促进作用也不明显; 600°C 之后, H_2 大量逸出,主要是因为热解后期煤炭由半焦向焦炭转化的过程中发生了煤热解二次反应,环数较小的芳环变成环数更大的芳环并伴随氢气生成;在 $600\sim 800^\circ\text{C}$, 钙盐阻碍了 RC 中 H_2 的逸出^[15];在 $800\sim 900^\circ\text{C}$, 脱灰煤的 H_2 释放速率进一步增加,而未脱灰煤 H_2 的释放速率则出现一定程度的下降。图6是不同温度区间 H_2 累积释放量。

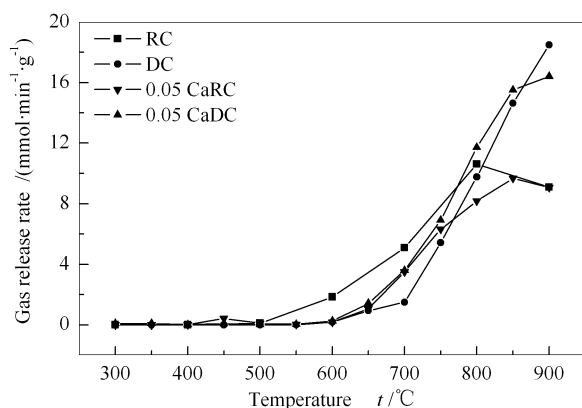


图5 不同煤样 H_2 释放速率随温度的变化

Figure 5 H_2 release rate of different coal samples with temperature

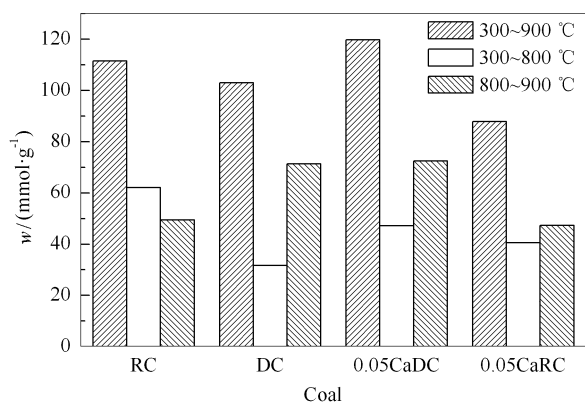


图6 不同温度区间 H_2 累积释放量

Figure 6 H_2 cumulative quantities in different range of temperature

由图6可知,钙盐的添加减少了 RC 中 H_2 的累积释放量,但是却增加了 DC 中 H_2 的累积释放量,且影响主要发生在 800°C 以前,可能是因为酸洗在脱除煤中大部分碱金属的同时也改变了原煤的官能团结构。

2.2 硝酸钙添加量对 RC 热解气体产物的影响

图7和图8为不同钙盐添加量下 RC 热解过程中 CO_2 和 CO 释放速率随温度的变化。由图7和图8可知,在 $400\sim 500^\circ\text{C}$, 随着钙盐添加量的增加, CO_2 和 CO 释放速率显著提高,并出现明显峰值。热解温度超过 500°C 时,钙盐的添加几乎不再影响 CO_2 的逸出。与此不同, 0.05CaRC 和 0.10CaRC 的 CO 释放速率在整个温度区间内呈现双峰值曲线, 600°C 以后, CO 释放速率进一步提升,至 850°C 左右出现第二个峰值, 10% 添加量下的提升更为显著。其原因可能是高温下钙盐的存在促进了煤中含氧基团的断裂、分解,大量 CO 逸出。

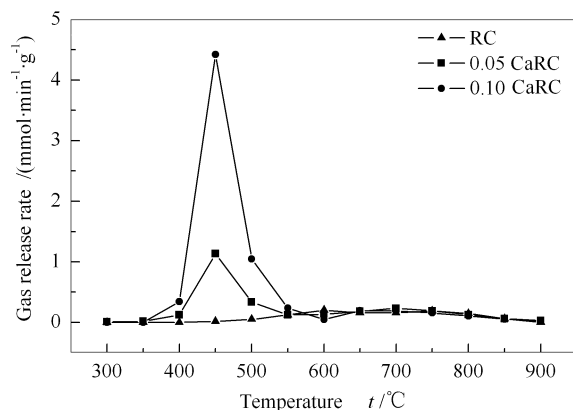


图7 不同钙盐添加量下内蒙古褐煤 CO_2 释放速率随温度的变化

Figure 7 CO_2 release rate of lignite with different Ca quantities with temperature

