

煤热解中微量元素迁移规律的再探索

杨 建 业

(西安科技大学 材料科学与工程学院 陕西 西安 710054)

摘 要: 为探寻煤热解过程中微量元素活动的普适规律,对河南义马煤和山东兖州煤在不同温度下热解时煤的微量元素迁移规律进行了再探索。结果发现:在非自然的人工煤热解过程中,煤中微量元素的挥发率和富集率变化趋势总体上符合元素周期律。并据此,在 1 000 °C 以下的范围内,对河南义马煤的难挥发元素分为 3 类:第 1 类,为最难挥发的元素,有 V、Cr、Co、Cu、Ga、Zr、La、Pr、Nd、Tm 等 10 个元素;第 2 类,为难挥发元素,有稀土元素 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Ta 等 7 个元素;第 3 类,为较难挥发的元素,有 Li、Ge、Nb、Mo、Er 等 5 个元素。在煤热解过程中,镧系元素的转化总体上也遵从镧系元素地球化学效应。

关键词: 微量元素; 迁移规律; 煤热解; 元素周期律; 元素的挥发率; 元素的富集率

中图分类号: TQ533 **文献标志码:** A

Re-exploration on the law of trace elements migration during the pyrolysis of coal

YANG Jian-ye

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The re-exploration about the law of trace elements migration during pyrolysis of coal samples, which were collected from Yima mining and Yanzhou mining districts, were done by authors for studying pervasive law of trace element activity in this processes. It was discovered that in general, change trend on evaporation rate and enrichment rate of trace elements in coal during the pyrolysis of coal are comply with periodic law of elements. For this reason, difficult volatile elements in coal from Yima mining were divided into three categories within 1 000 °C. V, Cr, Co, Cu, Ga, Zr, La, Pr, Nd, Tm are most difficult elements in volatile which belongs to the first sort one; Second sort of elements, there are 7 elements from Sm to Ho in REE and Ta are more difficult ones; the third sorts of elements are relatively difficult ones in which there are Li, Ge, Nb, Mo, Er. In pyrolysis of coal, transformation of the lanthanide obeys geochemical effect of rare earth elements(REE).

Key words: trace element; migration law; coal pyrolysis; periodic law of elements; evaporation rate of elements; enrichment rate of element

近年来,国内不同学者从不同角度对煤热解过程进行了多方面的探讨^[1-14]。例如:周淑芬等研究了常量元素在煤热解后焦中的残留分布^[2];段钰锋等研究了煤热解过程中汞析出与汞吸附特性^[3];谢建军等分析了煤热解过程中硫氮分配及迁移规律的研究进展^[4];赵炜等对煤热解过程中生成的氮化物进行了研

究^[5];骆艳华等对义马煤的热解及产物分布进行了研究^[6]。魏晓飞等^[8]、王锦平等^[10]和王云鹤等^[11]分别对煤热解中砷、氯和有害的重金属等的释放规律、脱除规律和分布迁移规律做了研究。以上研究的或是一些热解过程中的化合物生成及分布,或是研究某个单个的有害元素或少量重金属在煤热解迁移过程中的规律,

收稿日期:2013-01-05 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41172143);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2012JM5005);陕西省教育厅科学研究计划资助项目(12JK0483)

作者简介:杨建业(1960—)男,湖北钟祥人,教授,博士生导师。Tel:029-85587373, E-mail: yjyxust@163.com

而缺少对煤中可检测的几十种微量元素分布规律的整体性的通盘考虑。陈怡伟等^[15-16]虽然对煤热解中这些可检测到的几十种元素的分布迁移规律做了研究,但是偏重于其对环境的影响,而笔者则关注的是煤在高温热解中煤中微量元素的迁移、转化、析出过程中是否存在一个统一的、普遍的地球化学规律。结果,在对河南义马煤、山东兖州煤已有的数据再次详细分析和深入研究后,发现了更为有意义的现象。

1 实验样品

煤样品采自河南义马和山东兖州矿区。样品用刻槽方法采来后,分别在 500、700、900 °C 三个温度点进行了流化床热解试验,氮气初始压力为 0.1 MPa,氮气流速为 120 mL/min,系统热解停留时间为 7 min。并对热解前后的原煤和焦块先使用微波消解技术对样品进行消解预处理,使用 Multiwave3000 超高压系统,最高压力 5.7 MPa,温度 240 °C,条件:1 000 W 斜坡 10 min,保持 5 min;1 400 W 斜坡

