

钙基添加剂对生活垃圾热解过程 含氯污染物排放的影响

周昭志, 池涌*, 汤元君, 胡俊鹏, 董隽
(浙江大学, 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:研究了生活垃圾热解过程中炉内添加钙基添加剂对含氯污染物排放的影响。通过比较不同钙氯摩尔比时氧化钙的脱氯效率发现, 钙氯摩尔比为 2:1 时最合适。氧化钙、煅烧白云石、负载镍的氧化钙均能有效脱氯, 脱氯效率均达 75% 以上, 并能减少油相中的氯含量。煅烧白云石、负载镍的氧化钙表现均优于氧化钙, 并通过底渣 XRD 分析和热力学模拟进行分析。对油相中的氯苯含量进行测定, 结果表明钙基添加剂能有效减少氯苯的产率, 并对其反应路径进行合理分析。

关键词:生活垃圾; 热解; 钙基添加剂; 脱氯; 氯苯

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0121-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.025

Effect of calcium-based additives on emission of chlorine-containing contaminants during MSW pyrolysis

ZHOU Zhao-zhi, CHI Yong*, TANG Yuan-jun, HU Jun-peng, DONG Jun

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The effect of the addition of calcium-based additives in furnace on the emission of chlorine-containing contaminants during MSW pyrolysis at 750°C is analyzed. Through comparing the dechlorination efficiencies of CaO under different Ca/Cl molar ratio, it is found that the optimum molar ratio of calcium to chlorine is 2:1. CaO, calcined dolomite and Ni-supported CaO all can effectively remove chlorine with an efficiency above 75%, and also reduce the chlorine content in the tar. Calcined dolomite and Ni-supported CaO have better performances than CaO, and the reason is analyzed based on XRD results of bottom ash and thermodynamic simulation. The content of chlorobenzene in tar is tested, showing that calcium-based additives can reduce the yield of chlorobenzene. Reaction paths for reducing the content of chlorine in tar by calcium-based additives are also analyzed reasonably.

Key words: municipal solid waste; pyrolysis; calcium-based additive; dechlorination; chlorobenzene

生活垃圾中由于氯含量较高导致其焚烧处置会产生一系列问题: 烟气中的氯化氢(HCl)容易引起受热面高温腐蚀, 从而限制焚烧发电过程的蒸汽参数, 影响发电效率^[1]; 垃圾焚烧产生的二噁英等含氯有毒污染物, 使垃圾焚烧厂的选址和运行面临巨大的压力和公众质疑^[2-3]。目前, 垃圾焚烧厂主要通过烟道喷入碱性吸收剂对 HCl 进行脱除, 而烟气中的 HCl 在进入脱酸塔之前已经作为氯源参与低温异相合成形成二噁英等含氯有机污染物^[4], 而且 HCl 引发的受热面高温腐蚀也无法避免。在较高温度实现对 HCl 的脱除能更好地解决由氯元素引发的垃圾焚烧中的问题。万旦^[5]研究了高温段氧化钙(CaO)脱除 HCl 的效率, 结果发现 CaO 在 600~750°C 之间能高效地脱除 HCl, 但温度升到 800°C 时脱氯效率急剧下降。因此, 钙基添加剂在中高温段

能有效地脱除 HCl 气体^[6]。

生活垃圾热解气化技术能清洁高效地处置生活垃圾, 近年来得到国内外学者的广泛关注。Arena^[7]整理了大量生活垃圾热解气化的研究, 得出适宜的热解气化适宜温度范围为 550~900°C。董隽等^[8]通过小型流化床实验发现气化工况温度在 650~750°C 之间时能量转化效率最高, 热解工况能量效率随温度升高而提高。通过前人研究发现钙基吸收剂脱除 HCl 的最佳温度范围正好与生活垃圾热解气化的最佳温度范围相重合。因此, 钙基吸收剂可以作为炉内添加剂与生活垃圾一起投入反应炉中, 在反应过程中将氯元素固定在固相中。

Brebu 等^[9]选择不同混合物作为炉内添加剂与聚氯乙烯(PVC)混合进行热解实验, 发现钙基添加剂对 HCl 的脱除表现更优。目前的研究主要关注

收稿日期: 2019-11-19; 修回日期: 2020-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676170)

