

文章编号: 0253-2409(2014)01-0031-06

CaCl₂ 添加对热解煤中汞析出规律影响的实验研究

董 勇, 喻 敏, 王 鹏, 张梦泽, 睢 辉, 崔 琳, 张立强, 徐夕仁, 马春元

(山东大学 燃煤污染物减排国家工程实验室, 山东 济南 250061)

摘 要: 在程序升温热解反应装置上,研究了低氯煤中添加不同氯含量(质量分数 0.1%、0.3%、0.5%)的 CaCl₂对煤热解过程中汞析出规律的影响。实验结果表明,温度是影响汞析出的关键因素;随着氯添加量的增加,Hg²⁺析出比例呈上升趋势,且汞的最佳析出温度降低,汞的释放率也有所降低;随着热解气氛中 O₂ 比例的增加,Hg²⁺ 比例也略有增加;较高的升温速率能加快汞的释放,也能提高 Hg²⁺ 的比例。低氯煤中添加氯化钙能够强化单质汞的氧化。

关键词: 汞; 煤; CaCl₂; 热解

中图分类号: TQ534 **文献标识码:** A

Experimental study on mercury release behavior during coal pyrolysis with calcium chloride addition

DONG Yong, YU Min, WANG Peng, ZHANG Meng-ze, SUI Hui,
CUI Lin, ZHANG Li-qiang, XU Xi-ren, MA Chun-yuan

(National Engineering Laboratory for Coal-fired Pollutants Emission Reduction, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Mercury release and speciation behavior during coal pyrolysis with the addition of calcium chloride in different chlorine contents of 0.1%, 0.3% and 0.5% in mass was studied in a temperature-programmed tube furnace. The concentration of gaseous mercury was monitored online with an online mercury analyzer. The results show that the temperature is a key factor for the mercury releasing during coal pyrolysis. With the rising of calcium chloride addition in coal, the percentage of Hg²⁺ increases, while the temperature of maximum mercury releasing and the release of total mercury decrease. The percentage of Hg²⁺ also increases to some degrees with the increase of O₂ percentage raised. Higher heating rate can promote the mercury release in coal and enhance the proportion of Hg²⁺ in flue gas. The study indicates that the calcium chloride addition into the low-chlorine coal can enhance the oxidation of Hg⁰.

Key words: mercury; coal; calcium chloride; pyrolysis

煤中汞经燃烧后都是以单质态汞(Hg⁰)形式挥发到烟气中^[1~3],随着烟气冷却到 600 ℃ 以下 Hg⁰ 开始与烟气中其他成分发生反应转化为二价汞(Hg²⁺)和颗粒态汞(Hg^p)。Hg²⁺和 Hg^p容易被常规污染物控制设备脱除,Hg⁰不易脱除,进入大气并污染环境。因此,如何将 Hg⁰ 转化为 Hg²⁺ 是提高脱汞率的关键。

氯元素被认为是影响 Hg⁰ 氧化和转化的重要因素^[4,5]。现有研究表明,煤中氯含量和烟气中 Hg²⁺ 和 Hg^p 有非常密切的关系^[6~8]。煤中氯含量越高,烟气中 Hg²⁺ 和 Hg^p 就越多。但是很多煤中的氯含量普遍较低,为此,世界各国学者通过额外增加氯的方式来增强汞的控制,包括烟气中注入 HCl、Cl₂ 等^[5],用含氯物质改性吸附剂^[9~11]以及煤中添加含氯物质^[12,13]等方法取得较好效果。

对于一些低氯煤来说,尽管煤中氯元素含量很低,但是煤中氯元素经石灰石-石膏湿法脱硫工艺后都以 CaCl₂ 的形式在脱硫废水中富集^[14,15],常规处理工艺复杂且成本较高。本研究提出循环利用脱硫废水中的 CaCl₂ 来促进汞的形态转化的方法,促进燃用低氯煤时汞的形态转化及脱除,在气氛保护横式管式炉热解实验台上进行添加 CaCl₂ 对煤热解时汞析出规律的实验研究,主要考察气氛、氯添加量和加热速率等对汞析出规律的影响,研究对汞控制技术的研发有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 热解实验系统及测量方法