5 min,保持 30 min。然后将消解后的样品直接在华东师范大学测试中心进行了 ICP-MS 微量元素的测定,系统为 Elan DRC II,射频功率为 1 100 W,等离子气为 16 L/min,辅助气为 1.2 L/min,雾化气为 1.0 L/min,试样流量为 1.50 mL/min,积分时间为 0.5 s;读数延迟为 30 s。分别得出两个产地煤中的微量元素在 3 个温度点的挥发率(兖州煤未做元素挥发率计算)和富集率。之后,选取义马煤进行了化学逐级提取,对 V 等 12 种微量元素的赋存状态及其对元素挥发率、富集率等方面的影响做了探讨。煤质情况及其他实验情况,详见文献[15-16]。

2 结果与讨论

2.1 微量元素在热解中的迁移规律——元素周期律

表 1 为引自文献[15-16]的河南义马煤在热解温度分别为 500、700、900 °C 时的微量元素挥发率和富集率以及山东兖州煤在上述分解温度下的微量元素富集率,并附有元素的一些结构参数。

表 1 河南义马煤样不同温度下的微量元素挥发率、富集率及微量元素元素结构参数^[15]

Table 1 Volatilization ratio and enrichment rate of trace elements under the different of pyrolysis temperature in Yima coal sample and some trace elements parameter^[15]

微量 元素	元素结构参数			不同温度的微量元素挥发率/%			不同温度的微量元素富集率/%		
	第一电离能/(kJ·mol ⁻¹)	离子半径/(10 ⁻¹⁴ m)	电负性	500 °C	700 °C	900 °C	500 °C	700 °C	900 °C
Li	519	0.68	1.00	23.28	36.93	37.50	1.07	1.14	1.24
Be	900	0.31	1.50	14.40	37.15	40.19	1.20	1.13	1.18
B	799	0.20	2.00	24.25	39.24	43.76	1.06	1.10	1.11
P	1 060	0.34	2.10	26.61	36.96	43.64	1.03	1.14	1.12
Sc	632	0.81	1.30	35.42	39.11	41.26	0.90	1.10	1.16
Ti	661	0.68	1.50	27.17	39.47	42.54	1.02	1.09	1.14
V	648	0.59	1.60	18.66	32.30	36.87	1.14	1.22	1.25
Cr	653	0.52	1.60	18.82	30.38	34.87	1.14	1.26	1.29
Mn	716	0.80	1.50	23.57	38.13	40.05	1.07	1.12	1.19
Co	757	0.63	1.80	22.88	32.04	34.65	1.08	1.23	1.29
Ni	736	0.62	1.80	21.17	32.27	36.33	1.10	1.22	1.26
Cu	745	0.72	1.90	10.35	18.51	29.30	1.26	1.47	1.40
Ga	577	0.62	1.60	20.92	33.14	34.53	1.11	1.21	1.3
Ge	762	0.53	1.80	10.33	23.75	26.58	1.26	1.38	1.45
As	966	0.47	2.00	45.58	28.69	26.85	0.76	1.29	1.45
Se	941	0.42	2.40	39.19	68.03	55.56	0.85	0.58	0.88
Rb	402	1.48	0.80	21.24	32.19	32.98	1.10	1.22	1.33
Sr	548	1.13	1.00	15.38	25.26	27.39	1.18	1.35	1.44
Y	636	0.83	1.20	19.78	25.31	27.00	1.12	1.35	1.45
Zr	669	0.79	1.40	15.63	31.69	34.85	1.18	1.23	1.29
Nb	653	0.70	1.60	14.37	26.52	29.92	1.20	1.33	1.39
Mo	694	0.62	1.80	12.17	27.39	29.37	1.23	1.31	1.40
Pd	803	0.86	2.20	23.70	40.98	43.70	1.07	1.07	1.11
Sb	833	0.62	1.90	22.90	32.15	45.13	1.08	1.22	1.09

