

高温、高压、快速加氢热解煤残渣的结构和 CO₂ 气化反应性研究

曾鑫¹, 张静^{2*}, 张永发¹, 安英保³, 郑琪³

(1. 太原理工大学, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学安全与应急管理工程学院, 山西 太原 030024;

3. 中美新能源技术研发(山西)有限公司, 山西 朔州 036032)

摘要:采用固定床、热重、XRD 和 XPS 等技术研究了高温、高压、快速加氢热解残渣的结构和 CO₂ 气化反应性。结果表明, 原煤经快速加氢热解转变为残渣后, —CH₂、—CH 官能团的热稳定性提高; d_{002}/L_{002} 从 0.329 减小到 0.293, 石墨化程度升高; I_{D1}/I_G 、 I_{D2}/I_G 、 I_{D4}/I_G 相对含量升高, 无序结构和缺陷程度增加。因此, 残渣的气化反应性略高于原煤, 转化率达到 50% 时对应的温度从 1 058℃ 降低到 1 028℃, 气化速率最大时对应的温度从 1 086℃ 降低到 1 043℃。快速加氢热解残渣的碳结构中 C—H 质量分数为 73.43%, 比原煤高 6.85%; 残渣在气化后, 碳结构中 C—H 质量分数从 73.43% 骤降到 27.55%, 表明原煤在快速加氢热解转变为残渣的过程中与氢发生反应生成了氢化结构(HCs)。

关键词:快速加氢热解残渣; 原煤; CO₂ 气化反应; 碳结构; 氢化结构

中图分类号: TQ541

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0116-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.024

Study on structure and CO₂ gasification reactivity of coal pyrolysis residue at high temperature, high pressure and rapid hydrogenation

ZENG Xin¹, ZHANG Jing^{2*}, ZHANG Yong-fa¹, AN Ying-bao³, ZHENG Qi³

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Safety and Emergency

Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Sino-American New Energy Technologies R&D (Shanxi) Co., Ltd., Shuozhou 036032, China)

Abstract: The structure and CO₂ gasification reaction of the residue from pyrolysis of raw coal at high temperature, high pressure and rapid hydrogenation are studied in a fixed bed reactor and by means of synchronous TGA, FT-IR, XRD, Raman and XPS. The results show that after raw coal turns into residues through pyrolysis with rapid hydrogenation, the thermal stability of —CH₂ and —CH functional groups is improved, d_{002}/L_{002} decreases from 0.329 to 0.293, the graphitization degree increases, the I_{D1}/I_G , I_{D2}/I_G and I_{D4}/I_G increases, and the disordered structure and defect degree increases. Therefore, $T_{0.5}$ drops from 1 058℃ to 1 028℃, and T_m decreases from 1 086℃ to 1 043℃, showing that the residue has a good gasification reactivity. The relative content of C—H in the carbon structure of the residue is 73.43%, 6.85% higher than that of raw coal. After gasification of the residue, the relative content of C—H in the carbon structure plummets sharply from 73.43% to 27.55%, which proves that in the process of rapid hydrogenation pyrolysis, raw coal reacts with hydrogen and hydrogenated structures (HCs) are formed.

Key words: rapid hydrogenation pyrolysis residue; raw coal; CO₂ gasification reactivity; carbon structure; hydrogenated structures

中美能源(山西)有限公司开发的新型“粉煤快速加氢热解技术”是利用气流床的形式在高温、高压条件下将煤中的高附加值部分“拔头”, 获得高质量的油品和大量 CH₄。但是副产品残渣的利用途径仍处于探索阶段, 煤气化技术是这类加氢热解残渣

高效利用的有效途径之一。众多学者对煤及热解半焦的结构和活化反应性进行了大量研究, 张金刚等^[1]考察了神府煤热解过程中结构变化与加氢反应性的相互关系, 认为随着热解温度的升高, 煤焦无序碳的质量分数增加, 石墨碳结构的质量分数也增

收稿日期: 2019-11-21; 修回日期: 2020-07-04

基金项目: 山西省科技重大专项(MH2016-01); 山西省应用基础研究及青年科技研究基金(201701D221080)