1.1.1 热解实验系统

研究中采用的横式气氛保护管式电加炉热解实验系统示意图见图 1。反应器为内径 60 mm、总长

收稿日期: 2013-04-02; 修回日期: 2013-07-26。

基金项目: 国家自然科学基金(51176103)。

联系作者: 董勇,男,教授,主要从事燃烧污染物控制理论与技术研究。Tel: 0531-88399371, Fax: 0531-88395877, E-mail: dongy@sdu.edu.cn。

1 000 mm 的石英管,硅碳棒作为加热元件。实验开始前,分别向炉内通入预定气氛(N_2 ,0%、6% O_2)的气体,排尽炉内的空气。气体总流量为 3 L/min,吹扫 10 min。将 2 g(精确到 0.000 1 g)煤样置于石英舟内,平铺在石英舟底,用推杆将石英舟推至反应器恒温区内。按照设定程序升温速率开始实验,将

炉内温度由室温升至反应终温 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。在反应终温下煤样经过预设的 30 min 停留时间后,实验结束。随后立即将载有样品的瓷舟由推杆快速移至反应器的冷端,在 N_2 流中冷却。热解气相产物由在线汞测定仪系统实时测得。

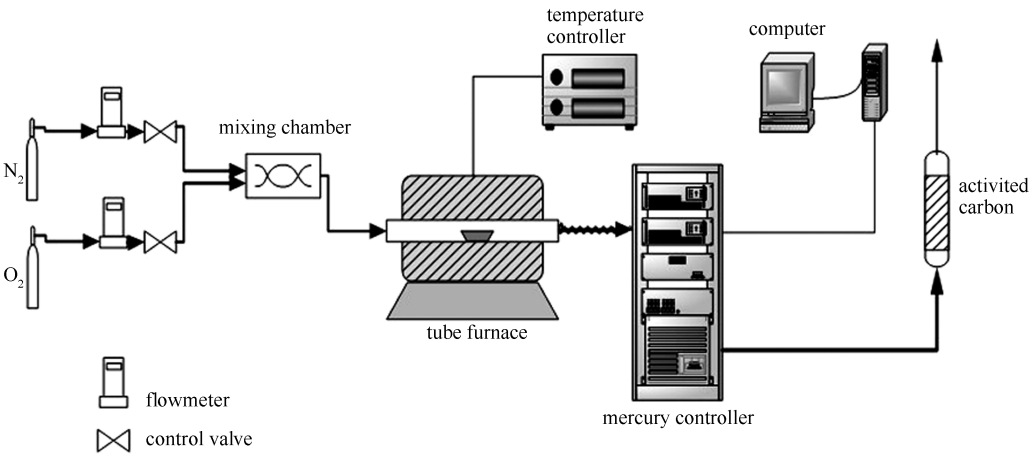


图 1 热解煤实验系统示意图
Figure 1 Diagram of experimental setup of coal pyrolysis

1.1.2 测量方法

煤中汞含量由美国 CEM 公司生产的微波消解仪(型号 MARSTM)消解,然后用原子荧光仪测得;煤中氯含量采用氧弹燃烧-(NH_4)₂CO₃ 溶液吸收^[16],然后采用由中国戴安公司生产的 ICS-900 离子色谱仪测得。热解气相产物中的汞浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)由美国 Thermo-Fisher scientific 公司生产的 CEMS i 系列汞在线分析仪实时测得,该仪器能实时监测气体中汞的气态产物,包括 Hg^0 、 Hg^{2+} ,两项之和称为总汞(Hg^{t}),汞浓度自动记录频率为

1 min/次,数据传输至计算机。
1.2 实验煤样制备及热解过程

选取原煤的工业分析和元素分析见表 1。该煤中汞的平均含量为 0.351 1 $\mu\text{g}/\text{g}$,高于中国煤中平均汞含量 0.22 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[17];氯元素含量 0.043 1% (431 $\mu\text{g}/\text{g}$),小于 0.05%,属于特低氯煤^[18]。煤样采用磨煤机磨碎后经逐级筛分至 160 目以下,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 2 h,装瓶密封并放置于干燥皿中备用。