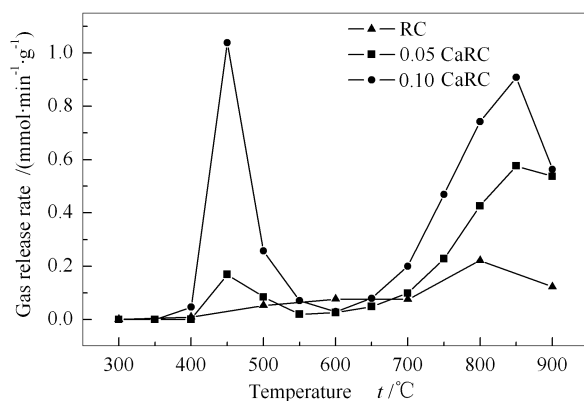


图8 不同钙盐添加量下内蒙古褐煤 CO 释放速率随温度的变化

Figure 8 CO release rate of lignite with different Ca quantities with temperature

不同钙盐添加量下 RC 热解过程中 H_2 释放速率变化见图9。由图9可知,在 $300\sim 500^\circ\text{C}$, 5% 的钙盐添加量几乎不影响 H_2 的释放速率,当热解温度大于 500°C 时, 5% 的钙盐在一定程度上抑制了

H_2 的释放速率。而当钙盐添加量为 10% 时, H_2 释放速率在 450 °C 左右出现明显峰值, 550 °C 之后影响规律与 5% 的钙盐相同, 只是抑制作用更加明显。这说明在低温段, 只有当钙盐添加量达到一定量时, 碱土金属钙才能促进煤中自由基之间结合的缩聚反应, 从而促进 H_2 的逸出; 在高温段, 钙盐会抑制缩聚反应的发生进而抑制 H_2 的逸出。

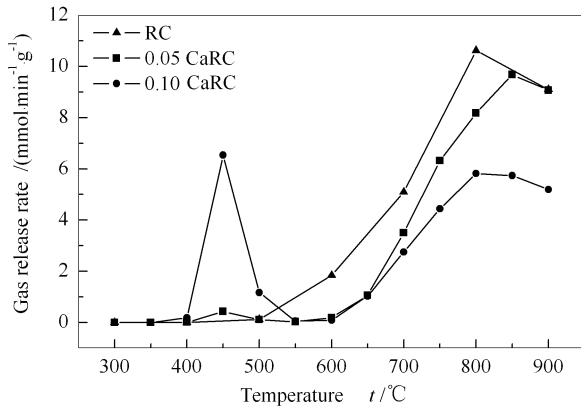


图9 不同钙盐添加量下内蒙古褐煤 H_2 释放速率随时间的变化

Figure 9 H_2 release rate of lignite with different Ca quantities with temperature

2.3 硝酸钙对内蒙古褐煤焦与水蒸气气化反应的影响

2.3.1 RCJ 和 0.05CaRCJ 水蒸气气化反应性的比较

硝酸钙的存在, 不仅影响煤的热解过程, 而且也影响热解所得焦样的气化反应性。图 10 为不同温度下 0.05CaRCJ 和 RCJ 碳转化率随时间的变化。

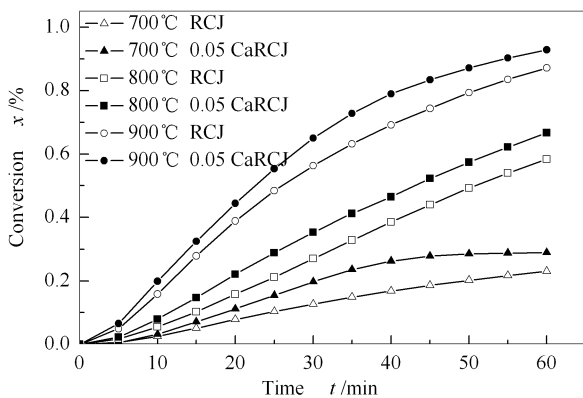


图 10 不同温度下碳转化率随时间变化

Figure 10 Coal conversion with reaction time

由图 10 可知, 700、800 和 900 °C 反应温度下钙盐对总碳转化率的提高值分别为 5.9%、8.3% 和 5.8%, 可见, 0.05CaRCJ 的气化反应性较 RCJ 有一