作者简介: 曾鑫(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事煤/焦气化方面研究, 243349217@qq.com; 张静(1982-), 女, 博士, 讲师, 主要从事低阶煤分级提质高效清洁利用方面研究, 通讯联系人, zhangjing06@tyut.edu.cn。

加。王宁梓等^[2]考察了次烟煤加氢热解半焦的 CO₂ 气化反应活性,认为加氢过程有助于增大热解焦的比表面积和孔体积,常压加氢热解焦的气化活性高于氮气气氛热解焦。仲冰冰等^[3]研究了玉溪煤和准东煤的加氢热解焦 CO₂ 气化反应活性,认为加氢热解焦的气化反应活性随加氢过程中碳转化率的升高而减小。范晓雷等^[4]考察了热解温度及升温速率对神府煤微晶结构的影响,认为煤焦的微晶结构随着热解温度和停留时间的增加而向有序化发展,气化活性降低。张新沙等^[5]研究宁东煤、羊场湾煤的 CO₂ 气化反应活性,认为半焦的气化反应活性主要由比表面积、碳结构无序化程度和碱金属质量分数决定。但未见有关高温、高压快速加氢热解残渣(750℃、2.3 MPa、0.8~2 s)的气化反应活性的报道,对残渣的结构和反应性仍不够了解。为了进一步研究高温、高压、快速加氢热解对残渣微观结构和气化反应活性的影响,笔者开展了高温高压快速加氢热解残渣的高效利用的研究。

1 实验部分

1.1 实验原料及制备

实验所用原料为内蒙古鄂尔多斯市黄陶勒盖(HT)低变质烟煤。将粉碎至 75 μm 后的原煤在垂直管式炉 N₂ 气氛下以 15℃/min 的升温速率加热到 750℃,所得半焦记为 HT-N₂;经气流床 750℃、2.2 MPa 快速加氢热解后的残渣记为 HT-R,原料的工业分析及元素分析如表 1 所示。

表 1 原料的工业分析与元素分析

样品	工业分析/%				
	M	A	V	FC	V/FC
HT	10.72	11.52	31.68	46.08	0.690
HT-N ₂	2.73	16.91	6.24	74.12	0.084
HT-R	4.59	13.84	14.74	66.83	0.200
样品	元素分析/%				
	C	H	O ^①	N	S _i
HT	78.19	4.65	15.47	0.99	0.70
HT-N ₂	85.81	2.16	10.16	1.07	0.80
HT-R	80.81	5.17	12.09	1.18	0.75

注:①为差减值。

1.2 实验方法

固定床反应:取 3.00 g 样品,在流速为 200 mL/min 的 CO₂ 条件下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 1 000℃后开始恒温,直到样品完全消耗。

气体产物由 GC-9890A 气相色谱仪自动采集并分析,并计算碳转化率:

$$x = \frac{\int_0^t [(y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CO}}) \times V - y_{\text{CO}_2}' \times V'] \times 12 dt}{[22.4m(1 - A_d - M)]}$$

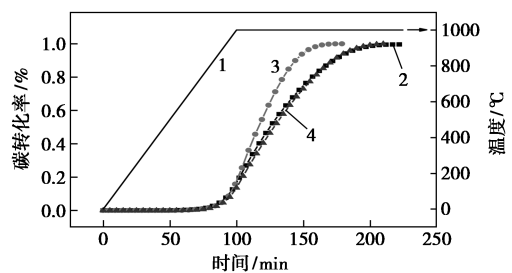
式中: x 为碳转化率; y_{CO_2} 、 y_{CH_4} 、 y_{CO} 分别为反应过程中生成气的瞬时体积分数; y_{CO_2}' 为反应开始时 CO₂ 的体积分数; V 为反应过程中的瞬时体积; V' 为反应开始时气体的体积; A_d 为样品的灰分含量; M 为样品的水分含量。

热重反应(德国耐驰公司制造的 TGA/DSC):取相同灰分含量的煤焦均匀放于氧化铝坩埚内,CO₂ 气体流速量为 70 mL/min,升温速率为 10℃/min 从室温升至 1 200℃,反应过程中的失重曲线和温度曲线数据由计算机自动采集。