表 1 煤的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal

Proximate analysis $w/\%$				Ultimate analysis $w_{\text{ad}}/\%$						$w_{\text{Hg}}/10^{-6}$
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{daf}	O	N	C	H	S	Cl	
1.23	17.73	15.18	65.86	1.931 0	1.100 0	71.790 0	3.429 0	2.790 0	0.043 1	0.351 1

混煤指原煤样中添加了不同氯质量分数的 CaCl_2 后的煤样。混煤中添加的氯含量分别为 0.1%、0.3% 和 0.5%。为了保证 CaCl_2 在煤中混得均匀些,先称取定量的煤,再称取需要量的 CaCl_2 ,先在研钵里尽量混匀,再把混煤转移到纸上,继续混合,进行十六等份后转入 16 个称量瓶中以备用。实验时,分别从 16 个称量瓶里取 0.125 g 然后混合,每个混煤样总重为 2 g(精确到 0.000 1 g)。

热解过程指称取的煤样在总载气流量 3 000 cm^3/min 、热解终温 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,在某一热解气氛、加热速率下的热解过程。

1.3 数据处理方法

热解过程中气态汞浓度由在线汞测定仪实时监测,并通过计算机自动记录数据。采用 origin 数据处理软件对实验数据进行整理。利用 origin 的自带积分功能将汞浓度随时间变化曲线进行积分,得出

整个过程汞析出总量。计算公式如下：

无论析出总量还是瞬时析出浓度都有：

$$Hg^t = Hg^0 + Hg^{2+} \tag{1}$$

实际析出汞质量 (μg) = 时间与汞析出浓度的曲线积分 (μg/m³) × 3 L/min × 0.001 × 273/300 $\tag{2}$

总汞释放率 η_T (%) = 总汞析出总质量/原子荧光测得煤中汞总质量 × 100% $\tag{3}$

Hg^{2+} 析出比例, % = Hg^{2+} 实际析出质量/该工况下 Hg^t 析出质量 × 100% $\tag{4}$

2 结果与讨论

2.1 温度对煤热解中汞析出规律的影响

在程序升温 10 ℃/min、6% O₂ + 94% N₂ 气氛条件下原煤总汞析出浓度随温度的变化曲线见图 2。由图 2 可知,温度是影响汞析出的关键因素。低于 200 ℃,煤中的汞几乎都不析出。高于 200 ℃后,汞开始缓慢析出,到 350 ℃时开始剧烈析出,在 430 ℃左右时汞析出最快,析出的总汞浓度高达 13 μg/m³。之后开始剧烈下降,600 ℃以后析出量已经很少。由此可见,尽管汞是挥发性很强的一种痕量元素,但是煤中汞在超过 200 ℃才开始析出,且析出最佳温度是在 430 ℃左右。

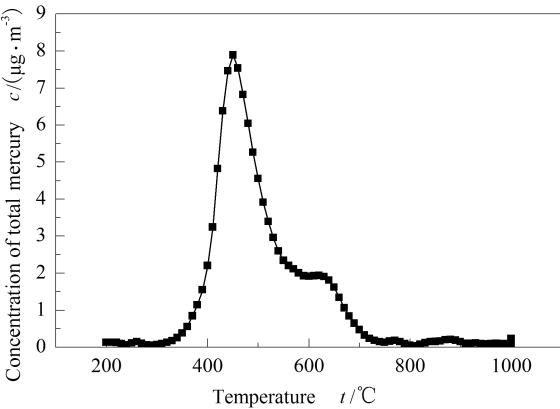


图 2 原煤中总汞的析出浓度随热解温度的变化
Figure 2 Total mercury release behaviors of coal under different temperatures

由图 2 还可知,在 430 ℃时有个波峰,500 ℃左右有另一个小波峰,这说明该煤中汞有两种或两种以上的存赋形态。600 ℃以后汞的析出很少,可能是由于大部分的汞已经析出,同时这主要是由于热解时半焦中的固定炭对汞的吸附和圈闭作用限制了汞的溢出^[1]。