续表

微量 元素	元素结构参数			不同温度的微量元素挥发率/%			不同温度的微量元素富集率/%		
	第一电离能/(kJ·mol ⁻¹)	离子半径/(10 ⁻¹⁴ m)	电负性	500 °C	700 °C	900 °C	500 °C	700 °C	900 °C
Cs	376	1.69	0.70	19.41	29.87	31.89	1.13	1.27	1.35
Ba	502	1.35	0.90	15.59	27.44	31.14	1.18	1.31	1.36
La	540	1.06	1.10	14.40	37.15	40.19	1.20	1.13	1.18
Pr	556	1.01	1.10	17.59	22.84	43.30	1.15	1.39	1.12
Nd	607	1.03	1.20	26.69	32.20	33.87	1.03	1.22	1.31
Sm	540	0.96	1.20	10.62	18.68	21.61	1.25	1.47	1.55
Eu	548	0.95	1.10	12.40	21.42	22.13	1.23	1.42	1.54
Gd	594	0.94	1.10	13.05	20.78	21.80	1.22	1.43	1.55
Tb	648	0.92	1.20	13.27	19.55	19.44	1.21	1.45	1.60
Dy	657	0.91	1.10	12.33	17.56	18.63	1.23	1.49	1.61
Ho	574	0.89	1.20	11.70	15.74	20.42	1.24	1.52	1.58
Er	581	0.88	1.20	11.09	17.36	18.01	1.24	1.49	1.62
Tm	589	0.87	1.20	11.50	16.51	20.96	1.24	1.51	1.57
Yb	598	0.86	1.10	5.04	11.23	11.54	1.33	1.60	1.75
Lu	481	0.85	1.20	4.95	10.82	10.49	1.33	1.61	1.77
Ta	577	0.70	1.50	3.27	10.59	15.30	1.35	1.61	1.68
Tl	590	0.95	1.80	9.01	21.79	28.29	1.27	1.41	1.42
Pb	716	0.80	1.80	5.34	15.60	55.01	1.07	1.07	1.11
Th	674	0.99	1.30	0.01	1.01	4.54	1.40	1.79	1.89
U	385	0.83	1.70	2.19	14.84	17.14	1.37	1.54	1.64

表 2 山东兖州煤样微量元素富集率及元素结构参数^[16]

Table 2 Enrichment rate of trace elements under the different of pyrolysis temperature in Yanzhou coal sample and some trace elements parameter^[16]

微量 元素	元素结构参数			不同温度的微量元素富集率/%			微量 元素	元素结构参数			不同温度的微量元素富集率/%		
	第一电离能/离子半径/ (kJ·mol ⁻¹) (10 ⁻¹⁴ m)	电负性		500 °C	700 °C	900 °C		第一电离能/离子半径/ (kJ·mol ⁻¹) (10 ⁻¹⁴ m)	电负性		500 °C	700 °C	900 °C
Li	519	0.68	1.00	1.38	1.58	1.81	Pd	803	0.86	2.20	1.45	2.35	0.82
Be	900	0.31	1.50	1.46	1.64	1.72	Sb	833	0.62	1.90	1.80	1.46	1.71
B	799	0.20	2.00	1.47	1.75	1.88	Cs	376	1.69	0.70	1.38	1.36	1.76
P	1 060	0.34	2.10	1.51	1.23	1.70	Ba	502	1.35	0.90	1.50	1.37	1.68
Sc	632	0.81	1.30	1.80	2.21	2.64	La	540	1.06	1.10	1.05	1.14	1.45
Ti	661	0.68	1.50	1.40	1.51	1.74	Pr	556	1.01	1.10	1.12	1.19	1.50
V	648	0.59	1.60	1.42	1.56	1.70	Nd	607	1.03	1.20	1.82	2.30	2.49
Cr	653	0.52	1.60	1.31	1.33	1.98	Sm	540	0.96	1.20	1.04	1.19	1.40
Mn	716	0.80	1.50	1.35	1.43	0.50	Eu	548	0.95	1.10	1.20	1.26	1.52
Co	757	0.63	1.80	1.26	1.41	1.61	Gd	594	0.94	1.10	1.11	1.27	1.47
Ni	736	0.62	1.80	1.28	1.45	1.81	Tb	648	0.92	1.20	1.17	1.25	1.47
Cu	745	0.72	1.90	1.36	1.48	1.59	Dy	657	0.91	1.10	1.13	1.19	1.44
Ga	577	0.62	1.60	1.41	1.37	1.62	Ho	574	0.89	1.20	1.03	1.16	1.39
Ge	762	0.53	1.80	1.33	1.30	1.19	Er	581	0.88	1.20	1.09	1.18	1.41
As	966	0.47	2.00	1.06	0.02	0.98	Tm	589	0.87	1.20	1.10	1.23	1.44
Se	941	0.42	2.40	0.52	0.15	1.13	Yb	598	0.86	1.10	1.09	1.21	1.44
Rb	402	1.48	0.80	1.38	1.45	1.75	Lu	481	0.85	1.20	1.05	1.18	1.37
Sr	548	1.13	1.00	0.38	0.42	0.48	Ta	577	0.70	1.50	1.41	1.53	1.86
Y	636	0.83	1.20	1.13	1.21	1.13	Tl	590	0.95	1.80	1.40	1.46	1.48
Zr	669	0.79	1.40	1.36	1.48	1.63	Pb	716	0.80	1.80	1.35	1.56	1.75
Nb	653	0.70	1.60	1.37	1.46	1.75	Th	674	0.99	1.30	0.99	1.25	1.59
Mo	694	0.62	1.80	1.30	1.44	1.60	U	385	0.83	1.70	1.17	1.32	1.41