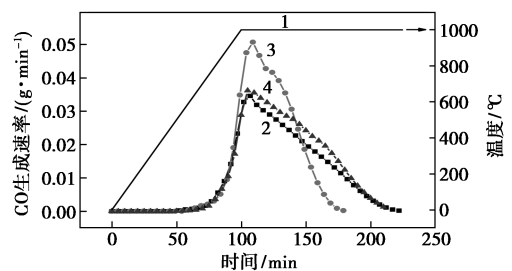
2 结果与讨论

2.1 煤焦 CO₂ 气氛下的固定床气化反应

将原煤、半焦和残渣在固定床反应器内分别进行 CO₂ 气化实验,结果如图 1 所示。



(a) 样品碳转化率随反应时间变化关系



(b) 样品的 CO 生产速率随时间变化关系

1—温度;2—HT;3—HT-R;4—HT-N₂

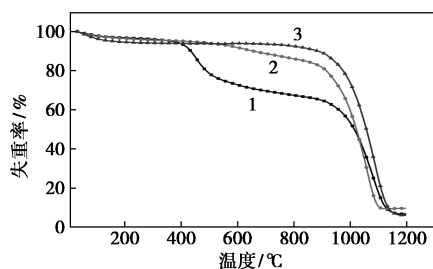
图 1 气化反应中碳转化率及 CO 生成速率曲线

从图 1 中可以看出,无论是原煤、残渣还是半焦在反应温度升至 750℃之前几乎检测不到 CO 的生成;当温度接近 800℃时,CO 生成速率开始逐渐增加;当温度达到 1 000℃,恒温 15 min 左右时,各煤焦 CO 生成速率达到峰值。HT-R 完成气化反应所需时间少于 HT 和 HT-N₂,气化反应活性高于 HT

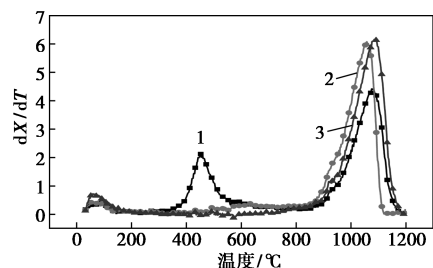
和 HT-N₂。

2.2 煤焦 CO₂ 气氛下的热重分析

将灰分质量分数相同的 HT、HT-R、HT-N₂ 在热重天平上进行 CO₂ 气化反应, 气化过程中失重率与失重速率随温度的变化曲线如图 2 所示, 各煤焦转化率为 50% 时对应的温度 ($T_{0.5}$) 和最大气化反应速率时对应的温度 (T_m) 如表 2 所示。



(a) 样品的 TG 曲线



(b) 样品的 DTG 曲线

1—HT; 2—HT-R; 3—HT-N₂

图 2 热重反应时各煤焦的失重及失重速率曲线

表 2 各煤焦的 $T_{0.5}$ 和 T_m

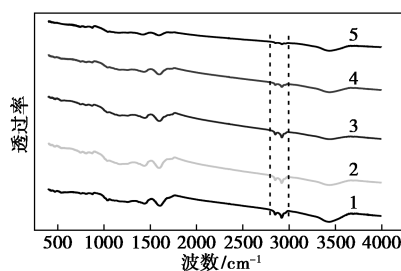
样品名称	$T_{0.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
HT	1058	1086
HT-R	1028	1043
HT-N ₂	1060	1090

从图 2 可以看出, 热重曲线分为 3 个阶段: 第 1 阶段(室温~300℃), 煤焦主要进行干燥及脱气; 第 2 阶段(300~800℃), 固定床实验中已经发现, 该阶段几乎没有 CO 生成, 煤焦的失重主要以脱出焦油和挥发分为主, HT 的失重最多, 约 37%, 其次为 HT-R, 约 21%, 失重最少的是 HT-N₂, 仅 9%。从图 2(b) 可以看出, HT 在 450℃ 左右失重速率达到峰值, 600~800℃ 失重速率曲线与 HT-R 几乎重合; 而 HT-R 在约 500℃ 开始失重, 在 600℃ 左右达到峰值; HT-N₂ 在 700℃ 之前几乎没有失重。当反应进行 800℃ 左右, 各煤焦的失重速率曲线出现短暂重合; 第 3 阶段(800~1 200℃), 失重的主要原因是煤焦中的碳与 CO₂ 发生气化反应, 各煤焦开始了不同程度的急剧失重, 反应速率迅速增大。从表 2 中的