上述工况下汞的析出形态随温度的变化见图 3。由图 3 可知,各形态汞随温度析出的规律基本一致,都是从 200 ℃左右开始析出,400 ℃左右析出最

快,同时 600 ℃以后几乎不再析出。由图 3 还可知, Hg^0 占总汞析出的绝大部分, Hg^{2+} 的比例很小。通过曲线积分计算可以得出 Hg^{2+} 析出总量占总析出量的 21.55% 左右,其余全部为 Hg^0 。可见在该保护气氛下, Hg^0 是热解煤中汞的主要析出形态。

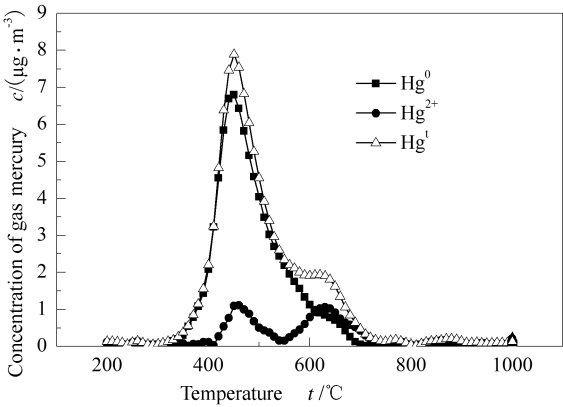


图 3 不同形态汞浓度随温度的析出规律
Figure 3 Concentration of different mercury species during coal pyrolysis under different temperatures

2.2 氯添加量对煤热解中汞析出规律的影响

图 4 为氯添加量对总汞析出浓度的影响。由图 4 可知,在程序升温 10 ℃/min、6% O₂ + 94% N₂ 气氛条件下,随着煤中氯添加量的提高,汞的最大析出瞬间总汞浓度略有提高,无氯添加时的最快析出浓度为 9 μg/m³ 左右,而氯添加量为 0.1%、0.3% 和 0.5% 的汞最高析出浓度分别为 11 μg/m³、11.8 μg/m³、13.5 μg/m³,呈增加趋势。还可以发现,随着氯添加量的增加,汞最快析出的温度略有降低,即汞的最快析出温度提前了,这可能是因为氯化钙起到催化剂的作用,促进汞的析出。

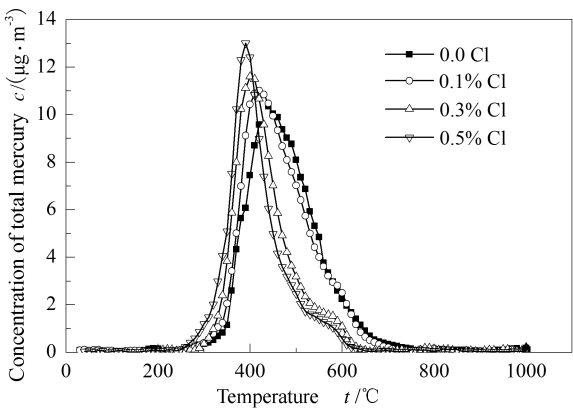


图 4 氯添加量对总汞析出浓度的影响
Figure 4 Total Hg release behaviors of coal under different chlorine addition

汞的形态分布随氯添加量的影响见图 5。由图 5

可知,当煤中没有添加氯时,Hg²⁺ 占总汞析出比例为 21.55%,0.1% 氯添加量时析出的 Hg²⁺ 比例为 26.87%,较原煤有一定程度提高。0.3% 和 0.5% 的氯添加量时 Hg²⁺ 为 34.64%、39.97%,相对0.1% 氯添加量时有明显的提高。这说明 CaCl₂ 的添加能在一定程度上提高 Hg⁰ 向 Hg²⁺ 的转化,CaCl₂ 可能在其中有催化氧化的作用^[13]。此外,在实验中采用傅里叶红外在线烟气分析仪对热解气成分进行了测量,结果表明,CaCl₂ 添加后,热解烟气中的 HCl 显著增加。这可以以为 CaCl₂ 添加促进煤中汞转化提供一定依据。但是氯-汞机理复杂,需要进行更深入的研究工作。