将这些煤热解后所得的数据和元素的结构参数进行对比发现: 河南义马煤微量元素挥发率变化趋势有随着煤热解温度的升高和元素固有的某些结构参数 如电负性有愈来愈相似的变化趋势。图 1 是河南义马煤在热解温度为 900 °C 时微量元素挥发率变化趋势和其电负性变化趋势的对比。

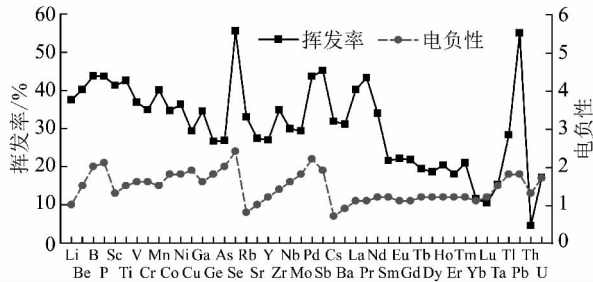


图 1 河南义马煤分解温度为 900 °C 时的微量元素挥发率和电负性变化趋势的对比

Fig. 1 Comparison the volatilization rate trends of trace elements from Yima coal sample under the decomposition temperature of 900 °C with its electro negativity trends

微量元素富集率是煤热分解后所得焦块中的微量元素和原煤微量元素的浓度比 和煤中微量元素挥发率呈负相关性。因此, 也可体现上述变化趋势, 只不过其变化趋势刚好相反, 即富集率的波峰(波谷), 正好对应着元素结构参数的波谷(波峰), 而且在低分解温度下就体现了和电负性变化趋势较高的相似性 不仅和电负性变化趋势有相似性, 和元素的离子半径、第一电离能也体现了此种相似性, 如图 2 所示。

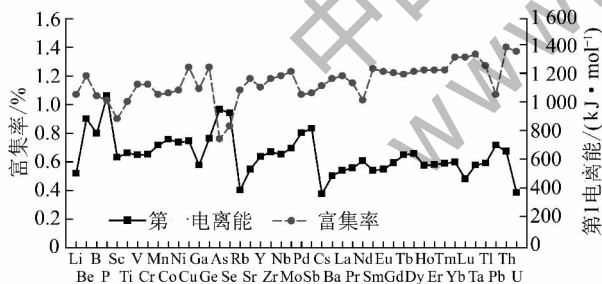
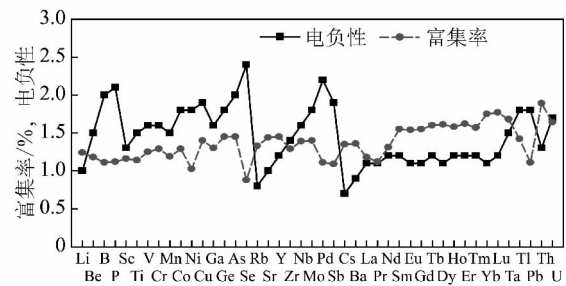


图 2 河南义马煤分解温度为 500 °C 时微量元素富集率和元素第 1 电离能变化趋势的对比

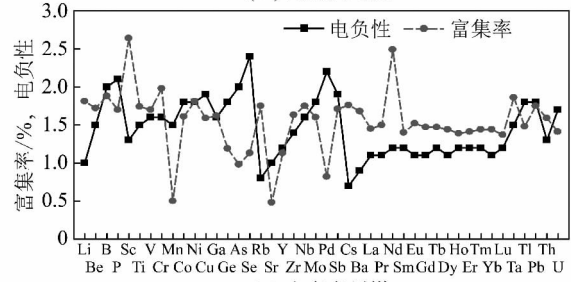
Fig. 2 Comparison the enrichment rate trends of trace elements from Yima coal sample under the decomposition temperature of 500 °C with its first ionization energy trends