结果来看, HT 与 HT-N₂ 的 $T_{0.5}$ 和 T_m 相差不大, 分别约为 1 060℃ 和 1 090℃, 而 HT-R 的 $T_{0.5}$ 为 1 028℃, T_m 为 1 043℃。说明 HT-R 的气化反应活性高于 HT 和 HT-N₂。

2.3 红外分析

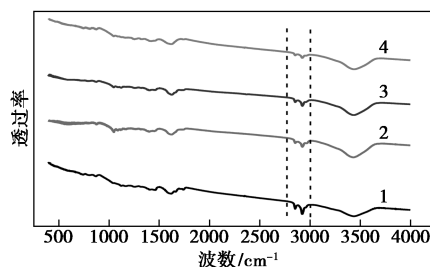
将气化反应 300~700℃ 下的煤焦进行红外表征, 结果如图 3 所示。



1—HT; 2—HT-400℃; 3—HT-450℃; 4—HT-500℃; 5—HT-600℃

注: HT-400℃、HT-450℃、HT-500℃、HT-600℃ 分别代表 HT 在 CO₂ 气氛下以 10℃/min 的升温速率升高到 400、450、500、600℃。

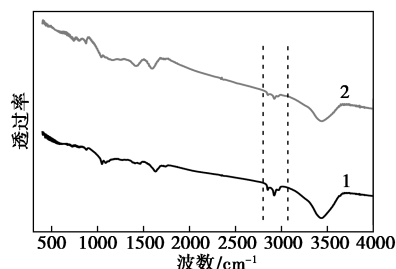
(a) HT 红外光谱图



1—HT-R; 2—HT-R-500℃; 3—HT-R-600℃; 4—HT-R-700℃

注: HT-R-500℃、HT-R-600℃、HT-R-700℃ 分别代表 HT-R 在 CO₂ 气氛下以 10℃/min 的升温速率升高到 500、600、700℃。

(b) HT-R 红外光谱图



1—HT-N₂; 2—HT-N₂-700℃

注: HT-N₂-700℃ 代表 HT-N₂ 在 CO₂ 气氛下以 10℃/min 的升温速率升高到 700℃。

(c) HT-N₂ 红外光谱图

图 3 煤焦在不同气化反应温度下的红外光谱图

由图 3(a)、图 3(b) 中可以看出, HT、HT-R 各处官能团的振动峰强度随反应温度的升高逐渐减弱, 其中变化最显著的是在 2 850~2 920 cm⁻¹ 处归属于环烷烃或脂肪烃的—CH₂、—CH 对称伸缩振动峰。当反应温度为 600℃ 时, HT 中—CH₂、—CH 官

能团振动峰基本消失,HT-R-600中此处的官能团振动峰强度虽然减弱,但并未消失,甚至在HT-R-700中仍能见到明显的振动峰。说明快速加氢热解增强了HT-R中—CH₂、—CH官能团的热稳定性。这些残留在残渣中的—CH₂、—CH官能团极有可能是残渣气化活性高于HT和HT-N₂的原因之一。HT-N₂是由HT在N₂气氛下升温至750℃的热解产物,对比图3(a)、图(c)可以发现,HT-N₂的—CH₂、—CH官能团振动峰强度明显高于HT-600,说明相对N₂气氛而言,CO₂更有利于促进煤中的亚甲基、次甲基的断裂,这与文献[6-7]所得的结论一致。

2.4 拉曼分析

将HT、HT-R、HT-N₂、HT-800、HT-R-800、HT-N₂-800分别进行拉曼分析,并按照文献[8]中所述的方法分峰拟合为5个子峰,结果分别如图4、表3所示。