作者简介: 周昭志(1993-), 男, 博士研究生, 研究方向为固体废弃物热处置及环境评价, 11527033@zju.edu.cn; 池涌(1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向为热能工程、固体废物热处置、节能和能源评估, 通讯联系人, chiyong@zju.edu.cn。

于钙基添加剂对气相中氯的脱除效果,热解产生的油相中氯的情况也同样值得关注。油相中的氯含量虽然占比不高,但含氯有机物如氯苯会作为前驱物参与二噁英的形成^[10]。López 等^[11]研究了添加 CaCO₃ 对 PVC 500℃ 热解时油相中氯含量的影响。生活垃圾组分复杂,其热解情况与单独的 PVC 热解情况差别较大,钙基添加剂对生活垃圾热解中含氯污染物的产生情况的研究是非常必要的。笔者通过添加不同的钙基添加剂如 CaO、煅烧白云石、负载镍基的 CaO (Ni/CaO),研究钙基添加剂对生活垃圾热解过程中 HCl 排放的影响和油相中氯含量的影响。同时还研究了添加不同钙基添加剂对油相中氯苯产率的影响,并以氯苯为例分析钙基添加剂影响油相中氯含量的反应路径。

1 实验部分

1.1 实验样品的制备

以模拟生活垃圾为物料,实验前将模拟生活垃圾各组分在 105℃ 下干燥 24 h,然后破碎至 2 mm 并混合均匀。模拟生活垃圾组分质量分数及元素分析如表 1 所示。

表 1 模拟生活垃圾的元素分析结果

组分	质量分数/%	元素质量分数/%					
		C	H	N	S	O	Cl
PE	20	83.08	11.20	0.01	0.20	4.07	0.00
PVC	10	38.90	4.90	0.00	0.00	0.00	56.20
木屑	5	47.46	6.01	0.30	0.64	44.20	0.00
纸	15	32.57	4.43	0.12	0.08	42.82	0.00
面包	50	43.40	5.53	1.99	0.36	39.77	1.05
模拟生活垃圾	100	49.41	6.45	1.03	0.26	29.33	6.21

实验所用钙基添加剂为 CaO 粉末、煅烧白云石粉末、Ni/CaO 粉末。CaO 为分析纯,在实验前将其破碎得到 CaO 粉末;煅烧白云石粉末是将白云石在 950℃ 下煅烧后研磨得到 CaO-MgO 络合物粉末;Ni/CaO 粉末是将 10 g 碳酸钙粉末浸泡在 50 mL 硝酸镍溶液(55 g/L)中 24 h,在 105℃ 的烘箱中烘干 12 h 后于 950℃ 煅烧 5 h,冷却后研磨得到 Ni/CaO 粉末。钙基添加剂的化学组分由 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)进行测试,Ni/CaO 粉末中 Ni 的含量通过消解和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测。通过氮气吸附法对钙剂添加剂进行比表面积、孔结构等特性测试。3 种钙基添加剂的化学组分和理化特性分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 不同钙剂添加剂的化学成分组成 w/%

成分	CaO 粉末	煅烧白云石粉末	Ni/CaO 粉末
CaO	100	52.89	93.68
MgO	—	37.75	—
NiO	—	—	6.32
SiO ₂	—	9.36	—

表 3 钙剂添加剂的 BET 比表面积和孔结构

	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CaO 粉末	11.69	0.131	32.28
煅烧白云石粉末	10.52	0.080	30.59
Ni/CaO 粉末	11.68	0.091	31.32

1.2 实验装置及条件

管式炉实验装置如图 1 所示。热解温度设置为 750℃,实验载气为氮气,气速为 120 mL/min。每次实验称取模拟生活垃圾 3 g,并按照一定的钙氯摩尔比添加钙基添加剂,均匀混合后送入石英管内。热解过程中的油相通过水冷凝管冷凝后在锥形瓶中收集,气相 HCl 通过 2 个装有 0.1 mol/L 的 KOH 吸收液收集。每个工况下进行 3 次重复实验,取平均值进行分析。