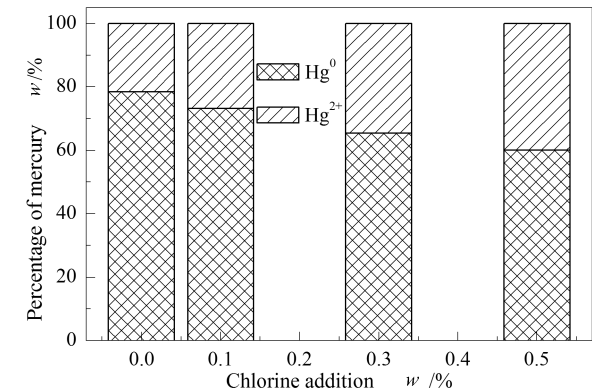


图 5 氯添加量对汞形态分布的影响
Figure 5 Percentages of Hg⁰ and Hg²⁺ during coal pyrolysis under different chlorine addition

对不同氯添加量的煤热解中总汞释放率进行比较发现,随着氯添加量的提高,总汞释放率略有降低,具体见图 6。不添加氯的条件下,总汞释放率 94%,氯添加量分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% 时的总汞释放率分别为 85%、80% 和 77%,呈下降趋势。

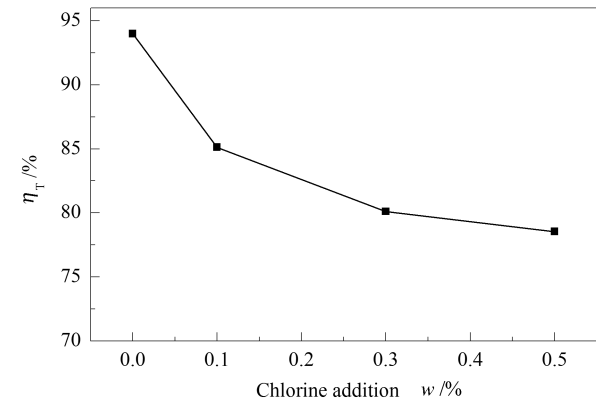


图 6 氯添加量对煤热解中总汞释放率的影响
Figure 6 Hg release behaviors of coal under different chlorine addition

2.3 氧气对汞析出规律的影响

采用加热速率 10 ℃/min 进行实验,分别考察了 100% N₂、3% O₂+97% N₂ 和 6% O₂+94% N₂ 气氛对煤中汞的析出形态和释放率的影响,具体见图 7。

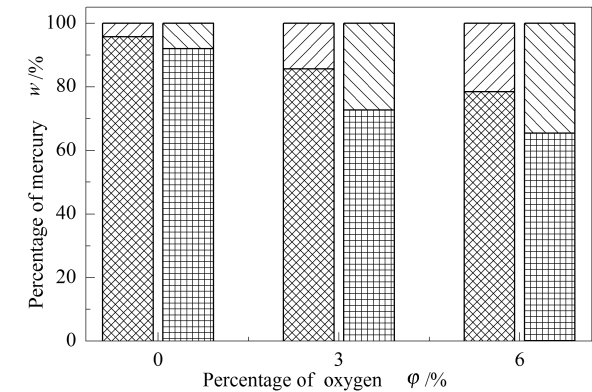


图 7 不同氧气气氛对 Hg²⁺ 析出比例的影响
Figure 7 Percentages of Hg⁰ and Hg²⁺ during coal pyrolysis under different oxygen concentration
Legend:
- 0.0% Cl-Hg⁰: cross-hatched
- 0.0% Cl-Hg²⁺: diagonal lines
- 0.3% Cl-Hg⁰: grid pattern
- 0.3% Cl-Hg²⁺: diagonal lines

由图 7 可知,纯 N₂ 气氛下,原煤和混煤 Hg²⁺ 析出比例仅为 4.215% 和 8.01%,而 3% O₂ 时,析出的 Hg²⁺ 比例分别升高到 14.36% 和 27.36%,较纯 N₂ 气氛有明显提高;6% O₂ 时,Hg²⁺ 析出比例也分别升高到 21.55% 和 34.64%。同时还可以发现,随着 O₂ 比例的增加混煤中 Hg²⁺ 提高幅度更明显。实验表明,O₂ 在汞氧化中起着很重要的作用。纯 N₂ 气氛下,总汞中 90% 以上都以 Hg⁰ 析出,但在 O₂ 气氛下,Hg²⁺ 比例明显提高,这应该与气氛的还原性有关^[19,20]。N₂ 气氛下煤中汞周围的气氛都是还原性的,释放的 Hg⁰ 也越多。而添加 CaCl₂ 后,在 O₂ 参与下,CaCl₂ 可能部分发生分解形成 HCl,促进 Hg⁰ 的氧化。