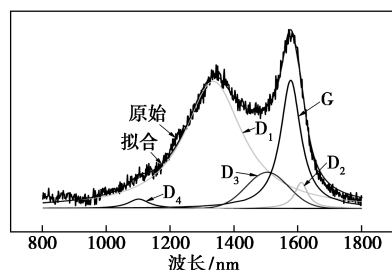


图4 HT的拉曼光谱及其拟合曲线

表3 反应前后 I_{D1}/I_G 、 I_{D2}/I_G 、 I_{D3}/I_G 、 I_{D4}/I_G 、 I_G/I_{ALL} 相对含量变化

样品	I_{D1}/I_G	I_{D2}/I_G	I_{D3}/I_G	I_{D4}/I_G	I_G/I_{ALL}
HT	2.83	0.135	0.392	0.077	0.288
HT-800	3.54	0.158	0.584	0.375	0.214
HT-R	4.47	0.164	0.368	0.119	0.191
HT-R-800	4.86	0.311	1.109	0.208	0.146
HT-N ₂	3.65	0.171	0.521	0.118	0.218
HT-N ₂ -800	4.24	0.232	0.721	0.168	0.179

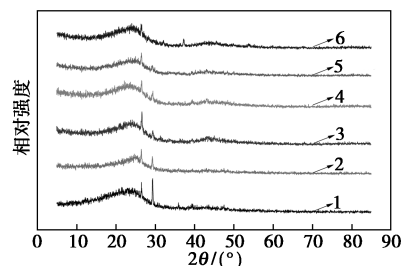
从表3中可以看到,各煤焦在反应前 I_{D1}/I_G 相对含量的大小为HT<HT-N₂<HT-R, Li等^[9]认为煤焦热解过程中表面会形成大量的缺陷结构和无定形碳结构,因而HT-N₂中 I_{D1}/I_G 相对含量高于HT。HT-R中 I_{D1}/I_G 相对含量最高的原因是原煤在高温、高压快速加氢热解时,氢气会与碳表面活性位点上的C自由基发生化学反应被解离成H自由基,自由基之间相互结合生成氢化结构(HCs),由于煤焦在气流床内反应时间极短(0.8~2 s),而生成甲烷

所要求的活化能较高,煤焦中的部分氢化(HCs)未能及时转化成甲烷便被排出炉内,导致HT-R中的缺陷结构较多。

在气化反应进行到800℃时各煤焦的 I_{D1}/I_G 、 I_{D2}/I_G 、 I_{D3}/I_G 、 I_{D4}/I_G 相对含量均有不同程度的增加, I_G/I_{ALL} 减少, I_{D1}/I_G 大小仍为HT-800<HT-N₂-800<HT-R-800。说明气化反应导致各煤焦内部的有序石墨碳结构被破坏,形成更多的缺陷结构,无序性结构含量增大。通常 I_{D2}/I_G 的相对含量与石墨层的厚度成反比^[10],而 I_{D3}/I_G 相对含量的大小实质上由煤焦内部非晶碳含量决定^[8,11]。从表3中还可以看出,反应后HT-R-800的 I_{D2}/I_G 、 I_{D3}/I_G 相对含量的增加量远高于HT-800和HT-N₂-800,说明快速加氢热解过程使HT-R表面的反应活性位点增加,导致HT-R在气化反应过程中非晶碳结构更容易产生,石墨层结构更容易被消耗。

2.5 X射线衍射分析

对煤焦进行了X射线衍射分析,结果如图5所示。



1—HT;2—HT-R;3—HT-N₂;4—HT-800;
5—HT-R-800;6—HT-N₂-800

图5 煤焦的XRD图谱

从图5中可以看到,在 2θ 为10~35°存在鼓包峰,该峰是由002峰和 γ 峰叠加而成^[12-13]。参照文献[14]中所述的分析方法将煤焦的XRD图谱进行拟合,结果如图6所示,碳微晶结构参数如表4所示。