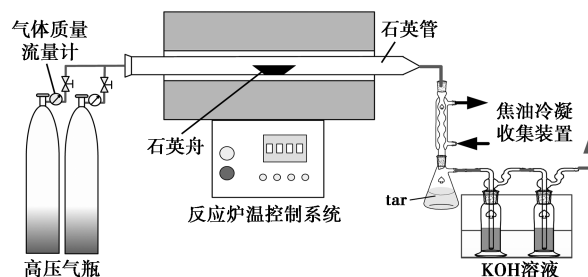


图 1 管式炉实验装置系统

1.3 分析及测试方法

实验结束后,气相 HCl 通过 KOH 吸收液收集并通过离子色谱仪进行氯离子测定。油相产量通过称重法获得。油相和底渣的氯含量根据美国 EPA5050 测试方法进行测定^[12]。油相的具体成分通过气相色谱仪测定。油相中的氯苯含量是将油相样品进行索氏提取、酸洗、过硅胶柱以及氮吹定容等预处理,采用气相色谱-电子俘获检测氯苯含量,详细方法参见文献^[13]。由于样品预处理对一氯苯和二氯苯损失较大,所以只分析三到六氯苯。钙基添加剂的脱氯效率和油相中氯含量占比分别定义为:

$$\text{脱氯效率} = \left(\frac{\text{反应后固相中的氯的质量}}{\text{物料中的氯的质量}} \right) \times 100\%$$

油相中氯含量占比 = (油相产物中氯的质量 / 物料中的氯的质量) × 100%

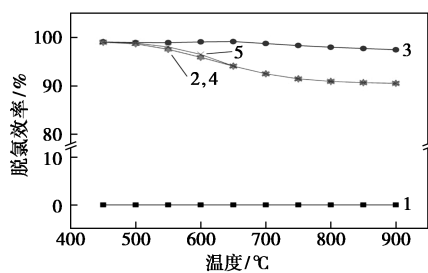
1.4 热力学平衡模拟

利用 Factsage 6.3 的 Equilib 模块,通过输入反应物的元素和质量以及反应工况,进行热力学平衡模拟得到各元素理论上的反应终态形式,并与实验结果进行对比。

2 结果与讨论

2.1 热力学模拟结果与讨论

热力学模拟的结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,未添加钙基添加剂时,氯元素全部以 HCl 的形式存在于气相中。添加 CaO 能有效地脱除 HCl,脱氯效率均在 90% 以上,当钙氯摩尔比增加时,脱氯效率小幅增加,这是因为摩尔比为 1:2 时,部分 CaO 会与硫元素反应生成硫化钙。随着温度升高, CaO 的脱氯效率会小幅度的降低,这是因为随着温度升高, CaCl_2 的稳定性降低,部分 CaCl_2 分解释放 HCl。当更换钙基添加剂时,脱氯效率基本没有变化,氯元素均以 CaCl_2 和 HCl 的形式存在,这是因为 Factsage 是基于吉布斯自由能最小理论的化学热力学平衡模拟,而 MgO 和 NiO 在该环境下并未与氯元素发生化学反应,这 3 种钙基添加剂的脱氯效果主要由 CaO 实现。



1—无添加剂;2—加 CaO 且 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1 : 2$;
3—加 CaO 且 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1 : 1$;
4—煅烧白云石且 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1 : 2$;
5—Ni/CaO 且 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1 : 2$

图 2 生活垃圾热解过程中钙基添加剂脱氯效率的热力学模拟

2.2 实验结果与讨论

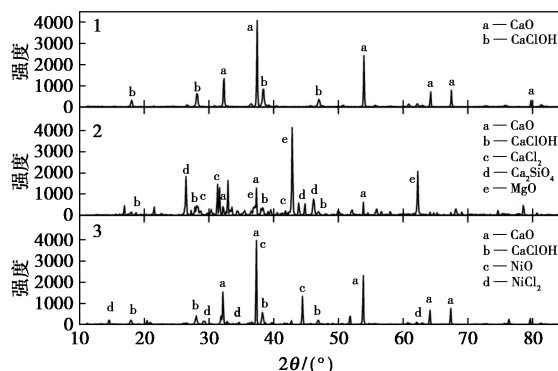
生活垃圾热解过程中不同钙氯摩尔比对 CaO 脱氯效率的影响如表 4 所示。从表 4 可以发现, CaO 的脱氯效率随着钙氯摩尔比的增加而提高。当钙氯摩尔比为 1:2 时, CaO 脱氯效率为 53.5%; 当摩尔比提高到 2:1 时脱氯效率达到 79.1%, 提高了 47.9%。当钙氯摩尔比从 2:1 提高到 4:1 时, CaO 脱