图 3 分别为义马煤和兖州煤分解温度为 900 °C 时微量元素富集率和其电负性变化趋势的对比。

同一地区煤在不同的热解温度下微量元素富集率具有大致相似的变化趋势(图略), 而不同地区的煤在同一种热解温度下微量元素富集率变化趋势则差别很大(图 3)。由图 4 可以看出, 义马煤和兖州煤在 700 °C 热解时的微量元素富集率变化趋势大致相反。



(a) 河南义马煤



(b) 山东兖州煤

图 3 河南义马煤和山东兖州煤在分解温度为 900 °C 时微量元素的富集率和元素电负性变化趋势的对比

Fig. 3 Comparison the enrichment rate trends of trace elements from Yima coal sample and Yanzhou coal sample under the decomposition temperature of 900 °C with its electro negativity trends

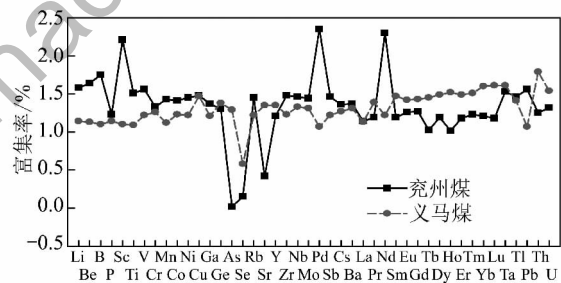


图 4 河南义马煤和山东兖州煤在热解温度为 700 °C 时微量元素富集率变化趋势的对比

Fig. 4 Comparison enrichment rate trends of trace elements from Yima coal sample and Yanzhou coal sample under the decomposition temperature of 700 °C

图 1 中, 如果去掉 V, Cr, Co, Cu, Ga, Zr, La, Pr, Nd, Tm 等 10 个微量元素, 则其变化趋势几乎和其电负性变化趋势完全一致了(图 5)。而分解温度为 700 °C 时, 除上述元素外, 还要去掉 Sm ~ Ho, Ta 等 7 个元素; 分解温度为 500 °C 时去掉的元素更多了, 除上述元素外, 还要去掉 Li, Ge, Nb, Mo, Er 等, 才能与其电负性变化趋势较为吻合(图略)。所去掉的元素, 大都是不易挥发元素^[15-16]。这说明, 煤中的不易挥发元素在 1 000 °C 以下范围内, 根据其挥发的相对困难程度至少还可分为 3 个层次: 最难挥发的元素, 即 900 °C 时仍不易挥发的元素, 为上述的 V, Cr 等 10 个元素; 难挥发的元素, 即 700 °C 左右不易挥发

的元素,为上述的 Sm, Eu 等 7 个元素; 较难挥发的元素,即 500 °C 左右不易挥发的元素,为上述的 Li, Ge 等 5 个元素。根据文献 [15-16] 的化学逐级提取的结果,他们大多赋存在硅酸盐和硫化物中。正是这些相对不易挥发的元素在热解中的表现,才使得微量元素挥发率变化趋势和电负性变化趋势不够“协调”。上述分类和文献 [17] 的分类有一定的契合。笔者推测,如果热分解温度再升高,相对不易挥发的元素会愈来愈少,则所做出的趋势图或许亦会愈来愈趋近于电负性周期性变化趋势。说明通过温度不很高时的热解方法,使这些元素从煤中矿物质或其他物质中解离相对困难些。从热力学的观点看,它们从固态转为气态时,需要更大的熵增。至于相对易挥发的元素之存在,则不会破坏这种趋势。但变化幅度往往比电负性变化幅度要大一些(图 5)。

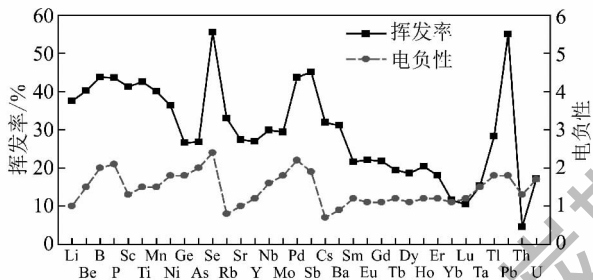


图 5 河南义马煤分解温度为 900 °C 时去掉个别元素后的元素挥发率和元素电负性变化趋势的对比

Fig. 5 Comparison the volatilization rate trends of trace elements from Yima coal sample under the decomposition temperature of 900 °C with its electro-negativity trends after removing the individual elements