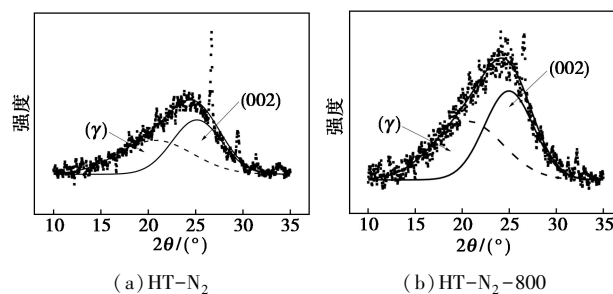


图6 反应前后HT-N₂煤焦(002)和 γ 面网分峰拟合示意图

表 4 各煤焦样品的(002)峰微晶结构参数

样品	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	$B_{002}/\text{a. u.}$	d_{002}/nm	L_{002}/nm	d_{002}/L_{002}
HT	24.565	7.325	0.362	1.098	0.329
HT-800	24.89	6.206	0.357	1.296	0.275
HT-R	25.036	6.644	0.355	1.211	0.293
HT-R-800	24.550	6.240	0.361	1.261	0.286
HT-N ₂	25.138	6.184	0.354	1.302	0.272
HT-N ₂ -800	24.958	6.151	0.356	1.308	0.272

煤焦的碳微晶参数用 Bragg 方程(1)和 Scherrer 方程(2)计算得出:

$$d_{002} = \lambda / [2\sin(\theta_{002})] \quad (1)$$

$$L_{002} = 0.89\lambda / [B_{002}\cos(\theta_{002})] \quad (2)$$

其中: λ 为入射 X 射线的波长, nm; θ_{002} 为拟合峰的位置; B_{002} 为拟合峰的半高宽; d_{002} 为芳香环层片间距; L_{002} 为堆垛高度。

从表 4 中可以看出,在反应前,煤焦石墨化程度顺序为 HT<HT-R<HT-N₂。与反应前相比,HT-800 的 d_{002}/L_{002} 值从 0.329 减小到 0.275,HT-R-800 的 d_{002}/L_{002} 值从 0.293 减小到 0.286,石墨化程度大小变为 HT-R-800<HT-800 \approx HT-N₂-800。说明快速加氢热解减缓了残渣在气化反应初期的石墨化进程,残渣表面留下的活性位数量比原煤和半焦多,气化反应活性表现较好。

2.6 煤焦碳元素存在形态分析

对煤焦进行了 XPS 分析,考察快速加氢及气化过程对煤焦表面碳元素存在形态的影响,并且参考文献[15-16]中所述的方法进行分峰拟合,结果如图 7、表 5 所示。

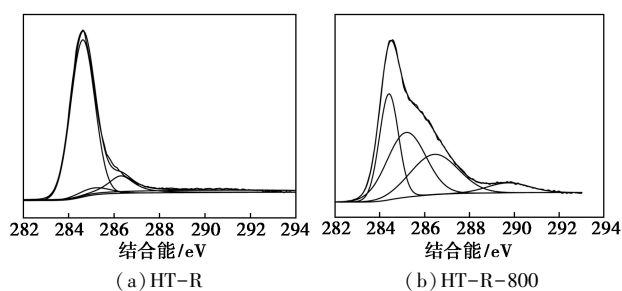


图 7 反应前后 HT-R 的 C 1s 谱图及拟合曲线

表 5 煤焦的 XPS C 1s 峰归属及摩尔分数

E/eV	C 元素形态	摩尔分数/%					
		HT	HT-R	HT-N ₂	HT-800	HT-R-800	HT-N ₂ -800
284.6	C—C、C—H	66.58	73.43	61.16	59.90	27.55	53.78
285.1	C—O	13.75	4.30	20.23	21.04	33.80	29.78
286.3	C=O	14.00	11.91	11.21	8.50	33.05	5.51
288.6	COO—	5.68	10.39	7.39	10.54	5.59	10.92

从表 5 可知,碳元素在煤焦结构中主要以 C—C、C—H 的形态赋存,HT、HT-N₂ 的 C—C、C—H 摩尔分数分别为 66.58% 和 61.16%,说明原煤在 N₂ 气氛下热解过程中会消耗一部分 C—C、C—H。HT-R 也经历过热解过程,但 C—C、C—H 的摩尔分数却高达 73.43%。在 CO₂ 气氛下升温至 800℃ 后,HT-800、HT-N₂-800 中 C—C 和 C—H 的摩尔分数分别降至 59.9% 和 53.78%,而 HT-R-800 的摩尔分数却从 73.43% 骤降到 27.55%。证明了拉曼分析所述的推论,即原煤经快速加氢热解转变为残渣的过程中与活性氢 H· 发生加氢反应,生成大量含有 C—H 基团的氢化结构(HCs)。文献[17]中也提到过这些氢化结构,并认为这些氢化结构可能是甲烷前体。