氯效果只提升了 7.5%, CaO 转化效率明显降低。因此, CaO 添加量在钙氯摩尔比为 2:1 时最合适。在不添加 CaO 时, 样品有 18.7% 的氯存在于固相产物中, 这是因为物料本身含有的少量碱金属元素的化学吸收和热解底渣的物理吸附。

表 4 不同钙氯摩尔比对钙基添加剂脱氯效率的影响

添加剂种类	$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl})$	脱氯效率/%
无	—	18.7
CaO	1:2	53.5
	1:1	67.3
	2:1	79.1
	4:1	85.1
煅烧白云石	2:1	84.0
Ni/CaO	2:1	84.4

由表 4 中还可以看出, 煅烧白云石和 Ni/CaO 的脱氯效率比 CaO 分别提高了 6.1% 和 6.7%。固体产物的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 固相中氯元素主要以 CaClOH 和 CaCl_2 的形式存在, 添加 Ni/CaO 时热解底渣中存在少量的 NiCl_2 , 添加煅烧白云石时热解底渣中并没有检测到 MgCl_2 。煅烧白云石的脱氯效率比 CaO 高, 原因是煅烧白云石中的 MgO 提供了支撑骨架, 使 CaO 更好地与 HCl 气体接触^[14]。而 Ni/CaO 中 NiO 既提供了支撑骨架, 又能与 HCl 反应, 所以 Ni/CaO 的脱氯效率最高。由于热力学模拟只考虑了元素的化学特性, 所以实际实验结果与热力学模拟结果有差异。由于实验中 Ni/CaO 添加剂中 NiO 仅占比 6.3%, 脱氯效率与煅烧白云石相差不大, 后续可以通过改变 Ni/CaO 中 NiO 占比观察其脱氯效率的变化。



1—CaO; 2—煅烧白云石; 3—Ni/CaO

图 3 固体产物的 XRD 图谱

钙基添加剂在钙氯摩尔比为 2:1 时对油相中氯含量的影响如表 5 所示。由表 5 中可以看出, 油相中的氯含量占比不高, 只有 4.5%。生活垃圾热解

油相产物 GC-MS 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以发现,油相产物中并没有检测出含氯有机物,这是因为油相中的氯元素主要存在于结构复杂的大分子有机物中,该类物质不易挥发导致 GC-MS 并未采集到。

表 5 钙基添加剂对油相中氯含量的影响

	$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl})$	油相中氯含量	
		占比/%	油相中氯的质量分数/%
无添加剂	—	4.5	0.88
CaO	2:1	1.47	0.43
煅烧白云石	2:1	1.22	0.55
Ni/CaO	2:1	1.32	0.71

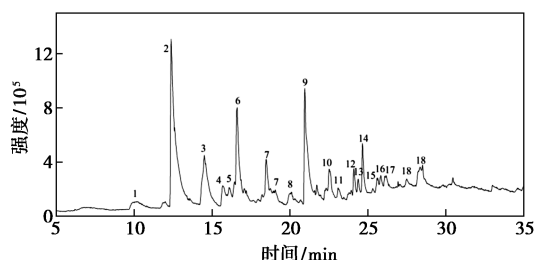


图 4 生活垃圾热解油相产物 GC-MS 谱图

添加钙基添加剂能有效地降低油相中氯含量占比, CaO、煅烧白云石、Ni/CaO 分别能使油相中氯含量占比降低至 1.47%、1.22%、1.32%。由于钙基添加剂能促进热解过程中油相的裂解,使油相的产量下降,其中煅烧白云石和镍基添加剂都是常见的油相裂解的催化剂^[15]。因此,相对于 CaO,添加煅烧白云石和 Ni/CaO 虽然能更好地减少油相中的氯含量占比,但同时也减少了油相的产量,使油相中氯的质量分数提高了 27.7%和 63.3%。