笔者以前的研究业已证明,自然过程中煤的微量元素地球化学行为在统计分布上,服从元素周期律^[18]。其特征是,表征元素地球化学行为的某个参数和表征元素周期性变化规律的元素的某个内部结构参数,如第一电离能、离子半径和电负性等的变化趋势基本相符。本次研究则发现,在非自然的人工过程中,如煤热解,煤中微量元素的迁移和分布总体上符合元素周期律。当然,人工因素,如人为的温度控制或气氛等对此规律的影响还是比较大的。而煤热解中元素的挥发性总体上符合其电负性周期性变化的趋势则表明,元素的挥发过程可能主要受控于其氧化-还原能力的强弱。而且,电负性愈大的元素,愈易挥发;达到挥发态所需要的熵增也愈小。热解温度愈高,如前所述,煤中微量元素的挥发率之演变趋势也愈接近于周期律的变化。这从不同温度下微量元素的挥发率和其电负性相关系数的变化也可得到证明。以图 5 中的所标示出来的微量元素数据为例:

热解温度 500 °C 时,微量元素的挥发率和其电负性的相关系数为 0.353 4; 700 °C 时和电负性的相关系数为 0.444 7; 900 °C 时相关系数为 0.515 2。这暗示着同一类煤的演化程度愈高,愈接近于过程的平衡,其相关参数变化趋势也就愈接近于元素周期律变化规律。微量元素的富集率也是如此,只不过和挥发率变化趋势刚好相反,即电负性愈强的微量元素,富集率反而愈低。只有电负性相对小的元素,因为要达到挥发态时所需的熵增大,不容易满足,所以更容易富集在焦块中。而且,元素的摩尔规定熵,也是具有周期性的^[19]。不过,煤中微量元素在焦块中的富集作用似乎要比挥发作用复杂,不仅受控于其氧化-还原反应的能力,还与其本身离子半径大小、元素的原子在气态时失去电子的难易程度等有着某种复杂的关系。不仅如此,本次研究还发现,不同热解温度下所获得的微量元素的富集率或挥发率比值,其变化趋势也是符合元素周期律的。图 6 为河南义马煤在热解温度为 500 °C 和 900 °C 时的富集率比值变化趋势和其元素离子半径变化趋势的对比图。由图 6 可看出,不同温度下元素富集率和挥发率的增减,也是受控于元素内部的某个结构参数的。

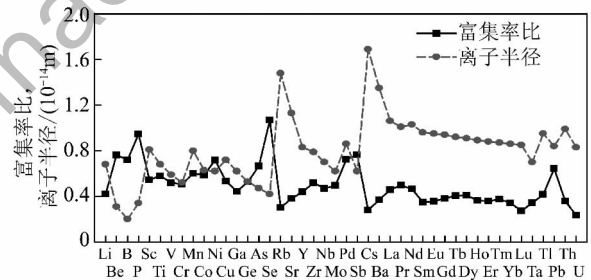


图 6 河南义马煤分解温度为 500 °C 和 900 °C 时的富集率的比值与元素离子半径变化趋势的对比

Fig. 6 Comparison the ratio of enrichment rate trends of trace elements from Yima coal sample under the decomposition temperature of 500 °C and 900 °C with its ion radii trends

但不同地区不同变质程度和成因的煤,如兖州煤,虽然其元素富集率、挥发率(缺失元素挥发率数据,可从富集率数据推测)变化趋势总体也符合元素周期律,但其变化趋势可能和义马煤刚好相反。这可从图 4 中 700 °C 时义马煤和兖州煤的富集率变化趋势对比中推知。至于煤的变质程度及其沉积环境以及元素在煤中的赋存状态对煤热解过程中元素的迁移分布会产生何种影响,还有待于进一步研究。

2.2 镧系元素在热解中的迁移规律——镧系元素地球化学效应

镧系元素是一组地球化学性质极为相似的元素,在热解中除了符合上述的元素周期律外,还有其本身

的特点,受镧系元素地球化学效应的控制^[20]。总体上看,无论在何种热解温度下,河南义马煤的镧系元素挥发率均随其离子半径增大而增大,在焦块中的富集率则随着离子半径增大而减小。LREE 和 HREE 都是如此,似无明显的分馏作用。但兖州煤的 HREE 的富集率变化趋势则与义马煤不同(图 7)。并在 700 °C 时其 HREE 富集率和离子半径关系不明显。其 HREE 随离子半径变化而变化的走向,不仅与其 LREE 相反,也和义马煤的 HREE 随离子半径的变化趋势相反,这既说明了兖州煤的 LREE 和 HREE 的分馏较明显,可能也暗示了兖州、义马两地成煤环境、条件和元素赋存状态的巨大差异。