图 8 为不同氧气气氛对总汞释放率的影响。由图 8 可知,纯 N₂ 气氛下,总汞的释放率最高,随着 O₂ 含量的增加,总汞释放率略降低。

2.4 加热速率对汞析出规律的影响

图 9 为不同加热速率对气态汞比例的影响。由图 9 可知,在 6% O₂+94% N₂ 气氛条件下,加热速率对 Hg²⁺ 析出比例也有重要的影响。对于混煤,在 5 ℃/min 的升温速率下,Hg²⁺ 比例为 14.95%,比原煤同样工况下高出 4.5%,在 10、15 ℃/min 时,其比例分别提高至 34.64% 和 38.70%,相对原煤来说 Hg²⁺ 比例都有一定程度提高。该实验说明较快的加热速率能提高 Hg²⁺ 的析出比例。这可能是因为加

热速率的提高,使得煤样在管式炉内的停留时间减少,导致半焦中炭与气态中的 Hg⁰ 的还原反应有所降低,因此, Hg⁰ 的质量分数在一定程度上减少, Hg²⁺ 比例有所上升。同时, CaCl₂ 添加后,发生的均相或多相反应,强化了氧化效果^[13]。

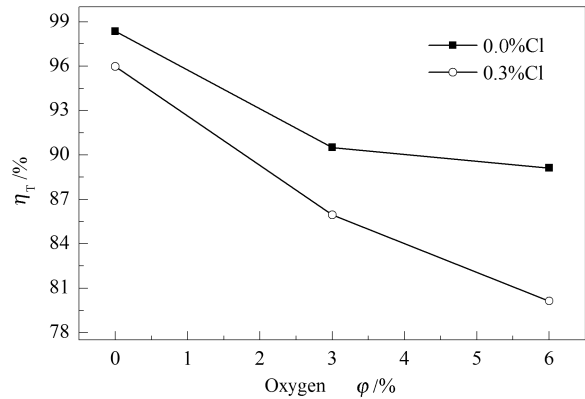


图 8 不同氧气气氛对总汞释放率的影响
Figure 8 Hg release behaviors of coal under different oxygen concentration

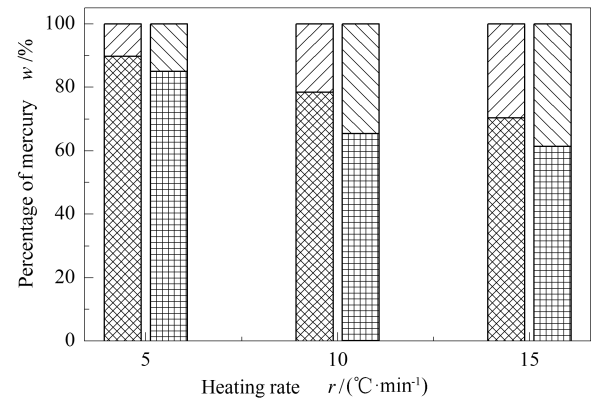


图 9 不同加热速率对气态汞比例的影响
Figure 9 Percentages of Hg⁰ and Hg²⁺ during coal pyrolysis under different heating rates

▨: 0.0% Cl-Hg⁰; ▤: 0.0% Cl-Hg²⁺;
▩: 0.3% Cl-Hg⁰; ▥: 0.3% Cl-Hg²⁺

图 10 为不同加热速率对总汞释放率的影响。由图 10 可知,对三种升温速率下总汞释放率进行比较发现,对于添加 0.3% 氯的煤,总汞释放率随着加热速率的增加而略有升高。总汞释放率受到煤热解过程中挥发分释放、煤中固定炭的氧化、残留物表面