3 结论

(1) 高温、高压快速加氢热解使残渣的—CH₂、—CH 官能团的热稳定性高于原煤;CO₂ 气氛能促进—CH₂、—CH 官能团的断裂;热重反应 300~700℃ 出现的失重峰是由挥发分和焦油的脱出引起的。

(2) 与原煤和半焦相比,残渣在气化反应进行到 800℃ 时 I_{D1}/I_G 相对含量最高, I_{D2}/I_G 、 I_{D3}/I_G 相对含量增加量最多,缺陷结构最多; d_{002}/L_{002} 最大,石墨化程度最低,这些因素使残渣的气化反应性高于原煤和半焦。

(3) 快速加氢热解残渣的碳结构中 C—H 的摩尔分数为 73.43%,比原煤高 6.85%;残渣在气化后,碳结构中 C—H 摩尔分数从 73.43% 骤降到 27.55%,表明原煤在快速加氢热解转变为残渣的过程中与氢发生反应生成了氢化结构(HCs)。

参考文献

- [1] 张金刚,孙志刚,郭强,等.神府煤热解的结构变化及煤焦加氢反应性研究[J].燃料化学学报,2017,45(2):129-137.
- [2] 王宁梓,徐祥,薛晓勇,等.煤加氢热解及热解焦气化特性试验研究[J].煤炭科学技术,2017,45(1):214-220.
- [3] 仲冰冰,张杰,王杰.加氢热解煤焦的二氧化碳和水蒸气气化特性[J].华东理工大学学报(自然科学版),2015,41(1):15-22.
- [4] 范晓雷,张薇,周志杰,等.热解压力及气氛对神府煤焦气化反应活性的影响[J].燃料化学学报,2005,33(5):530-533.
- [5] 张新沙,宋旭东,苏曙光,等.宁东煤煤焦-CO₂ 气化反应特性的原位研究[J].燃料化学学报,2019,47(4):12-19.
- [6] 高松平,赵建涛,王志青,等.CO₂ 对褐煤热解行为的影响[J].燃料化学学报,2013,41(3):257-264.
- [7] Duan L,Zhao C,Zhou W U, et al. Investigation on coal pyrolysis in CO₂ atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(23):3826-3830.

(下转第 125 页)

3 结论

(1)生活垃圾在 750℃ 热解过程中氯元素主要以 HCl 形式释放到气相中。炉内添加 CaO 的脱氯效率随着钙氯摩尔比的增加而增加,摩尔比为 2:1 时最合适。

(2)炉内添加不同钙基添加剂均能有效的将生活垃圾热解过程中氯元素转移到固相中,在钙氯摩尔比为 2:1 时,CaO、白云石、Ni/CaO 的脱氯效率分别达到 79.1%、83.4%、84.4%。

(3)生活垃圾热解过程中油相的氯的占比为 4.5%,CaO、白云石、Ni/CaO 均能减少油相中氯含量占比,由于白云石和 Ni/CaO 促进油相裂解的效果优于 CaO,导致油相质量减少,油相中氯的质量分数反而升高。

(4)CaO、白云石、Ni/CaO 能降低对油相中各类氯苯的产率。油相中各类氯苯的总和与油相中的氯的质量分数相差较大。结合油相的 GC-MS 谱图,油相中的氯主要以其他有机大分子形式存在,具体存在方式需要后续进一步研究。