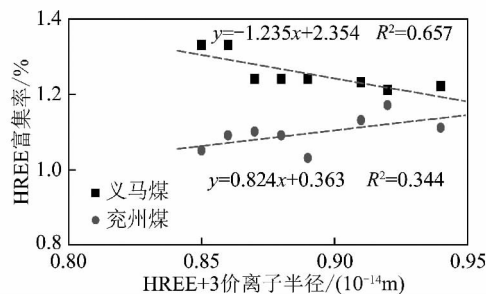


图 7 河南义马煤和山东兖州煤 500 °C 时 HREE 富集率随其离子半径变化趋势的对比

Fig. 7 Comparison enrichment rate trends of HREE in Yima coal sample and Yanzhou coal sample under the decomposition temperature of 500 °C as its ion radii change

3 结 论

(1) 在实验室的条件下,在 1 000 °C 以下的范围内,煤中难挥发元素可分为 3 类或 3 个层次: V, Cr, Co, Cu, Ga, Zr, La, Pr, Nd, Tm 等 10 个元素为最难挥发元素; 稀土元素 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Ta 等 7 个元素为难挥发元素; Li, Ge, Nb, Mo, Er 等 5 个元素则为较难挥发元素。他们大多呈硅酸盐态或硫化物态出现在煤层中。

(2) 即使是非自然的人工煤热解过程中,不管是煤中微量元素的挥发率还是富集率,其变化趋势总体上符合元素周期律。热解温度愈高,其符合程度亦愈高。

(3) 煤中镧系元素在热解中总体服从镧系元素地球化学效应。义马煤的 LREE 和 HREE 的挥发率均随其离子半径增大而增大(富集率则减少),LREE 和 HREE 分馏不明显。但兖州煤 HREE 的富集率与其离子半径的关系则刚好与其 LREE 的变化趋势相反,也和义马煤的 HREE 变化趋势相反,即随着离子半径的增大,兖州煤的富集率增大,但在热解温度为 700 °C 时又和其离子半径不显示相关性。这不仅表

明,兖州煤的 LREE 和 HREE 分馏作用较为显著,也暗示了其和义马煤成煤环境、条件和元素赋存状态的巨大差别。

本文研究结论的意义在于,即使在非自然的人工过程中,分布、迁移、分散和富集上看似凌乱的微量元素,实际在统计上亦服从着一个统一规律——元素周期律。此种规律在一定条件下,可以定量或半定量地予以表征。本研究为煤热解的微量元素地球化学乃至整个元素地球化学研究提供了一种新的研究思路和分析方法。

参考文献:

- [1] 李美芬, 曾凡桂, 孙蓓蓓, 等. 低煤级煤热解 H₂ 生成动力学及其与第一次煤化作用跃变的关系[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2597-2603.
Li Meifen, Zeng Fangui, Sun Beilei, et al. Evolution kinetic of hydrogen generation from low rank coal pyrolysis and its relation to the first coalification jump [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(12): 2597-2603.
- [2] 周淑芬, 杨建丽, 刘振宇. 煤热解过程焦中硫的残留及煤中硅、铝、碳的研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6): 652-655.
Zhou Shufen, Yang Jianli, Liu Zhenyu. Sulfur retention in char during coal pyrolysis and influence of silicon, aluminum and carbon in coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6): 652-655.
- [3] 段钰锋, 刘玲, 王卉, 等. 煤热解过程中汞析出与汞吸附特性研究[J]. 太原理工大学学报, 2010, 41(5): 619-626.
Duan Yufeng, Liu ling, Wang Hui, et al. Experiment study on mercury release and adsorption during coal pyrolysis [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2010, 41(5): 619-626.
- [4] 谢建军, 杨学民, 吕雪松, 等. 煤热解过程中硫氮分配及迁移规律研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(11): 1214-1218.
Xie Jianjun, Yang Xuemin, Lü Xuesong, et al. Progress on transformation behavior of sulfur and nitrogen during coal pyrolysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(11): 1214-1218.
- [5] 赵炜, 常丽萍, 冯志华, 等. 煤热解过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(5): 408-412.
Zhao Wei, Chang Liping, Feng Zhihua, et al. Formation of nitrogenous species during coal pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(5): 408-412.
- [6] 骆艳华, 崔平, 胡润桥. 义马煤的热解及产物分布的研究[J]. 安徽工业大学学报, 2006, 23(2): 160-168.
Luo Yanhua, Cui Ping, Hu Runqiao. Research of Yima coal pyrolysis and its products range [J]. Journal of Anhui University of Technology, 2006, 23(2): 160-168.
- [7] 鞠付栋, 陈汉平, 杨海平, 等. 不同变质煤热解和气化中燃料氮的转化规律[J]. 煤炭转化, 2011, 34(3): 21-26.
Ju Fudong, Chen Hanping, Yang Haiping, et al. Fuel nitrogen evolution of different coal rank during pyrolysis and gasification [J]. Coal Conversion, 2011, 34(3): 21-26.
- [8] 魏晓飞, 张国平, 李玲, 等. 黔西南高砷煤热解过程中微量元