结构变化以及汞在气固两相的反应等多种过程的影响,然而具体的作用机理需要通过进一步的实验进行验证和解释^[21, 22]。

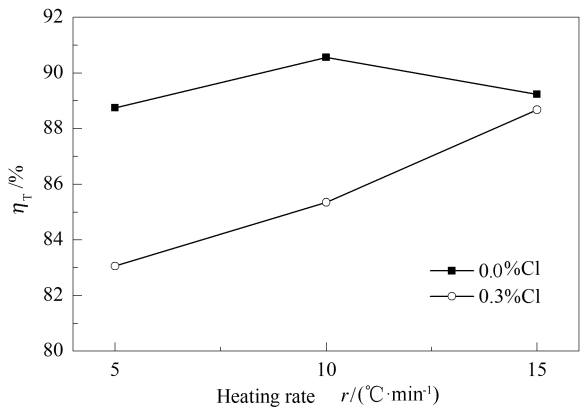


图 10 不同加热速率对总汞释放率的影响
Figure 10 Hg release behaviors of coal under different heating rate

需要说明的是,本研究对象为低氯煤,实验设计的氯添加浓度为 0.1% ~ 0.5%, 浓度略高,但属于高氯煤的氯浓度范围之内,而且世界各国很多机组已经应用高氯含量(约 0.2%) 的烟煤,没有出现严重的腐蚀^[13], 通常认为,当煤中氯含量低于 0.3% 时,不会对锅炉造成明显腐蚀^[23]。因此,在低氯煤中适量添加氯不会引起很大的运行问题。

3 结 论

在煤的热解过程中,汞的起始逸出温度为 200 °C, 300 ~ 420 °C 是汞析出最快的温度窗口。析出的气态汞主要以 Hg⁰ 的形式存在, Hg²⁺ 的比例很小。

往煤里添加 CaCl₂ 后,能提高热解气中 Hg²⁺ 的比例,氯添加量越高, Hg²⁺ 的比例也越高;同时能够使汞最佳析出温度降低。

氧气浓度也是影响煤中汞析出的重要因素,随着热解气中 O₂ 质量分数的增加, Hg²⁺ 的比例增加;较快的加热速率能提高 Hg²⁺ 的比例,而且随着加热速率的提高,总汞释放率升高。

CaCl₂ 添加到低氯煤中后,能够在一定程度上强化烟气中 Hg⁰ 的氧化,有利于低氯煤汞的脱除。

参考文献

[1] 郑楚光, 张军营, 赵永椿, 刘晶, 郭欣. 煤燃烧汞的排放及控制[D]. 北京: 科学出版社, 2010: 11.
(ZHENG Chu-guang, ZHANG Jun-ying, ZHAO Yong-chun, LIU Jing, GUO Xin. Emission and control of mercury from coal combustion [D]. Beijing: Science Press, 2010: 11.)
[2] TOOLE-O'NEIL B, TEWALT S J, FINKELMAN R B, AKERS D J. Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle[J]. Fuel, 1999, 78(1): 47-54.
[3] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 岑可法. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 289-293.