定的提高。

图 11 为不同温度下 0.05CaRCJ 和 RCJ 平均气化速率的对比。由图 11 可知, 0.05CaRCJ 的平均气化速率均比相同温度下 RCJ 的要高一些。对于 0.05CaRCJ, 800 和 900 °C 气化温度下的平均气化速率为 0.011 1/min 和 0.015 5/min, 分别为 700 °C 平均气化速率的 2.3 和 1.4 倍, 其中, 700 ~ 800 °C 平均气化速率增幅较大。钙盐的添加可改变煤热解后的孔隙结构和有序化程度, 影响气化反应的活性点, 从而提高平均气化速率。三个不同气化温度下 0.05 CaRCJ 的平均气化速率比 RCJ 分别增加了 0.000 99/min、0.001 39/min 和 0.000 96/min, 相对增幅为 25.7%、14.3% 和 6.6%。在煤热解和水蒸气气化过程中, 随着温度的升高, 碱土金属钙会因为微量的挥发而损失一小部分^[16], 所以钙盐对煤焦气化反应性的影响效果随着温度的增加逐渐减小。

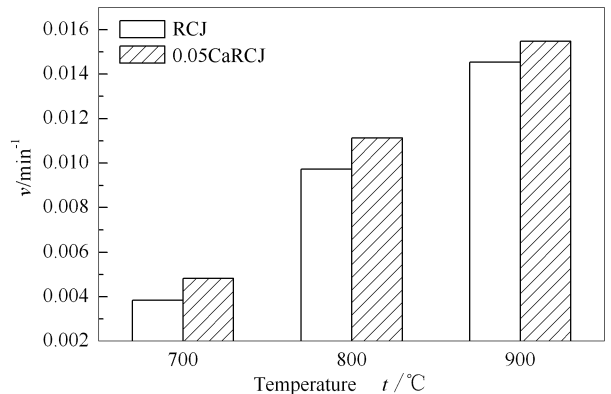


图 11 平均气化速率的对比

Figure 11 Average reaction rate with temperature

采用未反应芯缩核模型对气化动力学数据拟合得到煤焦的初始气化反应速率 r_0 。初始气化反应速率遵循 Arrhenius 方程, $\ln r_0 \sim 1/T$ 的线性相关系数达 0.99 以上, 得到表 3 中样品与水蒸气气化反应的表观活化能和指前因子, RCJ 和 0.05CaRCJ 的表观活化能分别为 81.53 和 71.50 kJ/mol, 钙盐的添加使原煤焦的反应活化能下降了 12% 左右。

表 3 焦样水蒸气气化反应的表观活化能及指前因子

Table 3 Activation energy and frequency factor of different samples in H_2O gasification reaction

Sample	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A$	R^2
RCJ	81.53	3.53	0.995 8
0.05CaRCJ	71.5	2.67	0.999 6

2.3.2 不同温度下 0.05CaRCJ 与水蒸气气化反应效果的比较

2.3.2.1 碳转化率和反应速率的对比

水蒸气气化是吸热反应,升高温度能有效提高煤焦的碳转化率和反应速率。图12为碳转化率随时间变化曲线。由图12可知,700℃时的碳转化率仅有28.9%;800℃时,碳转化率上升到66.7%,增加了约37.8%;反应温度为900℃时,碳转化率可再提高26.2%左右,达到90%以上。由此可见,气化温度对碳转化率影响显著,但升高相同的温度幅度对碳转化率的影响不同,低温下反应温度的提高更能促进气化反应的进行。