- 素释放规律研究[J]. 中国环境科学 2011, 31(12): 2005-2012.
- Wei Xiaofei, Zhang Guoping, Li Ling, et al. Volatility of trace elements during pyrolysis of high arsenic coal from southwestern Guizhou[J]. China Environmental Science, 2011, 31(12): 2005-2012.
- [9] 吴爱坪, 潘铁英, 史新梅, 等. 中低阶煤热解过程中自由基的研究[J]. 煤炭转化 2012, 35(2): 1-5.
- Wu Aiping, Pan Tiesheng, Shi Xinmei, et al. Study on free radicals in low rank coal pyrolysis process[J]. Coal Conversion, 2012, 35(2): 1-5.
- [10] 王锦平, 张德祥, 高晋生. 煤热解过程中氯的脱除研究[J]. 煤炭学报 2002, 27(4): 402-405.
- Wang Jinping, Zhang Dexiang, Gao Jinsheng. Chlorine removal on the process of coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27(4): 402-405.
- [11] 王云鹤, 李海滨, 黄海涛, 等. 重金属元素在煤热解过程中的分布迁移规律[J]. 煤炭转化 2002, 25(3): 37-42.
- Wang Yunhe, Li Haibin, Huang Haitao, et al. Distribution and transport of heavy metal elements during coal pyrolysis[J]. Coal Conversion 2002, 25(3): 37-42.
- [12] 尹浩, 刘桂建, 刘静静. 煤热解过程中含硫气体的释放特征[J]. 环境化学 2012, 31(3): 330-334.
- Yin Hao, Liu Guijian, Liu Jingjing. Release of sulfur containing gases during coal pyrolysis[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3): 330-334.
- [13] 杨会民, 王美君, 张玉龙, 等. 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 Huimin, Wang Meijun, Zhang Yulong, et al. Effect on additives of Ningxia coal pyrolysis behavior[J]. Journal of China Coal Society 2010, 35(8): 1364-1368.
- [14] 张永发, 张慧荣, 田芳, 等. 无烟粉煤成型块炭化行为及热解气体生成规律[J]. 煤炭学报 2011, 36(4): 670-675.
- Zhang Yongfa, Zhang Huirong, Tian Fang, et al. The characteristics of anthracite briquette carbonization and regularity of pyrolysis gas generation during carbonization[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(4): 670-675.
- [15] Chen Yiwei, Liu Guijian, Gong Yanming, et al. Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007, 80: 283-288.
- [16] 陈怡伟. 热解过程煤中某些微量元素转化行为研究[D]. 合肥: 中国科技大学 2008.
- [17] 黄文辉, 杨起. 燃煤过程中有害元素转化机理研究进展[J]. 地质科技情报, 1999, 18(1): 71-74.
- Huang Wenhui, Yang Qi. Novel development of study on the transformation mechanism of hazard elements during coal combustion[J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18(1): 71-74.
- [18] Yang Jianye. The periodic law of trace elements in coal—A case study of the No. 5 coal from the Weibei Coalfield[J]. Science China 2011, 54(10): 1542-1550.
- [19] 崔晓丽, 童汝亭. 元素标准摩尔规定熵值周期表[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(3): 320-322.
- Cui Xiaoli, Tong Ruting. Periodic table for standard molar convention entropy of elements[J]. Chemical Research and Application, 1998, 10(3): 320-332.
- [20] 杨建业. 镧系元素的煤地化效应——以渭北中熟煤为例[J]. 中国稀土学报 2008, 26(4): 486-490.
- Yang Jianye. The effect on coal-geochemistry of rare earth elements—An example of middle rank coal from Weibei[J]. Journal of Rare Earths 2008, 26(4): 486-490.