- (REN Jian-li, ZHOU Jing-song, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Experimental study of mercury release behaviors in coal combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **22**(3): 289-293.)
- [4] TAN Y, MORTAZAVI R, DUREAU B, DOUGLAS M A. An investigation of mercury distribution and speciation during coal combustion[J]. Fuel, 2004, **83**(16): 2229-2236.
- [5] CHEN L, DUAN Y F, ZHUO Y Q, YANG L G, ZHANG L, YANG X H, YAO Q, JIANG Y M, XU X C. Mercury transformation across particulate control devices in six power plants of China: The co-effect of chlorine and ash composition[J]. Fuel, 2007, **86**(4): 603-610.
- [6] 陶叶, 嵇玉群, 张亮, 陈昌和, 徐旭常. HCl 与 NO 对汞氧化反应影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, **31**(2): 355-359. (TAO Ye, ZHOU Yu-qun, ZHANG Liang, CHEN Chang-he, XU Xu-chang. Experimental study of the effects of HCl and NO on mercury oxidation[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, **31**(2): 355-359.)
- [7] LIU K, GAO Y, KELLIE S, PAN W P, RILEY J T. A study of mercury removal in FBC systems fired with high-chlorine coals[J]. Combust Sci Technol, 2001, **164**(1): 145-162.
- [8] CHU P. An assessment of mercury emissions from US coal-fired power plants; CA, 1000608[P]. 2000-10-10.
- [9] Information collection request for electric utility steam-generating unit Hg emissions information collection effort[Z]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1999.
- [10] VIDIC R D, SILER D P. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents[J]. Carbon, 2001, **39**(1): 3-14.
- [11] CHAO C C, PONTANIO S J. Adsorbents for mercury removal from flue gas; WO, 2006099291A2[P]. 2006-09-21.
- [12] ZENG H C, JIN F, GUO J. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride- impregnated activated carbon[J]. Fuel, 2004, **83**(1): 143-146.
- [13] ZHUANG Y, THOMPSON J S, ZYGARLICK C J, PAVLISH J H. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas[J]. Fuel, 2007, **86**(15): 2351-2359.
- [14] 潘卫国, 吴江, 王文欢, 何平, 张赢丹, 冷雪峰, 沈敏强. 添加 NH_4Cl 对煤燃烧生成 Hg 和 NO 影响的研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, **29**(29): 41-46. (PAN Wei-guo, WU Jiang, WANG Wen-huan, HE Ping, ZHANG Ying-dan, LENG Xue-feng, SHEN Min-qiang. Study on the effect of NH_4Cl addition on Hg and NO produced by coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, **29**(29): 41-46.)
- [15] 吴怡卫. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理的研究[J]. 中国电力, 2006, **4**(39): 75-78. (WU Yi-wei. Study of limestone-gypsum wet FGD wastewater treatment[J]. Electric Power, 2006, **4**(39): 75-78.)
- [16] 周卫青, 李进. 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理办法[J]. 电力环境保护, 2006, **22**(1): 29-31. (ZHOU Wei-qing, LI Jin. Methods to treat waste water from limestone wet flue gas desulfurization in power plant[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006, **22**(1): 29-31.)
- [17] 刘建权, 赵峰华, 刘璟, 李建国. 氧弹燃烧-离子色谱法测定煤中氯含量[J]. 分析化学研究报告, 2009, **37**(8): 1152-1156. (LIU Jian-quan, ZHAO Feng-hua, LIU Jin, LI Jian-guo. Measurement of the chlorine content in coal with oxygen bomb combustion-ion chromatographic[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, **37**(8): 1152-1156.)
- [18] 唐修义, 陈萍. 中国煤中的氯[J]. 中国煤田地质, 2002, **14**(B07): 33-36. (TANG Xiu-yi, CHEN Ping. Chlorine in coal in China[J]. Coal Geology of China, 2002, **14**(B07): 33-36.)
- [19] 况敏, 杨国华, 胡文佳, 陈武军. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(5): 66-69. (KUANG Min, YANG Guo-hua, HU Wen-jia, CHEN Wu-jun. Analysis and prospect of technology for removing mercury from flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(5): 66-69.)
- [20] 郭少青, 杨建丽, 刘振宇. 热解气氛对晋城煤中汞析出的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(4): 397-400. (GUO Shao-qing, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Influence of atmosphere on mercury release during Jin cheng coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(4): 397-400.)
- [21] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化[J]. 燃料化学学报, 1994, **22**(3): 316-319. (QIU Ji-hua. Variation of surface area and pore structure of pulverized coal during pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, **22**(3): 316-319.)
- [22] 王明敏, 张建胜, 张守玉. 热解条件下对煤焦比表面积及孔隙分布的影响[J]. 煤炭学报, 2008, **33**(1): 76-79. (WANG Ming-min, ZHANG Jian-sheng, ZHANAG Shou-yu. Effect of pyrolysis conditions on the char surface area and pore distribution[J]. Journal of China Coal Society, 2008, **33**(1): 76-79.)
- [23] 蒋旭光, 徐旭, 严建华, 池涌, 岑可法. 我国煤中氯含量分布特性的试验研究[J]. 煤炭转化, 2001, **24**(2): 58-60. (JIANG Xu-guang, XU Xu, YAN Jian-hua, CHI Yong, Cen Ke-fa. Experimental research of chlorine distribution properties in Chinese coal[J]. Coal Conversion, 2001, **24**(2): 58-60.)