图13为不同温度下0.05CaRCJ的反应速率随时间的变化。

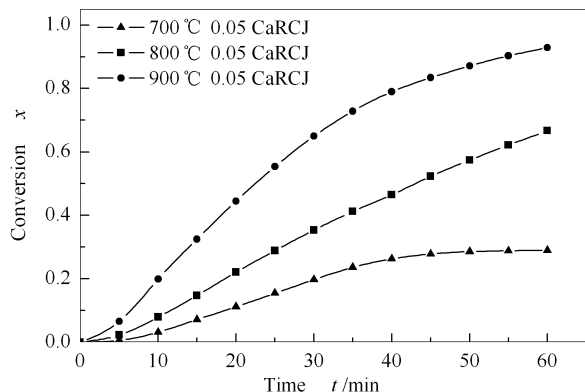


图12 碳转化率随时间的变化

Figure 12 Coal conversion with reaction time

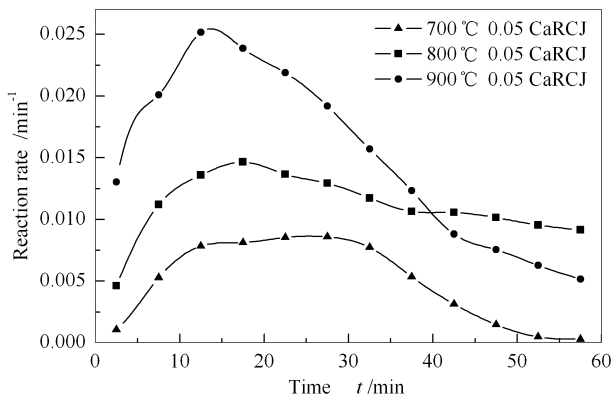


图13 反应速率随时间的变化

Figure 13 Reaction rate with reaction time

由图13可知,反应速率曲线随反应时间呈抛物线趋势,在反应初期,由于煤焦中活性高的碳的反应,增加了煤焦的多孔结构及比表面积,水蒸气与煤焦中碳的有效接触面积随之增加,气化反应速率增大,在反应时间15~20min达到极大值。在前40min反应时间内,较高的气化温度对应较高的反应速率,但40min以后,900℃气化温度下的反应速

率显著降低,主要是由于煤焦中剩余固定碳含量减少,使得气固相有效接触面积不断减小,气化反应速率降低。

2.3.2.2 气体的平均组成

气化温度在影响碳转化率和反应速率的同时,对气体产物的平均组成也会产生影响。表4为反应温度对气体平均组成的影响。由表4可知,随着气化温度的提高,CO₂和H₂含量逐渐下降,CO逐渐上升。气化温度从700℃升到900℃,CO的含量从5.32%上升到22.52%,增加了17%左右,H₂含量的变化很小,从63.02%下降到59.80%,减少了3.22%,CO₂的含量下降了14%左右,变化幅度介于CO和H₂之间。

水蒸气气化反应得到的气体产物组成主要受水煤气反应($C+H_2O=CO+H_2$)和水蒸气变换反应($CO+H_2O=CO_2+H_2$)的影响。水煤气反应为吸热反应,温度的升高会促进CO和H₂的生成;水蒸气变换反应为放热反应,升高温度,反应平衡向左移动,消耗CO₂和H₂,生成CO和H₂O。所以,当气化温度从700℃升到900℃时,CO含量增幅最大,而H₂含量变化很小。

表4 反应温度对气体平均组成的影响

Table 4 Gas compositions at different reaction temperature

$t/^\circ\text{C}$	Content $\varphi/\%$			
	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO
700	31.64	63.02	0.02	5.32
800	21.02	61.36	0.06	17.56
900	17.63	59.80	0.05	22.52

3 结论

硝酸钙的添加能显著改变内蒙古褐煤和脱灰内蒙古褐煤热解过程中主要气相产物H₂、CO₂和CO的释放温区和反应生成量。添加钙盐以后,CO₂和CO释放速率峰值温度均前移至450℃左右,但是峰值大小和累积生成量有所不同;硝酸钙的添加会抑制原煤热解产物H₂的生成量,但对脱灰煤热解过程中H₂的生成有一定的促进作用。

硝酸钙的添加量不同,对反应过程的影响程度亦不同。添加5%钙盐和10%钙盐的内蒙古褐煤均在450℃时出现CO₂释放速率峰值,但累积生成量有所不同;CO释放速率在热解温度范围内出现双峰值,累积生成量也有很大差别;H₂释放速率差异明显,450℃时添加10%钙盐的煤样有明显的峰值,而添加5%钙盐的煤样与原煤没有差别,550℃之后钙盐会抑制H₂的逸出。

添加钙盐的内蒙古褐煤热解后所得焦样的气化活性明显高于原煤热解所得焦样。5%的钙盐添加量可以将原煤焦与水蒸气气化反应的表观活化能降低约12%，更有利于气化反应的进行。