参考文献

- [1] 何皓,王旻焯,张佳,等.城市生活垃圾的能源化综合利用及产业化模式展望[J].现代化工,2019,39(6):6-14.
- [2] 龙宝玉,王少波,张黎明,等.抑制垃圾焚烧中二噁英合成的中试研究[J].现代化工,2019,39(3):191-193.
- [3] Zhou Z, Tang Y, Chi Y, *et al.* Waste-to-energy: A review of life cycle assessment and its extension methods [J]. Waste Management & Research, 2018, 36(1): 3-16.
- [4] 陈彤.城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [5] 万旦.高温下氧化钙脱除氯化氢研究[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [6] 刘金生,陈江.典型村镇垃圾燃烧,脱氯特性及机理研究[J].当代化工,2011,40(4):336-339.
- [7] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review [J]. Waste management, 2012, 32(4): 625-639.
- [8] Dong J, Chi Y, Tang Y, *et al.* Effect of operating parameters and moisture content on municipal solid waste pyrolysis and gasification [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(5): 3994-4001.
- [9] Brebu M, Bhaskar T, Murai K, *et al.* Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(2): 225-230.
- [10] Zhou H, Meng A, Long Y, *et al.* A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration [J]. Waste Management, 2015, 36: 106-118.
- [11] López A, De Marco I, Caballero B M, *et al.* Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(2): 253-260.
- [12] Environmental Protection Agency (EPA). SW-846 test method 5050; Bomb preparation method for solid waste [S]. Washington DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1994.
- [13] 王天娇.生活垃圾焚烧过程中二噁英及其关联物氯苯的特性研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [14] 谢幸,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [15] Lu P, Huang Q, Bourtsalas A C T, *et al.* Review on fate of chlorine during thermal processing of solid wastes [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 78: 13-28.
- [16] 张睿智,罗永浩,殷仁豪.垃圾气化过程中 H₂ 对二噁英抑制作用的实验研究[J].中国电机工程学报,2016,36(8):2195-2201.
- [17] Yanik J, Uddin M A, Ikeuchi K, *et al.* The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(2): 335-346.
- [18] Huang Q, Lu P, Hu B, *et al.* Cracking of model tar species from the gasification of municipal solid waste using commercial and waste-derived catalysts [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5740-5748. ■
- [19] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [20] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [21] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [22] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [23] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [24] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [25] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [26] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [27] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [28] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [29] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [30] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [31] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [32] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [33] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [34] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [35] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [36] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [37] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [38] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [39] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [40] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [41] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [42] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [43] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [44] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [45] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [46] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [47] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [48] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [49] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [50] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [51] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [52] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [53] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [54] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [55] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [56] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [57] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [58] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [59] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [60] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [61] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [62] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [63] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [64] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [65] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [66] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [67] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [68] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [69] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [70] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [71] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [72] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [73] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [74] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [75] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [76] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [77] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [78] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [79] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [80] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [81] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [82] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [83] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [84] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [85] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [86] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [87] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [88] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [89] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [90] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [91] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [92] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [93] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [94] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [95] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [96] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [97] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [98] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [99] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.
- [100] 王天娇,李英杰.钙基吸附剂脱除 HCl 的研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1921-1928.

(上接第 120 页)

- [8] Liu X, Zheng Y, Liu Z, *et al.* Study on the evolution of the char structure during hydrogasification process using Raman spectroscopy [J]. Fuel, 2015, 157: 97-106.
- [9] Li X, Hayashi J, Li C Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal [J]. Fuel, 2006, 85(12-13): 1700-1707.
- [10] Sze S K, Siddique N, Sloan J J, *et al.* Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(3): 561-568.
- [11] Espinal J F, Fanor Mondragón, Truong T N. Mechanisms for methane and ethane formation in the reaction of hydrogen with carbonaceous materials [J]. Carbon, 2005, 43(9): 1820-1827.
- [12] 赵冰,周志杰,丁路,等.快速热处理石油焦与煤的微观结构变

化及气化活性分析[J].燃料化学学报,2013,41(1):40-45.

- [13] Lu L, Sahajwalla V, Harris D. Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(4): 869-876.
- [14] 周军,张海,吕俊复,等.高温下热解温度对煤焦孔隙结构的影响[J].燃料化学学报,2007,35(2):29-33.
- [15] 常海洲,王传格,曾凡桂,等.不同还原程度煤显微组分表面结构 XPS 对比分析 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 389-394.
- [16] 向军,胡松,孙路石,等.煤燃烧过程中碳、氧官能团演化行为 [J]. 化工学报, 2006, 57(9): 181-185.
- [17] Espinal J F, Fanor Mondragón, Truong T N. Mechanisms for methane and ethane formation in the reaction of hydrogen with carbonaceous materials [J]. Carbon, 2005, 43(9): 1820-1827. ■