生活垃圾热解产物中氯元素分布情况如表 6 所示。在不添加钙基添加剂时,产物中氯元素主要以 HCl 的形式存在于气相中,油相中氯含量占比 4.5%。钙基添加剂均能有效地降低气相和液相中的氯含量,将氯元素以 CaCl₂ 的形式转移到固相中,在钙氯摩尔比为 2:1 时脱氯效率均达到了 70% 以上。煅烧白云石和 Ni/CaO 的脱氯表现均优于 CaO,均能促进气相中的氯和油相中的氯转移到固相中。

表 6 钙基添加剂对热解产物中氯分布的影响 w/%

	$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl})$	氯元素分布 w/%		
		气相	油相	固相
无添加剂	—	76.84	4.5	18.66
CaO	2:1	19.43	1.47	79.10
煅烧白云石	2:1	14.83	1.22	83.95
Ni/CaO	2:1	14.28	1.32	84.40

氯苯作为生成二噁英的重要前驱物,与二噁英之间存在密切的联系。钙基添加剂对油相中氯苯产率的影响如表 7 所示。从表 7 中可以看出,三氯苯的产率高于四氯苯、五氯苯和六氯苯,占比为 62.0%。添加 CaO、煅烧白云石、Ni/CaO 后,各类氯苯的产率均得到下降,氯苯总产率分别降低了 45.3%、62.9%、60.8%。油相中各类氯苯的总和与油相中的氯含量相差较大,油相中的氯主要以其他大分子有机形式存在,具体存在方式需要后续进一步研究。

表 7 钙基添加剂对油相中氯苯含量的影响

	无添加剂	钙基添加剂		
		CaO $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 2:1$	煅烧白云石 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 2:1$	Ni/CaO $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 2:1$
1,3,5-三氯苯	3.263	1.408	0.689	0.749
1,2,4-三氯苯	1.358	0.711	0.804	0.453
1,2,3-三氯苯	0.568	0.310	0.158	0.262
1,2,3,5-四氯苯	0.722	0.166	0.194	0.195
1,2,4,5-四氯苯	0.284	0.125	0.095	0.061
1,2,3,4-四氯苯	0.958	0.914	0.462	0.813
五氯苯	0.362	0.111	0.069	0.065
六氯苯	0.855	0.831	0.634	0.683

钙基添加剂降低油相中氯含量的原因如图 5 所示,有以下 3 种:钙基添加剂促进了氯苯上的 C—Cl 断裂,使氯苯裂解为小分子有机物^[16];钙基添加剂能促进油相裂解产生 H₂ 等还原性气体, H₂ 能破坏 C—Cl 键形成 HCl 将氯元素从油相转移到气相中^[17];钙基添加剂降低气相中的 HCl 浓度,从而抑制 HCl 参与有机分子的重整反应,减少气相中的氯元素转移到油相中^[17]。由于煅烧白云石和 Ni/CaO 在促进油相裂解和 HCl 脱除方面表现优于 CaO^[18],这也解释了添加煅烧白云石和 Ni/CaO 能更好地减少油相中的氯含量。

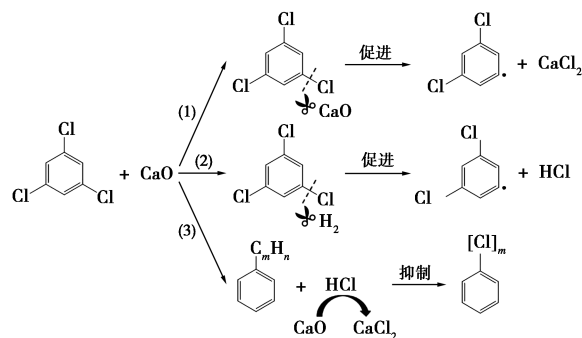


图 5 钙基添加剂降低油相中氯含量的反应路径

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. ■