参考文献

- [1] 杨景标, 蔡宁生. 应用 TG-FTIR 联用研究催化剂对煤热解的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(6): 650-654.
(YANG Jing-biao, CAI Ning-sheng. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(6): 650-654.)
- [2] 杨会民, 王美君, 张玉龙, 常丽萍. 添加物对宁夏煤热解气相产物生成的影响[J]. 煤炭学报, 2010, **35**(8): 1364-1368.
(YANG Hui-min, WANG Mei-jun, ZHANG Yu-long, CHANG Li-ping. Effects of additives on Ningxia coal pyrolysis behavior[J]. Journal of China Coal Society, 2010, **35**(8): 1364-1368.)
- [3] YASUO O, EDWARD F. Effect of ultrafine iron and mineral matter on conversion of nitrogen and carbon during pyrolysis and gasification of coal[J]. Energy Fuels, 1995, **9**(1): 141-147.
- [4] LIU Q, HU H, ZHOU Q, ZHU S, CHEN G. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, **83**(6): 713-718.
- [5] MAŠEK O, SONOYAMA N, OHTSUBO E, HOSOKAI S, LI C-Z, CHIBA C, HAYASHI J-I. Examination of catalytic roles of inherent metallic species in steam reforming of nascent volatiles from the rapid pyrolysis of a brown coal[J]. Fuel Process Technol, 2007, **88**(2): 179-185.
- [6] 管仁贵, 李文, 李保庆. 钙基添加剂在大同煤热解中的作用[J]. 中国矿业大学学报, 2002, **31**(4): 396-401.
(GUAN Ren-gui, LI Wen, LI Bao-qing. Effects of Ca-based additives on pyrolysis of Datong coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, **31**(4): 396-401.)
- [7] QUYM D M, WU H, HAYASHI J-I, LI C-Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal: Part IV Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity[J]. Fuel, 2003, **82**(5): 587-593.
- [8] 许慎启, 周志杰, 代正华, 于广锁, 龚欣. 碱金属及灰分对煤焦碳微晶结构及气化反应特性的影响[J]. 高校化学工程学报, 2010, **24**(1): 64-70.
(XU Shen-qi, ZHOU Zhi-jie, DAI Zheng-hua, YU Guang-suo, GONG Xin. Effects of alkalimetal and ash on crystallite structure of coal char during pyrolysis and on gasification reactivity[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, **24**(1): 64-70.)
- [9] ATUL S, TOSHIMASA T, IKUO S. Effect of catalyst addition on gasification reactivity of HyperCoal and coal with steam at 775 ~ 700 °C [J]. Fuel, 2008, **87**(12): 2686-2690.
- [10] LIN S, HARADA M, SUZUKI Y, HATANO H. Comparison of pyrolysis products between coal, coal/CaO, and coal/Ca(OH)₂ materials [J]. Energy Fuels, 2003, **17**(3): 602-607.
- [11] ANTHONY H C, LEONARD F D, TREVOR W M. The effect of calcium on the rate and products of steam gasification of char from low rank coal[J]. Fuel, 1998, **77**(9/10): 1017-1020.
- [12] 熊杰, 周志杰, 许慎启, 于广锁. 碱金属对煤热解和气化反应速率的影响[J]. 化工学报, 2011, **62**(1): 192-198.
(XIONG Jie, ZHOU Zhi-jie, XU Shen-qi, YU Guang-suo. Effect of alkali metal on rate of coal pyrolysis and gasification[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2011, **62**(1): 192-198.)
- [13] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
(XIE Ke-chang. Coal structure and its reactivity[M]. Beijing: Science Press, 2002.)
- [14] 杨景标, 蔡宁生, 张彦文. 催化剂添加量对褐煤焦水蒸气气化反应性的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(1): 15-22.
(YANG Jing-biao, CAI Ning-sheng, ZHANG Yan-wen. Effect of catalyst loadings on the gasification reactivity of a lignite char with steam [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(1): 15-22.)
- [15] LI C-Z, SATHE C, KERSHAW J R, PANG Y. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2000, **79**(3/4): 427-438.
- [16] LI X, LI C-Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal: Part VIII Catalysis and changes in char structure during gasification in steam[J]. Fuel, 2006, **85**(10/11): 1518-1525.